



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

of
PCT Q

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creciones

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO



Organización y
Digitalización CSA Ltda

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

09-9366

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

REDUCCION DE ARRASTRE DE PETROLEOS CRUDOS ASFALTECNICOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

CONOCOPHILIPS COMPANY

DOMICILIO

HOUSTON, TEXAS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-009366- -00000-0000

Fecha: 2009-02-02 16:37:46 Dep. 2020 NUECREACIONE

Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI

Act: 411 PRESENTACION Folios: 144

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL 22 julio 2009

SOLICITUD DE:		
1	☒ Patente de Invención. ☒ Capítulo I.	☐ Patente de Modelo de Utilidad. ☐ Capítulo II.
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: CONOCOPHILLIPS COMPANY sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América. Dirección: 600 North Dairy Ashford, Houston, Texas 77079, Estados Unidos de América Domicilio: Houston, Texas, 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: <u>clientes@cavelier.com</u> 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. Stuart, N. MILLIGAN ✓ 78 Overcrest Road, Ponca City, Oklahoma 74604, Estados Unidos de América 3. Timothy, L. BURDEN ✓ 2400 Chapel Hill Road, Ponca City, Oklahoma 74604, Estados Unidos de América 5. Kenneth, W. SMITH ✓ 302 N. Main Street, Tonkawa, Oklahoma 74653, Estados Unidos de América	
	2. Ray, L. JOHNSTON ✓ 800 Michael Lane, Ponca City, Oklahoma 74604, Estados Unidos de América 4. Wayne, R. DREHER ✓ 3013 Turner Street, Ponca City, Oklahoma 74604, Estados Unidos de América 6. William, F. HARRIS ✓ 130 Elmwood Avenue, Ponca City, Oklahoma 74601, Estados Unidos de América	
5	PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/US2007/086923</u> Fecha: <u>10 de diciembre de 2007</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2008/079642 A3</u> Fecha: <u>3 de julio de 2008</u>	
6	Título (54) <u>REDUCCIÓN DE ARRASTRE DE PETRÓLEOS CRUDOS ASFALTÉCNICOS</u>	
7	Clasificación Internacional (51) <u>C10M 141/010</u>	

8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	US	22 de diciembre de 2006	11/615,539

9

Comprobante de pago No.: 09-3,085

Fecha: 14 de enero de 2009

Comprobante de pago No.: 09-451

Fecha: 6 de enero de 2009

Comprobante de pago No.: 09-505

Fecha: 6 de enero de 2009

Comprobante de pago No.: 09-544

Fecha: 6 de enero de 2009

Comprobante de pago No.: 08-95,224

Fecha: 9 de diciembre de 2008

10

Anexos:

☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 540.000.oo.

☒ Comprobante de pago por 60 reivindicaciones adicionales después de la decimoquinta reivindicación por \$1.500.000.oo.

☒ 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.

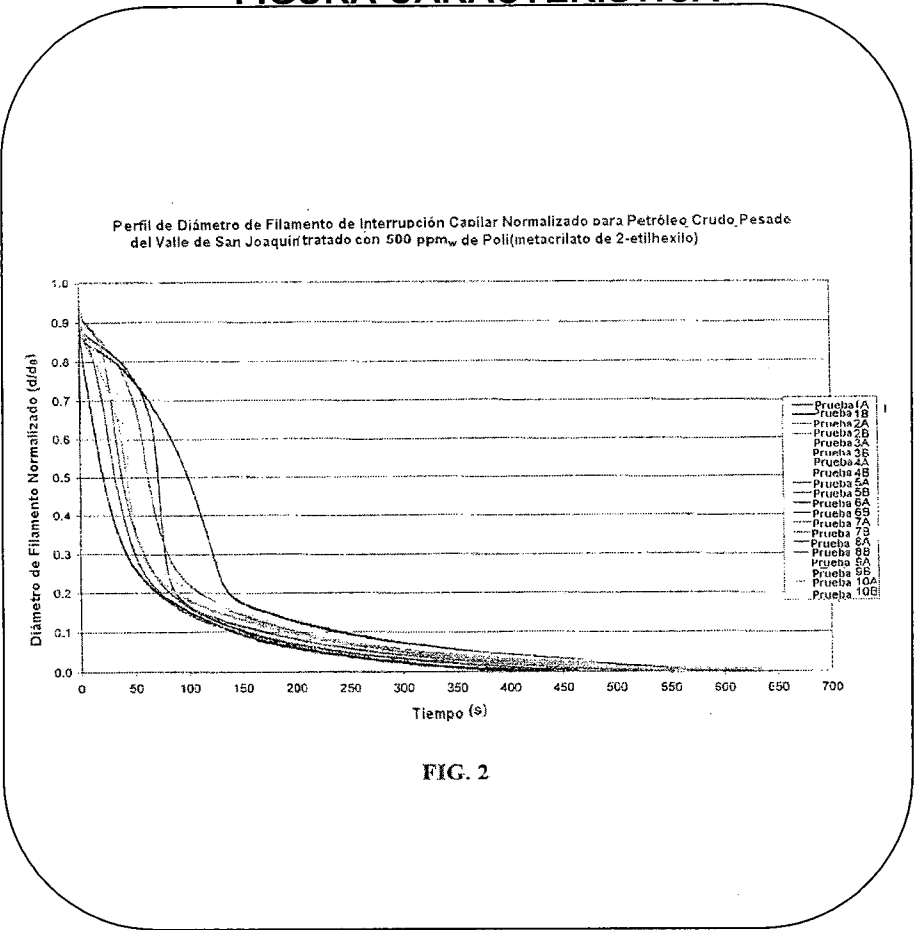
☒ Arte final 12x12

☐ 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

SCT

4

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/079642 A3

Descripción:

Páginas 29 en el idioma original

Páginas 42 en español

Reivindicaciones: Número (s) 75

Figuras: Número (s) 3

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**



13953
2498

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 PATRICIA M FREASIER

3. acting in the capacity of Notary Public, State of Texas

4. and bears the seal/stamp of PATRICIA M FREASIER, Notary Public, State of Texas, Commission Expires: 08-29-07

CERTIFIED

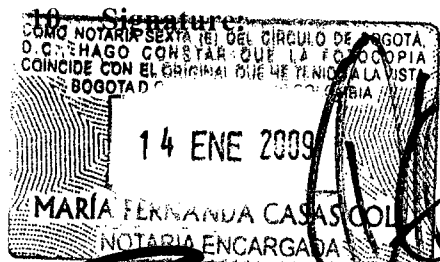
5. at Austin, Texas

6. on December 30, 2003

7. by the Secretary of State of Texas

8. Certificate No. N-380295

9. Seal



[Signature]

Geoffrey S. Connor
Secretary of State
ST/VA

CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

181

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

CONOCOPHILLIPS COMPANY

domiciliado (s) en/or 600 North Dairy Ashford,
Houston, Texas 77079, U.S.A.

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 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

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, oppositions for observances, cancellation administrative or Court cancellation, nullity, precautionary measures, concession of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets and in general the civil, penal, and administrative suits relating to these rights and actions and suits

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.

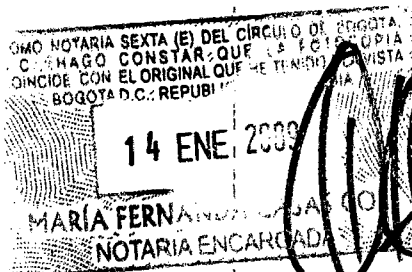
2
instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 8th day of December, 2003

en/in Houston, Texas USA

por/by Michael A. Gist, Assistant Secretary

Firma Michael A. Gist Signature



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)

On this 8 day of Diciembre de 200 3
compareció(eron) ante mí Michael A. GIST
quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este
documento en representación de la Sociedad/compañía
denominada CONOCOPHILLIPS COMPANY

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:*

Artículos de constitución de Conoco Phillips Company fechados en Agosto 30, 2002.

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que CONOCOPHILLIPS COMPANY

es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente
de acuerdo con las leyes de Delaware, E.U.A.

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es
600 North Dairy Ashford,
Houston, Texas 77079, E.U.A.

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

Ciudad HOUSTON

Estado TEXAS

Hoy 8 de diciembre de 200 3

Notario Público o Funcionario Autorizado -- Notary Public or Attesting Official

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODE01-181 (MINUTA N°12.1.1.2.6 USA)

NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)

On this _____ day of _____
200 _____ before me, a Notary Public or Attesting Official of _____
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 8th day of December 200 3
appeared before me Michael A. Gist
who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Corporation/Company named
CONOCOPHILLIPS COMPANY

I certify:

1. That I have seen the following documents:*

Articles of Incorporation of ConocoPhillips Company dated August 30, 2002

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That CONOCOPHILLIPS COMPANY

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

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is
600 North Dairy Ashford,
Houston, Texas 77079, U.S.A.

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.

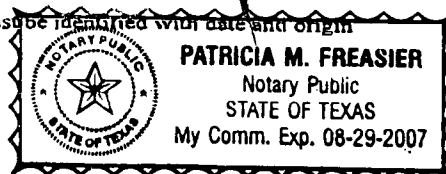
2.4. That Mr.(Messrs.) Michael A. GIST
is(are) authorized to execute the present Power of Attorney

City Houston

State Texas

This 8th day of December 200 3

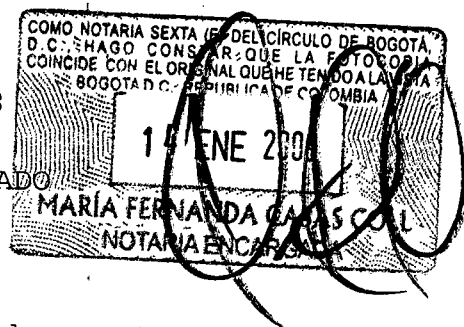
* Documents must be identified with date and origin



TRADUCCIÓN OFICIAL 011/2004 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL, REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL APROBADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE LA REPÚBLICA DE COLOMBIA Y MEDIANTE EL CUAL CONOCOPHILLIPS COMPANY, EMPRESA DOMICILIADA EN 600 NORTH DAIRY ASHFORD, HOUSTON, TEXAS 77079, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA OTORGA PODER A EMILIO FERRERO, TPA 31929, GONZALO PERDOMO, TPA 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ TPA 23555 Y A GERMÁN CAVELIER, TPA 832. EXPEDIDO Y FIRMADO HOY 8 DE DICIEMBRE DE 2003 EN HOUSTON, TEXAS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA POR MICHAEL A. GIST, SUBSECRETARIO. FIRMADO: MICHAEL GIST

CERTIFICADO NOTARIAL EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL POR EL CUAL SE CERTIFICA LA COMPARECENCIA DE MICHAEL GIST PARA FIRMAR EL PODER ARRIBA CITADO A NOMBRE DE CONOCOPHILLIPS COMPANY Y PARA CERTIFICAR LA EXISTENCIA LEGAL, EL DOMICILIO DE DICHA EMPRESA Y LA CAPACIDAD DE MICHAEL A. GIST PARA COMPROMETER A DICHA FIRMA. HOUSTON, TEXAS, 8 DE DICIEMBRE DE 2003. FIRMADO: PATRICIA M. FREASIER. SELLO: PATRICIA M. FREASIER, NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE TEXAS. MI CARGO VENCE EL 29 DE AGOSTO DE 2007.

ESTADO DE TEXAS
SECRETARÍA DE ESTADO



APOSTILLA:

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

1. Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por PATRICIA M FREASIER

3. quien actúa en su calidad de NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE TEXAS

4. lleva el sello de PATRICIA M FREASIER, NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE TEXAS, CARGO VENCE EL 29 DE AGOSTO DE 2007

CERTIFICADO

5. en AUSTIN, TEXAS

6. el 30 de diciembre de 2003

7. por el Secretario de estado de Texas

8. Certificado N-380295

9. Sello:

El estado de Texas

Firma: Goeffrey S. Connor, secretario de estado

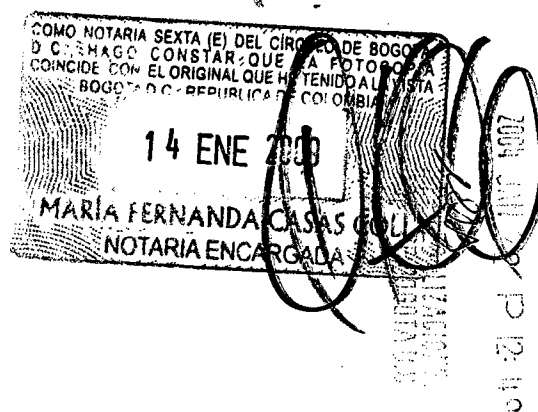
COLO-13953-704-001-2

WPCL002G ID 5268

Bogotá, 21 de enero de 2004.

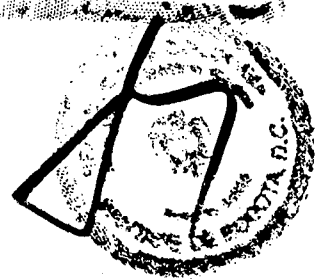
Eduardo Calvo N.

Eduardo Calvo Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
INGLES - ESPAÑOL - INGLES
Res. 541 Febrero de 1996



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE
Rolando Calado
Noguera
COINCIDE CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL(LOS) EN ESTA NOTARIA
SANTA FE DE BOGOTA. 22 ENE 2004





COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA DE
COINCIDE CON EL ORIGINAL DE LA FIRMA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

14 ENE 2009

MARIA FERNANDA CASAS COLE
NOTARIA ENCARGADA

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
3 July 2008 (03.07.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/079642 A3

(51) International Patent Classification:
C10M 141/10 (2006.01) *C10M 141/00* (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2007/086923

(22) International Filing Date:
10 December 2007 (10.12.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11/615,539 22 December 2006 (22.12.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **CONOCOPHILLIPS COMPANY** [US/US]; 600 North Dairy Ashford, Houston, TX 77079 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **MILLIGAN, Stuart, N.** [US/US]; 78 Overcrest Road, Ponca City, OK 74604 (US). **JOHNSTON, Ray, L.** [US/US]; 800 Michael Lane, Ponca City, OK 74604 (US). **BURDEN, Timothy, L.** [US/US]; 2400 Chapel Hill Road, Ponca City, OK 74604 (US). **DREHER, Wayne, R.** [US/US]; 3013 Turner

Street, Ponca City, OK 74604 (US). **SMITH, Kenneth, W.** [US/US]; 302 N. Main Street, Tonkawa, OK 74653 (US). **HARRIS, William, F.** [US/US]; 130 Elmwood Avenue, Ponca City, OK 74601 (US).

(74) Agent: **KELLY, Kameron, D.**; Hovey Williams LLP, 2405 Grand Boulevard Suite 400, Kansas City, MO 64108 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,

[Continued on next page]

(54) Title: DRAG REDUCTION OF ASPHALTENIC CRUDE OILS

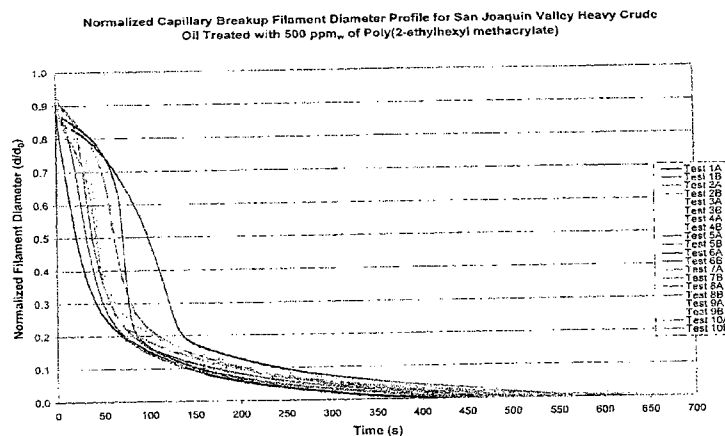


FIG. 2

(57) Abstract: A system for reducing pressure drop associated with the turbulent flow of asphaltenic crude oil through a conduit. The crude oil has a high asphaltene content and/or a low API gravity. Such reduction in pressure drop is achieved by treating the asphaltenic crude oil with a high molecular weight drag reducing polymer that can have a solubility parameter within about 20 percent of the solubility parameter of the heavy crude oil. The drag reducing polymer can also comprise the residues of monomers having at least one heteroatom.



72

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))

Published:

— with international search report

Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))

(88) Date of publication of the international search report:
21 August 2008

DRAG REDUCTION OF ASPHALTENIC CRUDE OILS

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

5 The present invention relates generally to high molecular weight drag reducers for use in crude oils. In another aspect, the present invention relates to high molecular weight drag reducing polymers for use in crude oils having an asphaltene content of at least about 3 weight percent and an API gravity of less than about 26°.

2. Description of the Prior Art

10 When fluids are transported by a pipeline, there is typically a drop in fluid pressure due to friction between the wall of the pipeline and the fluid. Due to this pressure drop, for a given pipeline, fluid must be transported with sufficient pressure to achieve the desired throughput. When higher flow rates are desired through the pipeline, more pressure must be applied due to the fact that, as flow rates are increased, the
15 difference in pressure caused by the pressure drop also increases. However, design limitations on pipelines limit the amount of pressure that can be employed. The problems associated with pressure drop are most acute when fluids are transported over long distances. Such pressure drops can result in inefficiencies that increase equipment and operation costs.

20 To alleviate the problems associated with pressure drop, many in the industry utilize drag reducing additives in the flowing fluid. When the flow of fluid in a pipeline is turbulent, high molecular weight polymeric drag reducers can be employed to enhance the flow. A drag reducer is a composition capable of substantially reducing friction loss associated with the turbulent flow of a fluid through a pipeline. The role of these
25 additives is to suppress the growth of turbulent eddies, which results in higher flow rate at a constant pumping pressure. Ultra-high molecular weight polymers are known to function well as drag reducers, particularly in hydrocarbon liquids. In general, drag reduction depends in part upon the molecular weight of the polymer additive and its ability to dissolve in the hydrocarbon under turbulent flow. Effective drag reducing
30 polymers typically have molecular weights in excess of five million.

14

Conventional polymeric drag reducers, however, typically do not perform well in crude oils having a low API gravity and/or a high asphaltene content. Accordingly, there is a need for improved drag reducing agents capable of reducing the pressure drop associated with the turbulent flow of low API gravity and/or high-asphaltene crude oils through pipelines.

SUMMARY OF THE INVENTION

In one embodiment of the present invention, there is provided a method comprising: introducing a drag reducing polymer into a liquid hydrocarbon having an asphaltene content of at least about 3 weight percent and an API gravity of less than about 26° to thereby produce a treated liquid hydrocarbon. The drag reducing polymer comprises at least about 10,000 repeating units, and a plurality of the repeating units comprise a heteroatom.

In another embodiment of the present invention, there is provided a method comprising: introducing a drag reducing polymer into a liquid hydrocarbon having an asphaltene content of at least about 3 weight percent and an API gravity of less than about 26° to thereby produce a treated liquid hydrocarbon. The drag reducing polymer includes at least one repeating unit having at least one heteroatom, and the viscosity of the treated liquid hydrocarbon is not less than the viscosity of the liquid hydrocarbon prior to treatment with the drag reducing polymer.

In yet another embodiment of the present invention, there is provided a method for reducing pressure drop associated with the turbulent flow of heavy crude oil through a pipeline, wherein the heavy crude oil has an API gravity of less than about 26° and an asphaltene content of at least about 5 weight percent. The method of this embodiment comprises: (a) introducing a drag reducing polymer into the heavy crude oil, wherein the drag reducing polymer comprises at least about 25,000 repeating units; and (b) flowing the resulting treated crude oil through the pipeline, wherein the viscosity of the treated crude oil is not less than the viscosity of the heavy crude oil prior to treatment with the drag reducing polymer.

In still another embodiment of the present invention, there is provided a method comprising: introducing a drag reducing polymer into a liquid hydrocarbon having an

15

asphaltene content of at least about 3 weight percent and an API gravity of less than about 26° to thereby produce a treated liquid hydrocarbon. The drag reducing polymer comprises at least about 10,000 repeating units and has a solubility parameter of at least about 17.

5 In still yet another embodiment of the present invention, there is provided a method comprising: introducing a drag reducing polymer into a liquid hydrocarbon having an asphaltene content of at least about 3 weight percent and an API gravity of less than about 26° to thereby produce a treated liquid hydrocarbon. The drag reducing polymer comprises at least about 10,000 repeating units and has a solubility parameter
10 within at least about 20 percent of the solubility parameter of the liquid hydrocarbon.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING FIGURES

A preferred embodiment of the present invention is described in detail below with reference to the attached drawing figures, wherein:

15 FIG. 1 is a normalized filament diameter vs. time plot depicting the normalized capillary breakup time for untreated San Joaquin Valley Heavy Crude Oil determined in accordance with the procedure described in Example 4;

 FIG. 2 is a normalized filament diameter vs. time plot depicting the normalized capillary breakup time for San Joaquin Valley Heavy Crude Oil having 500 parts per
20 million by weight (ppmw) of poly(2-ethylhexyl methacrylate) dissolved therein determined in accordance with the procedure described in Example 4; and

 FIG. 3 is a normalized filament diameter vs. time plot depicting the normalized capillary breakup time for San Joaquin Valley Heavy Crude Oil having 500 ppmw of a
25 poly(1-decene) dissolved therein determined in accordance with the procedure described in Example 4.

DETAILED DESCRIPTION

 In accordance with one embodiment of the present invention, the pressure drop associated with flowing a liquid hydrocarbon through a conduit, such as a pipeline, can
30 be reduced by treating the liquid hydrocarbon with a drag reducing polymer having at

18

least one heteroatom. In one embodiment, the liquid hydrocarbon can be a heavy crude oil.

In one embodiment of the present invention, the liquid hydrocarbon can comprise asphaltene compounds. As used herein, "asphaltenes" are defined as the fraction
5 separated from crude oil or petroleum products upon addition of pentane, as described below in Example 3. While difficult to characterize, asphaltenes are generally thought to be high molecular weight, non-crystalline, polar compounds which exist in crude oil. In one embodiment of the present invention, the liquid hydrocarbon can comprise asphaltene compounds in an amount of at least about 3 weight percent, in the range of
10 from about 4 to about 35 weight percent, or in the range of from 5 to 25 weight percent.

