



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

06-55083

54. TÍTULO

METODO Y APARATO DE TRATAMIENTO DE SUSTRATO

CONTAMINADO CON ACEITE

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

RACIONAL ENERGY & ENVIRONMENT COMPANY

DOMICILIO

RENO, NEVADA 89511, U.S.A.

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438,019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-055083-00000-0000
Fec: 2006-06-07 17:47:49 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11: PATENTE/II
Lvs: 378 FASCNACIONAL
AG 411 PRESENTACION FORMS: 100

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

- 1 ☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

2 SOLICITANTE (71)	Nombre: RACIONAL ENERGY & ENVIRONMENT COMPANY sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Nevada, Estados Unidos de América.. Dirección: 6100 Nell Road, Suite 500 Reno Nevada 89511 Estados Unidos de América Domicilio: Reno Nevada 89511 Estados Unidos de América	IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____	
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 211 86 50 E-mail: clientes@camyp.com Domicilio: Bogotá, Colombia.	IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>438.019</u> T.P <u>31.929</u>	
4 INVENTOR (ES) (72)	1. Ramon Perez CORDOVA Mision de Sto Tomas # 70 Col. La Cima San Pedro Garza García Nuevo León México		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/US2004/036049</u> Fecha: <u>29 de octubre de 2004</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2005/046894 A1</u> Fecha: <u>26 de mayo de 2005</u>			
6 Título (54) <u>METODO Y APARATO DE TRATAMIENTO DE SUSTRATO CONTAMINADO CON ACEITE</u>			
7 Clasificación Internacional (51) <u>BO9C 1/06</u>			
8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>US</u>	(32) Fecha <u>7 de noviembre de 2003</u>	(31) Número de Solicitud <u>60/481.611</u>
9 Comprobante de pago No.: <u>06- 40.349</u> Fecha: <u>30 de mayo de 2006</u>			

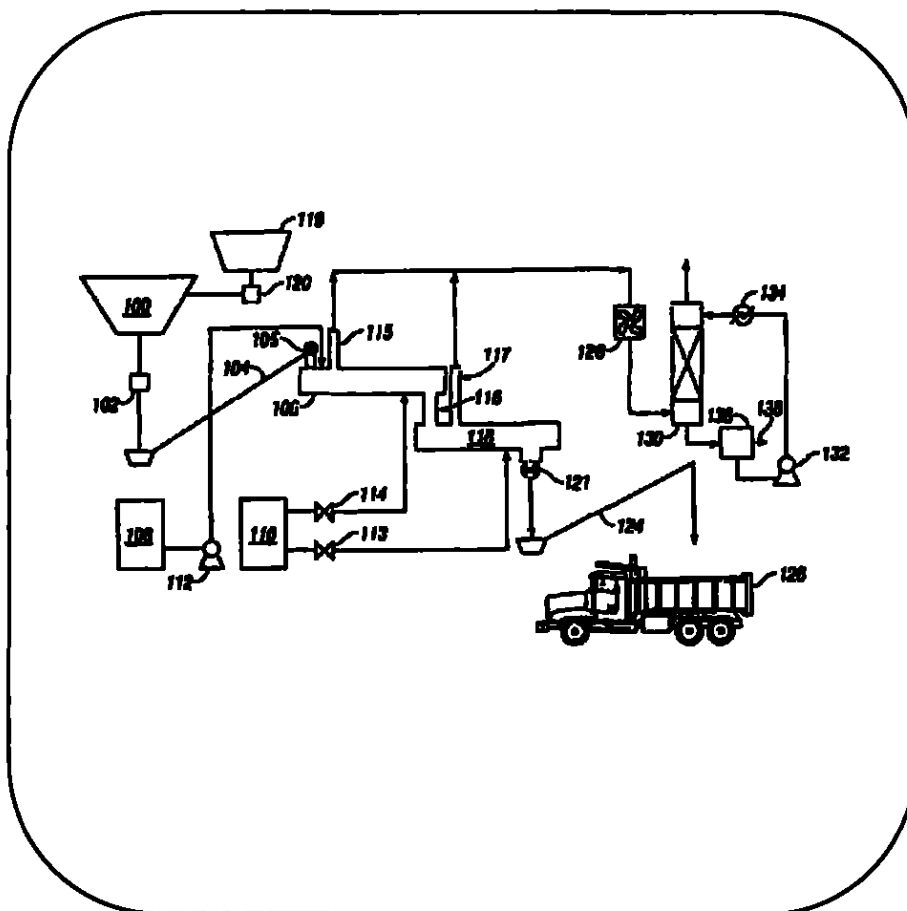
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 463.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita 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 efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar 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 12x12
- ☐ 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.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

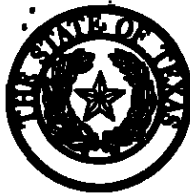
FIRMA:

Emilio Ferrero

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ **Publicación Internacional WO 2005/046894 A1**
2. ☒ **Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.**



24449
3822
c5 7 9

The State of Texas

Secretary of State APOSTILLE

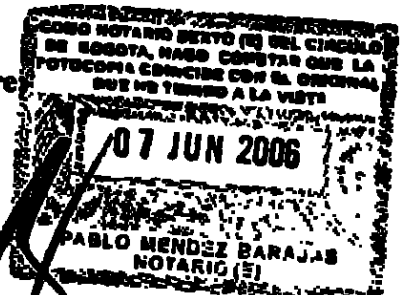
(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
- This public document
2. has been signed by MARCEE G LUNDEEN
3. acting in the capacity of Notary Public, State of Texas

4. and bears the seal/stamp of MARCEE G LUNDEEN, Notary Public, State of Texas, Commission Expires: 06-13-06

CERTIFIED

5. at Austin, Texas
6. on August 23, 2004
7. by the Secretary of State of Texas
8. Certificate No. N-422901
9. Seal
10. Signature



Geoffrey S. Connor
Secretary of State
ST/VA



Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

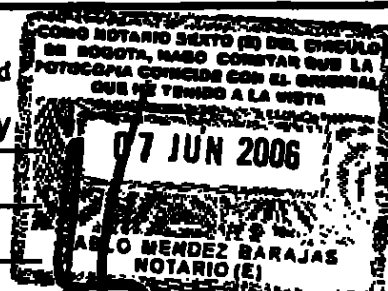
REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

Racional Energy & Environment Company

domiciliado (s) en/of

Nevada, US



por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time. In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer,

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____
de 200 ____ ante mí, Notario Público o Funcionario Autorizado de

compareció(eron) personalmente _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

--- NOTARIO PÚBLICO O FUNCIONARIO AUTORIZADO --- NOTARY PUBLIC OR ATTESTING OFFICIAL ---

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD)

A los _____ 20 _____ días del mes de Agosto
de 200 ____ 4 _____ compareció(eron) ante mí,
Ramon Perez Cordova

En(es) conozco personalmente y que firma(n) este documento en
representación de la Sociedad/compañía denominada
Racional Energy & Environment Company

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:*

Resoluciones Organizacionales de
RACIONAL ENERGY & ENVIRONMENT CO. 2/25/03
TEXAS, ARTICULOS DE CONSTITUCION 2/25/03
Carson City, Nevada

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que Racional Energy & Environment Company

es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de
acuerdo con las leyes de Nevada EUA

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es
Reno, Nevada, EUA

2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la
mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) Ramon Perez Cordova

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad Houston

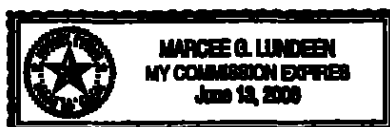
Estado Texas

Hoy 20 Agosto de 200 ____ 4

--- NOTARIO PÚBLICO O FUNCIONARIO AUTORIZADO --- NOTARY PUBLIC OR ATTESTING OFFICIAL ---

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

© CAVELIER ABOGADOS
WPP0DE01-181 (MINUTA N°12.1.1.2.6 USA)



NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)

On this _____ day of _____
200 ____

personally appeared _____

to me known, and known to me to be the person(s) who executed
that foregoing document, and who has(have) legal capacity to
execute it.

NOTARIAL CERTIFICATION (CORPORATION)

On this _____ 20th _____ day of August 200 ____ 4
appeared before me _____
Ramon Perez Cordova

who(m) I know personally, and who(m) signed this document as
representative(s) of the _____
Racional Energy & Environment Company

I certify:

1. That I have seen the following documents:*

Organizational Resolutions of
Racional Energy & Environment Co. 2/25/03
Corporate Charter 2/25/03 Nevada
Articles of Incorporation 2/25/03 Carson City, Nevada

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That Racional Energy & Environment Company

is a Corporation/Company legally constituted and in existence
in accordance with the laws of Nevada, US

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is Reno,
Nevada, US

2.3. That the purpose or purposes for which the present Power of
Attorney is granted are comprised within the corporation purposes set
forth in the charter of the mentioned Corporation/Company.

2.4. That Mr.(Messrs.) Ramon Perez Cordova

is(are) authorized to grant the present Power of Attorney

City Houston

State Texas

This 20th day of August 200 ____ 4

* Documents must be identified with date and origin

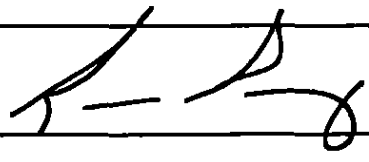
Marcee G. Lundeen
Notary Public

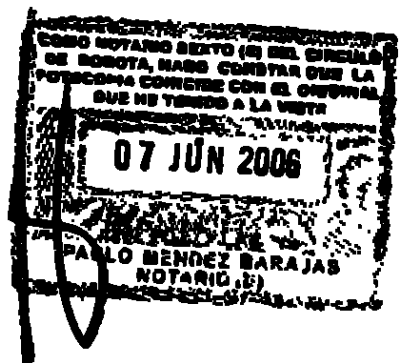
consumidor; oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 20th August 2004
en/in Houston, Texas

por/by Ramon Perez Cordova, President, Racional Energy & Environment Company

Firma/Signature 



8

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 21.08/04 preparada por María Elvira Martelo, traductora oficial aprobada por el Ministerio de Justicia mediante Resolución No. 2879 de 1995 y reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores.

(A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español, por el cual **RACIONAL ENERGY & ENVIRONMENT COMPANY**, domiciliada en Nevada, Estados Unidos, otorga poder a **EMILIO FERRERO, G NZALO PERDOMO, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ Y GERMAN CAVELIER**).

Dado y firmado el 20 de agosto de 2004 en Houston, Texas.

Por: Ramon Perez Cordova, Presidente, Rational Energy & Environment Company.

(Firma ilegible)

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD) en inglés y español referente a la existencia legal de **RACIONAL ENERGY & ENVIRONMENT COMPANY**. y la capacidad legal de Ramon Perez Cordova para otorgar poder. Dado en la ciudad de Houston, Estado de Texas, el 20 de agosto de 2004. (Firma ilegible), Notario Público. (Sello notarial en tinta) **MARCEE G. LUNDEEN**, Mi comisión expira el 13 de JUNIO 2006

ESTADO DE TEXAS

Secretario de Estado

APOSTILLA



(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. Ha sido firmado por **MARCEE G LUNDEEN**

3. Actuando en su capacidad de Notario Público, Estado de Texas

4. Lleva el sello/timbre de **MARCEE G LUNDEEN, Notario Público, Estado de Texas, Comisión expira: 06-13-06**

79

CERTIFICAD

5. En Austin, Texas

6. el 23 de agosto de 2004

7. Por el Secretario de Estado de Texas.

8. Certificado No. N-422901

9. Sello: (sello impreso) SELLO DEL ESTADO DE TEXAS.

10. Firma: (Firmado) Geoffrey S. Connor, Secretario de Estado. ST/VA

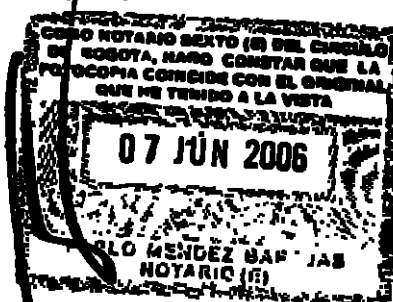
Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

COLO 14445-841-001-2

WPCL 002F - ID 2334

AGO 31/04

Maria E. Martelo
TRADUCCION No. 210804
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

7000 SET - 1 P 12:06

ms

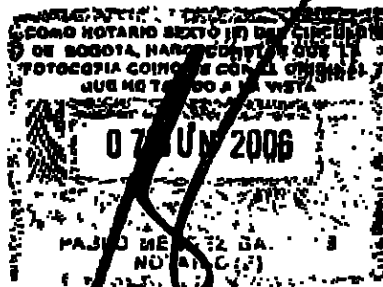
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

257905

Maya Páez

CUYA FIRMA AVARETE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS



(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
26 May 2005 (26.05.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/046894 A1

(51) International Patent Classification: B09C 1/06, B09B 3/00, B21B 21/06

(74) Agent: LUNDEEN, Daniel, N. et al.; Lundeen & Dickinson, L.L.P., P.O. Box 131144, Houston, TX 77219-1144 (US).

(21) International Application Number: PCT/US2004/036049

(22) International Filing Date: 29 October 2004 (29.10.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60481,611 7 November 2003 (07.11.2003) US

(71) Applicant (for all designated States except US): RACIONAL ENERGY & ENVIRONMENT COMPANY [US/US]; 6100 Nell Road, Suite 500, Reno, NV 89511 (US).

(72) Inventor; and

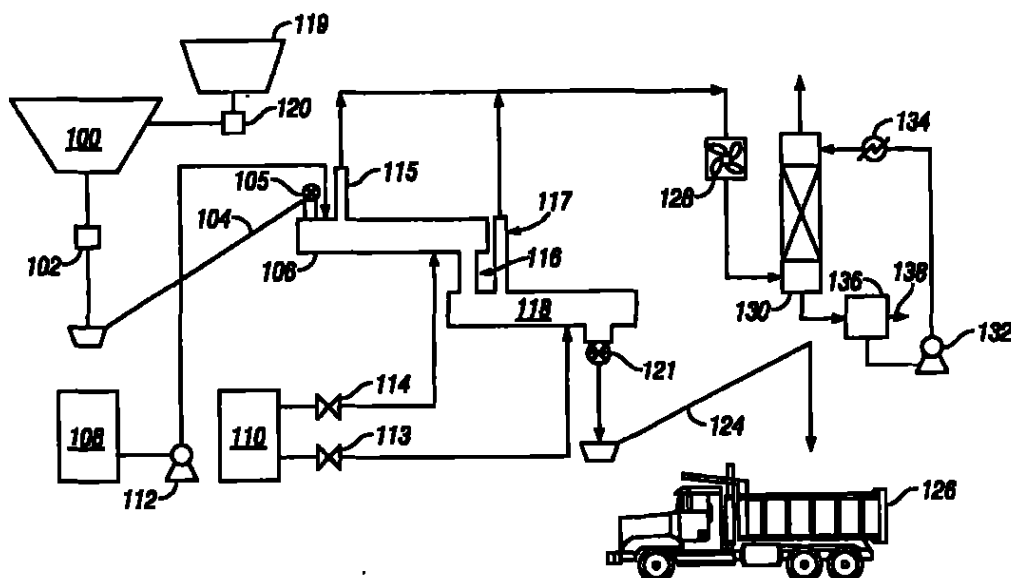
(75) Inventor/Applicant (for US only): CORDOVA, Ramon, Perez [MX/MX]; Mision de San Tomas #70, Col. La Cima, San Pedro Garza Garcia, Nuevo Leon (MX).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TO).

[Continued on next page]

(54) Title: OIL CONTAMINATED SUBSTRATE TREATMENT METHOD AND APPARATUS



(57) Abstract: A method and apparatus for treating for disposal oil contaminated substrates, such as drill cuttings from drilling with an oil-based mud, by steam distillation. If necessary, the contaminated substrate (10) can be pretreated with an emulsion breaker (14). The contaminated substrate (10) can be treated with steam (16) in a first mixing still (12). The substrate can be optionally treated with a second steam source (20) in a second mixing still (18). The steam provides heat to vaporize the oil, moisture to treat the substrate and water to the reaction mixture. Recoverable constituents in the vapor can be condensed in a vapor collection system (24). The treated substrate (22) is essentially free of oil and can have a controlled water content. The process exhibits low energy consumption, rapid treatment, compact equipment and a high degree of process control.

**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.

Title: OIL CONTAMINATED SUBSTRATE TREATMENT METHOD AND APPARATUS

Cross Reference to Related Application

5 This application claims priority to U.S. Provisional Application Ser. No. 60/481,611 filed in the United States Patent and Trademark Office on November 7, 2003.

Field of the Invention

10 This invention relates to the thermal treatment of solid substrates contaminated with oil for the environmentally acceptable disposal, and more particularly to the treatment of the drill cuttings with steam, and an optional organic demulsifier, for the purpose of rapidly removing oil from the drill cuttings to obtain treated drill cuttings essentially free of oil.

15 Oil-based drill cuttings are generally regarded as controlled or hazardous waste. As such, the drill cuttings can be disposed of in two different ways: (1) decontamination treatment; or (2) hazardous waste controlled landfill. Hazardous waste is considered a threat to the environment due to the risk of surface and subsurface water pollution, air pollution, and interrupting the equilibrium of the ecosystem. The disposal of hazardous waste in controlled
20 landfills is usually a last environmental option, since the problem is only transferred from one place to another, and the ultimate solution and need for decontamination is merely postponed to a later date.

25 There are several technologies available to treat hazardous wastes. Each has advantages and limitations depending upon the concentration and type of contaminant, the matrix in which the contaminant is dispersed, and the locations at which the cuttings are generated and are to be disposed of, which can be the same or different. The handling and treatment costs, process time, contaminant locations, such as for example, ecologically protected areas, nearby water

bodies, human residences, deserts, to name a few, and finally the total treatment time, are all factors considered in selecting the best available technology.

Oil and gas exploration depends on drilling wells at different depths with different diameters throughout different geological strata having multiple lithological manifestations such as clay, rock, sand, empty underground salt mines, brine and water tables. Drilling requires a drilling fluid, also known as drilling mud, having various physical functions such as: (1) cooling and lubrication of the drill bit; (2) formation of a filter cake for temporarily 'casing' the wellbore; (3) carrying the drill cuttings from the bit to the surface; and (4) preventing blowout of reservoir fluids. The solid pieces of material cut by the bit, as the drilling advances, are known as drill cuttings. The drilling mud is a fluid of physical-chemical compounds with specific rheological characteristics to cover all the needs of the well as the different geological layers, depths and extreme pressure of natural fluids are met.

There are two principal types of mud: (1) oil-based mud (also known as inverse emulsion mud); and (2) water-based mud. Their formulations vary according to the technology of each supplier and the general characteristics of each well in each field. These formulations are generally expensive, which is the reason for recirculating them. Before recirculation, their formulation must be adjusted to replace compounds lost during the process. The composition of many drilling muds typically includes the following compounds: (1) bentonite; (2) barite; (3) diesel or other oil; (4) polymers; (5) sodium, calcium and potassium chlorides; (6) lime; and (7) water. Water-based mud does not use diesel or oil, but does use the chlorides. The inverse emulsion generally uses more diesel than water, and may also include hydrocarbons to enhance the lubricating properties of the fluid. As used herein, the term "oil-based mud" also includes synthetic muds that are sometimes classified separately even though they contain appreciable amounts of hydrocarbons. Oil-based mud typically can include refined hydrocarbons instead of diesel. Even though oil-based muds can be cheaper to use and can have operating advantages, water-

based mud is sometimes used instead of the oil-based drilling fluids because the water-based mud has fewer issues related to disposal.

In all cases, the mud is a stable physical emulsion, necessarily so to prevent separation of its components that may have different densities and other physical-electrical characteristics. Mud can be sticky and elastic, like gum, without losing its fluid qualities. As the contaminated oil-based drill cuttings lose water, they become stickier in nature.

The mud is injected through the center of the drill string to the bit and exits to the surface in the annulus between the drill string and the wellbore, fulfilling, in this manner, the cooling functions and lubrication of the bit, casing of the well and, finally, carrying the drill cuttings to the surface. At the surface, the mud can be separated from the drill cuttings to be reused, and the drill cuttings can be disposed of, usually in controlled landfills.

The separation of the mud and drill cuttings is not perfect since the cuttings retain part of the drilling mud in concentrations that can vary between 25 and 50 weight percent, or greater. Thus, drill cuttings can be considered hazardous waste, depending on the residual components of the mud and their concentrations. Because of the presence of hazardous compounds such as diesel, chlorides, polymers, etc., environmental concerns demand that the drill cuttings showing contaminant characteristics be handled and processed carefully before disposal into the environment. Several known prior art technologies for the treatment of inverse emulsion contaminated drill cuttings include: (1) incineration; (2) stabilization and encapsulation; (3) thermal desorption; (4) chemical oxidation; (5) biochemical degradation; and (6) controlled landfills. The criteria used most often for selecting the best technology are: (1) environmental reliability (environmental risk); (2) specific environmental requirements, by legislation as well as geographical location; (3) limitations presented by each technology (reliability of the equipment and processes); (4) costs; (5) process speed vs. cuttings generation speed; (6) available space for treatment; (7) characteristics of the final disposal site; and

VS

(8) logistics. Encapsulation is rarely used because of the high risks involved since there is no guarantee of 100% encapsulation nor is there a guarantee that encapsulation will last over a long period of time under any environment at the final disposal site. Examples of encapsulation are disclosed in US Pat. No. 4,913,586 to Gabbita; and US Pat. No. 5,630,785 to Pridemore et al.

Biochemical degradation, as disclosed in US Pat. No. 5,039,415 to Smith, requires constant supervision and control during the entire process, and this option is time consuming and treatment may take several years in each case. Controlled landfill is less and less attractive since the problem is not solved, and only changes the place and time for ultimate resolution. Additionally, this method of treatment may not be attractive for offshore drilling applications.

Examples of incineration processes include US Pat. No. 1,444,794 to Kernan; and US Pat. No. 4,606,283 to DesOrmeaux et al.. The main limitation for incineration lies in the operational costs and process control difficulties due to tight stoichiometric operating ranges that are hard to maintain when contaminant concentrations are variable. Moreover, the incineration process is energy intensive because the entire matrix has to be heated to combustion temperatures, and many of the constituents have high thermal coefficients. Furthermore, flexibility to set up incineration equipment in the field is low and the logistical costs are high.

Thermal desorption, as disclosed in US Pat. Nos. 5,228,804 to Balch, 5,272,833 to Prill et al. and 5,927,970 to Pate et al., presents several limitations, including low thermal efficiency, poor process control, low flexibility, high investment and operating costs, and low feasibility for *in situ* projects. The thermal efficiency of thermal desorption process is even lower than for incineration since the entire matrix is exposed to indirect heating, creating additional investment, maintenance and operational costs, along with poor process control. The viscoelastic characteristics of drill cuttings make processing difficult because of a tendency for the drill cuttings to stick to walls and other equipment surfaces, thereby reducing thermal transmission by

effectively decreasing the inner diameter of the drum with less productivity and/or quality. Furthermore, thermal desorption requires additional treatment for the recovered gases, by condensation or other means of treatment, further increasing the cost.

5 Prill et al. disclose supplying indirect heat to hydrocarbon materials and combusting the hydrocarbons and other combustibles at temperatures between 371° and 427°C (700° and 800°F). Balch discloses recovering hydrocarbon contaminants from contaminated soil through the injection of heated air into an *ex situ* body to vaporize volatile hydrocarbons.

10 There are several patents disclosing rotary kilns designed to remove volatile hydrocarbons and other contaminants from solids, such as for example, drill cuttings or sludge. Representative references include US Pat. Nos. 5,152,233; 5,199,354; 5,302,118; and 5,378,059. Rotary kilns generally provide indirect heat to drive volatile hydrocarbons absorbed on solids for disposal.

15 The recovery of oil from refinery sludges by steam distillation is disclosed in US Pat. No. 4,014,780 to McCoy. Specifically, sludge materials are passed downwardly through a series of rotating gates where the materials are contacted with steam. The steam vaporizes volatile hydrocarbons contained within the sludge and/or substrate as the vapor rises within the chamber.

20 Chemical oxidation is disclosed in US Pat. No. 5,414,207 to Ritter, for example. In this approach, lime preconditioned with a hydrophobizing agent is blended with wet soil in an inert atmosphere and introduced to a decomposition vessel. Air can be introduced to the mixture to effect oxidation and/or hydrolysis of the oil contaminants. The main focus of this approach is to delay
25 hydrolysis of the lime until well after the mixture is blended to favor oxidation/hydrolysis of the organic contaminants, and as a consequence the process is relatively slow and not continuous.

Summary of the Invention

The present invention is directed to the discovery of a distillation method and apparatus for treating a substrate contaminated with oil for environmental disposal. Where desired, the process provides for the pretreatment of the substrate with an emulsion breaker, mineral acid, and/or alkaline earth, followed by the addition of steam or some other direct heat source, under conditions of vigorous agitation, preferably high shear. The present invention achieves rapid contaminant removal with residence times of 100-120 second or less.

In a first embodiment of the present invention is provided a distillation method for removing hydrocarbons from a substrate comprising oil contaminants. The method includes the steps of: (a) pre-treating the substrate with an organic emulsion breaker; (b) heating the pretreated substrate with a heat transfer medium to vaporize the oil; (c) recovering the vaporized oil; and (d) recovering a treated substrate of reduced oil content.

The substrate heating can be done by direct heat transfer. The method can include admixing the heat transfer medium with the substrate. The heat transfer medium can be steam, air or nitrogen. The substrate can be fluidized.

In another embodiment of the invention, a steam distillation method for removing hydrocarbons from a substrate comprising oil contaminants is provided. The method can include the steps of: (a) admixing the substrate with a first steam source with vigorous mixing to vaporize the oil therein; (b) recovering steam vaporized oil; and (c) recovering a treated substrate of reduced oil content.

The substrate can include drill cuttings, and the substrate can contain less than 10 percent oil by weight. The method can also include pre-treating the substrate with an organic emulsion breaker prior to the admixing in (a). The emulsion breaker can include an organic acid or addition salt. The emulsion breaker can include an alkylsulfonic acid, arylsulfonic acid, alkylarylsulfonic acid, aralkylsulfonic acid, or a combination thereof. The emulsion breaker can include alkylbenzenesulfonic acid or dodecylbenzenesulfonic acid. The method

can further include admixing the treated substrate from (a) with a second steam source with agitation to further vaporize remaining oil, and recovering a solid product essentially free of oil. The admixing can be under high shear conditions, and the substrate can be fluidized.

5 The method can further include the steps of: continuously introducing the substrate into an inlet end of a first mixing still comprising at least one rotatable shaft disposed longitudinally in a housing and having a plurality of impellers spaced along the shaft. If the substrate has a water content of less than 20 weight percent or an oil content of more than 30 weight percent, an
10 organic emulsion breaker can be continuously introduced into the first mixing still at a first location adjacent the inlet end, and a first steam source can be continuously introduced into the first mixing still at a second location adjacent to an outlet end of the first mixing still. The at least one shaft of the first mixing
15 still is rotated to continuously maintain high shear conditions in the first mixing still and discharge the treated solid substrate essentially free of oil.

 The substrate can have a residence time in the first mixing still of less than 100 seconds. The substrate can have a residence time in the first mixing still of less than 50 seconds. The substrate can be fluidized in the first mixing still and can include drill cuttings. The drill cuttings can include oil
20 contaminated clay or can be contaminated with oil-based drilling mud. The substrate can contain less than 10 percent oil by weight.

 The method can further include pre-treating the substrate with an organic emulsion breaker prior to the admixing. The emulsion breaker can include an organic acid or addition salt, which can include an alkylsulfonic acid, arylsulfonic acid, alkylarylsulfonic acid, aralkylsulfonic acid, or a combination
25 thereof. The emulsion breaker can include alkylbenzenesulfonic acid or dodecylbenzenesulfonic acid. The emulsion breaker can be admixed at a rate of from 0.5 to 5 parts by weight per 100 parts of substrate. The method can include recovering vapor generated from the first mixing still, condensing the
30 recovered vapor, and exhausting non-condensed gases.

The method can further include continuously introducing the treated solid substrate from the first mixing still into an inlet end of a second mixing still which can include at least one shaft disposed longitudinally in a housing and having a plurality of impellers spaced along the shaft; continuously introducing
5 a second steam source into the second mixing still at a location adjacent an outlet end thereof; and rotating the at least one shaft of the second mixing still to maintain high shear conditions in the second mixing still and continuously discharge a solid substrate from the outlet end of the second mixing still, wherein the solid substrate is essentially free of oil.

10 The method can also include peptizing the substrate with alkaline earth, which can include lime. The alkaline earth can be added to the substrate prior to being introduced into the first mixing still. The method can further include peptizing the substrate with mineral acid. The emulsion breaker can be admixed at a rate of from 1 to 1.5 parts by weight per 100 parts of drill cuttings. The
15 method can further include recovering vapor generated from the first and second mixing stills, scrubbing the recovered vapor and exhausting non-condensed gases from the recovered vapor into the atmosphere. The vapor can exit the mixing still through insulated columns connected to a condensing column. The water recovered by condensation can be recycled to the steam supply. The
20 substrate in the second mixing still can be fluidized.

In another embodiment is provided a method for treating drill cuttings contaminated with oil. The method can include the steps of: (a) continuously introducing the drill cuttings into an inlet end of a first mixing still comprising at least one rotatable shaft disposed longitudinally in a housing and having a
25 plurality of impellers spaced along the shaft; (b) continuously introducing a first steam source into the first mixing still from a location adjacent an outlet end thereof; (c) rotating the at least one shaft of the first mixing still to continuously maintain high shear conditions in the first mixing still and discharge an intermediate solid substrate; (d) continuously introducing the intermediate solid
30 substrate into an inlet end of a second mixing still comprising at least one shaft

20
20

disposed longitudinally in a housing and having a plurality of impellers spaced along the shaft; (e) continuously introducing a second steam source into the second mixing still at a location adjacent an outlet end thereof; (f) rotating the at least one shaft of the second mixing still to maintain high shear conditions in the second mixing still and continuously discharge a solid substrate from the outlet end of the second mixing still, wherein the solid substrate contains less than 3000 ppm oil; (g) recovering vapor from the first and second mixing stills; and (h) condensing liquid from the recovered vapor to form an exhaust stream of uncondensed vapor. The impellers on the first and the second mixing still shafts are rotated at between 2 and 8 meters per second.

In another embodiment of the invention, an apparatus for the treatment of an oil contaminated substrate is provided. The apparatus can include means for admixing the substrate with steam and agitation to vaporize the oil therein; means for recovering steam vaporized oil; and means for recovering a treated substrate of reduced oil content.

In another embodiment of the invention, an apparatus for the treatment of an oil contaminated substrate is provided. The apparatus can include means for pre-treating the substrate with an organic emulsion breaker; means for heating the pretreated substrate with a heat transfer medium to vaporize the oil; means for recovering the vaporized oil; and means for recovering a treated substrate of reduced oil content.

In another embodiment of the invention, an apparatus for the treatment of an oil contaminated substrate is provided. The apparatus includes: a first reactor comprising a longitudinal housing having an inlet at a first end and an outlet at an opposite end, the first reactor having at least one rotatable shaft disposed longitudinally in the housing, and having a plurality of impellers spaced along the at least one shaft; a second reactor comprising a longitudinal housing having an inlet at a first end and an outlet at an opposite end, the second reactor having at least one rotatable shaft disposed longitudinally in the housing, and having a plurality of impellers spaced along the at least one shaft; a steam

27
27

source for continuously introducing steam into the first reactor at a location adjacent an outlet of the first reactor and into the second reactor at a location adjacent an outlet of the second reactor; a first feeder for continuously introducing the substrate into the inlet of the first reactor; a chute for
5 continuously transferring reaction product from the outlet of the first reactor into the inlet of the second reactor; a second chute for continuously removing reaction product away from an outlet of the second reactor; a vapor collection system for recovering gases from the first and second reactors; a condenser for condensing liquid from the gases from the vapor collection system and
10 producing a stream of uncondensed gases; and an exhaust port for discharging uncondensed gases.

Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a process diagram for the treatment of oil-based drill cuttings according to an embodiment of the invention.

15 Fig. 2 is a schematic overview of the apparatus according to one embodiment, showing the primary equipment.

Fig. 3A shows a perspective view of one of the mixing still housings according to one embodiment.

Fig. 3B schematically shows the horizontal flow pattern inside the mixing
20 still housing of Fig. 3A.

Fig. 3C shows the motion of the shaft and the vertical flow patterns inside the mixing still housing of Fig. 3B.

Fig. 4 shows an elevation of the equipment according to one embodiment of the present invention.

25 Fig. 5 shows another elevation for the equipment according to another embodiment of the present invention.

Detailed Description

The present invention provides a method and apparatus for the thermal treatment of contaminated substrates with agitation for the removal of volatile
30 contaminants to produce a treated substrate suitable for disposal. The process

steps applied within this invention include the sequential mixing of an oil-contaminated substrate with a heat source with agitation. Preferably the heat is supplied by the direct application of steam. Alternatively, superheated steam can be supplied to vaporize the organic contaminants. The application of heat
5 initiates steam distillation of oil and any other volatile organic contaminants present in the substrate. The presence of water in the mixture can facilitate the distillation and aid in vaporization of the volatile materials being removed. Steam distillation is preferable to effectively lower the distillation temperature of high boiling organic compounds that are essentially immiscible in water. In
10 these cases, both the contaminant organic compound and the water exert their full vapor pressure to establish an equilibrium between the component partial pressures based upon temperature to the mixture. The total pressure exerted by a mixture of immiscible liquids is the sum of the vapor pressures of the individual components, at the existing temperature. When the vapor pressure
15 equals the total pressure, the mixture will boil and the boiling point must be lower than the vapor pressure of any of the components individually. The result is that distillation of the higher boiling compounds can be accomplished at much lower temperature than normally required. The treated product can be a dried solid essentially free of oil and other contaminants.

20 Alternatively, the oil-contaminated substrate can be introduced into an aqueous environment and directly heated under pressure and mixed with agitation to volatilize any contaminants present in the substrate. Preferably, the mixing can be under high shear conditions. The oil contaminated substrate can preferably be drill cuttings, containing a minor portion of oil by weight.
25 Preferably, the contaminated substrate contains less than 15 percent oil by weight, and more preferably less than 10 percent oil by weight.

Drilling mud can be a stable emulsion comprised of several chemical products performing many different functions for the drilling of a well, such as temporary casing by the formation of a filter cake, drill bit lubrication and
30 cooling, as well as facilitating removal of cuttings from the bottom to the

wellbore. The density of the mud can vary anywhere from between 900 g/l to 5 kg/l; however, all of the mud constituents must remain in suspension during operation. During normal subsurface drilling operations, drilling mud and cuttings from the different geological strata are received at the surface for separation and recycling of the mud. Drill cuttings can be clean as they exist in the formation, but both at the drill bit and as they travel on their way to the surface, the cuttings typically become contaminated with the constituents of the mud. After separation of the mud from the drill cuttings, the mud can be recovered for further reuse and the drill cuttings must be disposed of.

The separation of the cuttings from the mud is not perfect, as some mud remains within the cuttings, intimately mixed, emulsified and often at high concentrations of the viscous products, making the cuttings a viscoelastic product. In the same cuttings, the chemical products can be bound up as contaminants, forming a sticky matrix, which is difficult to handle and process for decontamination. Thus, drill cuttings can present a very unique technological problem for treatment since the matrix covering the cuttings impedes the penetration of traditional treatment reagents. These residues are not liquid, but are instead very stable solid-liquid dispersions. The solid phase can be colloidal with thixotropic properties, and the liquid phase can be an oil/water mixture.

Although the present invention is described herein with specific reference to drill cuttings as one example, and especially drill cuttings obtained from operations with oil-based drilling muds, other contaminated or environmentally hazardous wastes or substrates can also be treated using the present methodology and apparatus, especially clay-containing wastes. Drill cuttings can contain large quantities of clay because the oil deposits and other strata typically have a high content of clay. There are also a wide range of applications for clay at the industrial level, such as in ceramics, paper, drilling fluids, and certain types of lubricating oils. Furthermore, clay can be used in insecticides, adhesives, rubber and plastics, as a catalyst, or as catalyst support.

The present invention utilizes volatilization and/or chemical oxidation of contaminants to reduce contaminant levels below those required for safe environmental disposal. The apparatus is designed so that the process can be carried out in an automated manner, continuously, reliably and efficiently.

5 Energy usage per treated weight unit of substrate is minimal. Following treatment according to this invention, the treated drill cuttings or other solid waste can be disposed of in any land fill as would any other nontoxic, non-hazardous industrial residue.

Contaminated oil-based drill cuttings can be in the form of a stable
10 emulsion that must be broken before attempting treatment of the drill cuttings. Breaking the matrix of the oil-based drill cuttings is both a physical and chemical process, consisting of taking apart and separating each one of the components, invariably producing two liquid phases, an organic (oil) phase and an aqueous phase, and a solids phase. The two phases can be formed by
15 modifying the polarity of each of the two phases within an aqueous media through the addition of an emulsion breaker, which can be enhanced by the addition of heat or agitation, or a combination thereof.

The emulsion breaker can be an acidic or polyvalent compound that is capable of destroying or "breaking" a water-in-oil emulsion. Some emulsions
20 associated with drilling cuttings can be easily broken by a strong mineral acid, particularly where the drill cuttings have a relatively high water content (>20 percent), low oil content (<30 percent), and are generally free of large clumps or balls of solids. Other emulsions having a relatively low water content or a relatively high oil content, or that exhibit solids clumping, are not as easily
25 broken by the mineral acid alone and often require an additional emulsion breaker. Alkylaromatic sulfonic acids, such as for example, dodecylbenzenesulfonic acid (DDBSA), are materials that can change the polarity of the solution and certain other physical properties such as viscosity and interfacial surface tension, without significantly altering chemical properties
30 other than the pH. These compounds can be used in relatively small volumes

and can preferably be biodegradable or chemically oxidizable without toxic residue for use in environmental projects. In the present invention, the emulsion breaker can preferably be an amphiphilic molecule or ion, meaning that one portion of the molecule is hydrophobic (water repellent) and another portion is hydrophilic (attracts water). The hydrophobic (tail) portion is usually a water-insoluble hydrocarbon chain, especially one of 12 or more carbon atoms. The hydrophilic (head) portion is ionic or polar water-soluble group (such as for example, oxyethylene chain, $-NH_2$, $-SO_2OH$, etc.). Within the solution, the emulsion breaker tends to concentrate at the water/oil interface, where the hydrophilic heads can be hydrated with water, and the hydrophobic tails are attracted to the oil molecules.