In another embodiment of the present invention, the liquid hydrocarbon can comprise heteroatoms. As used herein, the term "heteroatom" is defined as any atom that is not a carbon or hydrogen atom. Typically, heteroatoms include, but are not limited to, sulfur, nitrogen, oxygen, phosphorus, and chlorine atoms. In one
15 embodiment, the liquid hydrocarbon can comprise sulfur in an amount of at least about 1 weight percent, in the range of from about 1 to about 10 weight percent, in the range of from about 1.2 to about 9 weight percent, or in the range of from 1.5 to 8 weight percent. Additionally, the liquid hydrocarbon can comprise nitrogen in an amount of at least about 1,300 parts per million by weight (ppmw), at least about 1,400 ppmw, or at least
20 1,500 ppmw.

In another embodiment of the present invention, the liquid hydrocarbon can comprise one or more metal components. In one embodiment, the liquid hydrocarbon can comprise metals in an amount of at least about 1 ppmw, in the range of from about 1 to about 2,000 ppmw, in the range of from about 50 to about 1,500 ppmw, or in the range
25 of from 100 to 1,000 ppmw. Typical metals include, but are not limited to, nickel, vanadium, and iron. In one embodiment, the liquid hydrocarbon can comprise nickel in an amount of at least about 1 ppmw, in the range of from about 5 to about 500 ppmw, or in the range of from 10 to 250 ppmw. Additionally, the liquid hydrocarbon can comprise vanadium in an amount of at least about 1 ppmw, in the range of from about 5 to about
30 500 ppmw, or in the range of from 10 to 250 ppmw. Further, the liquid hydrocarbon can

17

comprise iron in an amount of at least about 1 ppmw, in the range of from about 2 to about 250 ppmw, or in the range of from 5 to 100 ppmw.

In another embodiment of the present invention, the liquid hydrocarbon can comprise a residuum. As used herein, the term "residuum" is defined as the residual material remaining in the bottom of a fractionating tower after the distillation of crude oil as determined by ASTM test method D2892-05. In one embodiment, the liquid hydrocarbon can comprise at least about 10 weight percent, at least about 15 weight percent, or in the range of from 20 to 60 weight percent of a residuum having an initial boiling point of at least about 1,050°F.

In another embodiment, the liquid hydrocarbon can comprise Conradson carbon. As used herein, the term "Conradson carbon" is defined as the measured amount of carbon residue left after evaporation and pyrolysis of crude oil as determined by ASTM test method D189-05. In one embodiment, the liquid hydrocarbon can comprise Conradson carbon in an amount of at least about 1 weight percent, in the range of from about 2 to about 50 weight percent, in the range of from about 3.5 to 45 weight percent, or in the range of from 5 to 40 weight percent.

In another embodiment of the present invention, the liquid hydrocarbon can have a low to intermediate API gravity. As used herein, the term "API gravity" is defined as the specific gravity scale developed by the American Petroleum Institute for measuring the relative density of various petroleum liquids. API gravity of a liquid hydrocarbon is determined according to the following formula:

$$\text{API gravity} = (141.5/\text{SG at } 60^{\circ}\text{F}) - 131.5$$

where SG is the specific gravity of the liquid hydrocarbon at 60°F. Additionally, API gravity can be determined according to ASTM test method D1298. In one embodiment, the liquid hydrocarbon can have an API gravity of less than about 26°, in the range of from about 5° to about 25°, or in the range of from 5° to 23°.

In another embodiment of the present invention, the liquid hydrocarbon can be a component of a fluid mixture that further comprises a non-hydrocarbon fluid and/or a non-liquid phase. In one embodiment, the non-hydrocarbon fluid can comprise water,

78

and the non-liquid phase can comprise natural gas. Additionally, when the liquid hydrocarbon is a component of a fluid mixture, the liquid hydrocarbon can account for at least about 50 weight percent, at least about 60 weight percent, or at least 70 weight percent of the fluid mixture.

- 5 In another embodiment of the present invention, the liquid hydrocarbon can have a solubility parameter sufficient to allow at least partial dissolution of the above mentioned drag reducing polymer in the liquid hydrocarbon. The solubility parameter (δ_2) of the liquid hydrocarbon can be determined according to the following equation:

10
$$\delta_2 = [(\Delta H_v - RT)/V]^{1/2}$$

- where ΔH_v is the energy of vaporization, R is the universal gas constant, T is the temperature in Kelvin, and V is the molar volume. δ_2 is given in units of $\text{MPa}^{1/2}$. The solubility parameter for the liquid hydrocarbon is determined in accord with the above equation and the description found on pages 465-467 of Strausz, O. & Lown, M., *The Chemistry of Alberta Oil Sands, Bitumens and Heavy Oils* (Alberta Energy Research Institute, 2003). In one embodiment, the liquid hydrocarbon can have a solubility parameter of at least about $17 \text{ MPa}^{1/2}$, or in the range of from about 17.1 to about $24 \text{ MPa}^{1/2}$, or in the range of from 17.5 to $23 \text{ MPa}^{1/2}$.

- 20 As mentioned above, the liquid hydrocarbon can be a heavy crude oil. Suitable examples of heavy crude oils include, but are not limited to, Merey heavy crude, Petrozuata heavy crude, Corocoro heavy crude, Albian heavy crude, Bow River heavy crude, Maya heavy crude, and San Joaquin Valley heavy crude. Additionally, the liquid hydrocarbon can be a blend of heavy crude oil with lighter hydrocarbons or diluents.
- 25 Suitable examples of blended crude oils include, but are not limited to, Western Canadian Select and Marlim Blend.

- As mentioned above, the liquid hydrocarbon can be treated with a drag reducing polymer. In one embodiment of the present invention, the drag reducing polymer can be in the form of a latex drag reducer comprising a high molecular weight polymer dispersed in an aqueous continuous phase. The latex drag reducer can be prepared via
- 30 emulsion polymerization of a reaction mixture comprising one or more monomers, a

and the non-liquid phase can comprise natural gas. Additionally, when the liquid hydrocarbon is a component of a fluid mixture, the liquid hydrocarbon can account for at least about 50 weight percent, at least about 60 weight percent, or at least 70 weight percent of the fluid mixture.

5 In another embodiment of the present invention, the liquid hydrocarbon can have a solubility parameter sufficient to allow at least partial dissolution of the above mentioned drag reducing polymer in the liquid hydrocarbon. The solubility parameter (δ_2) of the liquid hydrocarbon can be determined according to the following equation:

$$10 \quad \delta_2 = [(\Delta H_v - RT)/V]^{1/2}$$

where ΔH_v is the energy of vaporization, R is the universal gas constant, T is the temperature in Kelvin, and V is the molar volume. δ_2 is given in units of $\text{MPa}^{1/2}$. The solubility parameter for the liquid hydrocarbon is determined in accord with the above equation and the description found on pages 465-467 of Strausz, O. & Lown, M., *The Chemistry of Alberta Oil Sands, Bitumens and Heavy Oils* (Alberta Energy Research Institute, 2003). In one embodiment, the liquid hydrocarbon can have a solubility parameter of at least about $17 \text{ MPa}^{1/2}$, or in the range of from about 17.1 to about $24 \text{ MPa}^{1/2}$, or in the range of from 17.5 to $23 \text{ MPa}^{1/2}$.

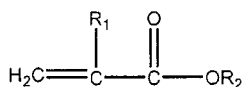
As mentioned above, the liquid hydrocarbon can be a heavy crude oil. Suitable examples of heavy crude oils include, but are not limited to, Merey heavy crude, Petrozuata heavy crude, Corocoro heavy crude, Albion heavy crude, Bow River heavy crude, Maya heavy crude, and San Joaquin Valley heavy crude. Additionally, the liquid hydrocarbon can be a blend of heavy crude oil with lighter hydrocarbons or diluents. Suitable examples of blended crude oils include, but are not limited to, Western Canadian Select and Marlim Blend.

As mentioned above, the liquid hydrocarbon can be treated with a drag reducing polymer. In one embodiment of the present invention, the drag reducing polymer can be in the form of a latex drag reducer comprising a high molecular weight polymer dispersed in an aqueous continuous phase. The latex drag reducer can be prepared via emulsion polymerization of a reaction mixture comprising one or more monomers, a

continuous phase, at least one surfactant, and an initiation system. The continuous phase generally comprises at least one component selected from the group consisting of water, polar organic liquids, and mixtures thereof. When water is the selected constituent of the continuous phase, the reaction mixture can also comprise a buffer. Additionally, as
 5 described in more detail below, the continuous phase can optionally comprise a hydrate inhibitor. In another embodiment, the drag reducing polymer can be in the form of a suspension or solution according to any method known in the art.

In one embodiment of the present invention, the drag reducing polymer can comprise a plurality of repeating units of the residues of one or more of the monomers
 10 selected from the group consisting of:

(A)



15 wherein R_1 is H or a C1-C10 alkyl radical, and R_2 is H, a C1-C30 alkyl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, an aryl-substituted C1-C10 alkyl radical, a $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{R}_A$ or $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_x-\text{R}_A$ radical wherein x is in the range of from 1 to 50 and R_A is H, a C1-C30 alkyl radical, or a C6-C30 alkylaryl radical;

20

(B)



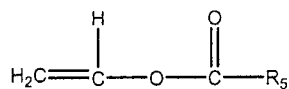
wherein arene is a phenyl, naphthyl, anthracenyl, or phenanthrenyl, R_3 is $\text{CH}=\text{CH}_2$ or
 25 $\text{CH}_3\text{-C}=\text{CH}_2$, and R_4 is H, a C1-C30 alkyl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, Cl, SO_3 , OR_B , or COOR_C , wherein R_B is H, a C1-C30 alkyl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, or an aryl-substituted C1-C10 alkyl radical, and wherein R_C is H, a C1-C30 alkyl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, a

21

C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, or an aryl-substituted C1-C10 alkyl radical;

(C)

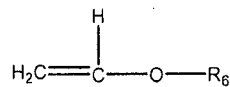
5



wherein R_5 is H, a C1-C30 alkyl radical, or a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical;

10

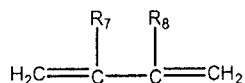
(D)



wherein R_6 is H, a C1-C30 alkyl radical, or a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical;

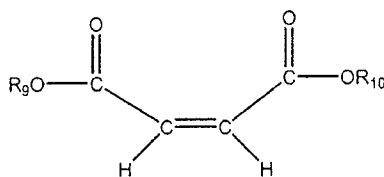
15

(E)



20 wherein R_7 is H or a C1-C18 alkyl radical, and R_8 is H, a C1-C18 alkyl radical, or Cl;

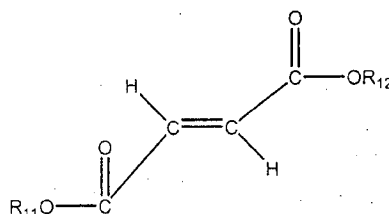
(F)



22

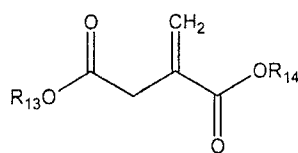
wherein R_9 and R_{10} are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals;

5 (G)



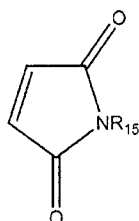
10 wherein R_{11} and R_{12} are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals;

(H)



15 wherein R_{13} and R_{14} are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals;

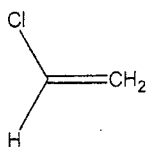
(I)



20

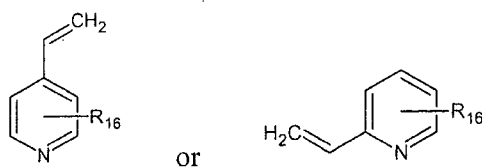
wherein R_{15} is H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals;

5 (J)



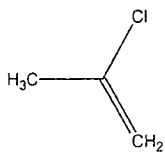
;

10 (K)



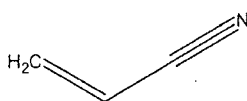
wherein R_{16} is H, a C1-C30 alkyl radical, or a C6-C20 aryl radical;

15 (L)



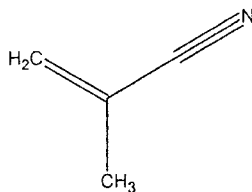
;

20 (M)



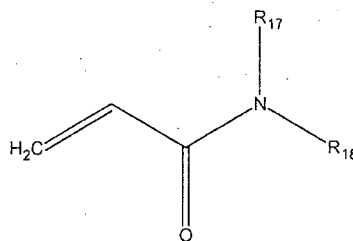
;

(N)



5 ;

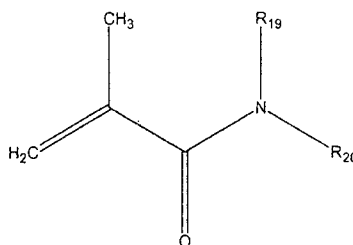
(O)



10 wherein R₁₇ and R₁₈ are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals;

(P)

15



wherein R₁₉ and R₂₀ are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or
20 heterocyclic radicals.

25

In one embodiment of the present invention, the drag reducing polymer can comprise repeating units of the residues of C4-C20 alkyl, C6-C20 substituted or unsubstituted aryl, or aryl-substituted C1-C10 alkyl ester derivatives of methacrylic acid or acrylic acid. In another embodiment, the drag reducing polymer can be a copolymer comprising repeating units of the residues of 2-ethylhexyl methacrylate and the residues of at least one other monomer. In yet another embodiment, the drag reducing polymer can be a copolymer comprising repeating units of the residues of 2-ethylhexyl methacrylate monomers and butyl acrylate monomers. In still another embodiment, the drag reducing polymer can be a homopolymer comprising repeating units of the residues of 2-ethylhexyl methacrylate.

In one embodiment of the present invention, the drag reducing polymer can comprise the residues of at least one monomer having a heteroatom. As stated above, the term "heteroatom" includes any atom that is not a carbon or hydrogen atom. Specific examples of heteroatoms include, but are not limited to, oxygen, nitrogen, sulfur, phosphorous, and/or chlorine atoms. In one embodiment, the drag reducing polymer can comprise at least about 10 percent, at least about 25 percent, or at least 50 percent of the residues of monomers having at least one heteroatom. Additionally, the heteroatom can have a partial charge. As used herein, the term "partial charge" is defined as an electric charge, either positive or negative, having a value of less than 1.

The surfactant used in the above-mentioned reaction mixture can include at least one high HLB anionic or nonionic surfactant. The term "HLB number" refers to the hydrophile-lipophile balance of a surfactant in an emulsion. The HLB number is determined by the methods described by W.C. Griffin in *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1, 311 (1949) and *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 5, 249 (1954), which are incorporated herein by reference. As used herein, the term "high HLB" shall denote an HLB number of 7 or more. The HLB number of surfactants for use with forming the reaction mixture can be at least about 8, at least about 10, or at least 12.

Exemplary high HLB anionic surfactants include, but are not limited to, high HLB alkyl sulfates, alkyl ether sulfates, dialkyl sulfosuccinates, alkyl phosphates, alkyl aryl sulfonates, and sarcosinates. Suitable examples of commercially available high HLB anionic surfactants include, but are not limited to, sodium lauryl sulfate (available

as RHODAPON LSB from Rhodia Incorporated, Cranbury, NJ), dioctyl sodium sulfosuccinate (available as AEROSOL OT from Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ), 2-ethylhexyl polyphosphate sodium salt (available from Jarchem Industries Inc., Newark, NJ), sodium dodecylbenzene sulfonate (available as NORFOX 40 from Norman, Fox & Co., Vernon, CA), and sodium lauroylsarcosinic (available as HAMPOSYL L-30 from Hampshire Chemical Corp., Lexington, MA).

Exemplary high HLB nonionic surfactants include, but are not limited to, high HLB sorbitan esters, PEG fatty acid esters, ethoxylated glycerine esters, ethoxylated fatty amines, ethoxylated sorbitan esters, block ethylene oxide/propylene oxide surfactants, alcohol/fatty acid esters, ethoxylated alcohols, ethoxylated fatty acids, alkoxylated castor oils, glycerine esters, linear alcohol ethoxylates, and alkyl phenol ethoxylates. Suitable examples of commercially available high HLB nonionic surfactants include, but are not limited to, nonylphenoxy and octylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanols (available as the IGEPAL CA and CO series, respectively from Rhodia, Cranbury, NJ), C8 to C18 ethoxylated primary alcohols (such as RHODASURF LA-9 from Rhodia Inc., Cranbury, NJ), C11 to C15 secondary-alcohol ethoxylates (available as the TERGITOL 15-S series, including 15-S-7, 15-S-9, 15-S-12, from Dow Chemical Company, Midland, MI), polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters (available as the TWEEN series of surfactants from Uniquema, Wilmington, DE), polyethylene oxide (25) oleyl ether (available as SIPONIC Y-500-70 from Americal Alcolac Chemical Co., Baltimore, MD), alkylaryl polyether alcohols (available as the TRITON X series, including X-100, X-165, X-305, and X-405, from Dow Chemical Company, Midland, MI).

In one embodiment, the initiation system for use in the above-mentioned reaction mixture can be any suitable system for generating free radicals necessary to facilitate emulsion polymerization. Possible initiators include, but are not limited to, persulfates (e.g., ammonium persulfate, sodium persulfate, potassium persulfate), peroxy persulfates, and peroxides (e.g., tert-butyl hydroperoxide) used alone or in combination with one or more reducing components and/or accelerators. Possible reducing components include, but are not limited to, bisulfites, metabisulfites, ascorbic acid, erythorbic acid, and sodium formaldehyde sulfoxylate. Possible accelerators include, but

are not limited to, any composition containing a transition metal having two oxidation states such as, for example, ferrous sulfate and ferrous ammonium sulfate. Alternatively, known thermal and radiation initiation techniques can be employed to generate the free radicals. In another embodiment, any polymerization and corresponding initiation or catalytic methods known by those skilled in the art may be used in the present invention. For example, when polymerization is performed by methods such as addition or condensation polymerization, the polymerization can be initiated or catalyzed by methods such as cationic, anionic, or coordination methods.

When water is used to form the above-mentioned reaction mixture, the water can be purified water such as distilled or deionized water. However, the continuous phase of the emulsion can also comprise polar organic liquids or aqueous solutions of polar organic liquids, such as those listed below.

As previously noted, the reaction mixture optionally can include a buffer. The buffer can comprise any known buffer that is compatible with the initiation system such as, for example, carbonate, phosphate, and/or borate buffers.

As previously noted, the reaction mixture optionally can include at least one hydrate inhibitor. The hydrate inhibitor can be a thermodynamic hydrate inhibitor such as, for example, an alcohol and/or a polyol. In one embodiment, the hydrate inhibitor can comprise one or more polyhydric alcohols and/or one or more ethers of polyhydric alcohols. Suitable polyhydric alcohols include, but are not limited to, monoethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, monopropylene glycol, and/or dipropylene glycol. Suitable ethers of polyhydric alcohols include, but are not limited to, ethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, and dipropylene glycol monomethyl ether.

Generally, the hydrate inhibitor can be any composition that when mixed with distilled water at a 1:1 weight ratio produces a hydrate inhibited liquid mixture having a gas hydrate formation temperature at 2,000 psia that is lower than the gas hydrate formation temperature of distilled water at 2,000 psia by an amount in the range of from about 10 to about 150°F, in the range of from about 20 to about 80°F, or in the range of from 30 to 60°F. For example, monoethylene glycol qualifies as a hydrate inhibitor because the gas hydrate formation temperature of distilled water at 2,000 psia is about

28

70°F, while the gas hydrate formation temperature of a 1:1 mixture of distilled water and monoethylene glycol at 2,000 psia is about 28°F. Thus, monoethylene glycol lowers the gas hydrate formation temperature of distilled water at 2,000 psia by about 42°F when added to the distilled water at a 1:1 weight ratio. It should be noted that the gas hydrate formation temperature of a particular liquid may vary depending on the compositional make-up of the natural gas used to determine the gas hydrate formation temperature. Therefore, when gas hydrate formation temperature is used herein to define what constitutes a “hydrate inhibitor,” such gas hydrate temperature is presumed to be determined using a natural gas composition containing 92 mole percent methane, 5 mole percent ethane, and 3 mole percent propane.

In forming the reaction mixture, the monomer, water, the at least one surfactant, and optionally the hydrate inhibitor, can be combined under a substantially oxygen-free atmosphere that is maintained at less than about 1,000 ppmw oxygen or less than about 100 ppmw oxygen. The oxygen-free atmosphere can be maintained by continuously purging the reaction vessel with an inert gas such as nitrogen and/or argon. The temperature of the system can be kept at a level from the freezing point of the continuous phase up to about 60°C, in the range of from about 0 to about 45°C, or in the range of from 0 to 30°C. The system pressure can be maintained in the range of from about 5 to about 100 psia, in the range of from about 10 to about 25 psia, or about atmospheric pressure. However, higher pressures up to about 300 psia can be necessary to polymerize certain monomers, such as diolefins.

Next, a buffer can be added, if required, followed by addition of the initiation system, either all at once or over time. The polymerization reaction is carried out for a sufficient amount of time to achieve at least about 90 percent conversion by weight of the monomers. Typically, this time period is in the range of from between about 1 to about 10 hours, or in the range of from 3 to 5 hours. During polymerization, the reaction mixture can be continuously agitated.

The following table sets forth approximate broad and narrow ranges for the amounts of the ingredients present in the reaction mixture.