The demulsification can be done in two different manners, *in situ* or *ex situ*. *In situ* demulsification can be done by adding the demulsifier directly to the substrate in the mixing still. *Ex situ* demulsification can be done by adding the demulsifier to the aqueous substrate prior to feeding the drill cuttings to the mixing still, such as for example, adding the demulsifier to the substrate in an open space on the drilling site or at a remote location. The principles of *in situ* and *ex situ* demulsification are generally the same and predominantly depend on the demulsifier properties. Due to the specific characteristics of each compound in both the drill cuttings and the mud, different treatments are required so that a generalization of the treatment process is difficult. Some of the variables that can be controlled in breaking the emulsion include: (1) type and quantity of demulsifier; (2) pH of the mix; (3) quantity of transfer vehicle (e.g. water); (4) homogenization time; (5) residence time; and (6) temperature of mixture. The effectiveness of the technique can also depend on the characteristics of the contaminated matrix of the cuttings, such as: (1) permeability; (2) porosity; (3) homogeneity of the medium; (4) texture; and (5) mineralogy.

Although the temperature of the mixture can be an important factor in breaking the organic phase, there are demulsifiers, such as alkylbenzenesulfonates, preferably in acid form, i.e. alkylbenzenesulfonic acids,

such as for example, dodecylbenzene sulfonic acid (DDBSA), that work at ambient temperature. Use of the demulsifier at room temperature facilitates treatment and safeguards the operation, thereby eliminating the need for external heating and lowering the overall treatment costs. Either linear or
5 branched alkylbenzenesulfonic acids can be used advantageously to break the emulsion.

Preferably, the addition of the demulsifier results in essentially complete breaking of the emulsification without requiring the addition of excess demulsifier. Excess demulsifier often requires the addition of alkaline earth, as
10 described below, and increases the overall cost of the process. In most applications, the proportion of emulsion breaker employed can range from 0.5 to 5 parts by weight per 100 parts of substrate (pph), preferably from 1 to 3 pph, and especially from about 1 to about 1.5 pph. The pH of the raw drill cutting can also affect the amount of DDBSA required to break the emulsion. For
15 example, if the pH is relatively low (for example 9), the optimum quantity of DDBSA may be 1 pph, but when the pH of the matrix is relatively high (for example 13), the optimum quantity of DDBSA might be 1.5 pph.

The emulsion breaker can be added as a neat liquid or as a solid, but it is most conveniently added as a liquid. Depending on its physical state at ambient
20 temperature, the emulsion breaker may need to be liquefied by heating and/or by dilution with water or other solvent. In this manner, the water required for the distillation process can be conveniently added with the emulsion breaker, in amounts described below. For example, the emulsion breaker can be added to the raw drill cuttings from an aqueous solution typically containing from 5 to 10
25 weight percent of the DDBSA.

As previously mentioned, the invention can be particularly applicable to hazardous wastes containing clay. When clay contacts organic compounds and water, its physical-chemical behavior can be altered, often causing unpredictable results. These changes can be reflected in the formulation of

extremely stable dispersions, which become more stable when in water or soil, where chemical compounds which form ions in aqueous solution can be found.

The treatment of the contaminated substrate can be facilitated by the initial treatment with DDBSA, especially where the drill cutting matrix is very sticky, as is the case in high oil/low water mixtures. The subsequent treatment of the high oil/low water mixtures with mineral acid and/or alkaline earth is efficient and economical, without compromising the environment. The mixture can be peptized, thereby forming a colloidal suspension to better separate the components for exposure to the steam. Peptizing is a physical process that does not break the molecules, and does not flocculate the components of the mixture. In this process, chrome salts, manganese and iron are preferably avoided. During the acidification, apart from destabilizing the agglomerated clay particles, the solid phase is activated to develop its colloidal properties and promote peptization. The peptization can occur to an even greater extent upon the addition of lime. The addition of acid, or more preferably alkaline earth, can facilitate peptization and ensure that the substrate particles are sufficiently small enough to allow for suspension of the particles in the air when subjected to high shear conditions. The suspension of the particles facilitates proper contact between the contaminated substrate and the steam, allowing for short residence times in the mixing still, and rapid distillation of the volatile organics from the substrate.

The use of steam as a method of supplying direct heat for the decontamination of contaminated substrate replaces the need for the storage and application of large volumes of highly caustic substances such as concentrated mineral acids. Preferably the steam is applied under low pressure. Additionally, under certain circumstances, steam may be more readily available and less expensive than the alternate heating or decontamination sources. Steam may be produced by any conventional method, and can be introduced to the mixing still at a pressure of between 70 and 350 KPa (10 and 50 psi), preferably between 140 and 280 KPa (20 and 40 psi), and more preferably, at

28

approximately 210 KPa (30 psi). For most applications, steam is preferably continuously introduced to the mixing still at a rate of at least 20 kilograms of steam per kilogram of oil in the substrate, depending on the concentration of the contaminant in the substrate. In addition, external heat can be applied indirectly

5 to the large mixing still wherein the substrate or contaminated material is contained in an aqueous solution, or direct heat can be supplied through the addition of hot air or hot nitrogen, at a rate of at least 1 kilogram of air per kilogram of oil in the substrate, to the mixing still system. Ideally, sufficient steam and/or heat can be applied to ensure that the steam and volatilized

10 hydrocarbons do not condense to form a liquid in the mixer. The addition of hot air and/or hot nitrogen can also assist in keeping the steam and hydrocarbons in the vapor phase.

Due to the temperatures generated by the application of steam to the substrate, much of the water present in the drill cuttings, and much of the water

15 added to the drill cuttings with the emulsion breaker, may be vaporized. If too much water is initially present in the mixture, taking into account the water present in the drill cuttings, the reaction temperature may be suppressed to the point that the volatilization of the organics and water can be adversely affected, and the end product may contain an undesirably high level of moisture and/or

20 non-volatilized hydrocarbons. On the other hand, if too little water is added, the emulsion may not be adequately broken, and the substrate and the treated product may be too dry, thereby causing dusting. Furthermore, if the emulsion is not adequately broken, the hydrocarbons may not be exposed to the steam and may remain within the treated mixture. As a practical matter, the quantity of

25 water added with the emulsion breaker, for example, can be adjusted until the desired amount of steam per kilogram of oil is reached for optimum conditioning of the substrate. The water is preferably added with the emulsion breaker, but can also be added separately. The proportion of water in the drill cuttings following emulsion breaker addition is preferably in the range of from

20 to 40 pph. Alternatively, the emulsion breaker can be preheated to reduce the temperature of the steam and/or hot gas added to the mixing still.

The alkaline earth is preferably lime and can be added in amounts determined by the pH and type of substrate. Generally, substrates having a pH less than 10 require the addition of greater amount of alkaline earth. In addition, when the substrate materials include hard shale and clay, the substrate may require the application of alkaline earth to pre-treat the substrate prior to steam distillation. Sands generally do not require pretreatment with an alkaline earth. However, not every steam distillation process requires the addition of alkaline earth. A variety of factors, including the pH of the drilling fluid and the clay content of the substrate, determine whether the addition of alkaline earth is necessary. The alkaline earth typically conditions the substrate, reducing it into small particles. The smaller particle size allows the particles to become suspended in the steam when subjected to agitation, or more preferably to high shear conditions, resulting in more effective contact between the steam and the substrate and a more effective distillation. If desired, lime can be added to the substrate prior to introduction into the first mixing still, directly into the first mixing still for admixing with the substrate, or directly into the second mixing still, when a second still is employed.

The amount of alkaline earth added to the substrate varies from case to case, generally depending upon the amount of hydrocarbon present in the substrate. When necessary, lime can be added in an amount of between 5 and 25 percent by weight of drill cuttings, preferably from 8 to 15 percent by weight.

Material conditioning refers to the maximum moisture content present in the treated solid at the end of the process, and is preferably not less than 3 weight percent so that handling and final disposition are facilitated. The conditioning of the treated solid is another advantage of the present invention because the initial product has a relatively high moisture content as compared with the finished product, which is an easily handled dry powder, thereby

allowing for final disposal of the treated solids without water as a significant residue. The specific gravity of typical oil based drill cuttings can be transformed, for example, from approximately 2.2 at the input to between 1.1 and 1.2 in the treated cuttings. In the present process, the water content of the
5 treated solids can be controlled to avoid dusting while at the same time maintaining a low water content and avoiding the need for any post-treatment processing such as spraying the treated solids with water or a surfactant, as can be necessary in some prior art processes.

Fig. 1 shows a flow diagram of the treatment of oil-based drill cuttings, indicating the different steps of the distillation process. Drill cuttings 10 are
10 supplied to mixing still 12, where they can combine with heat, preferably applied as steam 16, and optionally an emulsion breaker 14, and can be mixed under high shear conditions. The mixing still 12 can be insulated, heated electrically, or jacketed with steam or other heat transfer fluid. Optionally, an
15 alkaline earth material 11, such as for example, lime, can be added to the drill cuttings prior to addition to the first mixing still. The partially treated drill cuttings from mixing still 12 can be introduced into a second mixing still 18, which can be insulated and/or heated, as previously described with respect to the first still, where an optional second source of steam 20 can be added. The
20 treated cuttings 22 can be discharged from mixing still 18 and can be taken to their final disposal. The steam applied to the substrate can be sufficient to volatize the oil, as well as other volatile organic compounds, by low pressure steam distillation. These gases pass through a vapor collection system and condenser 24 to collect the condensate 28. The non-condensed gases 26 can be
25 vented to the atmosphere. If desired, the condensate 28 from vapor collection/condensation 24 can be separated into oil 30 and water 32 phases. The water phase can be recycled and used to dilute the demulsifier 14, provide water for the steam sources 16 or 20, or as needed for control for the moisture content in the treated cuttings 22.

Fig. 2 shows the process and the main equipment involved in one embodiment of the invention. The cuttings can be supplied to the system from the cuttings chute 100 and flow by gravity to the cuttings dosage feeder 102. The cuttings can be discharged by gravity to an inclined drag conveyor 104.

5 The untreated cuttings can be raised to the height necessary to be discharged into the first mixing still 106. The first mixing still 106 preferably includes a vapor lock or rotary injector 105 to inhibit the entry of air. Optionally, lime from feeding hopper 119 may be added, dosing through feeder 120, to the cuttings chute 100 for pretreatment of the contaminated substrate prior to
10 introduction to the first mixing still 106. In mixing still 106, a demulsifier can be added from storage tank 108, fed through automatic dosage pump 112. Steam can be added from steam supply 110 via valve 114, in proportion to the quantity of drill cuttings.

Inside the first mixing still 106, any sticky component covering the
15 matrix of the drill cuttings is broken away by the demulsifier and vigorous mixing conditions, exposing the components of the cuttings to the steam, which occurs continuously within the still 106. The materials and design of mixing still 106 help to inhibit sticking of the drill cuttings to the walls and moving parts, although there is no serious detriment to such solids buildup and perhaps
20 may provide some insulating effect. The inhibition of solids sticking is achieved through the use of metal alloys, as well as through the high tangential speeds of the moving parts and the drill cuttings. Once the matrix has been broken and the substrate has been heated or steam treated, the modified matrix can be discharged by gravity via chute 116 into the second mixing still 118.

25 Inside the second mixing still 118, a second source of heat, preferably applied as steam, can be added from steam supply 110, controlling the addition through valve 113. The second mixing still 118 similarly prevents the buildup of solids as described above with respect to the first mixing still 106. The decontaminated cuttings pass through valve 121 and are emptied onto the
30 inclined transport belt 124 and discharged by gravity into the dump trucks 126

or other disposal receptacle. The valve 121 is preferably a rotary valve or other valve providing a vapor lock inhibiting the entrance of air into the still 118. The decontaminated cuttings may be further treated to reduce the pH if necessary. Removal of gases from the first or second mixing stills 116, 118 can be facilitated by induced draft fan 128, which can remove the gases produced in stills 106 and 118 through discharge connections 115 and 117 respectively, and supplies the vapors to the condensation column 130. Connections 115 and 117 are preferably insulated to prevent premature condensation of the steam and hydrocarbon gases. Optionally, hot air or hot nitrogen gas, supplied at approximately 200°C (400°F), can be introduced to either one or both of the mixing stills through an inlet (not shown) located near the outlet end of the mixing still. The counter-current addition of hot gas can facilitate both the hydrocarbon vaporization and also provides a current for removal of the water and hydrocarbon vapor. The non-condensed gases (primarily air and CO₂) can be vented to the atmosphere via line 131. The condensation column 130 can be an indirect heat exchanger that cools the gases to form condensate. Alternatively, the condensation column 130 can employ an absorbent, such as for example, water or a commercially available caustic or amine solution, and provide direct heat exchange by contacting the gases with the cooled circulating absorbent. A coolant circulation pump 132, heat exchanger 134 and collection/settling drum 136 can be used to facilitate vapor condensation. Water separated from the condensed gases may be recycled to the steam production 110 (not shown), or added to the demulsifier as a diluent. Accumulated immiscible liquid such as oil or heavy hydrocarbons can be periodically or continuously removed from the drum 136 via line 138. The heat exchanger 134 can be cooled by air or water or any other conventional cooling medium.

Fig. 3A shows a perspective view of a housing for mixing still 200, which can be used for either of the mixing stills 106, 118, which can have the same general dimensions and construction. Figs. 3B and 3C, respectively, show a schematic plan view of the movement of material in mixing still 200, and a

schematic elevation of the movement of material in the still 200. Mixing still 200 can include a housing 202, an inlet opening 204 in an upper surface at one end of the mixing still 200, an exhaust vent in an upper surface adjacent inlet opening 204, a discharge opening 206 in a lower surface at the other end of the mixing still 200, and a steam inlet 203 in the lower surface adjacent discharge opening. A pair of shafts 208 are longitudinally aligned in the housing 202 and can be rotated in opposite or complementary directions. A plurality of impellers 210 in the form of pins can be positioned along the length of the shafts 208. The impellers can be ideally pitched to facilitate maximum shear conditions for agitation and movement of the solids, preferably between 70° and 85°, more preferably between 75° and 80°. The arrows in Figs. 3B and 3C show the horizontal and vertical direction of the movement of the materials, as dosed, including the oil-based drill cuttings and the three reagents. If desired, baffles (not shown) may be positioned between adjacent impellers 210. The internal design and construction materials for the mixing stills are preferably such as to resist extreme pH environments within the process when the heat is provided through the addition of a mineral acid and alkaline earth source, e.g. stainless steel alloy. The substrate and the reagents preferably follow three different movements simultaneously: (1) circular motion on the vertical plane; (2) linear-transverse motion (U type); and (3) longitudinal linear motion along the mixing stills, allowing for the input and output volumes and speeds to be the same.

The speed of the materials throughput, as well as the specific materials used to manufacture the mixers 106, 118, prevent the viscoelastic hydrocarbon and cuttings matrix from sticking to the walls of mixer 106. The moving speed at the tip of the impellers 210 ideally can be between 2 and 8 m/s (7 and 26 ft/s) on rotation and approximately 0.2 m/s (0.7 ft/s) on the translation in both directions (U and linear). More preferably, the tip speed is between 2 and 5 m/s (7 and 16 ft/s), and especially between 2.5 and 3.5 m/s (8 and 12 ft/s). As one example for a mixer treating 10 metric tons per hour of drill cuttings (5 m³/h or 180 ft³/h), the mixers 106, 118 can each have twin parallel shafts approximately

3 m (10 ft) long, running the length of the mixer, each with at least 30 paddles/shaft and a 0.4 m (1.3 ft) diameter. The total residence time preferably does not exceed between 100-120 seconds inside the two mixers (i.e. between 50-60 seconds in each mixer), more preferably the total residence time preferably does not exceed between 80-100 seconds inside the two mixers (i.e. between 40-50 seconds in each mixer). The speed of impeller 210 is critical in creating favorable conditions for the distillation of the substrate contaminants. If the impeller speed is too slow, the substrate will not be properly suspended in the mixer, resulting in poor contact between the contaminated particles and the steam. If the speed of the impeller is too fast, energy is wasted as no improvement in reaction conditions or suspension of the substrate is achieved.

The distillation process requires vigorous agitation of the cuttings within the mixing stills. Preferably, high shear conditions are maintained in the mixing stills, i.e. sufficient agitation to maintain the substrate in a fluidized condition and to avoid formation of dense phase accumulation other than minor caking on interior mixer surfaces. The energy for agitation preferably should not exceed 1.5 hp per metric ton of treated substrate per hour. For example, to treat 30 metric tons per hour of contaminated drill cuttings, the total power required is preferably less than 45 hp. This process can take place at a pressure slightly above atmospheric, thus, a pressure vessel is not required. Preferably, the distillation takes place at a pressure slightly lower than atmospheric pressure. The materials of construction of the mixing still 200 internals are preferably a high nickel stainless steel alloy resistant to corrosion at the pH extremes and the temperatures experienced.

In one embodiment of the present invention, a treatment method is provided for offshore applications where the footprint available for the apparatus is limited and generally smaller than what is available in a land based treatment process. To operate under these circumstances and meet the small footprint requirements, the mixers can be positioned in a different alignment, such as for example, the first and second still can be arranged in a vertical

alignment rather than a horizontal alignment. The horizontal lay out typical for land-based treatment of contaminated substrates is shown in Fig. 4, while the vertical arrangement more typical for offshore platforms and other applications requiring a minimum footprint size is shown in Fig. 5. For example, in Fig. 5, the second mixer 118 is located directly beneath the first mixer 106.

The solids feeders 140 and 144 in Fig. 5 are preferably rotary feeders to create an air lock to inhibit the entry of air into the mixers 106, 118, which might otherwise tend to reduce the mixer temperature. Alternatively, a spring-biased damper (not shown) can be used to inhibit air entry into the system.

The equipment can be installed permanently or in portable units or modules for temporary applications. If desired, the units can be mounted to wheeled bases for ease in transporting to and from different job sites. In addition to the mixers, other peripheral or secondary equipment is needed as per the handling and metering out of materials handled. This equipment can include hoppers, tanks, feed-meters, pumps and conveyors of different types, in addition to control equipment. The process can be continuous so as to achieve maximum equipment efficiency, lower energy consumption and lower production costs. The process can be automatic so as to insure consistency and unitary process control.

Example:

A test of the process and apparatus is conducted to treat drill cuttings contaminated with an oil-based drilling mud. The cuttings have an oil content of approximately 13% and a pH of approximately 11.0. The cuttings are supplied at ambient temperature and are continuously processed at a rate of 900 kg/h (2000 lb/h) (15 kg/min; 30 lb/min) two mixing stills arranged in series, each having a capacity of approximately 200 liters (40 gal), twin parallel shafts approximately 2 m (5 ft) in length with 25 paddles/shaft and a 0.2 m (0.7 ft) diameter and a tip speed of at least 3 m/s (7 ft/s). The average residence time of the cuttings in each mixing still is approximately 80 seconds. Steam is

continuously added at approximately 30 psi (200 KPa) to an inlet adjacent the outlet of the first mixing still at a rate of 2 kg/min (4 lb/min), and the temperature in the first mixing still is maintained at greater than 100°C (212°F) near the outlet. A second steam source is continuously introduced to the second

5 mixing still, adjacent the outlet of said second mixing still, at a rate of 2 kg/min (4 lb/min), and the outlet temperature of the second mixing still is maintained at greater than 100°C (212°F). After establishing steady state operation, treated drill cuttings are recovered from the solids discharge at a rate of 20 kg/min (40 lb/min) and have a solids content of approximately 85 weight percent, a

10 hydrocarbon content of less than 3000 ppm, a water content of approximately 3 weight percent, and are in the form of a non-dusting powder. Vapor is recovered from a location adjacent the inlet of the first and second mixing stills using an induced draft fan at a rate of 150 kg/min (300 lb/min), comprising approximately 25 weight percent hydrocarbons, and approximately 75 weight

15 percent steam. The vapor is cooled to condense and recover 2 kg/min (4 lb/min) of hydrocarbon material, 2 kg/min (4 lb/min) of water; and 7 kg/min (15 lb/min) of uncondensed vapor are vented when hot air is added.

Claims:

- 1 1. A steam distillation method for removing hydrocarbons from a
2 substrate comprising oil contaminants, the method comprising:
3 (a) pretreating the substrate with an organic emulsion breaker;
4 (b) heating the pretreated substrate with a heat transfer medium to
5 vaporize the oil;
6 (c) recovering the vaporized oil;
7 (d) recovering a treated substrate of reduced oil content.
- 1 2. The method of claim 1, wherein the substrate heating comprises direct
2 heat transfer.
- 1 3. The method of claim 1 or 2, further comprising admixing the heat
2 transfer medium with the substrate.
- 1 4. The method of any of claims 1-3, wherein the heat transfer medium
2 comprises steam.
- 1 5. The method of any of claims 1-4, wherein the heat transfer medium
2 comprises air or nitrogen.
- 1 6. A steam distillation method for removing hydrocarbons from a
2 substrate comprising oil contaminants, the method comprising:
3 (a) admixing the substrate with a first steam source with vigorous
4 mixing to vaporize the oil therein;
5 (b) recovering steam vaporized oil; and
6 (c) recovering a treated substrate of reduced oil content.
- 1 7. The method of claim 6, further comprising admixing the treated
2 substrate from (a) with a second steam source with agitation to further
3 vaporize remaining oil, and recovering a solid product essentially free
4 of oil.
- 1 8. The method of claim 6, further comprising:
2 continuously introducing the substrate into an inlet end of a first
3 mixing still comprising at least one rotatable shaft disposed

4 longitudinally in a housing and having a plurality of
5 impellers spaced along the shaft;
6 if the substrate has a water content of less than 20 weight percent or
7 an oil content of more than 30 weight percent, continuously
8 introducing an organic emulsion breaker into the first mixing
9 still at a first location adjacent the inlet end;
10 continuously introducing a first steam source into the first mixing
11 still at a second location adjacent to an outlet end of the first
12 mixing still; and
13 rotating the at least one shaft of the first mixing still to
14 continuously maintain high shear conditions in the first
15 mixing still and discharge the treated solid substrate
16 essentially free of oil.

1 9. The method of claim 8, further comprising:

2 continuously introducing the treated solid substrate from the first
3 mixing still into an inlet end of a second mixing still
4 comprising at least one shaft disposed longitudinally in a
5 housing and having a plurality of impellers spaced along the
6 shaft;
7 continuously introducing a second steam source into the second
8 mixing still at a location adjacent an outlet end thereof;
9 rotating the at least one shaft of the second mixing still to maintain
10 high shear conditions in the second mixing still and
11 continuously discharge a solid substrate from the outlet end
12 of the second mixing still, wherein the solid substrate is
13 essentially free of oil.

1 10. The method of claim 8 or 9, wherein the substrate has a residence time
2 in the first mixing still of less than 100 seconds.

1 11. The method of claim 8 or 9, wherein the substrate has a residence time
2 in the first mixing still of less than 50 seconds.

- 1 12. The method of any of claims 8-11, further comprising recovering
2 vapor generated from the first mixing still, condensing the recovered
3 vapor and exhausting non-condensed gases.
- 1 13. The method of claim 9, further comprising recovering vapor generated
2 from the first and second mixing stills, scrubbing the recovered vapor
3 and exhausting non-condensed gases from the recovered vapor into
4 the atmosphere.
- 1 14. The method of any of claims 8-13, wherein the vapor exits the mixing
2 still through insulated columns connected to a condensing column.
- 1 15. The method of any of claims 8-14, wherein the water is recovered by
2 condensation is recycled to the steam supply.
- 1 16. The method of claims 9 or 13 wherein the substrate in the second
2 mixing still is fluidized.
- 1 17. The method of any of claims 6-16, further comprising pretreating the
2 substrate with an organic emulsion breaker prior to the admixing in
3 (a).
- 1 18. The method of any of claims 1-5 or 17, wherein the emulsion breaker
2 comprises an organic acid or addition salt.
- 1 19. The method of claim 18, wherein the emulsion breaker comprises
2 alkylsulfonic acid, arylsulfonic acid, alkylarylsulfonic acid,
3 aralkylsulfonic acid, or a combination thereof.
- 1 20. The method of claim 18, wherein the emulsion breaker comprises
2 alkylbenzenesulfonic acid.
- 1 21. The method of claim 18, wherein the emulsion breaker comprises
2 dodecylbenzenesulfonic acid.
- 1 22. The method of any of claims 1-21, wherein the admixing in (a) is
2 under high shear conditions
- 1 23. The method of any of claims 1-22, wherein the substrate comprises
2 drill cuttings.

- 1 24. The method of any of claims 1-23, wherein the substrate contains less
2 than 10 percent oil by weight.
- 1 25. The method of any of claims 1-24, wherein the substrate is fluidized.
- 1 26. The method of claim 23, wherein the drill cuttings comprise oil
2 contaminated clay.
- 1 27. The method of claims 23-26, wherein the drill cuttings are
2 contaminated with oil-based drilling mud.
- 1 28. The method of any of claims 17-21, wherein the emulsion breaker is
2 admixed at a rate of from 0.5 to 5 parts by weight per 100 parts of
3 substrate.
- 1 29. The method of any of claim 1-28, further comprising peptizing the
2 substrate with alkaline earth.
- 1 30. The method of claim 29, wherein the alkaline earth comprises lime.
- 1 31. The method of claim 29 or 30, wherein the alkaline earth is added to
2 the substrate prior to being introduced into the first mixing still.
- 1 32. The method of any of claims 1-31, further comprising peptizing the
2 substrate with mineral acid.
- 1 33. The method of any of claims 17-21, wherein the emulsion breaker is
2 admixed at a rate of from 1 to 1.5 parts by weight per 100 parts of drill
3 cuttings.
- 1 34. A method for treating drill cuttings contaminated with oil, comprising:
2 continuously introducing the drill cuttings into an inlet end of a
3 first mixing still comprising at least one rotatable shaft
4 disposed longitudinally in a housing and having a plurality of
5 impellers spaced along the shaft;
6 continuously introducing a first steam source into the first mixing
7 still from a location adjacent an outlet end thereof;
8 rotating the at least one shaft of the first mixing still to
9 continuously maintain high shear conditions in the first
10 mixing still and discharge an intermediate solid substrate;

11 continuously introducing the intermediate solid substrate into an
12 inlet end of a second mixing still comprising at least one
13 shaft disposed longitudinally in a housing and having a
14 plurality of impellers spaced along the shaft;
15 continuously introducing a second steam source into the second
16 mixing still at a location adjacent an outlet end thereof;
17 rotating the at least one shaft of the second mixing still to maintain
18 high shear conditions in the second mixing still and
19 continuously discharge a solid substrate from the outlet end
20 of the second mixing still, wherein the solid substrate
21 contains less than 3000 ppm oil;
22 recovering vapor from the first and second mixing stills;
23 condensing liquid from the recovered vapor to form an exhaust
24 stream of uncondensed vapor.

1 35. The method of claim 35 wherein the impellers on the first and the
2 second mixing still shafts are rotated at between 2 and 8 meters per
3 second.

1 36. An apparatus for the treatment of an oil contaminated substrate
2 comprising:

3 means for admixing the substrate with steam and agitation to
4 vaporize the oil therein;

5 means for recovering steam vaporized oil from the admixing
6 means; and

7 means for recovering a treated substrate of reduced oil content
8 from the admixing means.

1 37. An apparatus for the treatment of an oil contaminated substrate, the
2 apparatus comprising:

3 means for pretreating the substrate with an organic emulsion
4 breaker;

5 means for heating the pretreated substrate with a heat transfer
6 medium to vaporize the oil;
7 means for recovering the vaporized oil from the heating means; and
8 means for recovering a treated substrate of reduced oil content
9 from the heating means.

1 38. An apparatus for the treatment of an oil contaminated substrate,
2 comprising:

3 a first reactor comprising a longitudinal housing having an inlet at a
4 first end and an outlet at an opposite end, the first reactor
5 having at least one rotatable shaft disposed longitudinally in
6 the housing, and having a plurality of impellers spaced along
7 the at least one shaft;

8 a second reactor comprising a longitudinal housing having an inlet
9 at a first end and an outlet at an opposite end, the second
10 reactor having at least one rotatable shaft disposed
11 longitudinally in the housing, and having a plurality of
12 impellers spaced along the at least one shaft;

13 a steam source for continuously introducing steam into the first
14 reactor at a location adjacent an outlet of the first reactor and
15 into the second reactor at a location adjacent an outlet of the
16 second reactor;

17 a first feeder for continuously introducing the substrate into the
18 inlet of the first reactor;

19 a chute for continuously transferring reaction product from the
20 outlet of the first reactor into the inlet of the second reactor;

21 a second chute for continuously removing reaction product away
22 from an outlet of the second reactor;

23 a vapor collection system for recovering gases from the first and
24 second reactors;

25 a condenser for condensing liquid from the gases from the vapor
26 collection system and producing a stream of uncondensed
27 gases; and
28 an exhaust port for discharging uncondensed gases.

Handwritten signature

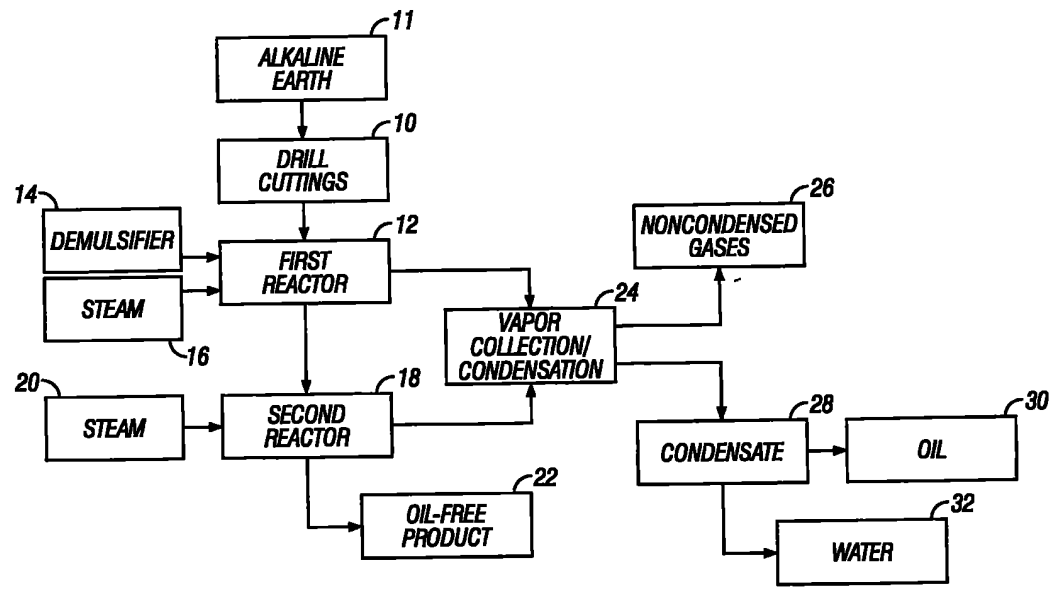


FIG 1

45

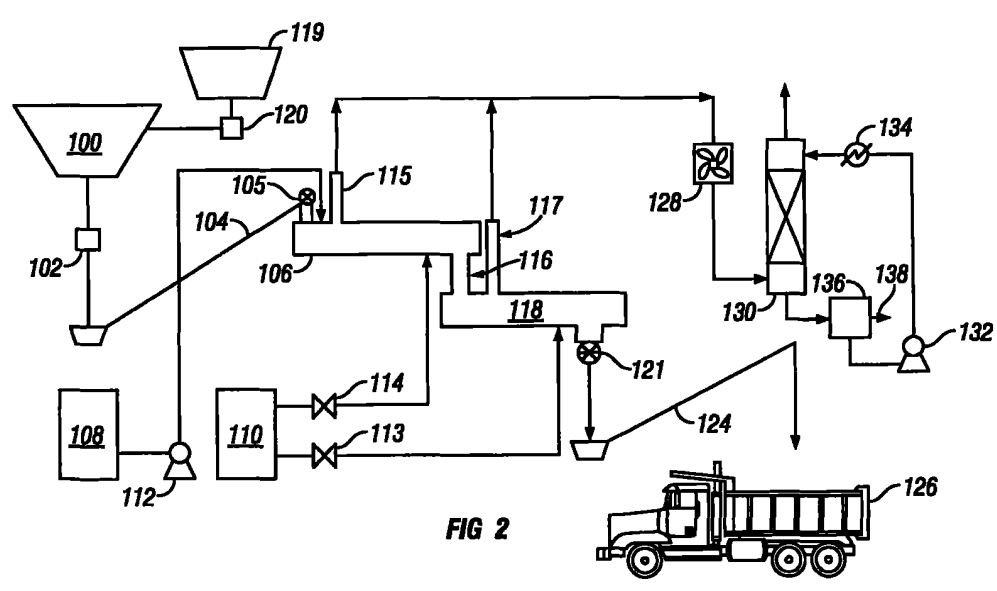


FIG 2

3/5

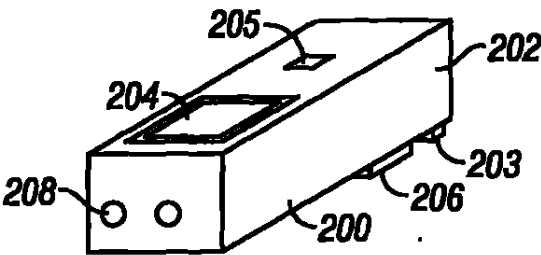


FIG. 3A

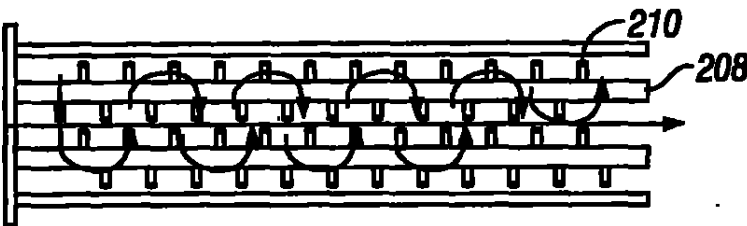


FIG. 3B

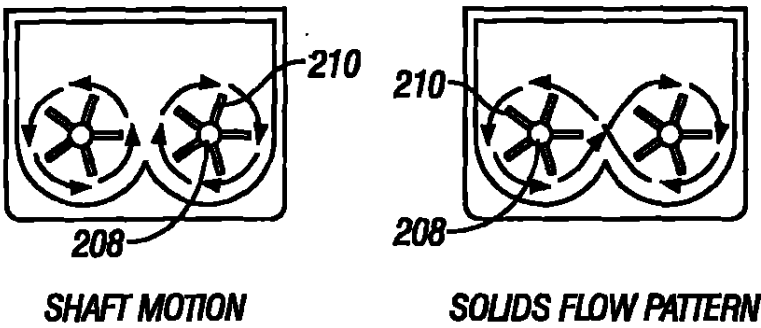


FIG. 3C

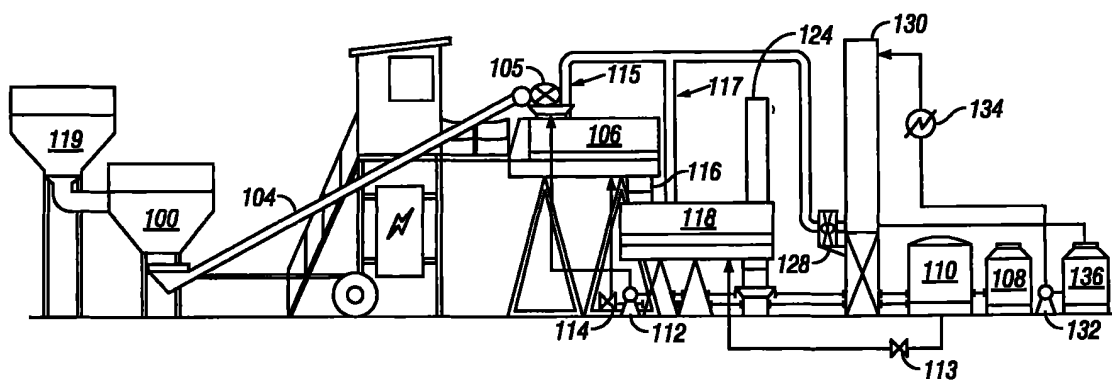
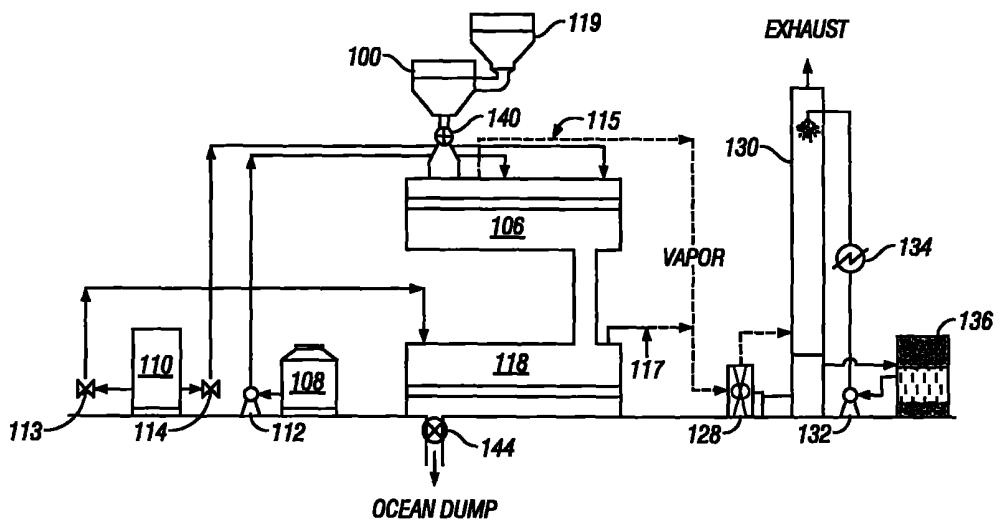


FIG 4



MÉT D Y APARAT DE TRATAMIENT DE SUSTRAT C NTAMINAD
CON ACEITE.

Referencia Cruzada a Soliictudes Relacionadas

Esta solicitud reivindica prioridad de la Solicitud Provisional U.S. Ser. No. 60/481,611, presentada en la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos en noviembre 7, 2003.

Campo de la Invención

Esta invención se relaciona con el tratamiento técnico de sustratos sólidos contaminados con aceite para el desecho ambientalmente aceptable, y más particularmente con el tratamiento de cortes de perforación con vapor, y un desemulsionante orgánico opcional, con el propósito de remover rápidamente el aceite de los cortes de perforación para obtener cortes de perforación tratados esencialmente libres de aceite.

Los cortes de perforación basados en aceite son generalmente considerados como desechos para control o riesgosos. Como tales, los cortes de perforación pueden ser desechados de dos maneras diferentes: (1) tratamiento de descontaminación; o (2) terrenos controlados para desechos riesgosos. Los desechos riesgosos son considerados una amenaza para el ambiente debido al riesgo de la polución del agua tanto superficial como subsuperficial, la polución del aire, y la interrupción del equilibrio del ecosistema. La eliminación de desechos riesgosos en terrenos controlados es usualmente una opción ambiental, en razón a que el problema es solo transferido de un sitio a otro, y la solución final y la necesidad de descontaminación es simplemente pospuesta para una fecha posterior.

Existen varias tecnologías disponibles para tratar desechos riesgosos. Cada una tiene ventajas y limitaciones dependiendo de la concentración y tipo de contaminantes, la matriz en la cual se dispersa el contaminante, y los sitios y los sitios en los cuales se generan los cortes y deban ser desechados, los cuales pueden ser iguales o diferentes. Los costos de manejo y tratamiento, el tiempo del proceso, los sitios contaminados, tales como por ejemplo, áreas ecológicamente protegidas, cuerpos de agua cercanos, residencias humanas, desiertos, sopo para nombrar unos pocos y finalmente el tiempo de tratamiento total, son todos factores considerados en la selección de la mejor tecnología disponible.