29

Ingredient	Broad Range	Narrow Range
Monomer (wt. % of reaction mixture)	10 - 60%	30 - 50%
Water (wt. % of reaction mixture)	20 - 80%	50 - 70%
Surfactant (wt. % of reaction mixture)	0.1 - 10%	0.25 - 6%
Initiation system		
Monomer:Initiator (molar ratio)	$1 \times 10^3:1 - 5 \times 10^6:1$	$5 \times 10^3:1 - 2 \times 10^6:1$
Monomer:Reducing Comp. (molar ratio)	$1 \times 10^3:1 - 5 \times 10^6:1$	$1 \times 10^4:1 - 2 \times 10^6:1$
Accelerator: Initiator (molar ratio)	0.001:1 - 10:1	0.005:1 - 1:1
Buffer	0 to amount necessary to reach pH of initiation (initiator dependent, typically between about 6.5-10)	
Optional hydrate inhibitor	If present, the hydrate inhibitor can have a hydrate inhibitor-to-water weight ratio from about 1:10 to about 10:1, about 1:5 to about 5:1, or 2:3 to 3:2.	

The emulsion polymerization reaction yields a latex composition comprising a dispersed phase of solid particles and a liquid continuous phase. The latex can be a stable colloidal dispersion comprising a dispersed phase of high molecular weight polymer particles and a continuous phase comprising water. The colloidal particles can comprise in the range of from about 10 to about 60 percent by weight of the latex, or in the range of from 40 to 50 percent by weight of the latex. The continuous phase can comprise water, the high HLB surfactant, the hydrate inhibitor (if present), and buffer as needed. Water can be present in the range of from about 20 to about 80 percent by weight of the latex, or in the range of from about 40 to about 60 percent by weight of the latex. The high HLB surfactant can comprise in the range of from about 0.1 to about 10 percent by weight of the latex, or in the range of from 0.25 to 6 percent by weight of the latex. As noted in the table above, the buffer can be present in an amount necessary to reach the pH required for initiation of the polymerization reaction and is initiator dependent. Typically, the pH required to initiate a reaction is in the range of from 6.5 to 10.

When a hydrate inhibitor is employed in the reaction mixture, it can be present in the resulting latex in an amount that yields a hydrate inhibitor-to-water weight ratio in the range of from about 1:10 to about 10:1, in the range of from about 1:5 to about 5:1, or in the range of from about 2:3 to 3:2. Alternatively, all or part of the hydrate inhibitor can be added to the latex after polymerization to provide the desired amount of hydrate inhibitor in the continuous phase of the latex.

In one embodiment of the present invention, the drag reducing polymer of the dispersed phase of the latex can have a weight average molecular weight (M_w) of at least about 1×10^6 g/mol, at least about 2×10^6 g/mol, or at least 5×10^6 g/mol. The colloidal particles of drag reducing polymer can have a mean particle size of less than about 10 microns, less than about 1,000 nm (1 micron), in the range of from about 10 to about 500 nm, or in the range of from 50 to 250 nm. At least about 95 percent by weight of the colloidal particles can be larger than about 10 nm and smaller than about 500 nm. At least about 95 percent by weight of the particles can be larger than about 25 nm and smaller than about 250 nm. The continuous phase can have a pH in the range of from about 4 to about 10, or in the range of from about 6 to about 8, and contains few if any multi-valent cations.

In one embodiment of the present invention, the drag reducing polymer can comprise at least about 10,000, at least about 25,000, or at least 50,000 repeating units selected from the residues of the above mentioned monomers. In one embodiment, the drag reducing polymer can comprise less than 1 branched unit per each monomer residue repeating unit. Additionally, the drag reducing polymer can comprise less than 1 linking group per each monomer residue repeating unit. Furthermore, the drag reducing polymer can exhibit little or no branching or crosslinking. Also, the drag reducing polymer can comprise perfluoroalkyl groups in an amount in the range of from about 0 to about 1 percent based on the total number of monomer residue repeating units in the drag reducing polymer.

As mentioned above, a liquid hydrocarbon can be treated with the drag reducing polymer in order to reduce drag associated with flowing the liquid hydrocarbon through a conduit. In order for the drag reducing polymer to function as a drag reducer, the polymer should dissolve or be substantially solvated in the liquid hydrocarbon.

31

Accordingly, in one embodiment of the present invention, the drag reducing polymer can have a solubility parameter that is within about 20 percent, about 18 percent, about 15 percent, or 10 percent of the solubility parameter of the liquid hydrocarbon, as discussed above.

5 The solubility parameter of the drag reducing polymer is determined according to the Van Krevelen method of the Hansen solubility parameters. This method of determining solubility parameters can be found on pages 677 and 683-686 of Brandrup et al., *Polymer Handbook* (4th ed., vol. 2, Wiley-Interscience, 1999), which is incorporated herein by reference. According to Brandrup et al., the following general equation was
10 developed by Hansen and Skaarup to account for dispersive forces, polar interactions, permanent dipole-dipole interactions, and hydrogen bonding forces in determining solubility parameters:

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

15 where δ is the solubility parameter, δ_d is the term adjusting for dispersive forces, δ_p is the term adjusting for polar interactions, and δ_h is the term adjusting for hydrogen bonding and permanent dipole-induced dipole. Systems have been developed to estimate the above terms using a group contribution method, measuring the contribution to the overall
20 solubility parameter by the various groups comprising the polymer. The following equations are used in determining the solubility parameter of a polymer according to the Van Krevelen method:

$$\delta_p = (\Sigma F_{pi}^2)^{1/2} / V$$

25

$$\delta_h = (\Sigma E_{hi} / V)^{1/2}$$

$$\delta_d = \Sigma F_{di} / V$$

30 The above equations and an explanation of how they are used can be found on pages 677 and 683-686 of Brandrup et al. The values for the variables F and E in the above

equations are given in table 4, page 686 of Brandrup et al., based on the different residues comprising a polymer. For example, a methyl group (-CH₃) is given the following values: $F_{di} = 420 \text{ (J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}\text{/mol)}$, $F_{pi} = 0 \text{ (J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}\text{/mol)}$, $E_{hi} = 0 \text{ J/mol}$. Additionally, the values for the variable V in the above equations are given in Table 3 on page 685 where, for example, a methyl group (-CH₃) is given a value of $V = 33.5 \text{ (cm}^3\text{/mol)}$. Using these values, the solubility parameter of a polymer can be calculated.

In one embodiment of the present invention, the drag reducing polymer can have a solubility parameter, as determined according to the above equations, of at least about $17 \text{ MPa}^{1/2}$, in the range of from about 17.1 to about $24 \text{ MPa}^{1/2}$, or in the range of from 17.5 to $23 \text{ MPa}^{1/2}$. Furthermore, the drag reducing polymer can have a solubility parameter that is within about $4 \text{ MPa}^{1/2}$, within about $3 \text{ MPa}^{1/2}$, or within $2.5 \text{ MPa}^{1/2}$ of the solubility parameter of the liquid hydrocarbon.

The drag reducing polymer can be added to the liquid hydrocarbon in an amount sufficient to yield a drag reducing polymer concentration in the range of from about 0.1 to about 500 ppmw, in the range of from about 0.5 to about 200 ppmw, in the range of from about 1 to about 100 ppmw, or in the range of from 2 to 50 ppmw. In one embodiment, at least about 50 weight percent, at least about 75 weight percent, or at least 95 weight percent of the solid drag reducing polymer particles can be dissolved by the liquid hydrocarbon. In another embodiment, the viscosity of the liquid hydrocarbon treated with the drag reducing polymer is not less than the viscosity of the liquid hydrocarbon prior to treatment with the drag reducing polymer.

The efficacy of the high molecular weight polymer particles as drag reducers when added directly to a liquid hydrocarbon is largely dependent upon the temperature of the liquid hydrocarbon. For example, at lower temperatures, the polymer dissolves at a lower rate in the liquid hydrocarbon, therefore, less drag reduction can be achieved. Thus, in one embodiment of the present invention, the liquid hydrocarbon can have a temperature at the time of treatment with the drag reducing polymer of at least about 30°C, or at least 40°C.

The drag reducers employed in the present invention can provide significant percent drag reduction. For example, the drag reducers can provide at least about 5 percent drag reduction, at least about 15 percent drag reduction, or at least 20 percent

drag reduction. Percent drag reduction and the manner in which it is calculated are more fully described in Example 5, below.

EXAMPLES

- 5 The following examples are intended to be illustrative of the present invention in order to teach one of ordinary skill in the art to make and use the invention and are not intended to limit the scope of the invention in any way.

Example 1: Preparation of Polymer A and Polymer B

- 10 In this example, two formulations for the materials used in later examples are detailed. The resulting material in each procedure is a dispersion of drag reducing polymer in an aqueous carrier.

Preparation of Polymer A

- 15 Polymerization was performed in a 185-gallon stainless steel, jacketed reactor with a mechanical stirrer, thermocouple, feed ports, and nitrogen inlets/outlets. The reactor was charged with 440 lbs of monomer (2-ethylhexyl methacrylate), 558.1 lbs of de-ionized water, 41.4 lbs of Polystep B-5 (surfactant, available from Stepan Company of Northfield, Illinois), 44 lbs of Tergitol 15-S-7 (surfactant, available from Dow
20 Chemical Company of Midland, Michigan), 1.86 lbs of potassium phosphate monobasic (pH buffer), 1.46 lbs of potassium phosphate dibasic (pH buffer), and 33.2 grams of ammonium persulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (oxidizer).

- The mixture was agitated at 110 rpm to emulsify the monomer in the water and surfactant carrier. The mixture was then purged with nitrogen to remove any traces of
25 oxygen in the reactor and cooled to about 41°F. The agitation was slowed down to 80 rpm and the polymerization reaction was initiated by adding into the reactor 4.02 grams of ammonium iron(II) sulfate, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a solution of 0.010 M sulfuric acid solution in DI water at a concentration of 558.3 ppm at a rate of 10 g/min. The solution was injected for 10 hours to complete the polymerization. The resulting latex
30 was pressured out of the reactor through a 5-micron bag filter and stored. The solubility parameter of Polymer A was calculated to be $18.04 \text{ MPa}^{1/2}$.

34

Preparation of Polymer B

Preparation of Polymer B was performed in the same manner as the preparation of Polymer A above, with the following exception: the monomer charged to the reactor was an 80/20 weight percent blend of 2-ethylhexyl methacrylate and n-butyl acrylate. The solubility parameter of Polymer B was calculated to be 20.55 MPa^{1/2}.

Example 2: LP 100 and LP 300

LP 100 FLOW IMPROVER (LP 100) and LP 300 FLOW IMPROVER (LP 300) underwent various tests described below and were compared to the experimental drag reducers of the present invention, Polymer A and Polymer B, as described in Example 1. LP 100 and LP 300 are drag reducing agents comprising polyalphaolefins. Specifically, LP 100 comprises poly(1-decene) and LP 300 comprises a copolymer of poly(1-decene) and poly(1-tetradecene). Both LP 100 and LP 300 are commercially available from ConocoPhillips Specialty Products Inc. The solubility parameter of the polymer in LP 100 was calculated to be 16.49 MPa^{1/2}, and the solubility parameter of the polymer in LP 300 was calculated to be 16.54 MPa^{1/2}.

Example 3: Asphaltene Content and Elasticity Response (Affinity)

Crude oils ranging in classification from heavy crudes to light crudes were first tested to determine their respective concentrations of asphaltene and their API gravities. These same crude oil samples were also tested to determine their affinity for drag reducing agents as prepared in Examples 1 and 2. The results are listed in Table 1 below.

Asphaltene concentration was determined using pentane precipitation and filtration. For each measurement listed in Table 1, a 40-fold volume of pentane was added to approximately 16 grams of crude oil sample. The mixtures were agitated via rolling for an overnight period, and allowed to set for approximately 24 hours. The mixtures were then filtered through a 0.8 micrometer filter to retain the asphaltene. The asphaltenes retained were then weighed, and the weight percent was calculated based

upon the original crude oil sample weight. API gravity was determined in accord with ASTM test method D1298.

The crude oil's affinity for drag reducing agents was determined by assessing each crude oil's elasticity after being treated with a drag reducing agent. Four samples of each variety of crude oil were dosed at room temperature with 5 weight percent of Polymer A, Polymer B, LP 100, and LP 300 respectively. The samples were allowed to roll overnight to insure full dissolution of the drag reducing agent into the samples. After rolling, the samples were visually inspected for their elastic response by inserting a hooked-end spatula into the sample and pulling the spatula away from the bulk of the sample. Some samples yielded a high response, meaning that a highly elastic "string" or "rope" of crude oil could be pulled from the sample. Conversely, some samples yielded no response, meaning that the crude oil merely dripped from the spatula.

Table 1 – Asphaltene Content, API Gravity, and Elasticity Response

		ASPHALTENE CONTENT			ELASTICITY RESPONSE (AFFINITY)			
Crude Oil Sample	Type	Test 1	Test 2	API Gravity	LP 100	LP 300	Polymer A	Polymer B
Merey	Heavy	16.8	15.5	16.0°	None	None	High	High
Petrozuata	Heavy	18.8	18.1	9.1°	None	None	High	High
Corocoro	Heavy	6.0	6.7	25.1°	None	None	High	High
Albian	Heavy	11.0	10.6	22.4°	None	None	High	High
Bow River	Heavy	11.4	10.3	21.8°	None	None	High	High
Maya	Heavy	14.6	15.4	21.9°	None	None	High	High
Western Canadian Select	Heavy	11.5	11.9	20.9°	None	None	High	High
San Joaquin Valley	Heavy	8.9	8.9	13.0°	None	None	High	High
Marlim Blend	Heavy	6.7	6.6	22.2°	High	High	High	High
West Texas Sour	Intermediate	2.8	2.8	31.6°	High	High	Moderate	Moderate
West Texas Intermediate	Light	0.5	-	41.6°	High	High	Moderate	Moderate
Basrah	Light	4.8	-	31.0°	High	High	Moderate	Moderate

36

The results in Table 1 tend to show that crude oils having a higher asphaltene content and/or lower API gravity have a higher affinity for Polymers A and B than for LP 100 and 300. Evidence of stronger affinity (i.e., increased elasticity) is generally an indication of a higher potential for performance as a drag reducing agent.

5

Example 4: Extensional Rheometry

The extensional viscosity (or extensional behavior) of a fluid treated with a drag reducing polymer is directly related to the polymer's potential for reducing turbulent drag in the fluid. If increased extensional behavior is observed in the fluid upon addition of the drag reducing polymer, this is indicative of increased potential for drag reduction performance. Conversely, if no extensional behavior is observed, the potential for drag reduction performance in that fluid is unlikely. The extensional behavior of a treated fluid can be determined by capillary breakup extensional rheometry testing, performed on a HAAKE CaBER 1, available from Thermo Electron Corp., Newington, N.H., U.S.A.

The HAAKE CaBER 1 is operated by placing a small quantity of sample (less than 0.1 ml) between top and bottom circular plates using a 16 gauge, 1-inch long syringe needle. The top plate is rapidly separated upwardly from the bottom plate at a user-selected strain rate, thereby forming an unstable fluid filament by imposing an instantaneous level of extensional strain on the fluid sample. After cessation of stretching, the fluid at the mid-point of the filament undergoes an extensional strain rate defined by the extensional properties of the fluid. A laser micrometer monitors the midpoint diameter of the gradually thinning fluid filament as a function of time. The competing effects of surface tension, viscosity, mass transfer and elasticity can be quantified using model fitting analysis software.

In this example, three samples were prepared and tested for extensional rheometry using a HAAKE CaBER 1. The first sample was untreated (neat) San Joaquin Valley Heavy (SJVH) crude oil. The second sample was SJVH crude containing 500 ppmw of the active polymer found in Polymer A (poly(2-ethylhexyl methacrylate)) as prepared in Example 1, and the third sample was SJVH crude containing 500 ppmw of the active polymer found in LP 100 (poly(1-decene)) as described in example 2.

According to the procedure described above, less than 0.1 ml of each of these three samples was placed between the two plates of the CaBER 1, and the plates were separated quickly while measuring the diameter of the resultant filament. For each test, the default instrument settings were employed, and a Hencky strain of $\epsilon = 0.70$ was used.

5 Hencky strain is defined as:

$$\epsilon = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right)$$

where $\frac{L}{L_0}$ is the relative extension of the fluid. The diameter of the resultant filament
10 was measured against time. Each sample in the above described procedure was tested 10 times to obtain statistical confidence in the data. The results from these tests are shown in Figures 1 through 3. Additionally, each test was performed at a room temperature of about 25° C.

In each of Figures 1, 2, and 3, the filament diameter was normalized, such that a
15 filament diameter of d/d_0 is shown, where d_0 is the filament diameter at time zero (0 seconds) and d is the filament diameter at any given time thereafter. The results from these tests show that the extensional behavior of the untreated SJVH crude oil and SJVH crude oil containing 500 ppmw the active polymer found in LP 100 (poly(1-decene)) are very similar (shown in Figures 1 and 3, respectively), indicating that LP 100 does not
20 have any noticeable potential for reducing drag of heavy crude oil in a pipeline. However, SJVH having 500 ppmw of the active polymer found in Polymer A (poly(2-ethylhexyl methacrylate)) shows a significant increase in extensional rheometry, as shown in Figure 2. This increase in extensional rheometry indicates an increased potential for Polymer A to reduce drag of heavy crude oil in a pipeline.

25

Example 5: Pipeline Testing

Pipeline field testing was performed with various diameter pipelines, and various crude oils, comparing the performance of Polymers A and B, as prepared in Example 1, with LP 100 and LP 300, as described in Example 2. The following three tests were

performed, followed by their respective results in tables 2, 3, and 4. For each of the three tests described below, the percent drag reduction (%DR) was determined by measuring the pressure drop in the segment of pipe being tested prior to addition of drag reducing agent (ΔP_{base}) and measuring the pressure drop in the segment of pipe being tested after
5 addition of drag reducing agent ($\Delta P_{\text{treated}}$). The percent drag reduction was then determined according to the following formula:

$$\%DR = ((\Delta P_{\text{base}} - \Delta P_{\text{treated}}) / \Delta P_{\text{base}}) \times 100\%$$

10 Test 1

Test 1 was conducted in a 12-inch diameter crude oil pipeline carrying West Texas Intermediate (WTI) crude oil. This crude oil is a light crude, generally having an API gravity of about 40°. WTI generally has a viscosity of approximately 4.5 centistokes at pipeline temperatures of 65 to 69°F. The pipeline tests in Test 1 were
15 conducted in a 62-mile segment of the pipeline running from Wichita Falls, Texas, to Bray, Oklahoma. The nominal flow rate of the pipeline during the field tests was 2,350 barrels/hr, and the nominal flow velocity in the pipeline was 4.5 ft/s. The following drag reduction performance was achieved:

20 **Table 2 – LP 100 v. Polymer A & Polymer B in Light Crude (WTI)**

PRODUCT	CONCENTRATION (ppmw)	DRAG REDUCTION (%)
LP 100	4.7	33.8
LP 100	23.5	67.2
Polymer A	40.4	24.4
Polymer A	80.1	36.3
Polymer B	40.2	31.3
Polymer B	81.0	40.4
Polymer B	150.4	45.7

Test 2

Test 2 was conducted in an 18-inch diameter crude oil pipeline carrying Albion Heavy Sour (AHS) crude oil blend. This crude oil blend is a heavy crude oil, generally having an API gravity of about 22°. AHS generally has a viscosity of approximately 84 centistokes at a pipeline temperature of 71°F. The pipeline tests in Test 2 were conducted in a 54-mile segment of the pipeline running from Cushing, Oklahoma, to Marland, Oklahoma. The nominal flow velocity in the pipeline was 4.8 ft/s. The nominal calculated Reynolds number for the pipeline was 7,500. The following drag reduction performance was achieved:

Table 3 – LP 100 v. Polymer B in Heavy Crude (AHS)

PRODUCT	CONCENTRATION (ppmw)	DRAG REDUCTION (%)
LP 100	41.6	0
Polymer B	25.2	23.1
Polymer B	100.0	42.5

Test 3

Test 3 was conducted in an 8-inch diameter crude oil pipeline carrying San Joaquin Valley Heavy (SJVH) crude oil blend. This crude oil blend is a heavy crude oil, generally having an API gravity of about 13°. SJVH generally has a viscosity of approximately 100 centistokes at a pipeline temperature of 165°F. The pipeline tests in Test 3 were conducted in a 14-mile segment of the pipeline running from the Middlewater pump station to the Junction pump station, both in California. The nominal flow rate of the pipeline during Test 3 was 1,300 barrels/hr, and the nominal flow velocity in the pipeline was 5.6 ft/s. The nominal calculated Reynolds number for the pipeline was 4,000. The following drag reduction performance was achieved:

Table 4 – LP 300 v. Polymer A & Polymer B in Heavy Crude (SJ VH)

PRODUCT	CONCENTRATION (ppmw)	DRAG REDUCTION (%)
LP 300	187.0	0
Polymer A	50.0	28.5
Polymer A	100.0	39.5
Polymer B	50.0	28.8
Polymer B	100	36.7

Comparing the above three tests, the results listed in Table 2 tend to show that the drag reduction achieved by addition of LP 100 product in light crude oil yields slightly more favorable results than either of the EXP products. However, when heavy crude oils are used, as shown in Tables 3 and 4, the use of Polymers A or B results in higher percentages of drag reduction than either of the LP products.

NUMERICAL RANGES

The present description uses numerical ranges to quantify certain parameters relating to the invention. It should be understood that when numerical ranges are provided, such ranges are to be construed as providing literal support for claim limitations that only recite the lower value of the range as well as claims limitation that only recite the upper value of the range. For example, a disclosed numerical range of 10 to 100 provides literal support for a claim reciting “greater than 10” (with no upper bounds) and a claim reciting “less than 100” (with no lower bounds).

The present description uses specific numerical values to quantify certain parameters relating to the invention, where the specific numerical values are not expressly part of a numerical range. It should be understood that each specific numerical value provided herein is to be construed as providing literal support for a broad, intermediate, and narrow range. The broad range associated with each specific numerical value is the numerical value plus and minus 60 percent of the numerical value, rounded to two significant digits. The intermediate range associated with each specific numerical value is the numerical value plus and minus 30 percent of the numerical value,

rounded to two significant digits. The narrow range associated with each specific numerical value is the numerical value plus and minus 15 percent of the numerical value, rounded to two significant digits. For example, if the specification describes a specific temperature of 62°F, such a description provides literal support for a broad numerical range of 25°F to 99°F (62°F +/- 37°F), an intermediate numerical range of 43°F to 81°F (62°F +/- 19°F), and a narrow numerical range of 53°F to 71°F (62°F +/- 9°F). These broad, intermediate, and narrow numerical ranges should be applied not only to the specific values, but should also be applied to differences between these specific values. Thus, if the specification describes a first pressure of 110 psia and a second pressure of 48 psia (a difference of 62 psi), the broad, intermediate, and narrow ranges for the pressure difference between these two streams would be 25 to 99 psi, 43 to 81 psi, and 53 to 71 psi, respectively.

DEFINITIONS

As used herein, the terms "comprising," "comprises," and "comprise" are open-ended transition terms used to transition from a subject recited before the term to one or more elements recited after the term, where the element or elements listed after the transition term are not necessarily the only elements that make up the subject.

As used herein, the terms "including," "includes," and "include" have the same open-ended meaning as "comprising," "comprises," and "comprise."

As used herein, the terms "having," "has," and "have" have the same open-ended meaning as "comprising," "comprises," and "comprise."

As used herein, the terms "containing," "contains," and "contain" have the same open-ended meaning as "comprising," "comprises," and "comprise."

As used herein, the terms "a," "an," "the," and "said" mean one or more.

As used herein, the term "and/or," when used in a list of two or more items, means that any one of the listed items can be employed by itself or any combination of two or more of the listed items can be employed. For example, if a composition is described as containing components A, B, and/or C, the composition can contain A alone; B alone; C alone; A and B in combination; A and C in combination; B and C in combination; or A, B, and C in combination.

The preferred forms of the invention described above are to be used as illustration only, and should not be used in a limiting sense to interpret the scope of the present invention. Obvious modifications to the exemplary embodiments, set forth above, could
5 be readily made by those skilled in the art without departing from the spirit of the present invention.

The inventors hereby state their intent to rely on the Doctrine of Equivalents to determine and assess the reasonably fair scope of the present invention as pertains to any apparatus not materially departing from but outside the literal scope of the invention as
10 set forth in the following claims.

What is claimed is:

1. A method comprising: introducing a drag reducing polymer into a liquid hydrocarbon having an asphaltene content of at least about 3 weight percent and an API gravity of less than about 26° to thereby produce a treated liquid hydrocarbon, wherein said drag reducing polymer comprises at least about 10,000 repeating units, and wherein a plurality of said repeating units comprise a heteroatom.
2. The method of claim 1, wherein said liquid hydrocarbon has an API gravity in the range of from about 5° to about 25° and an asphaltene content in the range of from about 4 to about 35 weight percent.
3. The method of claim 1, wherein said liquid hydrocarbon has an API gravity in the range of from 5° to 23° and an asphaltene content in the range of from 5 to 25 weight percent.
4. The method of claim 1, wherein said liquid hydrocarbon has a sulfur content of at least about 1 weight percent.
5. The method of claim 1, wherein said liquid hydrocarbon has a nitrogen content of at least about 1,300 ppmw.
6. The method of claim 1, wherein said liquid hydrocarbon has a metal content in the range of from about 1 to about 2,000 ppmw.
7. The method of claim 1, wherein said liquid hydrocarbon comprises at least about 15 weight percent of a residuum having a boiling point of at least about 1,050°F, and wherein said liquid hydrocarbon has a Conradson carbon content in the range of from about 3.5 to about 45 weight percent.
8. The method of claim 1, wherein said liquid hydrocarbon has a sulfur content in the range of from about 1.2 to about 9 weight percent, wherein said liquid

hydrocarbon has a nitrogen content of at least about 1,400 ppmw, and wherein said liquid hydrocarbon has a metal content in the range of from about 50 to about 1,500 ppmw.

5 9. The method of claim 1, wherein said liquid hydrocarbon is heavy crude oil.

10 10. The method of claim 1, wherein said drag reducing polymer comprises perfluoroalkyl groups in an amount in the range of from about 0 to about 1 percent based on the total number of said repeating units.

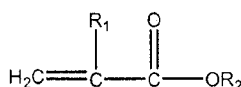
11. The method of claim 1, wherein at least about 10 percent of said repeating units comprise a heteroatom.

15 12. The method of claim 1, wherein said heteroatom comprises an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, a phosphorous atom, and/or a chlorine atom.

13. The method of claim 1, wherein said heteroatom has a partial charge.

20 14. The method of claim 1, wherein said repeating units comprise the residue of one or more monomers selected from the group consisting of:

(A)



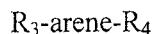
25

wherein R_1 is H or a C1-C10 alkyl radical, and R_2 is H, a C1-C30 alkyl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, an aryl-substituted C1-C10 alkyl radical, a $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{R}_A$ or $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_x-\text{R}_A$ radical wherein x is in the range of from 1 to 50 and R_A is H, a C1-C30 alkyl radical, or a C6-C30 alkylaryl radical;

30

45

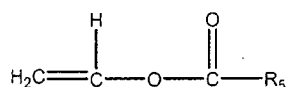
(B)



- 5 wherein arene is a phenyl, naphthyl, anthracenyl, or phenanthrenyl, R_3 is CH=CH_2 or $\text{CH}_3\text{-C=CH}_2$, and R_4 is H, a C1-C30 alkyl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, Cl, SO_3 , OR_B , or COOR_C , wherein R_B is H, a C1-C30 alkyl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, or an aryl-substituted C1-C10 alkyl radical, and wherein R_C is
- 10 H, a C1-C30 alkyl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, or an aryl-substituted C1-C10 alkyl radical;

(C)

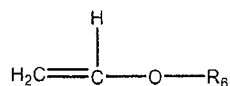
15



wherein R_5 is H, a C1-C30 alkyl radical, or a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical;

20

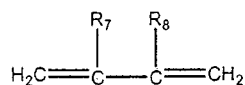
(D)



wherein R_6 is H, a C1-C30 alkyl radical, or a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical;

25

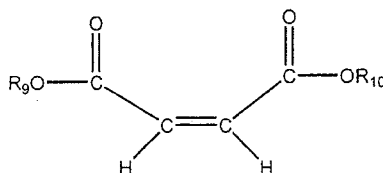
(E)



46

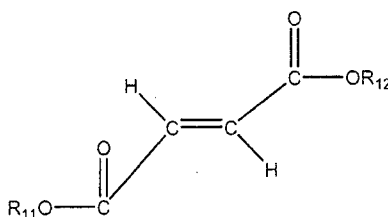
wherein R_7 is H or a C1-C18 alkyl radical, and R_8 is H, a C1-C18 alkyl radical, or Cl;

(F)



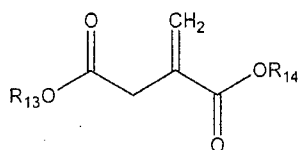
wherein R_9 and R_{10} are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals;

(G)



wherein R_{11} and R_{12} are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals;

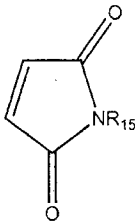
(H)



wherein R_{13} and R_{14} are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals;

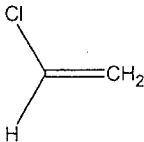
47

(I)



5 wherein R₁₅ is H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals;

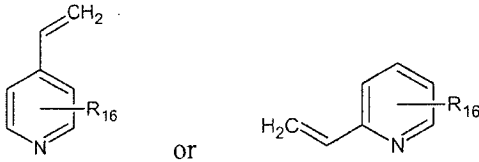
(J)



10

;

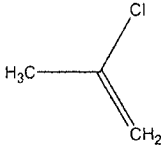
(K)



15

wherein R₁₆ is H, a C1-C30 alkyl radical, or a C6-C20 aryl radical;

(L)

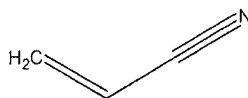


20

;

48

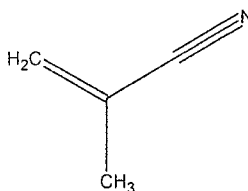
(M)



;

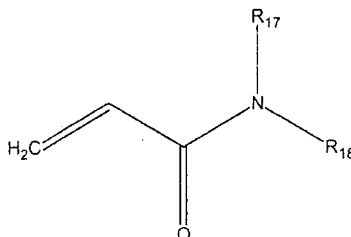
5

(N)



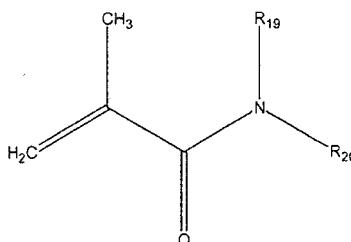
;

10 (O)



wherein R₁₇ and R₁₈ are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or
15 heterocyclic radicals;

(P)



49

wherein R₁₉ and R₂₀ are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals.

5

15. The method of claim 1, wherein said drag reducing polymer comprises repeating units of the residues of C4-C20 alkyl, C6-C20 substituted or unsubstituted aryl, or aryl-substituted C1-C10 alkyl ester derivatives of methacrylic acid or acrylic acid.

10

16. The method of claim 1, wherein said drag reducing polymer is a homopolymer comprising repeating units of the residues of 2-ethylhexyl methacrylate monomers.

15

17. The method of claim 1, wherein said drag reducing polymer comprises the residue of at least one monomer having at least one heteroatom and the residue of at least one monomer having no heteroatoms.

20

18. The method of claim 1, wherein said drag reducing polymer is a copolymer comprising repeating units of the residues of 2-ethylhexyl methacrylate monomers and the residues of at least one other monomer.

25

19. The method of claim 1, wherein said drag reducing polymer is a copolymer comprising repeating units of the residues of 2-ethylhexyl methacrylate monomers and the residues of butyl acrylate monomers.

30

20. The method of claim 1, wherein said treated liquid hydrocarbon comprises in the range of from about 0.1 to about 500 ppmw of said drag reducing polymer.

21. The method of claim 1, wherein said drag reducing polymer has a solubility parameter of at least about 17.

50

22. The method of claim 1, wherein said liquid hydrocarbon has a solubility parameter of at least about 17.

5 23. The method of claim 1, wherein said drag reducing polymer has a solubility parameter within at least about 20 percent of the solubility parameter of said liquid hydrocarbon.

10 24. The method of claim 1, wherein said liquid hydrocarbon is a component of a fluid mixture that further comprises a non-hydrocarbon fluid and/or a non-liquid phase, wherein said fluid mixture comprises at least about 50 weight percent of said liquid hydrocarbon.

25. A method comprising: introducing a drag reducing polymer into a liquid hydrocarbon having an asphaltene content of at least about 3 weight percent and an API gravity of less than about 26° to thereby produce a treated liquid hydrocarbon, wherein said drag reducing polymer includes at least one repeating unit having at least one heteroatom, and wherein the viscosity of said treated liquid hydrocarbon is not less than the viscosity of said liquid hydrocarbon prior to treatment with said drag reducing polymer.

26. The method of claim 25, wherein said liquid hydrocarbon has an API gravity in the range of from about 5° to about 25° and an asphaltene content in the range of from about 4 to about 35 weight percent.

27. The method of claim 25, wherein said liquid hydrocarbon has a sulfur content of at least about 1 weight percent.

28. The method of claim 25, wherein said liquid hydrocarbon has a nitrogen content of at least about 1,300 ppmw.

29. The method of claim 25, wherein said liquid hydrocarbon has a metal content in the range of from about 1 to about 2,000 ppmw.

30. The method of claim 25, wherein said liquid hydrocarbon comprises at least about 15 weight percent of a residuum having a boiling point of at least about 1,050°F, and wherein said liquid hydrocarbon has a Conradson carbon content in the range of from about 3.5 to about 45 weight percent.

31. The method of claim 25, wherein said liquid hydrocarbon has a sulfur content in the range of from about 1.2 to about 9 weight percent, wherein said liquid hydrocarbon has a nitrogen content of at least about 1,400 ppmw, and wherein said liquid hydrocarbon has a metal content in the range of from about 50 to about 1,500 ppmw.

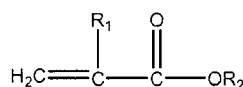
32. The method of claim 25, wherein said liquid hydrocarbon is heavy crude oil.

5 33. The method of claim 25, wherein said drag reducing polymer comprises at least about 10,000 repeating units.

34. The method of claim 33, wherein at least about 10 percent of said repeating units comprises a heteroatom, wherein said heteroatom comprises an oxygen
10 atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, a phosphorus atom, and/or a chlorine atom.

35. The method of claim 25, wherein said repeating unit comprises the residues of one or more monomers selected from the group consisting of:

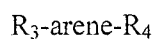
15 (A)



wherein R_1 is H or a C1-C10 alkyl radical, and R_2 is H, a C1-C30 alkyl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl
20 radical, an aryl-substituted C1-C10 alkyl radical, a $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{-R}_A$ or $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_x\text{-R}_A$ radical wherein x is in the range of from 1 to 50 and R_A is H, a C1-C30 alkyl radical, or a C6-C30 alkylaryl radical;

(B)

25

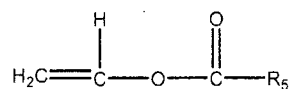


wherein arene is a phenyl, naphthyl, anthracenyl, or phenanthrenyl, R_3 is $\text{CH}=\text{CH}_2$ or $\text{CH}_3\text{-C}=\text{CH}_2$, and R_4 is H, a C1-C30 alkyl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, Cl, SO_3 , OR_B , or COOR_C , wherein R_B is H, a C1-C30 alkyl radical, a
30 C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, a C6-C20 substituted or

unsubstituted aryl radical, or an aryl-substituted C1-C10 alkyl radical, and wherein R_C is H, a C1-C30 alkyl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, or an aryl-substituted C1-C10 alkyl radical;

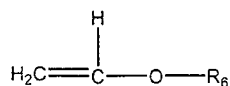
5

(C)



10 wherein R_5 is H, a C1-C30 alkyl radical, or a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical;

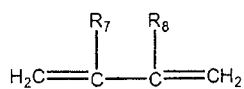
(D)



15

wherein R_6 is H, a C1-C30 alkyl radical, or a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical;

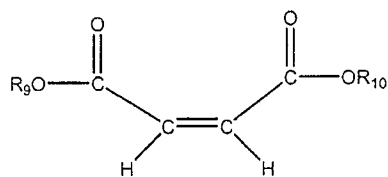
(E)



20

wherein R_7 is H or a C1-C18 alkyl radical, and R_8 is H, a C1-C18 alkyl radical, or Cl;

(F)

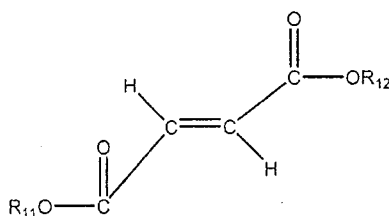


25

wherein R_9 and R_{10} are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals;

5

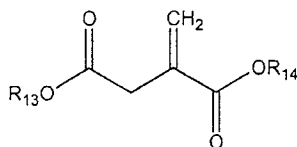
(G)



wherein R_{11} and R_{12} are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals;

10

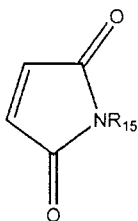
(H)



15

wherein R_{13} and R_{14} are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals;

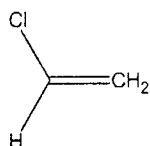
20 (I)



55

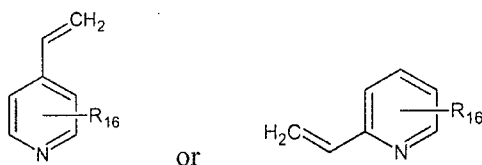
wherein R_{15} is H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or heterocyclic radicals;

5 (J)



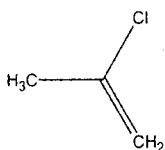
;

10 (K)



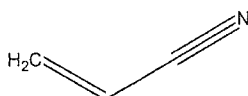
wherein R_{16} is H, a C1-C30 alkyl radical, or a C6-C20 aryl radical;

15 (L)



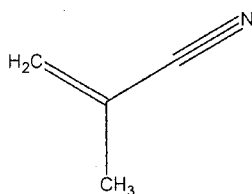
;

20 (M)



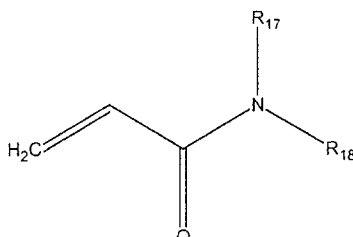
;

(N)



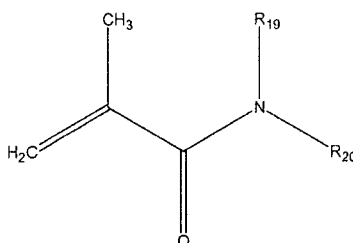
;

5 (O)



wherein R_{17} and R_{18} are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or
10 heterocyclic radicals;

(P)



15

wherein R_{19} and R_{20} are independently H, a C1-C30 alkyl radical, a C6-C20 substituted or unsubstituted aryl radical, a C5-C30 substituted or unsubstituted cycloalkyl radical, or
heterocyclic radicals.

57

36. The method of claim 25, wherein said drag reducing polymer comprises repeating units of the residues of C4-C20 alkyl, C6-C20 substituted or unsubstituted aryl, or aryl-substituted C1-C10 alkyl ester derivatives of methacrylic acid or acrylic acid.

5 37. The method of claim 25, wherein said drag reducing polymer is a homopolymer comprising repeating units of the residues of 2-ethylhexyl methacrylate monomers.

10 38. The method of claim 25, wherein said drag reducing polymer is a copolymer comprising repeating units of the residues of 2-ethylhexyl methacrylate monomers and the residues of at least one other monomer.

15 39. The method of claim 25, wherein said drag reducing polymer is a copolymer comprising repeating units of the residues of 2-ethylhexyl methacrylate monomers and the residues of butyl acrylate monomers.

20 40. The method of claim 25, wherein said treated liquid hydrocarbon comprises in the range of from about 0.1 to about 500 ppmw of said drag reducing polymer.

41. The method of claim 25, wherein said drag reducing polymer has a solubility parameter within at least about 20 percent of the solubility parameter of said liquid hydrocarbon.

25 42. The method of claim 25, wherein said liquid hydrocarbon is a component of a fluid mixture that further comprises an non-hydrocarbon fluid and/or a non-liquid phase, wherein said fluid mixture comprises at least about 50 weight percent of said liquid hydrocarbon.

43. A method for reducing pressure drop associated with the turbulent flow of heavy crude oil through a pipeline, wherein said heavy crude oil has an API gravity of less than about 26° and an asphaltene content of at least about 5 weight percent, said method comprising:

- 5 (a) introducing a drag reducing polymer into said heavy crude oil, wherein said drag reducing polymer comprises at least about 25,000 repeating units; and
- (b) flowing the resulting treated crude oil through said pipeline, wherein the viscosity of said treated crude oil is not less than the viscosity of said
- 10 heavy crude oil prior to treatment with said drag reducing polymer.

44. The method of claim 43, wherein said heavy crude oil has a sulfur content of at least about 1 weight percent.

- 15 45. The method of claim 43, wherein said heavy crude oil has a nitrogen content of at least about 1,300 ppmw.

46. The method of claim 43, wherein said heavy crude oil has a metal content in the range of from about 1 to about 2,000 ppmw.

20

47. The method of claim 43, wherein said drag reducing polymer comprises at least about 50,000 repeating units.

48. The method of claim 43, wherein said repeating units comprise the
- 25 residues of one or more monomers selected from the group consisting of 2-ethylhexyl methacrylate, styrene or its derivatives, butadiene or its derivatives, acrylates, methacrylates, and combinations thereof.

49. The method of claim 43, wherein said repeating units comprise the

30 residues of one or more monomers selected from the group consisting of 2-ethylhexyl methacrylate and butyl acrylate.

59

50. The method of claim 43, wherein said heavy crude oil is a component of a fluid mixture that further comprises water and/or a natural gas, wherein said fluid mixture comprises at least about 50 weight percent of said heavy crude oil.

60

51. A method comprising: introducing a drag reducing polymer into a liquid hydrocarbon having an asphaltene content of at least about 3 weight percent and an API gravity of less than about 26° to thereby produce a treated liquid hydrocarbon, wherein said drag reducing polymer comprises at least about 10,000 repeating units, and wherein
5 said drag reducing polymer has a solubility parameter of at least about 17.

52. The method of claim 51, wherein said drag reducing polymer has a solubility parameter in the range of from about 17.5 to about 23.

10 53. The method of claim 51, wherein said liquid hydrocarbon has a solubility parameter in the range of from about 17.1 to about 24.

54. The method of claim 51, wherein said liquid hydrocarbon has a solubility parameter within at least about 20 percent of the solubility parameter of said drag
15 reducing polymer.

55. The method of claim 51, wherein said liquid hydrocarbon has a solubility parameter within at least 4 MPa^{1/2} of the solubility parameter of said drag reducing
20 polymer.

56. The method of claim 51, wherein said liquid hydrocarbon has a sulfur content of at least about 1 weight percent.

57. The method of claim 51, wherein said liquid hydrocarbon has a nitrogen
25 content of at least about 1,300 ppmw.

58. The method of claim 51, wherein said liquid hydrocarbon has a metal content in the range of from about 1 to about 2,000 ppmw.

30 59. The method of claim 51, wherein said liquid hydrocarbon comprises at least about 15 weight percent of a residuum having a boiling point of at least about

1,050°F, and wherein said liquid hydrocarbon has a Conradson carbon content in the range of from about 3.5 to about 45 weight percent.

5 60. The method of claim 51, wherein said liquid hydrocarbon is heavy crude oil.

61. The method of claim 51, wherein said drag reducing polymer comprises repeating units of the residues of C4-C20 alkyl, C6-C20 substituted or unsubstituted aryl, or aryl-substituted C1-C10 alkyl ester derivatives of methacrylic acid or acrylic acid.
10

62. The method of claim 51, wherein said drag reducing polymer is a copolymer comprising repeating units of the residues of 2-ethylhexyl methacrylate monomers and the residues of at least one other monomer.