La exploración de petróleo de gas depende de los pozos de perforación a diferentes profundidades con diferentes diámetros a través de diferentes estratos geológicos que tienen múltiples manifestaciones litológicas tales como arcilla, roca, arena, minas subterráneas de sal vacías, tablas de agua salubre y agua. La perforación requiere un fluido de perforación, también conocido como lodo de perforación, que tiene varias funciones físicas tales como: (1) enfriamiento y lubricación de la cabeza de perforación; (2) formación de una torta de filtro para "facilitar" temporalmente la perforación; (3) llevar los cortes de perforación desde la cabeza a la superficie; y (4) evitar el reventón de los fluidos de reservorio. Las piezas sólidas de material cortadas por la cabeza, como los avances de perforación, son conocidos como cortes de perforación. El lodo de perforación es un fluido de compuestos físico-químicos con características reológicas específicas para cubrir todas las necesidades de un pozo como las diferentes capas geológicas, profundidades y presiones extremas de los fluidos naturales que se encuentran.

Existen dos tipos principales de lodos: (1 el lodo basado en aceite (también conocido como lodo de emulsión inversa); y (2 lodo basado en agua). Sus

formulaciones varían de acuerdo con la tecnología de cada abastecedor y las características generadas de cada pozo en cada campo. Estas formulaciones son generalmente costosas, lo que constituye la razón para recircularlas. Antes de la recirculación, la formulación debe ser ajustada para reemplazar la pérdida de los compuestos durante el proceso. La composición de muchos lodos de perforación incluye típicamente los siguientes compuestos: (1) bentonita; (2) barita; (a) aceite diesel u otro; (4) polímeros; (5) cloruro de sodio, calcio y potasio; (6) o limo; y (7) agua. Los lodos basados en agua no utilizan diesel o aceite, pero utilizan cloruros. La emulsión inversa generalmente utiliza más diesel que agua, y también puede incluir hidrocarburos para mejorar las propiedades lubricantes del fluido. Como se utiliza aquí el término "lodo basado en aceite" también incluye lodos sintéticos que son algunas veces clasificados de manera separada aunque ellos contengan apreciables cantidades de hidrocarburos. Los lodos basados en aceite químicamente pueden incluir hidrocarburos refinados en lugar de diesel. Aunque los lodos basados en aceite puedan ser más baratos de utilizar y puedan tener ventajas operativas, los lodos basados en agua son algunas veces utilizados en lugar de los fluidos en para perforación basados en aceite por que los lodos basados en agua tienen menos problemas relacionados con el desecho.

En todos los casos, el lodo es una emulsión física estable, necesariamente así para evitar la separación de sus componentes que pueden tener diferentes densidades y otras características físicas-eléctricas. El lodo puede ser pegajoso y elástico, como goma, sin perder sus calidades de fluido. Como los cortes de perforación basados en aceite contaminado pierden agua, ellos se vuelven más pegajosos por naturaleza.

El lodo es inyectado a través del centro de la cuerda de perforación a la cabeza y sale a la superficie en anillo entre la cuerda de perforación y el pozo, cumpliendo, de esta manera, la función de enfriamiento y lubricación de la cabeza,

cubriendo el pozo y, finalmente llevando los cortes de perforación a la superficie. En la superficie, el lodo se puede separar de los cortes de perforación al ser reutilizado, y los cortes de perforación se pueden desechar, usualmente en terrenos controlados.

La separación del lodo y los cortes de perforación no son perfectos en razón de que los cortes retienen parte del lodo de perforación en concentraciones que pueden variar entre 25 y 50 por ciento en peso o más. Así, los cortes de perforación se pueden considerar desechos riesgosos, dependiendo de los componentes residuales del lodo y sus concentraciones. En razón a la presencia de los compuestos riesgosos tales como diesel, cloruros, polímeros, etc., las preocupaciones ambientales demanan que los cortes de perforación que muestren características contaminantes sean manejados y procesados cuidadosamente antes de desecharlos al ambiente. Varias tecnologías de la técnica para el tratamiento de cortes de perforación contaminados por emulsión incluyen: (1) incineración; (2) estabilización y encapsulación; (3) desorción térmica; (4) oxidación química; (5) degradación bioquímica; y (6) terrenos controlados. Los criterios utilizados más frecuentemente para seleccionar la mejor tecnología son: (1) confiabilidad ambiental (riesgo ambiental); (2) requisitos ambientales específicos, por la legislación así como por el sitio geográfico; (3) imitaciones presentadas por cada tecnología (confiabilidad del equipo y proceso); (4) costos; (5) velocidad del proceso versus velocidad de generación de cortes; (6) espacio disponible para tratamiento; (7) características del sitio de desecho final; y (8) logística. La encapsulación es raramente utilizada en razón de los altos riesgos involucrados en razón a los altos riesgos involucrados en razón de que no existe garantía del 100% de encapsulación ni existe garantía de que la encapsulación durará un largo periodo de tiempo en el ambiente en el sitio de desecho final. Ejemplos de encapsulación se describen en las patentes U.S.No. 4,913,586 de Gabita; y Patente U.S No. 5,630,785 de Pridemore et al.

La degradación bioquímica como se describe en la Pat. 5,039,415 de Smith, requiere la supervisión constante y el control durante el proceso completo, y esta opción consume tiempo y el tratamiento puede tomar varios años en cada caso. Los terrenos controlados son cada vez menos atractivos en razón a que a que el problema no se resuelve, y solamente cambia de lugar y tiempo a espera de una solución final. Adicionalmente, este método de tratamiento puede no ser atractivo para aplicaciones de perforación en alta mar.

Ejemplos de procesos de incineración incluyen la Patente U.S. No. 1,444,794 de Kernan; y la Pat U.S. No. 4,606, 283 de DesOrmeaux et al. La principal limitación para la incineración descansa en los costos operacionales y las dificultades de control del proceso debido a los rangos operativos estequiométricos estrechos que son riesgosos de mantener cuando las concentraciones de contaminantes son variables. Más aún, el proceso de incineración es intensivo en energía por que la matriz completa tiene que ser calentada a temperaturas de combustión, y muchos de los constituyentes tienen altos coeficientes térmicos. Adicionalmente, la flexibilidad para configurar el equipo de incineración en el campo es baja y los costos logísticos son altos.

La desorción técnica, como se describe en la Pat. U.S. No. 5,228,804 de Balch, 5,272,833 de prill et al, y 5,927,970 de Pate et al, presenta varia limitaciones, que incluyen baja eficiencia térmica, pobre control de proceso, baja flexibilidad, alta inversión y costos de operación, y baja factibilidad para proyectos in situ. La eficiencia térmica del proceso de desorción térmica, es aún inferior que la incineración en razón a que la matriz completa se expone a calentamiento indirecto, creando inversiones adicionales, costos de mantenimiento y operacionales, junto con un control de proceso pobre. Las características viscoelásticas de los costos de perforación hacen el procesamiento difícil por la

JP
54

tendencia al corte de perforación a pegarse a las paredes y otras superficies del equipo, reduciendo de esta manera la transmisión térmica al disminuir efectivamente el diámetro interior del tambor con menos productividad y/o calidad. Adicionalmente, la desorción térmica requiere tratamiento adicional para la recuperación de gases, mediante la condensación u otros medios de tratamiento, incrementando adicionalmente los costos.

Prill et al, describe el suministro indirecto de calor a materiales de hidrocarburo y combustión de hidrocarburos y otros combustibles a temperaturas entre 371° y 427°C (700° y 800°F). Balch describe recubrimiento de contaminantes de hidrocarburos provenientes de sueros contaminados a través de la inyección de aire caliente en un cuerpo *ex situ* para vaporizar los hidrocarburos volátiles.

Existen varias patentes que describen secaderos rotatorios diseñados para remover hidrocarburos volátiles y otros contaminantes provenientes de sólidos tales como por ejemplo, cortes de perforación o fangos. Referencias representativas incluyen la Pat. US Nos. 5,152,233; 5,199,354; 5,302,118; y 5,378,059. Los secaderos rotatorios generalmente suministran calor indirecto para manejar los hidrocarburos volátiles absorbidos sobre los sólidos para desecho.

La recuperación del aceite proveniente de fangos de refinería mediante destilación con vapor se describen en las Pat. US No. 4,014,780 de McCoy. Específicamente, los materiales de fango son basados hacia abajo a través de una serie de puertas rotatorias donde los materiales son puestos en contacto con vapor. El vapor vaporiza los hidrocarburos volátiles contenidos dentro de los fangos y/o en sustrato en la medida en que el vapor se eleva dentro de la cámara.

SS

La oxidación química se describe en la Pat. US No. 5,414,207 de Ritter, por ejemplo. En esta aproximación, limo preacondicionado con agente hidrofobizante es mezclado con suelo húmedo en una atmósfera inerte e introducido en un recipiente de descomposición. El aire se puede introducir a la mezcla para efectuar la oxidación y/o la hidrólisis de los contaminantes de aceite. El foco principal de esta aproximación es retrasar la hidrólisis del limo hasta bien después de que la mezcla se combine para favorecer la oxidación/hidrólisis de los contaminantes orgánicos, y como consecuencia el proceso es relativamente lento y no continuo.

Resumen de la Invención

La presente invención está dirigida al descubrimiento de un método y aparato de destilación para tratar un sustrato contaminado con aceite para desecho ambiental. Cuando se desea, el proceso suministra el pre-tratamiento del sustrato con un ruptor de emulsión, aceite mineral, y/o alcalinotérreos, seguido por la adición del vapor o alguna otra fuente de calor directa, bajo condiciones de agitación vigorosa, preferiblemente alto corte. La presente invención logra la remoción rápida de los contaminantes con tiempos de residencia de 100-120 segundos o menos.

En una primer modalidad de la presente invención se suministra un método de destilación para remover hidrocarburos provenientes de un sustrato que comprende contaminantes de aceite. El método incluye las etapas de: (a) pre-tratar el sustrato con un ruptor de emulsión orgánica; (b) calentar el sustrato pre-tratado con un medio de transferencia de calor para vaporizar el aceite; (c) recibir al aceite vaporizado; y (d) recuperar un sustrato tratado de contenido de aceite reducido.

El calentamiento del sustrato se puede hacer mediante transferencia de calor de directa. El método puede incluir y mezclar el medio de transferencia de calor con el sustrato. El medio de transferencia de calor puede ser vapor, aire o nitrógeno. El sustrato se puede fluidizar.

En otra modalidad de la invención, se suministra un método de destilación de vapor para remover hidrocarburos provenientes de un sustrato que comprende contaminantes de aceite. El método puede incluir las etapas de: (a) mezclar el sustrato con una primer fuente de vapor con mezclado vigoroso para vaporizar el aceite que aparece allí; (b) recuperar el aceite vaporizado con vapor; (c) recuperar el sustrato tratado de contenido de aceite reducido.

El sustrato puede incluir cortes de perforación, y el sustrato puede contener menos del 10% de aceite en peso. El método también puede incluir pre-tratar el sustrato con un ruptor de emulsión orgánica antes de mezclarlo en (a). El ruptor de emulsión puede incluir un ácido orgánico o una sal de adición. El ruptor de emulsión puede incluir un ácido alquilsulfónico, ácido arilsulfónico, ácido alquilarilsulfónico, ácido aralquilsulfónico o combinaciones de estos. El ruptor de emulsión puede incluir ácido alquilbencenosulfónico, o ácido dodecilbencenosulfónico. El método puede además incluir la mezcla del sustrato tratado de (a) con una segunda fuente de vapor con agitación para vaporizar adicionalmente el resto del aceite, y recuperar un producto sólido esencialmente libre de aceite. La mezcla puede estar bajo condiciones de alto corte, y el sustrato puede ser fluidizado.

El método puede además incluir las etapas de: introducir continuamente el sustrato en un extremo de entrada de un primer destilador de mezcla que comprende al menos un eje rotable dispuesto longitudinalmente en una carcasa y que tiene una pluralidad de impulsores espaciados a lo largo del eje. Si el sustrato

tiene un contenido de agua de menos de 20% del peso o un contenido de aceite de más de 30% en peso, un ruptor de emulsión orgánica puede ser continuamente introducido en el primer destilador de mezcla adyacente a la entrada y una primer fuente de vapor puede ser introducida continuamente en el primer destilador de mezcla y un segundo sitio adyacente a un extremo de salida del primer destilador de mezcla. El al menos un eje del primer destilador de mezcla es rotada para mantener continuamente condiciones de alto corte en la primer mezcla y descargar el sustrato de sólido tratado esencialmente libre de aceite.

El sustrato puede tener un tiempo de residencia en el primer destilador de mezcla en menos de 100 segundos. El sustrato puede tener un tiempo de residencia en el primer destilador de mezcla de menos de 50 segundos. El sustrato puede ser fluidizado en el primer destilador de mezcla y puede incluir cortes de perforación. Los cortes de perforación pueden incluir arcilla contaminada con aceite y puede ser contaminada con lodos de perforación basados en aceite. El sustrato puede contener menos del 10% de aceite en peso.

El método puede incluir adicionalmente pre-tratar el sustrato con un ruptor de emulsión orgánica antes de la mezcla. El ruptor de emulsión puede incluir un aceite orgánico o una sal de adición, que puede incluir un ácido alquilsulfónico, ácido arilsulfónico, ácido alquilarilsulfónico, ácido aralquilsulfónico, o una combinación de estos. El ruptor de emulsión puede incluir ácido alquilbenzanosulfónico o ácido dodecilbencenosulfónico. El ruptor de emulsión puede mezclarse en una proporción de 0.5 a 5 partes en peso por 200 partes de sustrato. El método puede incluir recuperar vapor generado del primer destilador de mezcla condensando el vapor recuperado, y emitiendo gases no condensados.

El método puede incluir adicionalmente introducir continuamente el sustrato sólido no tratado desde la primera destiladora de mezcla en un extremo de

entrada de la segunda destiladora de mezcla que puede incluir al menos un eje dispuesto longitudinalmente en una carcasa y que tiene una pluralidad de impulsores espaciados a lo largo del eje, introduciendo continuamente la segunda fuente de vapor en la segunda destiladora de mezcla en un sitio adyacente a un extremo de salida de este; y rotar en al menos un eje del segundo destilador de mezcla para mantener unas condiciones de corte altas en el segundo destilador de mezcla y descargar continuamente el sustrato sólido proveniente del extremo de salida del segundo destilador de mezcla, en donde el sustrato sólido es esencialmente libre de aceite.

El método también puede incluir peptizar el sustrato con alcalino terreo, que pueden incluir limo. El alcalino térreo puede ser agregado al sustrato antes de ser introducido en el primer destilador de mezcla. El método puede incluir además peptizar el sustrato con aceite mineral. El ruptor de emulsión puede ser mezclado a una velocidad de desde 1 a 1.5 partes en peso por 100 partes de cortes de perforación. El método puede además incluir recuperar vapor generado del primer y segundo destilador de mezcla, lavando el vapor recuperado y exhalando los gases no condensados provenientes del vapor recuperado hacia la atmósfera. El vapor puede salir del destilador de mezcla a través de columnas aisladas conectadas a una columna de condensación. El agua recuperada mediante la condensación se puede reciclar al suministro de vapor. El sustrato en el segundo destilador de mezcla puede ser destilador de mezcla fluidizado.

En otra modalidad se suministra un método para tratar los cortes de perforación contaminados con aceite. El método puede incluir las etapas de: (a) introducir continuamente los cortes de perforación en un extremo de entrada del primer destilador de mezcla que comprende al menos un eje rotatable y dispuesto longitudinalmente en una carcasa y tener una pluralidad de impulsores espaciados a lo largo del eje; (b) introducir continuamente una primer fuente de vapor del

primer destilador de mezcla de un sitio adyacente a un extremo de salida de este; (c) rotar en al menos un eje del primer destilador de mezcla para mantener continuamente condiciones de corte altas en la primer destilador de mezcla y descargar un sustrato sólido intermedio; (d) introducir continuamente el sustrato sólido intermedio en un extremo de entrada del segundo destilador de mezcla que comprende al menos un eje dispuesto longitudinalmente en una carcasa y que tiene una pluralidad de impulsores espaciados a lo largo del eje; (e) introducir continuamente una segunda fuente de vapor del segundo destilador de mezcla en un sitio adyacente a una salida a un extremo de salida de este; (f) rotar el al menos un eje del segundo destilador de mezcla para mantener las condiciones de corte alta en el segundo destilador de mezcla y descargar continuamente un sustrato sólido desde el extremo de salida del segundo destilador de mezcla, en donde el sustrato sólido contiene menos de 3000 ppm de aceite; (g) recuperar vapor del primer y segundo destilador de mezclas; y (h) condensar líquido proveniente del vapor recuperado para formar un vapor de escape de vapor no condensado. Los impulsores del primer y segundo destilador de mezcla son rotados entre 2 y 8 metros por segundo.

En otra modalidad de la invención, se suministra un aparato para el tratamiento sustrato contaminado con aceite. El aparato puede incluir medios para mezclar el sustrato con vapor y agitación para vaporizar el aceite que aparece allí; medios para recuperar el aceite vaporizado con vapor; y medios para recuperar un sustrato tratado con contenido de aceite reducido.

En otra modalidad de la invención, se suministra un aparato para el tratamiento de un sustrato contaminado con aceite. El aparato puede incluir medios para pre-tratar el sustrato con un ruptor de emulsión orgánica; medios para calentar el sustrato pre-tratado con un medio de transferencia de calor para

evaporizar el aceite; medios para recuperar el aceite vaporizado; y medios para recuperar un sustrato tratado de contenido de aceite reducido.

En otra modalidad de la invención, se suministra un aparato para el tratamiento de un sustrato contaminado con aceite. El aparato incluye: un primer reactor que comprende una carcasa longitudinal que tiene una entrada en un primer extremo y una salida en un extremo opuesto, el primer reactor tiene al menos un eje rotable dispuesto longitudinalmente en la carcasa, y tiene una pluralidad de impulsores espaciados a lo largo de al menos un eje; un segundo reactor comprende una carcasa longitudinal que tiene una entrada en un primer extremo y una salida en un extremo opuesto, el segundo reactor tiene al menos un eje rotable dispuesto longitudinalmente en la carcasa, y tiene una pluralidad de impulsores espaciados a lo largo de al menos un eje, una fuente de vapor para introducir continuamente el vapor en el primer reactor en un sitio adyacente a una salida del primer reactor y hacia el segundo reactor en un sitio adyacente a una salida del segundo reactor, un primer alimentador para introducir continuamente el sustrato en la entrada del primer reactor; un tubo de descarga para transferir continuamente producto de reacción desde la salida del primer reactor hacia la entrada del segundo reactor; un segundo canal de descarga para remover continuamente el producto de reacción de la salida de un segundo reactor; un sistema de recolección de vapor para recuperar los gases provenientes del primer y segundo reactor; un condensador para condensar líquido proveniente de los gases proveniente del sistema de recolección de vapor y producir un vapor de gases no condensados; y una parte de escape para descargar los gases no condensados.

Breve Descripción de los Dibujos

La figura 1 es un diagrama del proceso para el tratamiento de cortes de preparación basados en aceite de acuerdo con una modalidad de la invención.

La figura 2 es una vista esquemática de un aparato de acuerdo con una modalidad, que muestra el equipo primario.

La figura 3A muestra una vista en perspectiva de un destilador de mezcla de una de las carcasas de mezcla de acuerdo con una modalidad.