63. A method comprising: introducing a drag reducing polymer into a liquid hydrocarbon having an asphaltene content of at least about 3 weight percent and an API gravity of less than about 26° to thereby produce a treated liquid hydrocarbon, wherein
5 said drag reducing polymer comprises at least about 10,000 repeating units, and wherein said drag reducing polymer has a solubility parameter within at least about 20 percent of the solubility parameter of said liquid hydrocarbon.

64. The method of claim 63, wherein said drag reducing polymer has a
10 solubility parameter within at least about 18 percent of the solubility parameter of said liquid hydrocarbon.

65. The method of claim 63, wherein said drag reducing polymer has a solubility parameter in the range of from about 17.5 to about 23.
15

66. The method of claim 63, wherein said liquid hydrocarbon has a solubility parameter in the range of from about 17.1 to about 24.

67. The method of claim 63, wherein said drag reducing polymer has a
20 solubility parameter within at least 4 MPa^{1/2} of the solubility parameter of said liquid hydrocarbon.

68. The method of claim 63, wherein said liquid hydrocarbon has a sulfur content of at least about 1 weight percent.
25

69. The method of claim 63, wherein said liquid hydrocarbon has a nitrogen content of at least about 1,300 ppmw.

70. The method of claim 63, wherein said liquid hydrocarbon has a metal
30 content in the range of from about 1 to about 2,000 ppmw.

71. The method of claim 63, wherein said liquid hydrocarbon comprises at least about 15 weight percent of a residuum having a boiling point of at least about 1,050°F, and wherein said liquid hydrocarbon has a Conradson carbon content in the range of from about 3.5 to about 45 weight percent.

5

72. The method of claim 63, wherein said liquid hydrocarbon is heavy crude oil.

73. The method of claim 63, wherein said repeating units comprise the
10 residue of one or more monomers selected from the group consisting of 2-ethylhexyl methacrylate, styrene or its derivatives, butadiene or its derivatives, acrylates, methacrylates, and combinations thereof.

74. The method of claim 63, wherein said drag reducing polymer comprises
15 repeating units of the residues of C4-C20 alkyl, C6-C20 substituted or unsubstituted aryl, or aryl-substituted C1-C10 alkyl ester derivatives of methacrylic acid or acrylic acid.

75. The method of claim 63, wherein said drag reducing polymer is a
20 copolymer comprising repeating units of the residues of 2-ethylhexyl methacrylate monomers and the residues of at least one other monomer.

64

Normalized Capillary Breakup Filament Diameter Profile for Untreated San Joaquin Valley Heavy Crude Oil

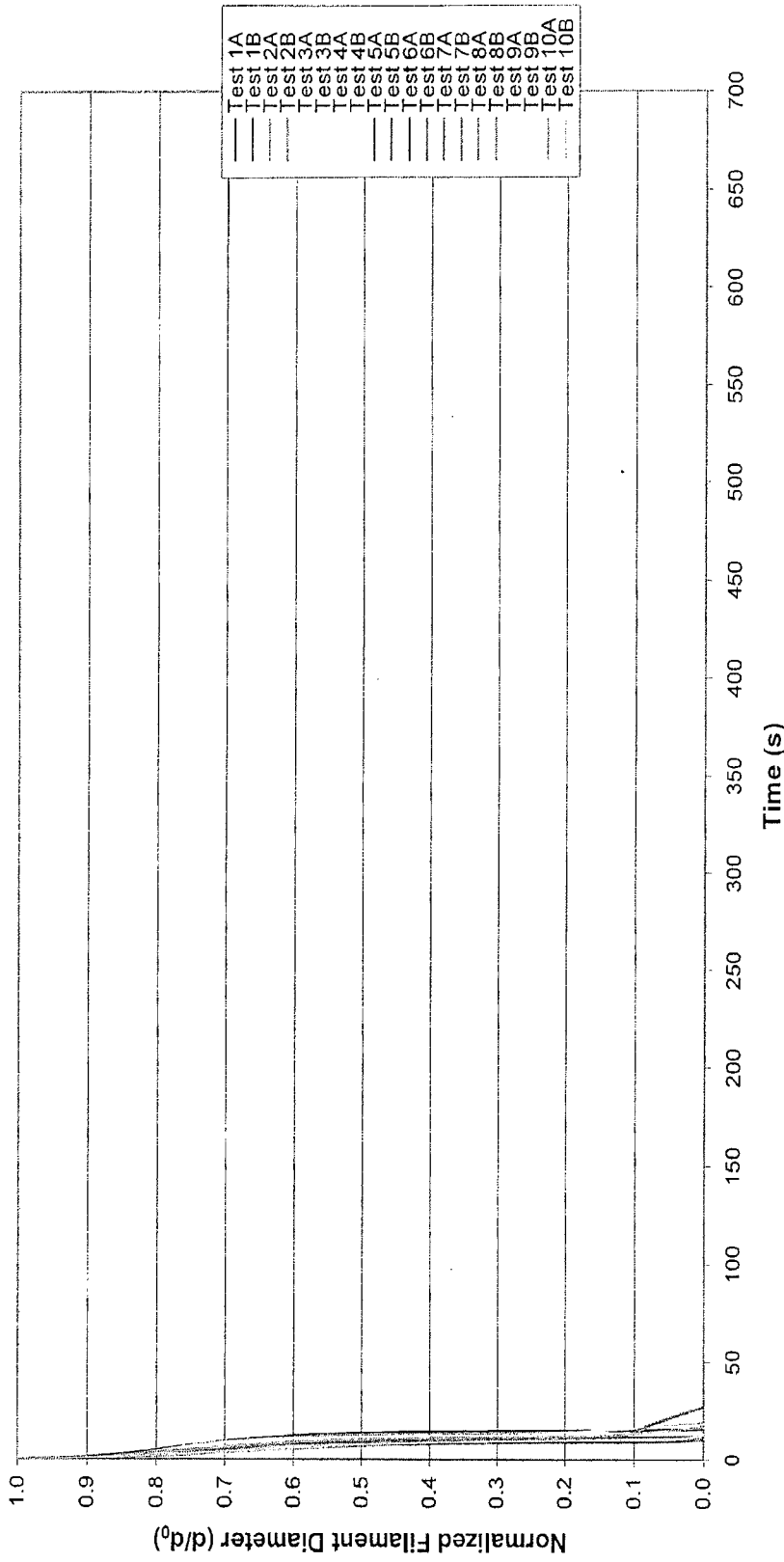


FIG. 1

65

Normalized Capillary Breakup Filament Diameter Profile for San Joaquin Valley Heavy Crude
Oil Treated with 500 ppm_w of Poly(2-ethylhexyl methacrylate)

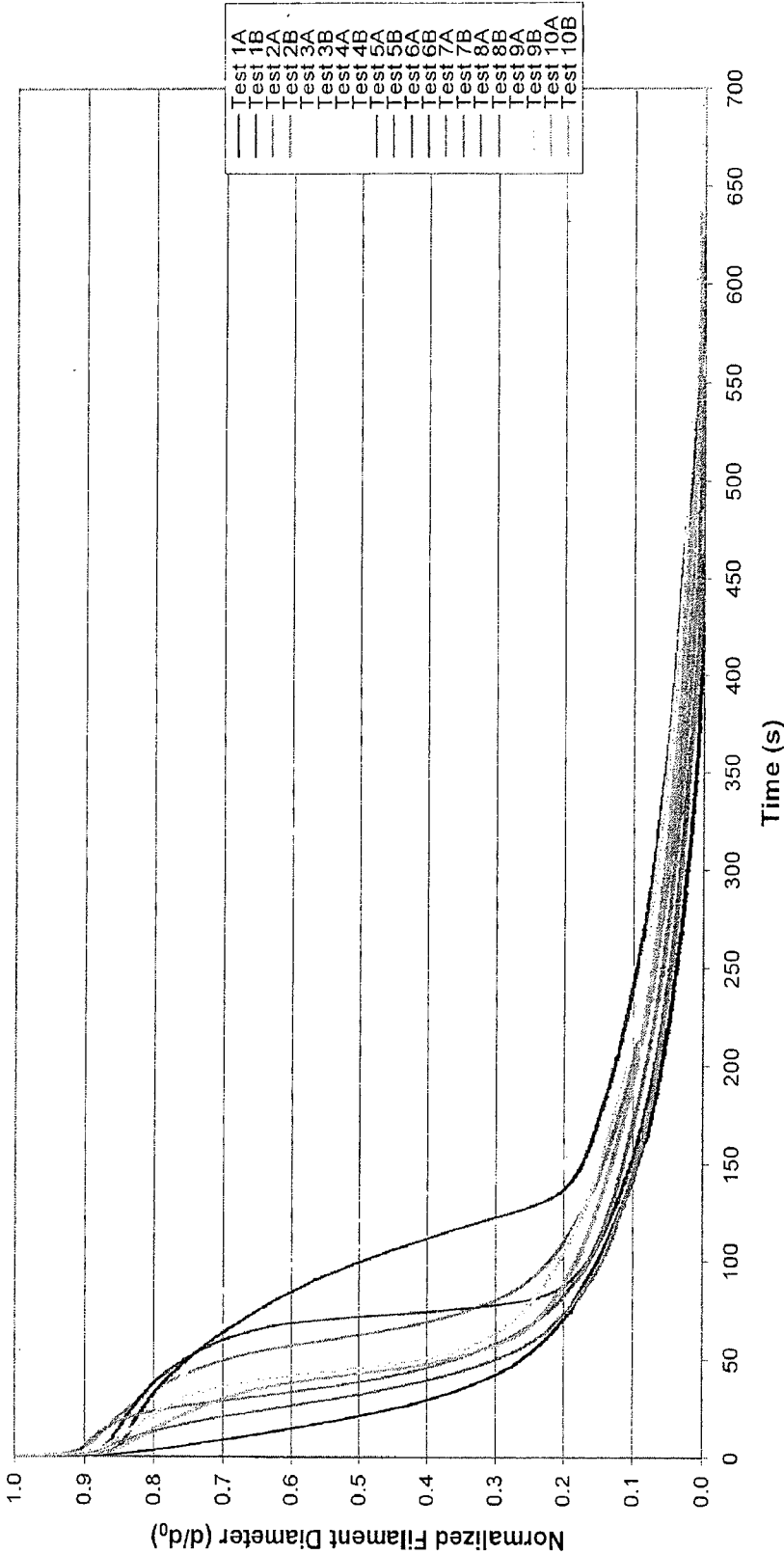


FIG. 2

26

Normalized Capillary Breakup Filament Diameter Profile for San Joaquin Valley Heavy Crude
Oil Treated with 500 ppm_w of Poly(1-decene)

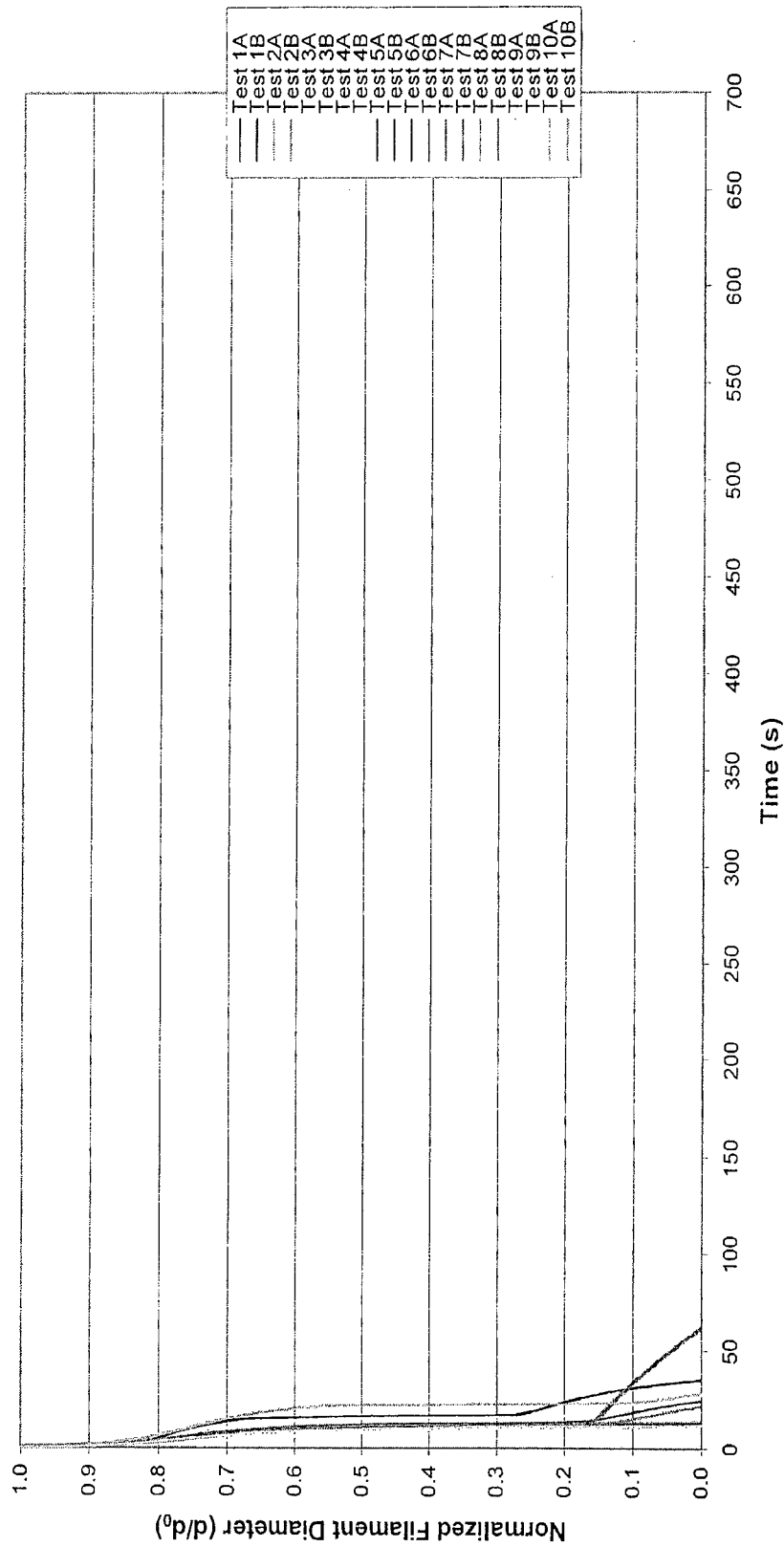


FIG. 3

REDUCCIÓN DE ARRASTRE DE PETRÓLEOS CRUDOS ASFALTÉNICOS

ANTECEDENTE DE LA INVENCION

5 1. Campo de la invención

La presente invención se relaciona generalmente con reductores de arrastre de alto peso molecular para uso en petróleos crudos. En otro aspecto, la presente invención se relaciona con polímeros de reducción de arrastre de alto peso molecular para uso en petróleos crudos que tienen un contenido de asfalteno de 10 por lo menos aproximadamente 3% en peso y una gravedad API de menos de aproximadamente 26°.

2. Descripción de la técnica anterior

15

Cuando los fluidos se transportan por un oleoducto, típicamente hay una caída en la presión del fluido debido a fricción entre la pared del oleoducto y el fluido.

Debido a esta caída en la presión, para un oleoducto dado, el fluido se puede transportar con suficiente presión para alcanzar el rendimiento deseado. Cuando

20 proporciones de flujo más altas se desean a través del oleoducto, se debe aplicar más presión debido al hecho que, como las proporciones de flujo se incrementan, la diferencia en la presión origina que la caída de presión también se incremente.

Sin embargo, limitaciones en el diseño en los oleoductos limitan la cantidad de presión que se puede emplear. Los problemas asociados con la caída de presión

25 son más agudos cuando los fluidos se transportan durante largas distancias. Tales caídas de presión pueden resultar en ineficiencias que incrementan los costos de equipo y operación.

Para aliviar los problemas asociados con la caída de presión, muchos en la industria utilizan aditivos de reducción de arrastre en el fluido. Cuando el flujo de fluido en un oleoducto es turbulento, se pueden emplear reductores de arrastre poliméricos de alto peso molecular para mejorar el flujo. Un reductor de arrastre es una composición capaz de reducir sustancialmente la pérdida de fricción asociada con el flujo turbulento de un fluido a través de un oleoducto. El papel de estos aditivos es suprimir el crecimiento de remolinos turbulentos, que resulta en una mayor velocidad de flujo a una presión de bombeo constante. Los polímeros de ultra alto peso molecular se conocen por su buena función como reductores de arrastre, particularmente en líquidos de hidrocarburo. En general, la reducción de arrastre depende en parte del peso molecular del aditivo de polímero y su capacidad para disolverse en el hidrocarburo bajo flujo turbulento. Los polímeros de reducción de arrastre efectivos típicamente tienen pesos moleculares en exceso de cinco millones.

Los reductores de arrastre poliméricos convencionales, sin embargo, típicamente no se desarrollan bien en petróleos crudos que tienen una gravedad API baja y/o un alto contenido de asfalteno. De acuerdo con lo anterior, existe una necesidad para mejorar agentes de reducción de arrastre capaces de reducir la caída de presión asociada con el flujo turbulento de gravedad API baja y/o petróleos crudos de asfalteno altos a través de los oleoductos.

RESUMEN DE LA INVENCION

25

En una modalidad de la presente invención, se proporciona un método que comprende: introducir un polímero de reducción de arrastre dentro de un

hidrocarburo líquido que tiene un contenido de asfalteno de por lo menos aproximadamente 3% en peso y una gravedad API de menos de aproximadamente 26° para producir de este modo un hidrocarburo líquido tratado. El polímero de reducción de arrastre comprende por lo menos aproximadamente 10,000 unidades de repetición, y una pluralidad de las unidades de repetición comprende un heteroátomo.

En otra modalidad de la presente invención, se proporciona un método que comprende: introducir un polímero de reducción de arrastre dentro de un hidrocarburo líquido que tiene un contenido de asfalteno de por lo menos aproximadamente 3% en peso y una gravedad API de menos de aproximadamente 26° para producir de este modo un hidrocarburo líquido tratado. El polímero de reducción de arrastre incluye por lo menos una unidad de repetición que tiene por lo menos un heteroátomo, y la viscosidad del hidrocarburo líquido tratado no es menor de la viscosidad del hidrocarburo líquido antes del tratamiento con el polímero de reducción de arrastre.

En todavía otra modalidad de la presente invención, se proporciona un método para reducir la caída de presión asociada con el flujo turbulento del petróleo crudo pesado a través de un oleoducto, en donde el petróleo crudo pesado tiene una gravedad API de menos de aproximadamente 26° y un contenido de asfalteno de por lo menos aproximadamente 5% en peso. El método de esta modalidad comprende: (a) introducir un polímero de reducción de arrastre en el petróleo crudo pesado, en donde el polímero de reducción de arrastre comprende por lo menos aproximadamente 25,000 unidades de repetición; y (b) hacer fluir el petróleo crudo tratado resultante a través del oleoducto, en donde la viscosidad del petróleo crudo tratado no es menor de la viscosidad del petróleo crudo pesado

antes del tratamiento con el polímero de reducción de arrastre.

En todavía otra modalidad de la presente invención, se proporciona un método que comprende: introducir un polímero de reducción de arrastre dentro de un

5 hidrocarburo líquido que tiene un contenido de asfalto de por lo menos aproximadamente 3% en peso y una gravedad API de menos de aproximadamente 26° para producir de este modo un hidrocarburo líquido tratado.

El polímero de reducción de arrastre comprende por lo menos aproximadamente 10,000 unidades de repetición y tiene un parámetro de solubilidad de por lo menos

10 aproximadamente 17.

En todavía otra modalidad de la presente invención, se proporciona un método que comprende: introducir un polímero de reducción de arrastre dentro de un hidrocarburo líquido que tiene un contenido de asfalto de por lo menos

15 aproximadamente 3% en peso y una gravedad API de menos de aproximadamente 26° para producir de este modo un hidrocarburo líquido tratado.

El polímero de reducción de arrastre comprende por lo menos aproximadamente 10,000 unidades de repetición y tiene un parámetro de solubilidad dentro por lo menos aproximadamente 20% del parámetro de solubilidad del hidrocarburo

20 líquido.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS DE LOS DIBUJOS

Se describe una modalidad preferida de la presente invención en detalle adelante

25 con referencia a las figuras de los dibujos adjuntos, en donde:

FIG. 1 es una gráfica de diámetro de filamento normalizado vs. tiempo que

describe el tiempo de ruptura capilar normalizado para el petróleo crudo pesado del Valle de San Joaquín no tratado determinado de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4;

5 FIG. 2 es una gráfica de diámetro de filamento normalizado vs. tiempo que describe el tiempo de ruptura capilar normalizado para el petróleo crudo pesado del Valle de San Joaquín que tiene 500 partes por millón en peso (ppmw) de poli(metacrilato 2-etilhexilo) disuelto aquí determinado de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4; y

10

FIG. 3 es una gráfica de diámetro de filamento normalizado vs. tiempo que describe el tiempo de ruptura capilar normalizado para el petróleo crudo pesado del Valle de San Joaquín que tiene 500 ppmw de un poli(1-deceno) disuelto aquí determinado de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, la caída de presión asociada con hacer fluir un hidrocarburo líquido a través de un conducto, tal como un oleoducto, se puede reducir al tratar el hidrocarburo líquido con un polímero de reducción de arrastre que tiene por lo menos un heteroátomo. En una modalidad, el hidrocarburo líquido puede ser un petróleo crudo pesado.

En una modalidad de la presente invención, el hidrocarburo líquido puede comprender compuestos asfalteno. Como se utiliza aquí, "asfaltenos" se definen como la fracción separada del aceite crudo o productos de petróleo luego de la adición de pentano, como se describe adelante en el ejemplo 3. Aunque es difícil

describir, se considera generalmente que los asfaltenos son compuestos polares, no cristalinos de alto peso molecular que existen en el petróleo crudo. En una modalidad de la presente invención, el hidrocarburo líquido puede comprender compuestos asfalteno en una cantidad de por lo menos aproximadamente 3% en peso, en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 35% en peso, o en el rango de 5 a 25% en peso.