La figura 3B muestra esquemáticamente el patrón de flujo horizontal dentro del destilador de mezcla de la figura 3A.

La figura 3C muestra el movimiento del eje y los patrones de flujo verticales dentro de la carcasa del destilador de mezcla de la figura 3B.

La figura 4 muestra una elevación del equipo de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

La figura 5 muestra otra elevación para el equipo de acuerdo con otra modalidad de la presente invención.

Descripción Detallada

La presente invención suministra un método y aparato para tratamiento térmico de sustratos contaminados con agitación para la remoción de contaminantes volátiles para producir un sustrato tratado adecuado para desecho. En las etapas del proceso aplicadas dentro de esta invención incluyen la mezcla secuencial de un sustrato contaminado con aceite con una fuente de calor con agitación. Preferiblemente el calor es abastecido mediante una aplicación directa de vapor. Alternativamente, el vapor supercalentado se puede suministrar para vaporizar los contaminantes orgánicos. La aplicación de calor inicia la destilación de calor del aceite y cualquier otros contaminantes orgánicos volátiles presentes

en el sustrato. La presencia de agua en la mezcla puede facilitar la destilación y ayuda a la vaporización de los materiales volátiles que están siendo removidos. La destilación del vapor es preferible para disminuir efectivamente la temperatura de destilación de los compuestos orgánicos con alto punto de ebullición que son esencialmente no miscibles en agua. En estos casos, tanto el compuesto orgánico contaminante como el agua ejercen su presión de vapor completa para establecer un equilibrio entre las presiones parciales del componente basadas en temperatura para la mezcla. La presión total ejercida por la mezcla no es miscible con los líquidos en la suma de las presiones de vapor de los componentes individuales, a la temperatura existente. Cuando la presión de vapor iguala la presión total, la mezcla ebullicirá y el punto de ebullición será inferior al de la presión de vapor de cualquiera de los compuestos individualmente. El resultado es que la destilación de los compuestos con punto de ebullición mayor se puede lograr con temperatura muy inferior a la que normalmente se requiere. El producto tratado puede ser un sólido secado esencialmente libre de aceite y otros contaminantes.

Alternativamente, el sustrato descontaminado de aceite se puede introducir en un ambiente acuoso y calentar directamente bajo presión y mezclar con agitación para volatizarlos cualquiera contaminantes presentes en el sustrato. Preferiblemente, la mezcla puede estar bajo condiciones de corte altas. El sustrato contaminado de aceite puede ser preferiblemente cortes de perforación, que contienen una porción menor de aceite en peso. Preferiblemente, el sustrato contaminado contiene menos del 15% de aceite en peso, más preferiblemente menos de 10% de aceite en peso.

Los lodos de perforación pueden ser una emulsión estable comprendida de varios productos químicos que desarrollan muchas funciones diferentes para la perforación de un pozo, tal como recubrimiento temporal mediante la formación de una torta de filtro, lubricación de la cabeza de perforación y enfriamiento, así como

también facilitar la remoción de los cortes provenientes del fondo de la perforación. La densidad del lodo puede variar en cualquier valor de entre 900 g/l a 5 kg/l; sin embargo, todos los constituyentes del lodo deben de permanecer en suspensión mediante la operación. Durante las operaciones de perforación de superficies normales, los lodos de perforación y los cortes provenientes del estrato geológico diferente son recibidos en la superficie para la separación y reciclamiento del lodo. Los cortes de perforación se pueden limpiar en la medida en que ellos salgan de la formación, pero ambos en la cabeza de perforación en la medida en que ellos viajan por su camino a la superficie, los cortes típicamente se contaminan con los constituyentes del lodo. Después de la separación del lodo proveniente de los cortes de perforación, el lodo se puede recuperar para reutilización adicional y los cortes de perforación se pueden desechar.

La separación de los cortes provenientes del lodo no es perfecta, en razón a que algunos lodos permanecen dentro de los cortes, íntimamente mezclado, emulsificados y a menudo en altas concentraciones de productos viscosos, haciendo los cortes un producto viscoelástico. En algunos cortes, los productos químicos se pueden unir como contaminantes, formando una matriz pegajosa, que es difícil de manejar y procesar para su descontaminación. Así, los cortes de perforación pueden presentar un problema tecnológico muy único para el tratamiento en razón a que la matriz que cubre los cortes impide la penetración de los reactivos de tratamiento tradicionales. Estos residuos no son líquidos, pero en su lugar dispersiones sólido-líquido muy estables. La fase sólida puede ser coloidal con propiedades tixotrópicas, la fase líquida puede ser una mezcla aceite/agua.

Aunque la presente invención se describe aquí con referencia específica a los cortes de perforación como un ejemplo, y especialmente los cortes de perforación obtenidos de las operaciones con lodos de perforación basados en

aceite, otros desperdicios o sustratos contaminados o ambientalmente riesgosos pueden ser tratados utilizando la presente metodología y aparato, especialmente desperdicios que contienen arcilla. Los cortes de perforación pueden contener grandes cantidades de arcilla o en razón a los depósitos de aceite y otros estratos tienen típicamente un alto contenido de arcilla. Existe también un amplio rango de aplicaciones para la arcilla a nivel industrial, tales como las cerámicas, papel, fluidos de perforación, y ciertos tipos de aceites lubricantes. Adicionalmente, la arcilla se puede utilizar en insecticidas, adhesivos, caucho y plásticos, como un catalizador o como un soporte de catalizador.

La presente invención utiliza la volatilización y/o oxidación química de los contaminantes para reducir los niveles de contaminantes por debajo de aquellos requeridos para el desecho ambiental. Los aparatos son designados de tal forma que el proceso se puede llevar a cabo de una manera automatizada, continuamente, confiable y eficientemente. El uso de energía por unidad de peso tratada de sustrato es mínimo. Luego del tratamiento de acuerdo con la invención, los cortes de perforación tratados u otros desperdicios sólidos se pueden desechar en cualquier terreno como cualquier otro residuo industrial no tóxico, no riesgoso.

Los cortes de preparación contaminados basados en aceite pueden estar en la forma de una emulsión estable que deban ser rotos antes de intentar el tratamiento de los cortes de perforación. El rompimiento de la matriz de los cortes de perforación basados en aceite es tanto un proceso físico como químico, que consiste en tomar aparte y separar cada uno de los componentes, produciendo invariablemente dos fases líquidas, una fase orgánica (aceite) y una fase acuosa, y una fase sólida. Las dos fases se pueden desarrollar al modificar la polaridad de cada una de las dos fases dentro de un medio acuoso a través de la adición de un ruptor de emulsión, que puede mejorar mediante la adición de calor o agitación, o una combinación de estos.

El ruptor de emulsión puede ser un compuesto ácido o polivalente que sea capaz de destruir o "romper" una emulsión de agua en aceite. Algunas emulsiones asociadas con los cortes de perforación pueden ser fácilmente rotas por un ácido mineral fuerte, particularmente cuando los cortes de perforación tienen un contenido de agua relativamente alto ($> 20\%$), contenido de aceite bajo, (< 30 por ciento), y están generalmente libres de grumos o bolas de sólidos. Otras emulsiones que tienen un contenido de agua relativamente bajo o un contenido de aceite relativamente alto, o que exhiben aglomeración de sólidos, no son fácilmente rotos por el aceite mineral sólo o a menudo requieren un ruptor de emulsión adicional. Los ácidos sulfónicos alquilaromáticos tales como por ejemplo, ácido dodecibencenosulfónico (DDBSA), son materiales que pueden cambiar la polaridad de la solución y ciertas otras propiedades físicas tales como la viscosidad y la tensión superficial interfacial, sin alterar significativamente las propiedades químicas diferentes del pH. Los compuestos pueden ser utilizados en volúmenes relativamente pequeños y pueden ser preferiblemente biodegradables o químicamente oxidables sin residuo tóxico para uso en proyectos ambientales. En la presente invención, el ruptor de emulsión puede preferiblemente ser una molécula anfifílica o ión, significando que una porción de la molécula del hidrófobo (repelente de agua) y otra porción es hidrofílica (atrae el agua). La porción (cola) hidrofílica es usualmente una cadena de hidrocarburos insoluble en agua, especialmente de 12 o más átomos de carbono. La porción hidrofílica (cabeza) es un grupo iónico o soluble en agua polar (tal como por ejemplo, cadena de oxietileno, $-NH_2$, $-SO_2OH$, etc.). Dentro de la solución el ruptor de emulsión tiende a concentrar la interfaz agua/aceite, desde la cabeza hidrofílica se pueden hidratar con agua, y las colas hidrófobas son atraídas por las moléculas de aceite.

La desemulsificación puede ser hecha de dos maneras diferentes, *in situ* o *ex situ*. La desemulsificación *in situ* puede ser hecha al agregar el desemulsificador directamente al sustrato en la mezcla. La desemulsificación *ex situ* puede ser hecha al agregar el desemulsificador al sustrato acuoso antes de alimentar los cortes de perforación al destilador de mezcla tal como, por ejemplo, agregar el desemulsificador a un sustrato en un espacio abierto sobre el sitio de perforación o en un sitio remoto. Los principios de desemulsificación *in situ* y *ex situ* son generalmente los mismos y dependen predominantemente de las propiedades desemulsificadoras. Debido a las características específicas de cada compuesto tanto en los cortes de perforación como en lodo, se requieren diferentes tratamientos de tal forma que la generalización del proceso de tratamiento es difícil. Algunas de las variables que se pueden controlar para romper la emulsión incluyen; (1) tipo en cantidad de desemulsificador; (2) pH de la mezcla (3) cantidad de vehículo de transferencia (por ejemplo agua); (4) tiempo de homogenización; (5) tiempo de residencia; (6) temperatura de la mezcla. La efectividad de la técnica también depende de las características de la matriz contaminada de los cortes, tal como ; (1) permeabilidad; (2) porosidad; (3) homogeneidad del medio; (4) textura; y (5) mineralogía.

Aunque la temperatura de la mezcla puede ser un factor importante en la ruptura de la fase orgánica, existen desemulsificadores, tales como alquilbencenosulfonatos, preferiblemente en forma ácida, es decir, ácidos alquilbencenosulfónicos, tales como por ejemplo, ácido dodecilbencenosulfónico (DDBSA), que trabajan a temperatura ambiente. El uso de desemulsificador a temperatura ambiente facilita el tratamiento y salvaguarda la operación, eliminando de esta manera la necesidad de calentar externamente y disminuir los costos de tratamientos totales. Tanto los ácidos alquilbencenosulfónicos lineales como ramificados se pueden utilizar ventajosamente para romper la emulsión.

Preferiblemente, la adición del desemulsificador da como resultado una ruptura esencialmente completa de la emulsificación sin requerir la adición de exceso de desemulsificador. El exceso de desemulsificador a menudo requiere la adición alcalinotérrea, como se describe adelante, e incrementa el costo total del proceso. En la mayoría de las aplicaciones, la proporción del ruptor de emulsión empleado puede variar desde 0.5 a 5 partes en peso por 100 partes de sustrato (pph), preferiblemente desde 1 a 3 pph y especialmente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 1.5 pph. El pH del corte de perforación en bruto también puede afectar la cantidad de DDBSA requerido para romper la emulsión. Por ejemplo, si el pH es relativamente bajo (por ejemplo 9), la cantidad óptima de DDBSA puede ser un pph, pero cuando el pH de la matriz es relativamente alto (por ejemplo 13), la cantidad óptima de DDBSA podría ser 1.5 pph.

El ruptor de emulsión puede ser agregado como un líquido limpio o como un sólido, pero es más conveniente agregado como un líquido. Dependiendo de su estado físico a temperatura ambiente, el ruptor de emulsión puede necesitar ser licuificado al calentar y/o mediante la dilución con agua u otro solvente. De esta manera, el agua requerida para el proceso de destilación puede ser convenientemente agregada con el ruptor de emulsión, en las cantidades descritas adelante. Por ejemplo, el ruptor de emulsión se puede agregar a los cortes de perforación en bruto desde una solución acuosa que contiene típicamente desde 5 a 10 por ciento en peso del DDBSA.

Como se mencionó previamente, la invención puede ser particularmente aplicable a arcillas que contienen desechos riesgosos. Cuando la arcilla se pone en contacto con los compuestos orgánicos y el agua, su comportamiento físico químico se puede alterar, originando a menudo resultados impredecibles. Estos cambios se pueden reflejar en la formación de dispersiones extremadamente estables, que se vuelven más estables cuando están en agua o en aceite, donde

pueden ser encontrados compuestos químicos que forman iones en soluciones acuosas.

El tratamiento del sustrato contaminado se puede facilitar por el tratamiento de inicial con DDBSA, especialmente cuando la matriz de corte de perforación es muy pegajosa, como es el caso de mezclas altas en contenido de aceite/bajas en agua. El tratamiento subsecuente de las mezclas altas en aceite/bajas en agua con ácido mineral y/o alcalinotérrica es eficiente y económico, sin comprometer el ambiente. La mezcla puede ser peptizada formando de esta manera una suspensión coloidal para separar mejor los componentes para exposición al vapor. Peptizar es un proceso físico que no rompe las moléculas, y no floclula los componentes de la mezcla. En este proceso, las sales de cromo, manganeso y hierro preferiblemente se evitan. Durante la acidificación, además de la desestabilización y las partículas de arcilla aglomeradas, la fase sólida se activa para desarrollar sus propiedades coloidales y promover la peptización. La peptización puede ocurrir en una proporción aún mayor luego de la adición de limo. La adición de ácido, o más preferiblemente alcalino terreo, puede facilitar la peptización y asegurar que las partículas de sustrato sean suficientemente pequeñas para permitir la suspensión de las partículas en el aire cuando se someten a condiciones de alto corte. La suspensión de las partículas facilitan el contacto adecuado entre el sustrato contaminado y el vapor, permitiendo tiempos de residencia cortos en la mezcla, y la destilación rápida de los volátiles orgánicos provenientes del sustrato.

El uso de vapor como un método para suministrar calor directo para la descontaminación del sustrato contaminado reemplazan la necesidad de almacenar y aplicar grandes volúmenes de sustancias ampliamente cáusticas tales como ácidos minerales concentrados. Preferiblemente el vapor se aplica bajo alta presión. Adicionalmente, bajo ciertas circunstancias, el vapor puede estar más

fácilmente disponible y ser menos costoso que el calentamiento o que las fuentes de calentamiento o descontaminación alternativas. El vapor puede ser producido mediante cualquier método, y puede ser introducido al destilador de mezcla a una presión entre 70 y 350 KPa (10 y 100 psi), preferiblemente entre 140 y 280 KPa (20 y 40 psi), y más preferiblemente en aproximadamente 210 KPa (30 psi). Para la mayoría de las aplicaciones, el vapor es introducido preferiblemente de manera continua en el destilador de mezcla a una proporción de al menos 20 kilogramos de vapor por kilogramo de aceite en el sustrato, dependiendo de la concentración del contaminante en sustrato. Además, se puede aplicar calor externo y directamente al destilador de mezcla grande en donde el sustrato o el material contaminado este contaminado en una solución acuosa, o se puede suministrar calor directo a través de la adición de aire caliente o nitrógeno caliente, en una proporción de al menos 1 kilogramo de aire por kilogramo de aceite en el sustrato, al destilador de mezcla. Idealmente, puede ser aplicado vapor y/o calor suficiente para asegurar que el vapor y los hidrocarburos volatilizados no se condensen para formar un líquido en el mezclador. La adición de aire caliente y/o nitrógeno caliente también pueden ayudar a mantener los vapores y cualquier hidrocarburo en la fase de vapor.

Debido a las temperaturas generadas mediante la aplicación de vapor al sustrato, mucha del agua presente en los cortes de perforación, y mucha del agua agregada a los cortes de perforación con el ruptor de emulsión, se puede vaporizar. Si está presente inicialmente mucha agua en la mezcla, teniendo en cuenta el agua presente en los cortes de perforación, la temperatura de reacción se puede suprimir en el punto de volatilización de los orgánicos y el agua se puede afectar adversamente, y el producto final puede contener un nivel indeseablemente alto de humedad y/o hidrocarburos no volatilizados. De otra parte, si se agrega demasiada poca agua, la emulsión puede no ser adecuadamente rota, y el sustrato y el producto tratado puede no estar

demasiados secos, originando de esta manera empolvamiento. Adicionalmente, si la emulsión no es adecuadamente rota como los hidrocarburos pueden no ser expuestos al vapor y pueden permanecer dentro de la mezcla tratada. De manera práctica, la cantidad de agua agregada con el ruptor de emulsión, por ejemplo, se puede ajustar hasta la cantidad deseada de vapor por kilogramo hasta que se alcance la cantidad de vapor por kilogramo de aceite deseada para un acondicionamiento óptimo del sustrato. El agua se agrega preferiblemente con el ruptor de emulsión, pero también se puede agregar separadamente. La proporción de agua en los cortes de perforación que siguen a la adición del ruptor de emulsión está preferiblemente en el rango de desde 20 a 40 pph. Alternativamente, el ruptor de emulsión se puede precalentar para reducir la temperatura del vapor y/o el gas caliente agregado al destilador de mezcla.

Los alcalinotérreos son preferiblemente limo y se pueden agregar en cantidades determinadas por el pH y el tipo de sustrato. Generalmente, los sustratos que tienen un pH de menos de 10 requieren la adición de mayor cantidad de alcalino térreo. Además, cuando los materiales del sustrato incluyen shale duros y arcillas, el sustrato puede requerir la aplicación de alcalino térreo para pre-tratar el sustrato antes de la destilación de vapor. Las arenas generalmente no requieren pre-tratamiento con alcalino térreo, sin embargo, no cada proceso de destilación requiere la adición de alcalino térreo. Una variedad de factores, que incluyen el pH del fluido de perforación y el contenido de arcilla del sustrato, determinan si es necesaria la adición de alcalino térreo. El alcalino térreo típicamente acondiciona el sustrato, reduciéndolo a partículas pequeñas. El tamaño de partícula más pequeño le permite a las partículas quedar suspendidas en el vapor cuando se someten a agitación, o más preferiblemente a condiciones de corte altas, dando como resultado un contacto más efectivo entre el vapor y el sustrato y una destilación más efectiva. Si se desea, se puede agregar limo al sustrato antes de la introducción en el primer destilador de mezcla directamente

hacia el primer destilador de mezcla para mezclar con el sustrato, o directamente en el segundo destilador de mezcla, cuando se emplea un segundo destilador.

La cantidad de alcalino térreo agregado al sustrato varía de caso a caso, generalmente dependiendo de la cantidad de hidrocarburo presente en el sustrato. Cuando es necesario se puede agregar limo en una cantidad de entre 5 y 25% en peso de cortes de perforación, preferiblemente desde 8 a 15% en peso.

El acondicionamiento del material se refiere al contenido de humedad máximo presente en el sólido tratado en el extremo del proceso, y es preferiblemente de no menos de 3% en peso de tal forma que se facilitan el manejo y la disposición final. El acondicionamiento de sólido tratado es otra ventaja de la presente invención por que el producto inicial tiene un contenido relativamente alto de humedad comparado con el producto final, que es fácilmente manejado por el polvo, permitiendo de esta manera la disposición final de los sólidos tratados sin agua como un residuo significativo. La gravedad específica de los cortes típicos de perforación basados en aceite se puede transformar, por ejemplo, desde aproximadamente 2.2 en la entrada a entre 1.1 y 1.2 en los cortes tratados. En el proceso presente, el contenido de agua de los sólidos tratados se puede controlar para evitar la formación de polvo aunque al mismo tiempo manteniendo un contenido de agua bajo para evitar la necesidad de cualquier procesamiento post tratamiento tal como pulverizar los sólidos tratados con agua o un tensoactivo, como puede ser necesario en algunos procesos de la técnica anterior.