En otra modalidad de la presente invención, el hidrocarburo líquido puede comprender heteroátomos. Como se utiliza aquí, el término "heteroátomo" se define como cualquier átomo que no es un átomo de carbón o hidrógeno. Típicamente, los heteroátomos incluyen, pero no se limitan a, átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno, fósforo, y cloro. En una modalidad, el hidrocarburo líquido puede comprender azufre en una cantidad de por lo menos aproximadamente 1% en peso, en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en peso, en el rango de aproximadamente 1.2 a aproximadamente 9% en peso, o en el rango de 1.5 a 8% en peso. Adicionalmente, el hidrocarburo líquido puede comprender nitrógeno en una cantidad de por lo menos aproximadamente 1,300 partes por millón en peso (ppmw), por lo menos aproximadamente 1,400 ppmw, o por lo menos 1,500 ppmw.

En otra modalidad de la presente invención, el hidrocarburo líquido puede comprender uno o más componentes de metal. En una modalidad, el hidrocarburo líquido puede comprender metales en una cantidad de por lo menos aproximadamente 1 ppmw, en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,000 ppmw, en el rango de aproximadamente 50 a aproximadamente 1,500 ppmw, o en el rango de 100 a 1,000 ppmw. Metales típicos incluyen, pero no se limitan a, níquel, vanadio, y hierro. En una modalidad,

el hidrocarburo líquido puede comprender níquel en una cantidad de por lo menos aproximadamente 1 ppmw, en el rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 ppmw, o en el rango de 10 a 250 ppmw. Adicionalmente, el hidrocarburo líquido puede comprender vanadio en una cantidad de por lo menos

5 aproximadamente 1 ppmw, en el rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 ppmw, o en el rango de 10 a 250 ppmw. Adicionalmente, el hidrocarburo líquido puede comprender hierro en una cantidad de por lo menos aproximadamente 1 ppmw, en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 250 ppmw, o en el rango de 5 a 100 ppmw.

10

En otra modalidad de la presente invención, el hidrocarburo líquido puede comprender un residuo. Como se utiliza aquí, el término "residuo" se define como el material residual restante en el fondo de una torre fraccionadora después de la destilación del petróleo crudo como se determina por el método de prueba ASTM

15 D2892-05. En una modalidad, el hidrocarburo líquido puede comprender por lo menos aproximadamente 10% en peso, por lo menos aproximadamente 15% en peso, o en el rango de 20 a 60% en peso de un residuo que tiene un punto de ebullición inicial de por lo menos aproximadamente 1,050° F. En otra modalidad, el hidrocarburo líquido puede comprender carbón conradson.

20

Como se utiliza aquí, el término "carbón conradson" se define como la cantidad medida de residuo de carbón después de evaporación y pirólisis del petróleo crudo como se determina por el método de prueba ASTM D1 89-05. En una modalidad, el hidrocarburo líquido puede comprender carbón conradson en una cantidad de

25 por lo menos aproximadamente 1% en peso, en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 50% en peso, en el rango de aproximadamente 3.5 a 45% en peso, o en el rango de 5 a 40% en peso.

En otra modalidad de la presente invención, el hidrocarburo líquido puede tener una gravedad API intermedia a baja. Como se utiliza aquí, el término "gravedad API" se define como la escala de gravedad específica desarrollada por el Instituto de Petróleo Americano para medir la densidad relativa de varios líquidos de petróleo. La gravedad API de un hidrocarburo líquido se determina de acuerdo con la siguiente Fórmula:

$$\text{Gravedad API} = (141.5/\text{SG a } 60^{\circ} \text{ F}) - 131.5$$

en donde SG es la gravedad específica del hidrocarburo líquido a 60° F. Adicionalmente, la gravedad API se puede determinar de acuerdo con el método de prueba ASTM D 1298. En una modalidad, el hidrocarburo líquido puede tener una gravedad API de menos de aproximadamente 26°, en el rango de aproximadamente 5° a aproximadamente 25°, o en el rango de 5° a 23°.

En otra modalidad de la presente invención, el hidrocarburo líquido puede ser un componente de una mezcla de fluido que comprende adicionalmente un fluido sin hidrocarburo y/o una fase no líquida. En una modalidad, el fluido sin hidrocarburo puede comprender agua, y la fase no líquida puede comprender gas natural. Adicionalmente, cuando el hidrocarburo líquido es un componente de una mezcla de fluido, el hidrocarburo líquido puede contar con por lo menos aproximadamente 50% en peso, por lo menos aproximadamente 60% en peso, o por lo menos 70% en peso de la mezcla de fluido.

En otra modalidad de la presente invención, el hidrocarburo líquido puede tener un parámetro de solubilidad suficiente para permitir por lo menos la disolución parcial

del polímero de reducción de arrastre mencionado anteriormente en el hidrocarburo líquido. El parámetro de solubilidad (δ_2) del hidrocarburo líquido se puede determinar de acuerdo con la siguiente ecuación:

5
$$\delta_2 = [(\Delta H_V - RT)/V]^{1/2}$$

en donde ΔH_V es la energía de vaporización, R es la constante de gas universal, T es la temperatura en Kelvin, y V es el volumen molar. δ_2 se da en unidades de MPa^{1/2}. El parámetro de solubilidad para el hidrocarburo líquido se determina de acuerdo con la ecuación anterior y la descripción se encuentra en las páginas 465-467 de Strausz, O. & Lown, M., The Chemistry of Alberta Oil Sands, Bitumens and Heavy Oils (Alberta Energy Research Institute, 2003). En una modalidad, el hidrocarburo líquido puede tener un parámetro de solubilidad de por lo menos aproximadamente 17 MPa^{1/2}, o en el rango de aproximadamente 17.1 a 15 aproximadamente 24 MPa^{1/2}, o en el rango de 17.5 a 23 MPa^{1/2}.

Como se mencionó anteriormente, el hidrocarburo líquido puede ser un petróleo crudo pesado. Ejemplos adecuados de petróleos crudo pesados incluyen, pero no se limitan a, petróleo crudo pesado Merey, petróleo crudo pesado Petrozuata, 20 petróleo crudo pesado Corocoro, petróleo crudo pesado Albion, petróleo crudo pesado del río Bow, petróleo crudo pesado Maya, y petróleo crudo pesado del Valle de San Joaquín. Adicionalmente, el hidrocarburo líquido puede ser una mezcla de petróleo crudo pesado con diluyentes o hidrocarburos más livianos. Ejemplos adecuados de petróleos crudos mezclados incluyen, pero no se limitan 25 a, mezclas de Western Canadiense Selecto y Marlim.

Como se mencionó anteriormente, el hidrocarburo líquido se puede tratar con un

polímero de reducción de arrastre. En una modalidad de la presente invención, el polímero de reducción de arrastre puede estar en la forma de un reductor de arrastre de látex que comprende un polímero de alto peso molecular disperso en una fase continua acuosa. El reductor de arrastre de látex se puede preparar vía

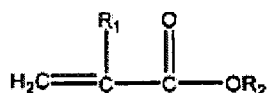
5 polimerización de emulsión de una mezcla de reacción que comprende uno o más monómeros, una fase continua, por lo menos un tensoactivo, y un sistema de inicio. La fase continua generalmente comprende por lo menos un componente seleccionado del grupo que consiste de agua, líquidos orgánicos polares, y sus mezclas. Cuando el agua es el constituyente seleccionado de la fase continua, la

10 mezcla de reacción también puede comprender un amortiguador. Adicionalmente, como se describe en más detalle adelante, la fase continua opcionalmente puede comprender un inhibidor hidrato. En otra modalidad, el polímero de reducción de arrastre puede estar en la forma de una suspensión o solución de acuerdo con cualquier método conocido en la técnica.

15

En una modalidad de la presente invención, el polímero de reducción de arrastre puede comprender una pluralidad de unidades de repetición de los residuos de uno o más de los monómeros seleccionados del grupo que consiste de:

20 (A)



en donde R₁ es H o un radical alquilo C1-C10, y R₂ es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical alquilarilo sustituido C1-C10, un

25

radical $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{-R}_A$ o $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_x\text{-R}_A$ en donde x está en el rango de 1 a 50 y R_A es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical alquilarilo C6-C30;

(B)

5

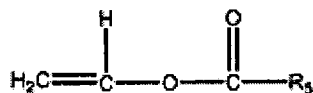


en donde areno es un fenilo, naftilo, antraceno, o fenantreno, R_3 es $\text{CH}=\text{CH}_2$ o $\text{CH}_3\text{-C}=\text{CH}_2$, y R_4 es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, Cl, SO_3 , OR_B , o COOR_C , en donde R_B es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, o un radical alquilarilo sustituido C1-C10, y en donde R_C es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, o un radical alquilarilo sustituido C1-C10;

10

15

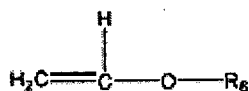
(C)



20

en donde R_5 es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20;

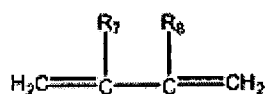
(D)



25

en donde R_6 es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20;

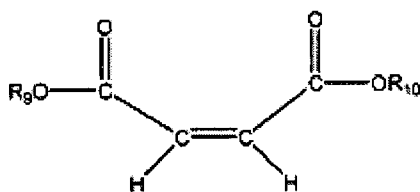
5 (E)



en donde R_7 es H o un radical alquilo C1-C8, y R_8 es H, un radical alquilo C1-C8, o Cl;

10

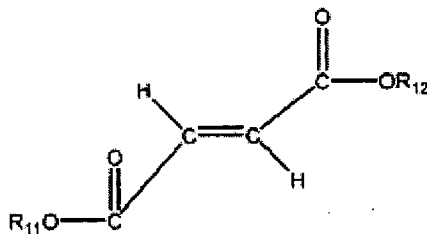
(F)



en donde R_9 y R_{10} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

15

(G)

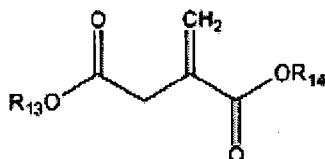


20

en donde R_{11} y R_{12} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un

radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

(H)

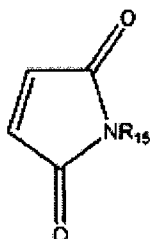


5

en donde R_{13} y R_{14} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

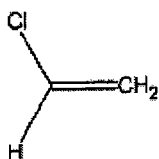
10

(I)

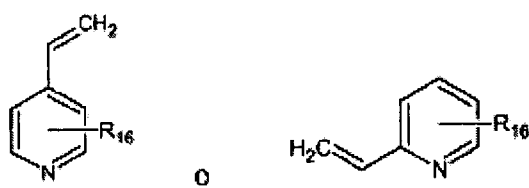


15 en donde R_{15} es H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

(J)



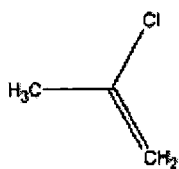
(K)



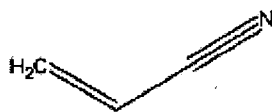
en donde R_{16} es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo C6-C20;

5

(L)

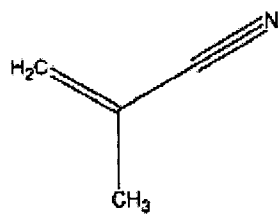


(M)

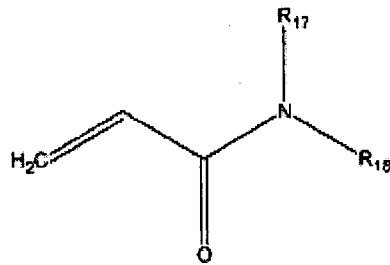


10

(N)

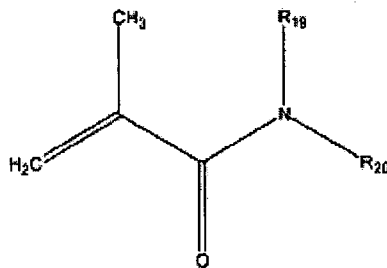


(O)



5 en donde R_{17} y R_{18} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

(P)



10 en donde R_{19} y R_{20} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos.

15 En una modalidad de la presente invención, el polímero de reducción de arrastre puede comprender unidades de repetición de los residuos de Alquilo C4-C20, Arilo sustituido o no sustituido C6-C20, o derivados de alquil éster de arilo sustituido C1-C10 de ácido metacrílico o ácido acrílico. En otra modalidad, el polímero de reducción de arrastre puede ser un copolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de metacrilato 2-etilhexilo y los residuos de por lo menos uno de otro monómero. En todavía otra modalidad, el polímero de reducción de

arrastre puede ser un copolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de monómeros de metacrilato 2-etilhexilo y monómeros de butil acrilato. En todavía otra modalidad, el polímero de reducción de arrastre puede ser un homopolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de metacrilato 2-etilhexilo.

En una modalidad de la presente invención, el polímero de reducción de arrastre puede comprender los residuos de por lo menos un monómero que tiene un heteroátomo. Como se estableció anteriormente, el término "heteroátomo" incluye cualquier átomo que no es un átomo de carbón o hidrógeno. Ejemplos específicos de heteroátomos incluyen, pero no se limitan a, átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, y/o cloro. En una modalidad, el polímero de reducción de arrastre puede comprender por lo menos aproximadamente 10 %, por lo menos aproximadamente 25 %, o por lo menos 50% de los residuos de monómeros que tienen por lo menos un heteroátomo. Adicionalmente, el heteroátomo puede tener una carga parcial. Como se utiliza aquí, el término "carga parcial" se define como una carga eléctrica, positiva o negativa, que tienen un valor de menos de 1.

El tensoactivo utilizado en la mezcla de reacción mencionada anteriormente puede incluir por lo menos un tensoactivo HLB altamente aniónico o no iónico. El término "Número HLB" se refiere al balance hidrófilo-lipófilo de un tensoactivo en una emulsión. El Número HLB se determina por el métodos descritos por W.C. Griffin in J. Soc. Cosmet. Chem., 1, 311 (1949) y J. Soc. Cosmet. Chem., 5, 249 (1954), que se incorporan aquí como referencia. Como se utiliza aquí, el término "HLB alto" debe denotar un Número HLB de 7 o más. El Número HLB de los tensoactivos para uso con la mezcla de reacción formada puede ser por lo menos aproximadamente 8, por lo menos aproximadamente 10, o por lo menos 12.

Tensoactivos aniónicos de alto HLB de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, sulfatos alquilo HLB altos, sulfatos de éter alquilo, sulfosuccinatos dialquilo, fosfatos de alquilo, sulfonatos de aril alquilo, y sarcosinatos. Ejemplos adecuados

5 de tensoactivos HLB aniónicos altos comercialmente disponibles incluyen, pero no se limitan a, lauril sulfato de sodio (disponible como RHODAPON LSB de Rhodia Incorporated, Cranbury, NJ), sulfosuccinato dioctil de sodio (disponible como AEROSOL OT de Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ), sal de sodio polifosfato 2-etilhexilo (disponible de Jarchem Industries Inc., Newark, NJ),

10 dodecibenceno sulfonato de sodio (disponible como NORFOX 40 de Norman, Fox & Co., Vernon, CA), y lauroilsarcosínico de sodio (disponible como HAMPOSYL L-30 de Hampshire Chemical Corp., Lexington, MA).

Tensoactivos no iónicos de alto HLB de ejemplo incluyen, pero no se limitan a,

15 ésteres de sorbitán HLB altos, ésteres de ácidos grasos PEG, ésteres de glicerina etoxilatada, aminas de grasas etoxilatada, ésteres de sorbitán etoxilatados, tensoactivos de óxido de etileno en bloque/óxido de propileno, ésteres de alcohol/ácido graso, alcoholes etoxilatados, ácidos grasos etoxilatados, aceites de ricino alcoxilatados, ésteres de glicerina, alcohol lineal etoxilatado, y alquil fenol

20 etoxilatado. Ejemplos adecuados de tensoactivos no iónicos de alto HLB disponibles comercialmente incluyen, pero no se limitan a, etanoles poli(etileneoxi)nonilfenoxi y octilfenoxi (disponible como las series IGEPAL CA y CO, respectivamente de Rhodia, Cranbury, NJ), alcoholes primarios etoxilados C8 a C18 (tal como RHODASURF LA-9 de Rhodia Inc., Cranbury, NJ), alcohol

25 secundario etoxilado C11 a C15 (disponible como las series TERGITOL 15-S, que incluye 15-S-7, 15-S-9, 15-S-12, de Dow Chemical Company, Midland, MI), ésteres de ácido graso polioxietileno sorbitán (disponible como las series TWEEN

de los tensoactivos de Uniquema, Wilmington, DE), óxido de polietileno (25) éter oleilo (disponible como SIPONIC Y-500-70 de Americal Alcolac Chemical Co., Baltimore, MD), alcoholes poliéter de alquilarilo (disponible como las series TRITON X, que incluye X-100, X-165, X-305, y X-405, de Dow Chemical Company, Midland, MI).

En una modalidad, el sistema de inicio para uso en la mezcla de reacción mencionada anteriormente puede ser cualquier sistema adecuado para generar radicales libres necesarios para facilitar la polimerización de emulsión. Iniciadores posibles incluyen, pero no se limitan a, persulfatos (por ejemplo, persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio), peroxi persulfatos, y peróxidos (por ejemplo, terc-butil hidroperóxido) utilizado solo o en combinación con uno o más componentes y/o aceleradores de reducción. Los componentes de reducción posibles incluyen, pero no se limitan a, bisulfitos, metabisulfitos, ácido ascórbico, ácido eritórbico, y sulfoxilato formaldehído de sodio. Aceleradores posibles incluyen, pero no se limitan a, cualquier composición que contiene un metal de transición que tiene dos estados de oxidación tal como, por ejemplo, sulfato ferroso y sulfato de amonio ferroso. Alternativamente, técnicas de iniciación térmica y de radiación se puede emplear para generar los radicales libres. En otra modalidad, cualquier polimerización e iniciación correspondiente o métodos catalíticos conocidos por aquellos expertos en la técnica se pueden utilizar en la presente invención. Por ejemplo, cuando la polimerización se desarrolla por métodos tales como polimerización de adición o condensación, la polimerización se puede iniciar o catalizar por métodos tal como métodos catiónicos, aniónicos, o de coordinación.

Cuando se utiliza agua para formar la mezcla de reacción mencionada

anteriormente, el agua puede ser agua purificada tal como agua destilada o desionizada. Sin embargo, la fase continua de la emulsión también puede comprender líquidos orgánicos polares o soluciones acuosas de líquidos orgánicos polares, tal como aquellos listados adelante.

5

Como se anotó anteriormente, la mezcla de reacción opcionalmente puede incluir un amortiguador. El amortiguador puede comprender cualquier amortiguador conocido que es compatible con el sistema de inicio tal como, por ejemplo, amortiguadores carbonato, fosfato, y/o borato.

10

Como se anotó anteriormente, la mezcla de reacción opcionalmente puede incluir por lo menos un inhibidor hidrato. El inhibidor hidrato puede ser un inhibidor hidrato termodinámico tal como, por ejemplo, un alcohol y/o un poliol. En una modalidad, el inhibidor hidrato puede comprender uno o más alcoholes polihídricos

15 y/o uno o más éteres de alcoholes polihídricos. Alcoholes polihídricos adecuados

incluyen, pero no se limitan a, monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, monopropilenglicol, y/o dipropilenglicol. Éteres de alcoholes polihídricos

adecuados incluyen, pero no se limitan a, éter monometil etilenglicol, éter monometil dietilenglicol, éter monometil propilenglicol, y éter monometil

20 dipropilenglicol. Generalmente, el inhibidor hidrato puede ser cualquier composición que cuando se mezcla con agua destilada en una proporción en peso

de 1:1 produce un hidrato que inhibe una mezcla líquida que tiene una formación de gas de hidrato de temperatura a 2,000 psia que es menor que la formación de gas hidrato de temperatura de agua destilada a 2,000 psia mediante una cantidad

25 en el rango de aproximadamente 10 a aproximadamente 150°F, en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 80°F, o en el rango de 30 a 60°F. Por

ejemplo, el monoetilenglicol califica como un inhibidor hidrato debido a que la

temperatura de formación de gas hidrato de agua destilada a 2,000 psia es aproximadamente 70 °F, Mientras que la temperatura de formación de gas hidrato de una mezcla 1:1 de agua destilada y monoetilenglicol a 2,000 psia es aproximadamente 28°F. Así, la el monoetilenglicol reduce la temperatura de formación de gas hidrato de agua destilada a 2,000 psia para aproximadamente 42°F cuando se agrega al agua destilada a una proporción en peso de 1:1. Se debe anotar que la temperatura de formación de gas hidrato de un líquido particular puede variar dependiendo del gas natural elaborado de la composición utilizado para determinar la temperatura de formación de gas hidrato. Por lo tanto, cuando la temperatura de formación de gas hidrato se utiliza aquí para definir que constituye un "inhibidor hidrato," tal temperatura de gas hidrato se presume que se determina utilizando una composición de gas natural que contiene 92 mol% metano, 5 mol% etano, y 3 mol% propano.

Al formar la mezcla de reacción, el monómero, agua, el por lo menos un tensoactivo, y opcionalmente el inhibidor hidrato, se puede combinar bajo una atmósfera sustancialmente libre de oxígeno que se mantiene a menos de aproximadamente 1 ,000 ppmw de oxígeno o menos de aproximadamente 100 ppmw de oxígeno. La atmósfera libre de oxígeno se puede mantener mediante al purgar continuamente el vaso de reacción con un gas inerte tal como nitrógeno y/o argón. La temperatura del sistema se puede mantener en un nivel del punto de congelamiento de la fase continua hasta aproximadamente 60° C, en el rango de aproximadamente 0 a aproximadamente 45° C, o en el rango de 0 a 30° C. La presión del sistema se puede mantener en el rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 psia, en el rango de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 psia, o aproximadamente presión atmosférica. Sin embargo, presiones mayores de hasta aproximadamente 300 psia pueden ser necesarias

para polimerizar ciertos monómeros, tal como diolefinas.