La figura 1 muestra un diagrama de flujo del tratamiento de los cortes de preparación basados en aceite, que indican las diferentes etapas del proceso de destilación. Los cortes de perforación 10 son suministrados al destilador de mezclas 12, donde ellos pueden combinarse con calor, preferiblemente aplicado

721

como vapor 16, y opcionalmente un ruptor de emulsión 14, y se puede mezclar bajo altas condiciones de corte. El destilador de mezcla 12 se puede aislar calentar eléctricamente, o recubrir con vapor u otro fluido de transferencia de calor. Opcionalmente, un material alcalino térreo 11, tal como por ejemplo, limo, se puede agregar a los cortes de perforación antes de la adición del primer destilador de mezcla. Los cortes de perforación parcialmente tratados para destilador de mezcla 11 se pueden introducir en el segundo destilador de muestra 18, que se puede aislar y/o calentar como se describió previamente con respecto al primer destilador donde se puede agregar la segunda fuente de vapor 20. Los cortes tratados 22 se pueden descargar del destilador de mezcla 18 y pueden ser tomados para su desecho final. El vapor aplicado al sustrato puede ser suficiente para volatilizar el aceite así como también otros compuestos orgánicos volátiles, mediante destilación de vapor a baja presión. Los gases pasan a través de un sistema de recolección de vapor y el condensador 24 para recolectar el condensado 28. Los gases no condensados 26 se pueden ventilar a la atmósfera. Si se desea, el condensado 28 proveniente de la recolección/condensación de vapor 24 se puede separar en fases de aceite 30 de agua 32. La fase de agua se puede reciclar y utilizar para diluir el desemulsificador 14, suministrar agua para las fuentes de vapor 16 o 20, o según sea necesario para el control de contenido de humedad en los cortes tratados 22.

La figura 2 muestra el proceso y el equipo principal involucrado en una modalidad de la invención. Los cortes se pueden suministrar al sistema desde el conducto proveniente del tubo de descarga de corte 100 y fluir mediante gravedad al alimentador de dosis de corte 102. Los cortes pueden ser descargados por gravedad a un transportador de arrastre inclinado 104. Los cortes no tratados se pueden levantar a la altura necesaria para ser descargados hacia el primer destilador de mezcla 106. El primer destilador de mezcla 106 incluye preferiblemente un seguro de vapor o inyector rotatorio 105 para inhibir la entrada

de aire. Opcionalmente, el mismo proveniente de la tola de alimentación 119 base puede agregar, dosificando a través del alimentador 120, al conducto de descarga de corte 100 para el pre-tratamiento de sustrato contaminado antes de la introducción del primer destilador de mezcla 106. El primer destilador de mezcla 106, el desemulsificador se puede agregar del tanque de almacenamiento 108, alimentar a través de una bomba de dosis automática 112, el vapor se puede agregar a+un desde el suministro de vapor 110 por vía de la válvula 114, en proporción a la cantidad de cortes de perforación.

Dentro del primer destilador de mezcla 106, cualquier componente pegajoso que cubra la matriz de los cortes de perforación es roto por el desemulsificador y las condiciones de mezcla vigorosas, exponiendo los componentes de los cortes al vapor, lo que ocurre continuamente dentro del destilador 106. Los materiales y el diseño del destilador de mezcla 106 ayudan a inhibir el pegado de los cortes de perforación a las paredes, y mover las partes, aunque no existe un detrimento serio de tal creación de sólidos y quizás pueda suministrar algún efecto aislante. La inhibición de los sólidos que se pegan es lograda a través del uso de alineaciones de metal, así como también a través de altas velocidades tangenciales de las partes que se mueven y de los cortes de perforación. Una vez que se ha roto la matriz y se ha calentado el sustrato o se ha tratado con vapor, la matriz modificada se puede descargar mediante gravedad por vía del conducto de descarga 116 hacia el segundo destilador de mezcla 118.

Dentro del segundo destilador de mezcla 118, la segunda fuente de calor, preferiblemente aplicada como vapor, se puede agregar desde la fuente de vapor 110, controlando la adición a través de la válvula 113. El segundo destilador de mezcla 118 previene similarmente la constitución o la creación de sonidos como se describió anteriormente con respecto al primer destilador de mezcla 106. Los cortes descontaminados pasan a través de la válvula 121 y son vaciados

sobre la correa de transporte inclinada 124 y descargados por gravedad hacia los camiones para desecho 126 u otros receptáculos para desecho.

La válvula 121 es preferiblemente una válvula rotatoria u otra válvula que suministra un seguro de vapor que inhibe la entrada de aire hacia la destiladora 118. Los cortes descontaminados pueden ser adicionalmente tratados para reducir el pH si es necesario. La remoción de gases provenientes de las primeras y segundas destiladoras de mezclas 116, 118 se puede facilitar mediante un ventilador con corriente de aire inducida 128, que puede remover los gases producidos en las destiladoras 106 y 118 a través de las conexiones de descarga 115 y 117 respectivamente, y suministrar los vapores a la columna de condensación 130. Las conexiones 115 y 117 son preferiblemente aisladas para evitar la condensación prematura del vapor y de los gases de hidrocarburos. Opcionalmente, el aire caliente o el gas de nitrógeno caliente, suministrados a aproximadamente 200°C (400°F), se puede introducir en uno o ambos destiladores de mezcla a través de una entrada (no mostrada) localizada cerca al extremo de salida de la destiladora de mezcla. La adición de contra corriente de gas caliente puede facilitar tanto la vaporización de hidrocarburo como también suministrar una corriente para la remoción de vapor de agua e hidrocarburo. Los gases no condensados (primariamente aire y CO₂) se pueden ventilar hacia la atmósfera por vía de la línea 131. La columna de condensación 130 puede ser un intercambiador de calor indirecto que enfríe los gases para formar condensado. Alternativamente, la columna de condensación 130 puede emplear un absorbente, tal como por ejemplo, agua o una solución cáustica o de amina comercialmente disponible, y suministrar intercambio de calor directo al poner en contacto los gases con el absorbente circulante enfriado. Una bomba de circulación refrigerante 132, el intercambiador de calor 134 y el tambor de recolección/asentamiento 136 se puede utilizar para facilitar la condensación del vapor. El agua separada proveniente de los gases condensados se puede reciclar

para la producción de vapor 110 (no mostrado), o agregar al desmulsificador como un diluyente. El líquido ni miscible acumulado tal como aceite o hidrocarburos pesados se puede remover periódica o continuamente del tambor 136 por vía de la línea 138. El intercambiador de calor 134 se puede enfriar por aire o agua o cualquier otro medio de enfriamiento convencional.

La figura 3A muestra una vista en perspectiva de una carcasa para una destiladora de mezcla 200 que se puede utilizar para cualquiera de las destiladoras de mezcla 106, 118, que puede tener las mismas dimensiones y construcción generales. La figura 3B y 3C respectivamente muestran una vista en planta esquemática del movimiento del material en la destiladora de mezcla 200, y una elevación esquemática del movimiento del material en la destiladora 200. La destiladora 200 puede incluir una carcasa 202, una abertura de entrada 204 y una superficie superior en un extremo de la destiladora de mezcla 200, en una abertura de entrada adyacente de superficie superior 204, una abertura de descarga 206 en una superficie inferior y en otro extremo de la destiladora de mezcla 200, y una entrada de vapor 203 en la abertura de descarga adyacente a la superficie inferior. Un par de ejes 208 están longitudinalmente alineados con la carcasa 102 y pueden ser rotados en direcciones opuestas o complementarias. Una pluralidad de impulsadores 210 en la forma de pasadores se puede ubicar a lo largo de la longitud de los ejes 208. Los impulsadores pueden ser idealmente inclinados para facilitar las condiciones de corte máximas para la agitación y movimiento de los sólidos, preferiblemente entre 70° y 85°, más preferiblemente entre 75° y 80°. Las flechas en las figuras 3B y 3C muestran la dirección horizontal y vertical del movimiento de los materiales, según se dosificaron, incluyendo los cortes de perforación basados en aceite y los tres reactivos. Si se desea, desviadores, (no mostrados) se pueden ubicar entre los impulsores adyacentes 210. Los materiales de diseño y construcción internos para los destiladores de mezcla son preferiblemente tales que resisten ambientes de pH extremo dentro

36

del proceso cuando se suministra calor a través de la adición de una fuente de ácido mineral o alcalino térreo, por ejemplo, aleación de acero inoxidable. El sustrato y los reactivos preferiblemente siguen tres movimientos simultáneamente: (1) movimiento circular en el plano vertical; (2) movimiento transversal lineal (tipo U); y (3) movimiento lineal longitudinal a lo largo de las destiladoras de mezcla, que permiten que los volúmenes de entrada y salida y las velocidades sean las mismas.

La velocidad de los productos de materiales, así como también los materiales específicos utilizados en la elaboración de los mezcladores 106, 118, evitan que los hidrocarburos viscoelásticos y la matriz de corte se pegue a las paredes del mezclador 106. La velocidad de movimiento de la cabeza de los impulsores 210 idealmente puede estar entre 2.8 m/s (7 y 26 ft/s) en rotación y aproximadamente 0.2 m/s (0.7 ft/s) en la traslación en ambas direcciones (U y lineal). Más preferiblemente, la velocidad de la cabeza está entre 2 y 5 m/s (7 y 16 ft/s), y especialmente entre 2.5 y 3.5 m/s (8 y 12 ft/s). Como un ejemplo de una mezcladora que trata 10 toneladas métricas por hora de cortes de perforación (5 m³/h o 180 ft³/h), las mezcladoras 106, 118 pueden tener cada una ejes paralelos gemelos de aproximadamente 3 m (10 ft) de largo, recorren por la longitud del mezclador, cada uno con al menos 30 paletas/ejes y un diámetro 0.4 m (1.3ft). El tiempo de residencia total preferiblemente no excede entre 100-120 segundos en los dos mezcladores (es decir entre 50-60 segundos en cada mezclador), más preferiblemente el tiempo de residencia total preferiblemente no excede entre 80-100 segundos dentro de los dos mezcladores (es decir entre 40-50 segundos en cada mezclador). La velocidad del impulsor 210 es crítica para crear condiciones favorables para la destilación de los contaminantes del sustrato. Si la velocidad del impulsor es demasiado lenta, el sustrato no se suspenderá adecuadamente en el mezclador, dando como resultado un pobre contacto entre las partículas contaminadas y el vapor. Si la velocidad del impulsor es demasiado rápida, la

77

energía es desperdiciada en razón a que no se logra ninguna mejora en la condición o suspensión de reacción del sustrato.

El proceso de destilación requiere agitación vigorosa de los cortes dentro de los destiladores de mezcla. Preferiblemente, las altas condiciones de corte son mantenidas en las destiladoras de mezcla, es decir, agitación suficiente para mantener el sustrato en una condición fluidizada para evitar la formación de acumulación de fase densa diferente del entortado menor sobre las superficies interiores del mezclador. La energía para la agitación preferiblemente no debe exceder 1.5 hp por tonelada métrica de sustrato tratado por hora. Por ejemplo, para tratar 30 toneladas métricas por hora de cortes de perforación contaminados, la energía total requerida es preferiblemente de menos de 45 hp. Este proceso puede tener lugar a una presión ligeramente superior a la atmosférica, así, no se requiere un recipiente de presión. Preferiblemente, la destilación tiene lugar a una presión ligeramente inferior que la presión atmosférica. Los materiales de construcción de la destiladora de mezcla 200 internos son preferiblemente una aleación de acero inoxidable alta en níquel resistente a la corrosión a pH extremos y a las temperaturas experimentadas.

En una modalidad de la presente invención, se suministra un método de tratamiento para aplicaciones en alta mar donde la huella disponible para el aparato está limitada y generalmente es más pequeña de la que está disponible en tierra con base en el proceso de tratamiento. Para operar bajo estas circunstancias y cumplir los requisitos de huella pequeña, los mezcladores se pueden ubicar en un alineamiento diferente, tal como por ejemplo, la primera y segunda destiladora se puede disponer en un alineamiento vertical en lugar de un alineamiento horizontal. El diseño horizontal típico para tratamientos con base que están en tierra de sustratos contaminados se muestra en la figura 4, aunque las disposiciones verticales más típicas para plataformas de alta mar y otras

aplicaciones que requieren un tamaño de huella mínimo se muestra en la figura 5. Por ejemplo, en la figura 5 el segundo mostrador 118 se localiza directamente por debajo del primer mezclador 106.

Los alimentadores de sólido 140 y 144 en la figura 5 son preferiblemente alimentadores rotatorios para crear un seguro de aire para inhibir la entrada de aire hacia los mezcladores 106, 118, que podrían de otra manera tender a reducir la temperatura del mezclador. Alternativamente, un amortiguador impulsado por resorte, (no mostrado) se puede utilizar para inhibir la entrada de aire al sistema.

El equipo se puede instalar permanentemente o en unidades portátiles o módulos para aplicaciones temporales. Si se desea, las unidades se pueden montar a bases rodantes para facilidad de transporte hacia y desde diferentes sitios de trabajo. Además de los mezcladores, otro equipo periférico o secundario es necesario para el manejo y medición de los materiales manejados. Este equipo puede incluir toldas, tanques, medidores de alimentación, bombas y transportadores de diferentes tipos, además de equipo de control. El proceso puede ser continuo con el fin de lograr una eficiencia de equipo máxima, consumo de energía bajo y costos de producción inferiores. El proceso puede ser automático con el fin de asegurar la consistencia y el control de los procesos unitarios.

Ejemplos:

Un ensayo del proceso y aparato es conducido para tratar los cortes de perforación contaminados con un lodo de perforación basado en aceite. Los cortes tienen un contenido de aceite de aproximadamente 13% y un pH de aproximadamente 11.0. Los cortes son suministrados a temperatura ambiente y son continuamente procesados a una velocidad de 900 kg/h (2000 lb/h) (15

kg/min; 30 lb/min) dos destiladoras de mezcla dispuestas en serie, cada una teniendo una capacidad de aproximadamente 200 litros, (40 gal), ejes paralelos gemelos de aproximadamente 2 m (5 ft) de longitud con 25 paletas/ejes y un diámetro de 0.2 m (0.7 ft) y una velocidad de cabeza de al menos 3m/s (7 ft/s). El tiempo de resistencia promedio de los cortes en cada destilador de mezcla es aproximadamente 80 segundos. El vapor es agregado continuamente a aproximadamente 30 psi (200 kpa) a una entrada adyacente a la salida de la primer destiladora de mezcla a una velocidad de 2 kg/min (4lb/min), y las temperaturas en la primer destiladora de mezcla se mantiene a más de 100°C (212°F) cerca de la salida. Una segunda fuente de vapor es introducida continuamente a la segunda destiladora de mezcla adyacente a la salida de dicha segunda destiladora de mezcla, a una velocidad de 2 kg/min (4 lb/min), y las temperaturas de salida de la segunda destiladora de mezcla se mantienen a más de 100°C (212F). Después de que se establecen operaciones de estado continuo, los cortes de perforación tratados son recuperados de la descarga de sólidos a una velocidad de 20 kg/min (40 lb/min) y tienen un contenido de sólido de aproximadamente 85% en peso, un contenido de hidrocarburo de menos de 3000 ppm, un contenido de agua de aproximadamente 3% en peso, están en la forma de un talco no polvoriento. El vapor se recupera de un sitio adyacente a la entrada de la primer y segunda destiladoras de mezcla utilizando un ventilador con corriente de aire inducida a una velocidad de 150 kg/min (300 lb/min), que comprende aproximadamente 25% en peso de hidrocarburos y aproximadamente 75% en peso de vapor. El vapor es enfriado para condensar y recuperar 2 kg/min (4 lb/min) de material de hidrocarburo, 2 kg/min (4 lb/min) de gua; y 7 kg/min (15 lb/min) de vapor no condensado que son ventilados cuando se agrega aire caliente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para destilación de vapor para remover hidrocarburos provenientes de un sustrato que comprende contaminantes de aceite, el método comprende:
 - (a) pre-tratar el sustrato con un ruptor de emulsión orgánica;
 - (b) calentar el sustrato pre-tratado con un medio de transferencia para vaporizar el aceite;
 - (c) recuperar el aceite vaporizado ;
 - (d) recuperar el sustrato tratado de contenido de aceite reducido.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el calentamiento del sustrato comprende transferencia de calor directo.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, que comprende además mezclar el medio de transferencia de calor con el sustrato.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el medio de transferencia de calor comprende vapor.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el medio de transferencia de calor comprende aire o nitrógeno.
6. Un método de destilación de vapor para remover hidrocarburos provenientes de un sustrato que comprende contaminantes de aceite, el método comprende:
 - (a) mezclar el sustrato con una primer fuente de vapor con mezcla vigorosa para vaporizar el aceite allí;
 - (b) recuperar aceite vaporizado del vapor; y

(c) recuperar un sustrato tratado de contenido de aceite reducido.

7. El método de la reivindicación 6, que comprende además mezclar el sustrato tratado (a) con una segunda fuente de vapor con agitación para vaporizar adicionalmente el aceite restante, y recuperar un producto sólido esencialmente libre de aceite.

8. El método de la reivindicación 6, que comprende además:

Introducir continuamente el sustrato en un extremo de entrada de una primer destiladora de mezcla que comprende al menos un eje rotatable dispuesto longitudinalmente en una carcasa y que tiene una pluralidad de impulsores espaciados a lo largo del eje;

Si el sustrato tiene un contenido de agua de menos de 20% en peso o un contenido de aceite de más de 30% en peso, introducir continuamente un ruptor de emulsión orgánica en la primer destiladora de mezcla en un primer sitio adyacente al extremo de entrada;

Introducir continuamente una primer fuente de vapor en la primer destiladora de mezcla a un segundo sitio adyacente a un extremo de salida de la primer destiladora de mezcla; y

Rotar al menos un eje de la primer destiladora de mezcla para mantener continuamente las condiciones de corte altas en la primer destiladora de mezcla y descargar el sustrato sólido tratado esencialmente libre de aceite.

9. El método de la reivindicación 8, que comprende además:

Introducir continuamente el sustrato sólido tratado proveniente de la primer destiladora de mezcla en un extremo de entrada de la segunda destiladora de mezcla que comprende al menos un eje dispuesto

longitudinalmente en una carcasa y que tiene una pluralidad de impulsores espaciados a lo largo del eje;

Introducir continuamente una segunda fuente de vapor en la segunda destiladora de mezcla en un sitio adyacente a un extremo de salida de esta;

Rotar en al menos un eje de una segunda destiladora de mezcla para mantener las condiciones de corte altas en la segunda destiladora de mezcla y descargar continuamente un sustrato sólido del extremo de salida de la segunda destiladora de mezcla, en donde el sustrato sólido está esencialmente libre de aceite.

10.El método de la reivindicación 8 o 9, en donde el sustrato tiene un tiempo de residencia en la primer destiladora de mezcla de menos de 100 segundos.

11.El método de la reivindicación 8 o 9, en donde el sustrato tiene un tiempo de residencia en la primer destiladora de mezcla de menos de 50 segundos.

12.El método de cualquiera de las reivindicaciones 8-11, que comprende además recuperar el vapor generado de la primer destiladora de mezcla, condensando el vapor recuperado y expeliendo gases no condensados.

13.El método de la reivindicación 9, que comprende además recubrir vapor generado de primero y segundos destiladores de mezcla, lavando el vapor recuperado y expeliendo gases no condensados provenientes del vapor recuperado hacia la atmósfera.