Luego, se puede agregar un amortiguador, si se requiere, seguido por la adición del sistema de inicio, todos de una vez o durante el tiempo. La reacción de polimerización se lleva a cabo durante una cantidad suficiente de tiempo para alcanzar por lo menos aproximadamente 90% conversión en peso de los monómeros. Típicamente, este periodo de tiempo está en el rango de entre aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas, o en el rango de 3 a 5 horas. Durante la polimerización, la mezcla de reacción se puede agitar continuamente.

10

La siguiente tabla establece rangos amplios y angostos aproximados para las cantidades de los ingredientes presentes en la mezcla de reacción.

Ingrediente	Rango amplio	Rango angosto
Monómero (% en peso de la mezcla de reacción)	10-60%	30-50%
Agua (% en peso de la mezcla de reacción)	20-80%	50-70%
Tensoactivo (% en peso de la mezcla de reacción)	0.1-10%	0.25-6%
Sistema de iniciación		
Monómero: iniciador (proporción molar)	$1 \times 10^3:1-5 \times 10^6:1$	$5 \times 10^3:1-2 \times 10^6:1$
Monómero: reductor (proporción molar)	$1 \times 10^3:1-5 \times 10^6:1$	$1 \times 10^4:1-2 \times 10^6:1$
Acelerador: iniciador (proporción molar)	0.001:1-10;1	0.005:1-:1
Amortiguador	0 para la cantidad necesaria para alcanzar el pH de iniciación (depende del iniciador, típicamente entre	

	aproximadamente 6.5-10)
Inhibidor de hidrato opcional	Si está presente, el inhibidor de hidrato puede tener un inhibidor hidrato en proporción en peso en agua de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1 o 2:3 a 3:2.

La reacción de polimerización de emulsión produce una composición de látex que comprende una fase dispersa de partículas sólidas y una fase líquida continua. El látex puede ser una dispersión coloidal estable que comprende una fase dispersa de partículas de polímero de alto peso molecular y una fase continua que comprende agua. Las partículas coloidales se pueden comprender en el rango de aproximadamente 10 a aproximadamente 60% en peso del látex, o en el rango de 40 a 50% en peso del látex. La fase continua puede comprender agua, el tensoactivo de alto HLB, el inhibidor hidrato (si está presente), y amortiguador como sea necesario. Puede ser presente el agua en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% en peso del látex, o en el rango de aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso del látex. El tensoactivo de alto HLB puede comprender en el rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10% en peso del látex, o en el rango de 0.25 a 6% en peso del látex. Como se nota en la tabla anterior, el amortiguador puede estar presente en una cantidad necesaria para alcanzar el pH requerido para la iniciación de la reacción de polimerización y es dependiente el iniciador. Típicamente, el pH requerido para iniciar una reacción está en el rango de 6.5 a 10.

Cuando un inhibidor hidrato se emplea en la mezcla de reacción, este puede estar presente en el látex resultante en una cantidad que produce una proporción en peso de agua a inhibidor hidrato en el rango de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, en el rango de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, o en el rango de 2:3 a 3:2. Alternativamente, todo o parte del inhibidor hidrato se puede agregar al látex después de la polimerización para proporcionar la cantidad deseada del inhibidor hidrato en la fase continua del látex.

En una modalidad de la presente invención, el polímero de reducción de arrastre de la dispersa del látex puede tener un peso promedio del peso molecular (M_w) de por lo menos aproximadamente 1×10^6 g/mol, por lo menos aproximadamente 2×10^6 g/mol, o por lo menos 5×10^6 g/mol. Las partículas coloidales del polímero de reducción de arrastre puede tener un tamaño de partícula medio de menos de aproximadamente 10 micrones, menos de aproximadamente 1,000 nm (1 micrón), en el rango de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 nm, o en el rango de 50 a 250 nm. Por lo menos aproximadamente 95% en peso de las partículas coloidales pueden ser más grandes de aproximadamente 10 nm y más pequeñas de aproximadamente 500 nm. Por lo menos aproximadamente 95% en peso de las partículas pueden ser más grandes que aproximadamente 25 nm y más pequeñas que aproximadamente 250 nm. La fase continua puede tener un pH en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 10, o en el rango de aproximadamente 6 a aproximadamente 8, y contiene poco de cualesquier cationes multivalentes.

En una modalidad de la presente invención, el polímero de reducción de arrastre puede comprender por lo menos aproximadamente 10,000, por lo menos aproximadamente 25,000, o por lo menos 50,000 unidades de repetición seleccionadas de los residuos de los monómeros mencionados anteriormente. En

una modalidad, el polímero de reducción de arrastre puede comprender menos de 1 unidad ramificada por cada residuo de monómero de unidad de repetición. Adicionalmente, el polímero de reducción de arrastre puede comprender menos de 1 grupo de ligado por cada unidad de repetición del residuo de monómero.

5 Adicionalmente, el polímero de reducción de arrastre puede exhibir poca o ninguna ramificación o reticulación. También, el polímero de reducción de arrastre puede comprender grupos perfluoroalquilo en una cantidad en el rango de aproximadamente 0 a aproximadamente 1% con base en el número total de unidades de repetición de residuo de monómero en el polímero de reducción de
10 arrastre.

Como se mencionó anteriormente, un hidrocarburo líquido se puede tratar con el polímero de reducción de arrastre con el fin de reducir el arrastre asociado con hacer fluir el hidrocarburo líquido a través de un conducto. Con el fin de que el
15 polímero de reducción de arrastre funcione como un reductor de arrastre, el polímero debe disolver o ser solvatado sustancialmente en el hidrocarburo líquido.

De acuerdo con lo anterior, en una modalidad de la presente invención, el polímero de reducción de arrastre puede tener un parámetro de solubilidad que
20 está dentro aproximadamente 20%, aproximadamente 18 %, aproximadamente 15 %, o 10% del parámetro de solubilidad del hidrocarburo líquido, como se discutió anteriormente. El parámetro de solubilidad del polímero de reducción de arrastre se determina de acuerdo con el método Van Krevelen de los parámetros de solubilidad Hansen. Este método para determinar los parámetros de solubilidad se
25 puede encontrar en las páginas 677 y 683-686 de Brandrup et al., Polimer Handbook (4ⁿ ed., vol. 2, Wiley-Interscience, 1999), que se incorpora aquí como referencia. De acuerdo con Brandrup et al., la siguiente ecuación general se

desarrolla por Hansen y Skaarup para conteo de fuerzas dispersas, interacciones polares, interacciones dipolo-dipolo permanentes, y fuerzas de unión de hidrógeno en la determinación de los parámetros de solubilidad:

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

en donde δ es el parámetro de solubilidad, δ_d es el término de ajustar para las fuerzas dispersas, δ_p es el término de ajustar para interacciones polares, y δ_h es el término de ajustar para la unión de hidrógeno y dipolo inducido por dipolo permanente. Los sistemas que se han desarrollado para estimado los términos anteriores utilizando un grupo de método de contribución, que mide la contribución al parámetro de solubilidad general mediante los varios grupos que comprende el polímero. Las siguientes ecuaciones se utilizan en determinar el parámetro de solubilidad de un polímero de acuerdo con el método Van Krevelen:

15

$$\delta_p = (\sum F_{pi}^2)^{1/2} / V$$

$$\delta_h = (\sum E_{hi} / V)^{1/2}$$

$$\delta_d = \sum F_{di} / V$$

Las anteriores ecuaciones y una explicación de cómo se utilizan se pueden encontrar en las páginas 677 y 683-686 de Brandrup et al. Los valores para las variables F y E en las ecuaciones anteriores se dan en la tabla 4, página 686 de Brandrup et al., con base en los diferentes residuos que comprenden un polímero. Por ejemplo, un grupo metilo ($-\text{CH}_3$) se da de los siguientes valores: $F_{di} = 420$ ($\text{J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}/\text{mol}$), $F_{pi} = 0$ ($\text{J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}/\text{mol}$), $E_{hi} = 0$ J/mol. Adicionalmente, los valores

para la variable V en las ecuaciones anteriores se dan en la Tabla 3 en la página 685 en donde, por ejemplo, un grupo metilo ($-\text{CH}_3$) se da un valor de $V = 33.5$ (cm^3/mol). Utilizando estos valores, se puede calcular el parámetro de solubilidad de un polímero.

5

En una modalidad de la presente invención, el polímero de reducción de arrastre puede tener un parámetro de solubilidad, como se determina de acuerdo con las ecuaciones anteriores, de por lo menos aproximadamente $17 \text{ MPa}^{1/2}$, en el rango de aproximadamente 17.1 a aproximadamente $24 \text{ MPa}^{1/2}$, o en el rango de 17.5 a $23 \text{ MPa}^{1/2}$. Adicionalmente, el polímero de reducción de arrastre puede tener un parámetro de solubilidad que está dentro aproximadamente $4 \text{ MPa}^{1/2}$, dentro aproximadamente $3 \text{ MPa}^{1/2}$, o dentro $2.5 \text{ MPa}^{1/2}$ del parámetro de solubilidad del hidrocarburo líquido.

10

15 El polímero de reducción de arrastre se puede agregar al hidrocarburo líquido en una cantidad suficiente para producir una concentración polímero de reducción de arrastre en el rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 500 ppmw , en el rango de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 200 ppmw , en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ppmw , o en el rango de 2 a 50 20 ppmw . En una modalidad, por lo menos aproximadamente 50% en peso, por lo menos aproximadamente 75% en peso, o por lo menos 95% en peso de las partículas de polímero de reducción de arrastre sólidas pueden disolver el hidrocarburo líquido. En otra modalidad, la viscosidad del hidrocarburo líquido tratado con el polímero de reducción de arrastre no es menor de la viscosidad del
25 hidrocarburo líquido antes del tratamiento con el polímero de reducción de arrastre.

La eficacia de las partículas de polímero de alto peso molecular como reductores de arrastre cuando se agregan directamente a un hidrocarburo líquido depende mayormente de la temperatura del hidrocarburo líquido. Por ejemplo, a temperaturas inferiores, el polímero se disuelve en una proporción más baja en el hidrocarburo líquido, por lo tanto, se puede alcanzar menos reducción de arrastre. Así, en una modalidad de la presente invención, el hidrocarburo líquido puede tener una temperatura en el momento tratamiento con el polímero de reducción de arrastre de por lo menos aproximadamente 30° C, o por lo menos 40° C.

Los reductores de arrastre empleados en la presente invención pueden proporcionar % significativo de reducción de arrastre. Por ejemplo, los reductores de arrastre pueden proporcionar por lo menos aproximadamente 5% de reducción de arrastre, por lo menos aproximadamente 15% de reducción de arrastre, o por lo menos 20% de reducción de arrastre % de reducción de arrastre y la forma en la que se calcula se describen más completamente en el ejemplo 5, adelante.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos pretenden ser ilustrativos de la presente invención con el fin de enseñar a un experto en la técnica a elaborar y utilizar la invención y no pretenden limitar el alcance de la invención en ninguna forma.

Ejemplo 1: Preparación de Polímero A y Polímero B

En este ejemplo, se detallan dos formulaciones para los materiales utilizados en los ejemplos. El material resultante en cada procedimiento es una dispersión del polímero de reducción de arrastre en un portador acuoso.

Preparación del Polímero A

La polimerización se desarrolla en un reactor enchaquetado de acero inoxidable de 185 galones con un agitador mecánico, termocupla, puertos de alimentación, y entradas/salidas de nitrógeno. El reactor se carga con 440 lbs de monómero (metacrilato 2-etilhexilo), 558.1 lbs de agua desionizada, 41.4 lbs de Polistep B-5 (tensoactivo, disponible de Stepan Company de Northfield, Illinois), 44 lbs de Tergitol 15-S-7 (tensoactivo, disponible de Dow Chemical Company de Midland, Michigan), 1.86 lbs de fosfato de potasio monobásico (amortiguador pH), 1.46 lbs de fosfato de potasio dibásico (amortiguador pH), y 33.2 gramos de persulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (oxidizador).

La mezcla se agita a 110 rpm para emulsificar el monómero en el agua y portador tensoactivo. La mezcla luego se purga con nitrógeno para remover cualquier traza de oxígeno en el reactor y se enfría a aproximadamente 41°F. La agitación se reduce a 80 rpm y la reacción de polimerización se inicia al agregar en el reactor 4.02 gramos de sulfato ferroso de amonio (II), $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en una solución de solución de ácido sulfúrico 0.010 M en agua DI en una concentración de 558.3 ppm a una proporción de 10 g/min. La solución se inyecta durante 10 horas para completar la polimerización. El látex resultante se presiona del reactor a través de un filtro de bolsa de 5-micrones y se almacena. El parámetro de solubilidad del Polímero A se calcula que es $18.04 \text{ MPa}^{1/2}$.

Preparación del polímero B

La preparación del polímero B se desarrolla en la misma forma como la

preparación del polímero A anterior, con la siguiente excepción: el reactor se carga con el monómero es una mezcla 80/20% en peso de metacrilato 2-etilhexilo y n-butil acrilato. El parámetro de solubilidad del polímero B se calcula que es 20.55 MPa^{1/2}.

5

Ejemplo 2: LP 100 y LP 300

LP 100 FLOW IMPROVER (LP 100) y LP 300 FLOW IMPROVER (LP 300) experimentan varias pruebas descritas adelante y se comparan con los reductores de arrastre experimentales de la presente invención, Polímero A y Polímero B, como se describe en el ejemplo 1. LP 100 y LP 300 son agentes de reducción de arrastre que comprenden polialfaolefinas. Específicamente, LP 100 comprende poli(1-deceno) y LP 300 comprende un copolímero de poli(1-deceno) y poli(1-tetradeceno). LP 100 y LP 300 son comercialmente disponibles de ConocoPhillips Specialty Products Inc. El parámetro de solubilidad del polímero en LP 100 se calcula que es 16.49 MPa^{1/2}, y el parámetro de solubilidad del polímero en LP 300 se calcula que es 16.54 MPa^{1/2}.

20

Ejemplo 3: Contenido de Asfalteno y Respuesta de Elasticidad (Afinidad)

25

Los petróleos crudos varían en la clasificación de crudos livianos a crudos pesados primero se prueban para determinar sus concentraciones respectivas de asfalteno y sus gravedades API. Estas mismas muestras de petróleo crudo también se prueban para determinar su afinidad para agentes de reducción de arrastre como se prepara en los ejemplos 1 y 2. Los resultados se listan en la Tabla 1 adelante. La concentración asfalteno se determina utilizando precipitación y filtración de pentano. Para cada medición listada en la Tabla 1, un volumen de

40 veces de pentano se agrega a aproximadamente 16 gramos de la muestra de petróleo crudo. Las mezclas se agitan por vía de cilindrado durante un periodo durante la noche, y se le permite reposar durante aproximadamente 24 horas. Las mezclas luego se filtran a través de un filtro de 0.8 micrómetros para retener el 5 asfalteno. Los asfaltenos retenidos luego se pesan, y el % en peso se calcula con base luego del peso de la muestra de petróleo crudo original. La gravedad API se determina de acuerdo con el método de prueba ASTM D1298.

La afinidad del petróleo crudo para los agentes de reducción de arrastre se 10 determina al evaluar cada elasticidad de petróleo crudo después de ser tratado con un agente de reducción de arrastre. Cuatro muestras de cada variedad del petróleo crudo se dosifican a temperatura ambiente con 5% en peso del polímero A, Polímero B, LP 100, y LP 300 respectivamente. Las muestras se les permiten 15 cilindrar durante la noche para asegurar la disolución completa del agente de reducción de arrastre dentro de las muestras. Después de cilindrar, las muestras se inspeccionan visualmente para su respuesta elástica al insertar una espátula de extremo de gancho en la muestra y halar la espátula lejos de la masa de la 20 muestra. Algunas muestras proporcionan una respuesta alta, que significa que una “tira” altamente elástica o sogá del petróleo crudo se pueda halar desde la muestra. Por el contrario, algunas muestras no proporcionan ninguna respuesta, lo que significa que únicamente cae petróleo crudo de la espátula.

Tabla 1-Contenido de asfalteno, gravedad API, y respuesta de elasticidad

	CONTENIDO DE ASFALTENO		RESPUESTA DE ELASTICIDAD (AFINIDAD)

98

Muestra de petróleo crudo	Tipo	Prue ba 1	Prueba 2	Grave dad API	LP 100	LP 300	Políme ro A	Polím ero B
Merey	Pesado	16.8	15.5	16.0°	Ninguno	Ninguno	Alto	Alto
Petrozouata	Pesado	18.8	18.1	9.1°	Ninguno	Ninguno	Alto	Alto
Corocoro	Pesado	6.0	6.7	25.1°	Ninguno	Ninguno	Alto	Alto
Albian	Pesado	11.0	10.6	22.4°	Ninguno	Ninguno	Alto	Alto
Río bow	Pesado	11.4	10.3	21.8°	Ninguno	Ninguno	Alto	Alto
Maya	Pesado	14.6	15.4	21.9°	Ninguno	Ninguno	Alto	Alto
Western canadiense selecto	Pesado	11.5	11.9	20.9°	Ninguno	Ninguno	Alto	Alto
Valle de San Joaquín	Pesado	8.9	8.9	13.0°	Ninguno	Ninguno	Alto	Alto
Mezcla Marlim	Pesado	6.7	6.6	22.2°	Alto	Alto	Alto	Alto
West del sur de Texas	interme dio	2.8	2.8	31.6°	Alto	Alto	Moder ado	Moder ado
West del intermedio de Texas	Liviano	0.5	-	41.6°	Alto	Alto	Moder ado	Moder ado
Basrah	Liviano	4.8	-	31.0°	Alto	Alto	Moder ado	Moder ado

Los resultados en la Tabla 1 tienden a mostrar que los petróleos crudos que tienen

un contenido alto de asfalteno y/o la gravedad API baja tienen una gran afinidad para los Polímeros A y B que para LP 100 y 300. La evidencia de afinidad más fuerte (es decir, elasticidad incrementada) es generalmente una indicación de un mayor potencial para el desempeño como un agente de reducción de arrastre.

5

Ejemplo 4: Reometría Extensional

La viscosidad extensional (o comportamiento extensional) de un fluido tratado con un polímero de reducción de arrastre se relaciona directamente con el potencial del polímero para reducir el arrastre turbulento en el fluido. Si se observa incremento en el comportamiento extensional en el fluido luego de la adición del polímero de reducción de arrastre, esto es indicador del potencial incrementado para el desarrollo de reducción de arrastre. Por el contrario, si no se observa comportamiento extensional, el potencial para el desempeño de la reducción de arrastre en este fluido es diferente. El comportamiento extensional de un fluido tratado se puede determinar mediante prueba de geometría extensional de ruptura capilar, desarrollada en un HAAKE CaBER 1, disponible de Thermo Electron Corp., Newington, N. H., U.S.A.

El HAAKE CaBER 1 se opera al colocar una pequeña cantidad de la muestra (menos de 0.1 ml) entre las placas circulares superior e inferior utilizando una aguja de jeringa de una pulgada de largo, de calibre 16. La placa superior se separa rápidamente hacia arriba desde la placa de fondo a una proporción de deformación seleccionada por el usuario, por lo cual forma un filamento de fluido inestable al imponer un nivel instantáneo de la deformación extensional en la muestra de fluido. Después de la cesación de estiramiento, el fluido en el punto medio del filamento experimenta una proporción de deformación extensional

definida por las propiedades extensionales del fluido. Un micrómetro de láser monitorea el diámetro de punto medio del filamento de fluido gradualmente adelgazado como una función de tiempo. Los efectos competentes de la tensión de superficie, viscosidad, transferencia de masa y elasticidad se pueden
5 cuantificar utilizando el software de análisis de ajuste modelo.

En este ejemplo, se preparan tres muestras y se prueban para reometría extensional utilizando un HAAKE CaBER 1. La primera muestra no se trata (pura) del petróleo crudo del Valle de San Joaquín (SVJH). La segunda muestra es SVJH
10 crudo que contiene 500 ppmw del polímero activo encontrado en el Polímero A (poli(metacrilato 2-etilhexilo)) como se prepara en el ejemplo 1, y la tercera muestra es SVJH crudo que contiene 500 ppmw del polímero activo encontrado en LP 100 (poli(1-deceno)) como se describe en el ejemplo 2.

15 De acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, menos de 0.1 ml de cada una de estas tres muestras se colocan entre las dos placas del CaBER 1, y las placas se separan rápidamente mientras se mide el diámetro del filamento resultante. Para cada prueba, se emplean configuraciones de para instrumento por defecto, y se utiliza una cepa Hencky de $\epsilon = 0.70$. La cepa Hencky se define como:

$$\epsilon = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right)$$

20

en donde $\frac{L}{L_0}$ es la extensión relativa del fluido. El diámetro del filamento resultante se mide contra el tiempo. Cada muestra en el procedimiento descrito anteriormente se prueba 10 veces para obtener la confianza estadística en los
25 datos. Los resultados de estas pruebas se muestran en las Figuras 1 a 3.

Adicionalmente, cada prueba se desarrolla a temperatura ambiente de aproximadamente 25° C.

En cada una de las Figuras 1, 2, y 3, el diámetro de filamento se normaliza, tal que se muestra un diámetro de filamento de d/d_0 , en donde d_0 es el diámetro de filamento en el tiempo cero (0 segundos) y d es el diámetro de filamento en cualquier tiempo dado. Los resultados de estas pruebas muestran que el comportamiento extensional del petróleo crudo no tratado SJVH y el producto crudo SJVH que contiene 500 ppmw el polímero activo encontrado en LP 100 (poli(1-deceno)) son muy similares (mostrado en las Figuras 1 y 3, respectivamente), que indican que el LP 100 no tiene ningún potencial apreciable para la reducción de arrastre de petróleo crudo pesado en un oleoducto. Sin embargo, SJVH que tienen 500 ppmw del polímero activo encontrado en el Polímero A (poli(2- etilhexil metacrilato)) muestra un incremento significativo en la geometría extensional, como se muestra en la Figura 2. Este incremento en la reometría extensional indica un incremento potencial para el Polímero A para la reducción de arrastre de petróleo crudo pesado en un oleoducto.