14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8-13, en donde el vapor sale de la destiladora de mezcla a través de columnas aisladas conectadas a una columna de condensación.
15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8-14 en donde el agua que es recuperada mediante condensación es reciclada a la fuente de vapor.
16. El método de las reivindicaciones 9 a 13 en donde el sustrato en la segunda destiladora de mezcla es fluidizada.
17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6-16, que comprende además pre-tratar el sustrato con un ruptor de emulsión orgánica antes de la mezcla en (a).
18. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-15 o 17, en donde el ruptor de emulsión comprende un ácido orgánico o una sal de adición.
19. El método de la reivindicación 18, en donde el ruptor de emulsión comprende ácido alquilsulfónico, ácido arilsulfónico, ácido alquilarilsulfónico, ácido aralquilsulfónico, o combinaciones de estos.
20. El método de la reivindicación 18, en donde el ruptor de emulsión comprende ácido alquilobencenosulfónico.
21. El método de la reivindicación 18, en donde el ruptor de emulsión comprende ácido dodecilbencenosulfónico.

22.El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-21, en donde la mezcla en (a) es bajo condiciones de corte altas.

23.El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-22 en donde el sustrato comprende cortes de perforación.

24.El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-23, en donde el sustrato contiene menos de 10% de aceite en peso.

25.El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-24, en donde el sustrato es fluidizado.

26.El método de la reivindicación 23, en donde los cortes de perforación comprenden arcilla contaminada con aceite.

27.El método de las reivindicaciones 23-26, en donde los cortes de perforación son contaminados con lodo de perforación basado en aceite.

28.El método de cualquiera de las reivindicaciones 17-21 en donde el ruptor de emulsión es mezclado a una velocidad desde 0.5 a 5 partes en peso por 100 partes de sustrato.

29.El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-28, que comprende además peptizar el sustrato con alcalino térreo.

30.El método de la reivindicación 29, en donde el alcalino térreo comprende limo.

31.El método de la reivindicación 29 o 30 en donde el alcalino térreo se agrega al sustrato antes de ser introducido en la primer destiladora de mezcla.

32.El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-31, que comprende además peptizar el sustrato con ácido mineral.

33.El método de cualquiera de las reivindicaciones 17-21 en donde el ruptor de emulsión es mezclado a una velocidad desde 1 a 1.5 partes en peso por 100 partes de cortes de perforación.

34.Un método para tratar cortes de perforación contaminados con aceite, que comprende:

Introducir continuamente los cortes de perforación en un extremo de entrada de una primer destiladora de mezcla que comprende al menos un eje rotable dispuesto longitudinalmente en una carcasa y que tiene una pluralidad de impulsores espaciados a lo largo del eje;

Introducir continuamente una primer fuente en la primer destiladora de mezcla desde un sitio adyacente a un extremo de salida de esta;

Rotar en al menos un eje de la primer destiladora de mezcla para mantener continuamente condiciones de corte alta en la primer destiladora de mezcla y descargar un sustrato sólido intermedio:

Introducir continuamente el sustrato sólido intermedio en un extremo de entrada de la segunda destiladora de mezcla que comprende al menos un eje dispuesto longitudinalmente en una carcasa y que tiene una pluralidad de impulsores espaciados a lo largo del eje;

Introducir continuamente una segunda fuente de vapor en la segunda destiladora de mezcla en un sitio adyacente al extremo de salida de esta;

Rotar en al menos un eje de la segunda destiladora de mezcla para mantener las condiciones de corte altas en la segunda destiladora de mezcla y descargar continuamente un sustrato sólido proveniente del extremo de salida de la segunda destiladora de mezcla en donde el sustrato sólido contiene menos de 3000 ppm de aceite;

Recuperar el vapor proveniente de la primera y segunda destiladoras de mezcla;

Condensar líquido proveniente de vapor recuperado para formar un vapor de escape de vapor no condensado.

35. El método de la reivindicación 35 en donde los impulsores sobre los ejes de la primera y segunda destiladoras de mezclas son rotados a entre 2 y 8 metros por segundo.

36. Un aparato para el tratamiento de un sustrato contaminado con aceite que comprende:

Medios para mezclar el sustrato con vapor y agitación para vaporizar el aceite que está allí;

Medios para recuperar el aceite vaporizado con vapor proveniente de medios de mezcla; y

Medios para recuperar un sustrato tratado de contenido de aceite reducido proveniente de medios de mezcla.

37. Un aparato para el tratamiento de un sustrato contaminado, el aparato comprende:

Medios para pre-tratar el sustrato con un ruptor de emulsión orgánica;

Medios para calentar el sustrato pre-tratado con un medio de transferencia de calor para vaporizar el aceite;

Medios para recuperar el aceite vaporizado proveniente de los medios de calentamiento;

Medios para recuperar un sustrato tratado de contenido de aceite reducido proveniente de medios de calentamiento.

38. Un aparato para el tratamiento de un sustrato contaminado que comprende:

Un primer reactor que comprende una carcasa longitudinal que tiene una entrada en un primer extremo y una salida en un extremo opuesto, y el primer reactor que tiene al menos un eje rotable dispuesto longitudinalmente en la carcasa, y que tiene una pluralidad de impulsores espaciados a lo largo de al menos un eje;

Un segundo reactor que comprende una carcasa longitudinal que tiene una entrada en un primer extremo y una salida en un extremo opuesto, el segundo reactor tiene al menos un eje rotable dispuesto longitudinalmente en la carcasa, y tiene una pluralidad de impulsores espaciados a lo largo de al menos un eje;

Una fuente de vapor para introducir continuamente vapor en el primer reactor en un sitio adyacente a una salida del primer reactor y en el segundo reactor en un sitio adyacente a una salida del segundo reactor.

Un primer alimentador para introducir continuamente el sustrato en la entrada al primer reactor;

Un tubo de descarga para transferir continuamente el producto de reacción proveniente de la salida al primer reactor hacia la entrada del segundo reactor;

Un segundo conducto de descarga para remover continuamente el producto de reacción lejos de una salida del segundo reactor;

Un sistema de recolección de vapor para recuperar gases provenientes del primer y segundos reactores;

Un condensador para condensar líquido proveniente de los gases provenientes del sistema de recolección de vapor e introducir vapor de gases no condensados; y

Un puerto de escape para descargar los gases no condensados.

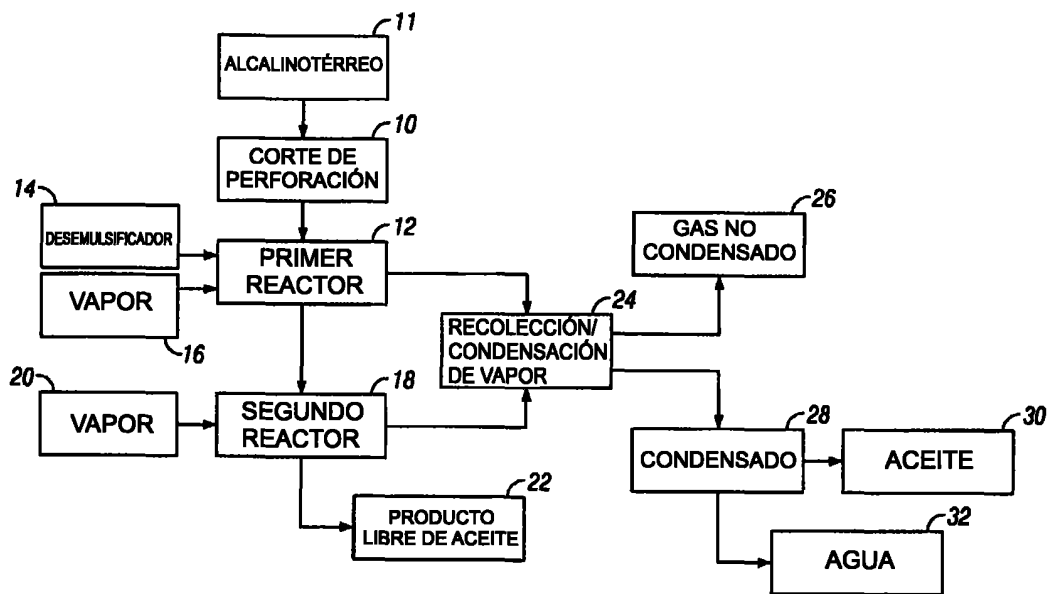


Figura 1

~~88~~

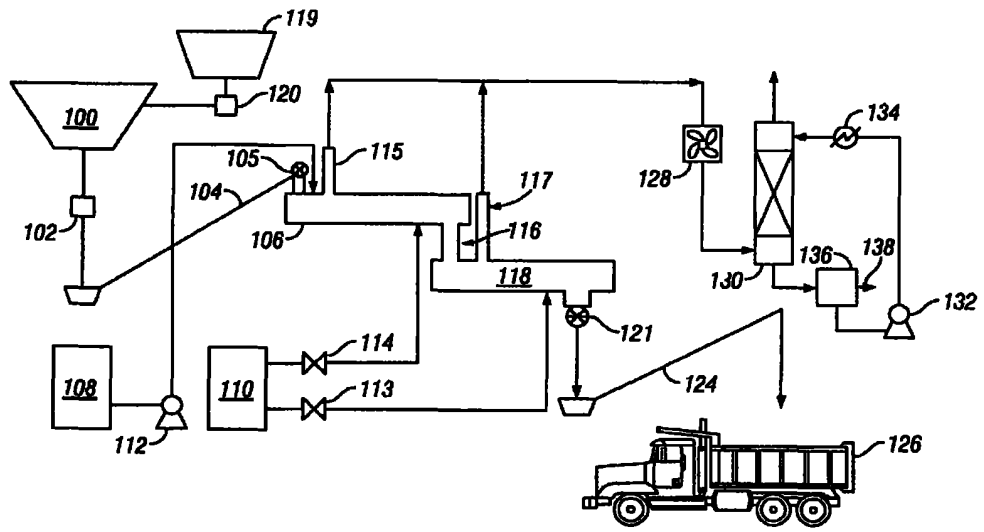


Figura 2

Pl

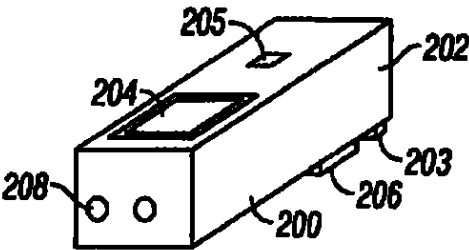


Figura.3A

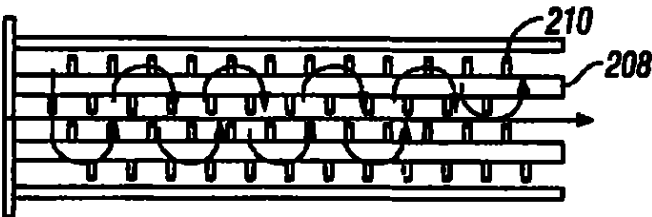


Figura.3B

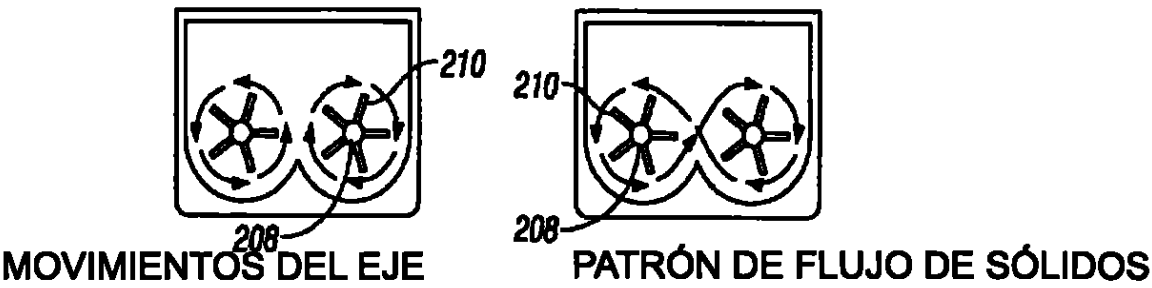


Figura. 3C

92

NO 2005/046894

4/5

PCF/082004/036049

92

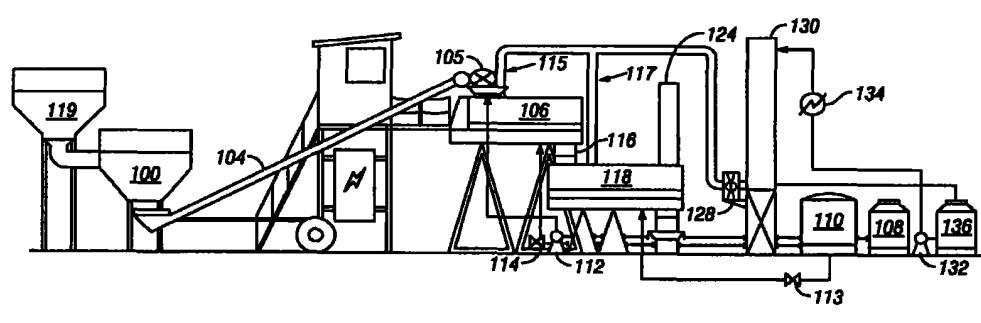


Figura 4

93

485

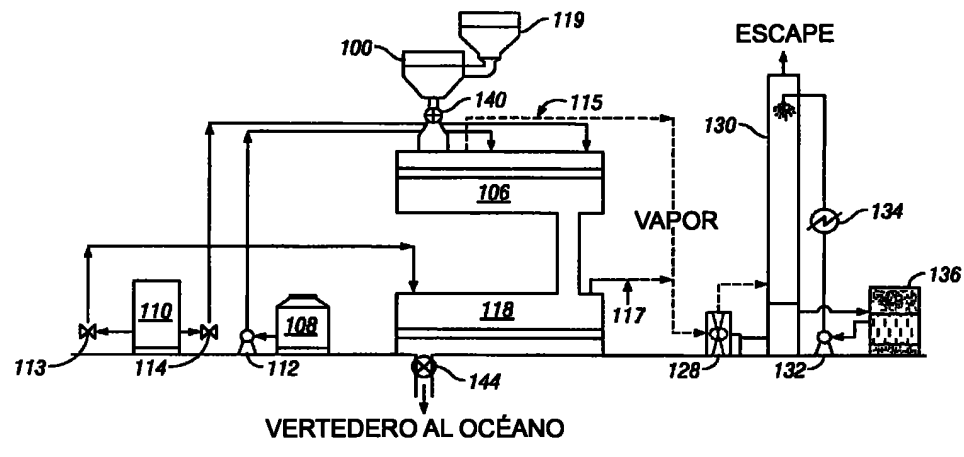


Figura 5

94

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B09C1/06 B09B3/00 E21B21/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B09C B09B E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 03/072903 A (RACIONAL ENERGY & ENVIRONMENT COMPANY ET AL) 4 September 2003 (2003-09-04) abstract page 1, line 3 - line 17 page 5, line 18 - page 9, line 6 page 12, line 12 - line 27 page 13, line 19 - page 15, line 5 page 18, line 1 - page 19, line 16 page 20, line 7 - page 24, line 18 claims; figures — -/-	1-4, 6, 7, 18-23, 25, 26, 29, 30, 32, 36, 37 5, 8-16, 34, 35 17, 24, 27, 28, 33, 38

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 2005

Date of mailing of the international search report

30/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6816 Patentkan 2
NL - 2280 LV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-3040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

van der Zee, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/036049

95

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 5 072 674 A (NOLAND ET AL) 17 December 1991 (1991-12-17) abstract column 1, line 9 - line 12 column 3, line 18 - column 8, line 32 figures	6, 7, 22, 36, 38 5, 8-16, 34, 35 1-5, 24, 37
X A	US 2003/155158 A1 (SZYMCHA ET AL) 21 August 2003 (2003-08-21) abstract paragraph '0001! paragraph '0039! paragraph '0047! - paragraph '0062! paragraph '0080! - paragraph '0096! figures	6, 22-27, 36 1-5, 8, 10, 12, 14, 15, 34, 37, 38
X A	WO 89/09638 A (KBL PROCESS A/S ET AL) 19 October 1989 (1989-10-19) abstract page 1, line 4 - page 4, line 21 page 6, line 17 - line 26 page 13, line 22 - page 17, line 8 page 20, line 6 - line 16 figures 1, 5-10	6, 22, 23, 26, 36 1-4, 7, 8, 12, 14, 15, 24, 27, 34, 37, 38
X A	DE 44 09 391 A (LOI ESSEN INDUSTRIEOFENANLAGEN GMBH) 21 September 1995 (1995-09-21) abstract column 1, line 3 - column 2, line 60 column 3, line 36 - column 4, line 51 figures	6, 22, 25, 36 1-4, 8, 12, 14, 15, 24, 34, 35, 37, 38
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
... /US2004/036049

96

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 014 780 A (MCCOY) 29 March 1977 (1977-03-29) cited in the application	6, 22, 36
A	 abstract column 1, line 7 - line 18 column 4, line 26 - column 5, line 11 figure	1-4, 8, 12, 14, 15, 34, 37, 38
A	US 5 250 175 A (DES ORMEAUX) 5 October 1993 (1993-10-05) abstract column 1, line 8 - line 17 column 5, line 8 - column 8, line 41 figures	1-4, 6-9, 12-15, 22-24, 26, 27, 34, 36-38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US2004/036049

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 03072903	A	04-09-2003	AU	2003212449 A1	09-09-2003
			CA	2477102 A1	04-09-2003
			GB	2402417 A	08-12-2004
			WO	03072903 A2	04-09-2003
			US	2004124014 A1	01-07-2004
US 5072674	A	17-12-1991	NONE		
US 2003155158	A1	21-08-2003	AU	2003203104 A1	09-09-2003
			BR	0307768 A	21-12-2004
			WO	03070393 A1	28-08-2003
			CA	2476081 A1	28-08-2003
			EP	1476258 A1	17-11-2004
WO 8909638	A	19-10-1989	NO	881593 A	16-10-1989
			AU	3423689 A	03-11-1989
			WO	8909638 A1	19-10-1989
DE 4409391	A	21-09-1995	DE	4409391 A1	21-09-1995
US 4014780	A	29-03-1977	NONE		
US 5250175	A	05-10-1993	AU	5288090 A	26-06-1991
			AU	7047991 A	26-06-1991
			EP	0516630 A1	09-12-1992
			WO	9108274 A1	13-06-1991
			WO	9108275 A1	13-06-1991
			US	5292429 A	08-03-1994

Expediente No		06055083		No de Follo
Item		No de unidades		98
1	CD			
2	DVD			
3	REVISTA			
4	LIBRO			
5	PERIODICO			
6	DISQUETES			
7	SOBRE DE MANILA			
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA	X	1	✓
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO			
10	OTROS:			

Observaciones:

Arte Final

100
99

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-055083-00000-0000
Fec: 2006-06-07 17:47:49 Dep. 2020 NUECREACIONES
Trá. 11 PATENTEYII
Cve: 378 -ASCNACIONALJ
ACT 477 PRESENTACION
POTOS: 700

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

MIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 40,349
FECHA : MAYO 30 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55274898	30/05/2006	29,439,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	\$ 463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

06 14495-841-002-0

100

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
RACIONAL ENERGY & ENVIRONMENT COMPANY

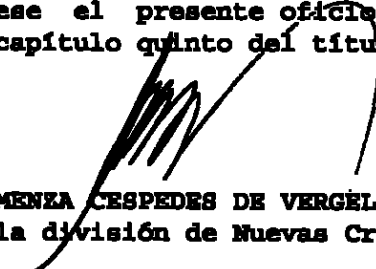
REFERENCIA	Radicación No.	6 55083
	Solicitud internacional	US2004/036049
	Fecha inicio fase nacional	07/06/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	06726

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:

1. 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.

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 Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 23 JUN. 2006
adpall