Ejemplo 5: Prueba de oleoducto

20

Se desarrolla prueba de campo de oleoducto con varios diámetros de oleoductos, y varios petróleos crudos, comparando el desarrollo de los Polímeros A y B, como se prepara en el ejemplo 1, con LP 100 y LP 300, como se describe en el ejemplo 2. Se desarrollan las siguientes tres pruebas, seguido por sus resultados respectivos en las tablas 2, 3, y 4. Para cada una de las tres pruebas descritas adelante, el % de reducción de arrastre (% DR) se determina al medir la caída de presión en el segmento de tubería que se prueba antes de la adición del agente de

25

5

$$\% \text{ DR} = ((\Delta P_{\text{base}} - \Delta P_{\text{tratado}}) / \Delta P_{\text{base}}) \times 100\%$$

Prueba 1

10

20

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN (ppmw)	REDUCCIÓN DE ARRASTRE (%)
LP 100	4.7	33.8
LP 100	23.5	67.2
Polímero A	40.4	24.4

Polímero A	80.1	36.3
Polímero B	40.2	31.3
Polímero B	81.0	40.4
Polímero B	150.4	45.7

Prueba 2

La prueba 2 se conduce en un oleoducto de petróleo crudo de diámetro de 18 pulgadas llevado a cabo de la mezcla de petróleo crudo Albion Heavy Sour (AHS). Esta mezcla de petróleo crudo es un petróleo crudo pesado, generalmente que tiene una gravedad API de aproximadamente 22°. El AHS generalmente tiene una viscosidad de aproximadamente 84 centistokes en una temperatura de oleoducto de 71° F. Las pruebas de oleoducto en la prueba 2 se conduce en un segmento de 54 millas del oleoducto que corre de Cushing, Oklahoma, a Marland, Oklahoma. La velocidad de flujo nominal en el oleoducto es 4.8 ft/s. El número Reynolds calculado nominal para el oleoducto es 7,500. Se alcanza el siguiente desempeño de reducción de arrastre:

Tabla 3 - LP 100 v. Polímero B en petróleo pesado (AHS)

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN (ppmw)	REDUCCIÓN DE ARRASTRE
LP 100	41.6	0
Polímero B	25.2	23.1
Polímero B	100.0	42.5

Prueba 3

La prueba 3 se conduce en un oleoducto de petróleo crudo de 8 pulgadas de diámetro que lleva mezcla de petróleo crudo pesado del Valle de San Joaquín (SVJH). Esta mezcla de petróleo crudo es un petróleo crudo pesado, generalmente que tiene una gravedad API de aproximadamente 13°. El SVJFI generalmente tiene una viscosidad de aproximadamente 100 centistokes en una temperatura de oleoducto de 165°F. Las pruebas del oleoducto en la prueba 3 se conducen en un segmento de 14 millas del oleoducto que ocurre de la estación de bomba Middlewater a la estación de bombeo Junction, en California. La velocidad de flujo nominal del oleoducto durante la prueba 3 es 1,300 barriles/hr, y la velocidad de flujo nominal en el oleoducto es 5.6 ft/s. El número Reynolds calculado nominal para el oleoducto es 4,000. Se alcanza el siguiente desempeño de reducción de arrastre:

Tabla 4 - LP 300 v. Polímero A & Polímero B en petróleo crudo pesado (SVJH)

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN (ppmw)	REDUCCIÓN DE ARRASTRE (%)
LP 300	187.0	0
Polímero A	50.0	28.5
Polímero A	100.0	39.5
Polímero B	50.0	28.8
Polímero B	100	36.7

Comparando las tres pruebas anteriores, los resultados listados en la Tabla 2

tienden a mostrar que la reducción de arrastre alcanzada por la adición del producto LP 100 en el petróleo crudo ligero produce resultados ligeramente más favorables que los productos EXP. Sin embargo, cuando se utilizan los petróleos crudo pesados, como se muestra en las Tablas 3 y 4, el uso de los Polímeros A o B resulta en mayores porcentajes de reducción de arrastre diferentes a los productos LP.

RANGOS NUMÉRICOS

La presente descripción utiliza rangos numéricos para cuantificar ciertos parámetros que se relacionan con la invención. Se debe entender que cuando se proporcionan los rangos numéricos, tales rangos se constituyen para proporcionar soporte literal para las limitaciones de las reivindicaciones que solo mencionan el valor inferior del rango así como también la limitación de las reivindicaciones que solo mencionan el valor superior del rango. Por ejemplo, un rango numérico descrito de 10 a 100 proporciona soporte literal para una reivindicación que menciona "mayor de 10" (sin límites superiores) y una reivindicación que dice "menos de 100" (sin límites inferiores).

La presente descripción utiliza los valores numéricos específicos para cuantificar ciertos parámetros que se relacionan con la invención, cuando los valores numéricos específicos que no expresan parte de un rango numérico. Se debe entender que cada valor numérico específico proporcionado aquí se constituye para proporcionar soporte literal para un rango amplio intermedio y angosto. El rango amplio asociado con cada valor numérico específico es el valor numérico más o menos 60% del valor numérico, redondeado a dos dígitos significativos. El rango de intermedio asociado con cada valor numérico específico es el valor

numérico más y menos 30% del valor numérico, redondeado a dos dígitos significativos. El rango angosto asociado con cada valor numérico específico que es el valor numérico más y menos 15% del valor numérico, redondeado a dos dígitos significativos. Por ejemplo, si la especificación describe una temperatura específica de 62°F, tal una descripción proporciona un soporte literal para un rango numérico amplio de 25°F a 99°F (62°F +/- 37°F), un rango numérico intermedio de 43°F a 81°F (62°F +/- 19°F), y un rango numérico angosto de 53°F a 71°F (62°F +/- 9°F). Estos rangos numéricos angostos, intermedios y amplios se deben aplicar no solo a los valores específicos, sino también se debe aplicar a las diferencias entre estos valores específicos. Así, si la especificación describe una primera presión de 110 psia y una segunda presión de 48 psia (una diferencia de 62 psi), los rangos angostos, intermedios, amplios para la diferencia de presión entre estas dos corrientes sería 25 a 99 psi, 43 a 81 psi, y 53 a 71 psi, respectivamente.

15

DEFINICIONES

Como se utiliza aquí, los términos "que comprende," "comprende," y "comprenden" son términos de transición ampliable utilizados para la transición de un sujeto mencionado antes del término para uno o más elementos mencionados después de término, en donde el elemento o elementos listados después del término de transición no son necesariamente los elementos solos que hacen el sujeto.

Como se utiliza aquí, los términos "que incluye," "incluye," e "incluyen" tienen el mismo significado ampliable como "que comprende," "comprende," y "comprenden."

Como se utiliza aquí, los términos "que tiene," "tiene," y "tienen" tienen el mismo significado ampliable como "que comprende," "comprende," y "comprenden."

Como se utiliza aquí, los términos "que contiene," "contiene," y "contienen" tienen
5 el mismo significado ampliable como "que comprende," "comprende," y
"comprenden."

Como se utiliza aquí, los términos "un", "uno", "el", y "dicho" significa uno o más.

10 Como se utiliza aquí, el término "y/o," cuando se utiliza en una lista de dos o más
ítems, significa que uno cualquiera de los ítems listados se puede emplear por sí
mismo o se puede emplear cualquier combinación de dos o más de los ítems
listados. Por ejemplo, si una composición se describe como que contiene
componentes A, B, y/o C, la composición puede contener A solo; B solo; C solo; A
15 y B en combinación; A y C en combinación; B y C en combinación; o A, B, y C en
combinación.

Las formas preferidas de la invención descritas anteriormente son para ser
utilizadas solo como ilustración, y no se deben utilizar en un sentido limitante para
20 interpretar el alcance de la presente invención. Modificaciones obvias para las
modalidades de ejemplo, establecidas anteriormente, se pueden fácilmente hacer
por aquellos expertos en la técnica sin apartarse del espíritu de la presente
invención.

25 Por la presente los inventores indican su intención de basarse en la Doctrina de
Equivalentes para determinar y evaluar el alcance razonablemente amplio de la
presente invención ya que pertenece a cualquier aparato sin apartarse

materialmente de pero fuera del alcance literal de la invención como se establece en las siguientes reivindicaciones.

RESUMEN

Un sistema para reducir la caída de la presión asociada con el flujo turbulento de petróleo crudo asfalténico a través de un conducto. El petróleo crudo tiene un contenido de asfalteno alto y/o una gravedad API baja. Tal reducción en la caída de la presión se alcanza al tratar el petróleo crudo asfalténico con un polímero de reducción de arrastre de alto peso molecular que puede tener un parámetro de solubilidad dentro de aproximadamente 20% del parámetro de solubilidad del petróleo crudo pesado. El polímero de reducción de arrastre también puede comprender los residuos de monómeros que tienen por lo menos un heteroátomo.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

- 5 1. Un método que comprende: introducir un polímero de reducción de arrastre dentro de un hidrocarburo líquido que tienen un contenido de asfalteno de por lo menos aproximadamente 3% en peso y una gravedad API de menos de aproximadamente 26° para producir de este modo un hidrocarburo líquido tratado, en donde dicho polímero reductor de arrastre comprende
10 por lo menos aproximadamente 10,000 unidades de repetición, y en donde una pluralidad de dichas unidades de repetición comprenden un heteroátomo.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene una gravedad API en el rango de aproximadamente 5° a aproximadamente 25° y un contenido de asfalteno en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 35% en peso.
- 20 3. El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene una gravedad API en el rango de 5° a 23° y un contenido de asfalteno en el rango de 5 a 25% en peso.
4. El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de azufre de por lo menos aproximadamente 1% en peso.
25
5. El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de nitrógeno de por lo menos aproximadamente 1,300 ppmw.

6. El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de metal en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,000 ppmw.

5

7. El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido comprende por lo menos aproximadamente 15% en peso de un residuo que tiene un punto de ebullición de por lo menos aproximadamente 1,050°F, y en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de carbón conradson en el rango de aproximadamente 3.5 a aproximadamente 45% en peso.

10

8. El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de azufre en el rango de aproximadamente 1.2 a aproximadamente 9% en peso, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de nitrógeno de por lo menos aproximadamente 1,400 ppmw, y en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de metal en el rango de aproximadamente 50 a aproximadamente 1,500 ppmw.

15

9. El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido es petróleo crudo pesado.

20

10. El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero reductor de arrastre comprende grupos perfluoroalquilo en una cantidad en el rango de aproximadamente 0 a aproximadamente 1% con base en el número total de dichas unidades de repetición.

25

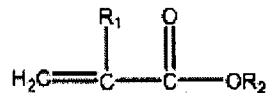
11. El método de la reivindicación 1, en donde por lo menos aproximadamente 10% de dichas unidades de repetición comprenden un heteroátomo.

12. El método de la reivindicación 1, en donde dicho heteroátomo comprende un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de fósforo, y/o un átomo de cloro.

13. El método de la reivindicación 1, en donde dicho heteroátomo tiene una carga parcial.

14. El método de la reivindicación 1, en donde dichas unidades de repetición comprenden el residuo de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste de:

(A)



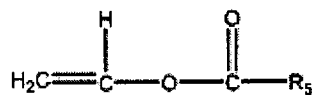
en donde R_1 es H o un radical alquilo C1-C10, y R_2 es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical alquilarilo sustituido C1-C10, a $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{-R}_A$ o $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_x\text{-R}_A$ radical en donde x está en el rango de 1 a 50 y R_A es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical alquilarilo C6-C30;

(B)



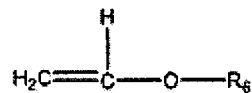
en donde el areno es un fenilo, naftilo, antraceno, o fenantreno, R_3 es $\text{CH}=\text{CH}_2$ o $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$, y R_4 es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, Cl, SO_3 , OR_B , o COOR_C , en donde R_B es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, o un radical arilalquilo sustituido C1-C10, y en donde R_C es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, o un radical alquilarilo sustituido C1-C10;

(C)



en donde R_5 es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20;

(D)



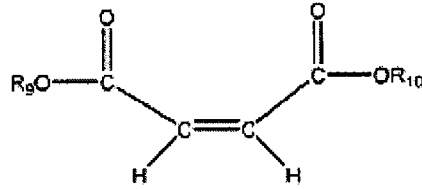
en donde R_6 es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20;

(E)



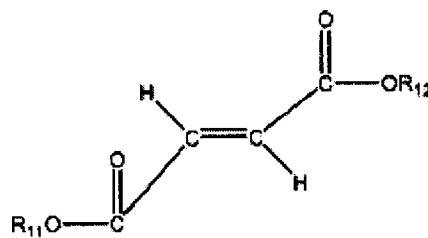
en donde R_7 es H o un radical alquilo C1-C18, y R_8 es H, un radical alquilo C1-C18, o Cl;

(F)



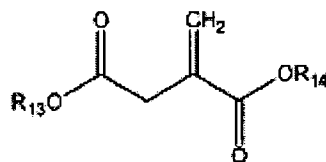
en donde R_9 y R_{10} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

(G)



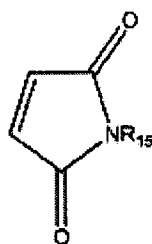
en donde R_{11} y R_{12} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

(H)



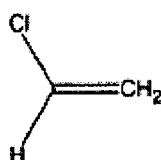
en donde R_{13} y R_{14} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

(I)

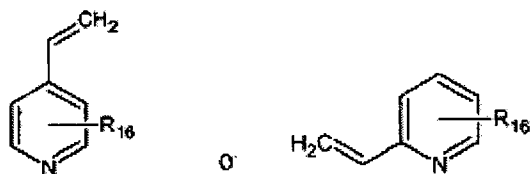


en donde R_{15} es H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

(J)

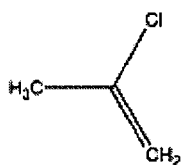


(K)

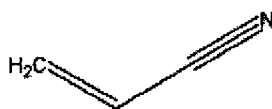


en donde R_{16} es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo C6-C20;

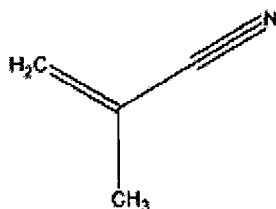
(L)



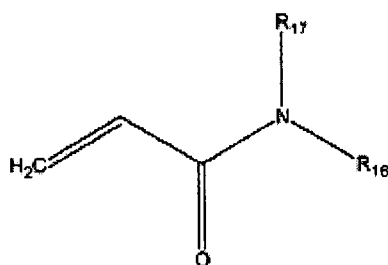
(M)



(N)



(O)

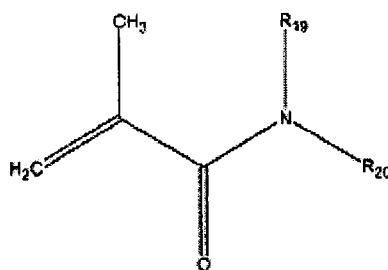


5

en donde R_{17} y R_{18} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

10

(P)



en donde R_{19} y R_{20} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos.

15

15. El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero reductor de

arrastre comprende unidades de repetición de los residuos de Alquilo C4-C20, Arilo sustituido o no sustituido C6-C20, o derivados de alquil éster de arilo sustituido C1-C10 de ácido metacrílico o ácido acrílico.

- 5 16. El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero reductor de arrastre es un homopolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de monómeros de metacrilato 2-etilhexilo.
- 10 17. El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero reductor de arrastre comprende el residuo de por lo menos un monómero que tienen por lo menos un heteroátomo y el residuo de por lo menos un monómero que no tienen heteroátomos.
- 15 18. El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero reductor de arrastre es un copolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de monómeros de metacrilato 2-etilhexilo y los residuos de por lo menos uno de otro monómero.
- 20 19. El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero reductor de arrastre es un copolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de monómeros de metacrilato 2-etilhexilo y los residuos de monómeros de butil acrilato.
- 25 20. El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tratado comprende en el rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 500 ppmw de dicho polímero reductor de arrastre.

21. El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero reductor de arrastre tiene un parámetro de solubilidad de por lo menos aproximadamente 17.
- 5 22. El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un parámetro de solubilidad de por lo menos aproximadamente 17.
- 10 23. El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero reductor de arrastre tiene un parámetro de solubilidad dentro por lo menos aproximadamente 20% del parámetro de solubilidad de dicho hidrocarburo líquido.
- 15 24. El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido es un componente de una mezcla de fluido que comprende adicionalmente un fluido sin hidrocarburo y/o una fase no líquida, en donde dicha mezcla de fluido comprende por lo menos aproximadamente 50% en peso de dicho hidrocarburo líquido.
- 20 25. Un método que comprende: introducir un polímero de reducción de arrastre dentro de un hidrocarburo líquido que tiene un contenido de asfalteno de por lo menos aproximadamente 3% en peso y una gravedad API de menos de aproximadamente 26° para producir de este modo un hidrocarburo líquido tratado, en donde dicho polímero reductor de arrastre incluye por lo menos una unidad de repetición que tienen por lo menos un heteroátomo, y
- 25 en donde la viscosidad de dicho hidrocarburo líquido tratado no es menor de la viscosidad de dicho hidrocarburo líquido antes del tratamiento con dicho polímero reductor de arrastre.

26. El método de la reivindicación 25, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene una gravedad API en el rango de aproximadamente 5° a aproximadamente 25° y un contenido de asfaleno en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 35% en peso.
27. El método de la reivindicación 25, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de azufre de por lo menos aproximadamente 1% en peso.
28. El método de la reivindicación 25, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de nitrógeno de por lo menos aproximadamente 1,300 ppmw.
29. El método de la reivindicación 25, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de metal en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,000 ppmw.
30. El método de la reivindicación 25, en donde dicho hidrocarburo líquido comprende por lo menos aproximadamente 15% en peso de un residuo que tiene un punto de ebullición de por lo menos aproximadamente 1,050°F, y en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de carbón conradson en el rango de aproximadamente 3.5 a aproximadamente 45% en peso.
31. El método de la reivindicación 25, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de azufre en el rango de aproximadamente 1.2 a aproximadamente 9% en peso, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de nitrógeno de por lo menos aproximadamente 1,400 ppmw,

y en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de metal en el rango de aproximadamente 50 a aproximadamente 1,500 ppmw.

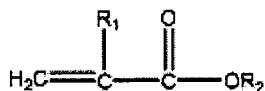
32. El método de la reivindicación 25, en donde dicho hidrocarburo líquido es petróleo crudo pesado.

33. El método de la reivindicación 25, en donde dicho polímero reductor de arrastre comprende por lo menos aproximadamente 10,000 unidades de repetición.

34. El método de la reivindicación 33, en donde por lo menos aproximadamente 10% de dichas unidades de repetición comprende un heteroátomo, en donde dicho heteroátomo comprende un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de fósforo, y/o un átomo de cloro.

35. El método de la reivindicación 25, en donde dicha unidad de repetición comprende los residuos de uno o más monómeros seleccionado del grupo que consiste de:

(A)



en donde R_1 es H o un radical alquilo C1-C10, y R_2 es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical arilaquilo sustituido C1-C10, un radical a $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{-R}_A$ o $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_x\text{-R}_A$ en donde x está en el rango de 1 a 50 y R_A es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical

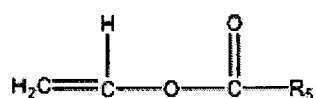
alquilarilo C6-C30;

(B)



5 en donde el areno es un fenilo, naftilo, antracenilo, o fenantrenilo, R_3 es $\text{CH}=\text{CH}_2$ o $\text{CH}_3\text{-C}=\text{CH}_2$, y R_4 es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, Cl, SO_3 , OR_B , o COOR_C , en donde R_B es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, o un
10 radical alquilarilo sustituido C1-C10, y en donde R_C es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, o un radical alquilarilo sustituido C1-C10;

15 (C)



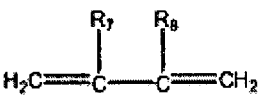
en donde R_5 es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20;

20 (D)



en donde R_6 es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20;

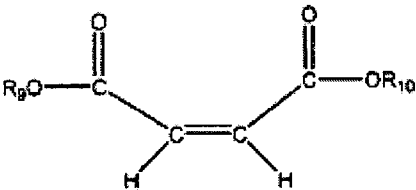
25 (E)



en donde R₇ es H o un radical alquilo C1-C18, y R₈ es H, un radical alquilo C1-C18, o Cl;

5

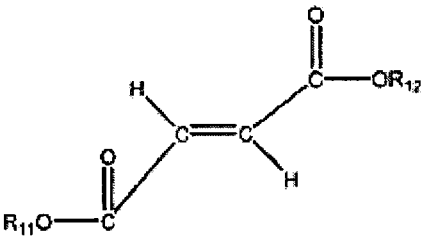
(F)



en donde R₉ y R₁₀ son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

10

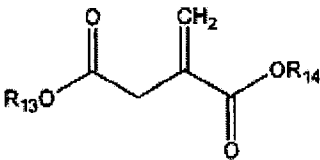
(G)



en donde R₁₁ y R₁₂ son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

15

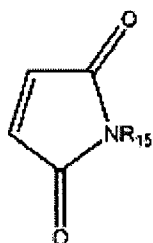
(H)



en donde R_{13} y R_{14} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

5

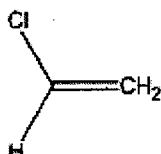
(I)



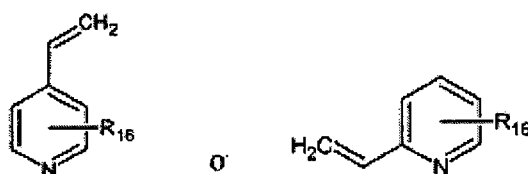
en donde R_{15} es H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

10

(J)



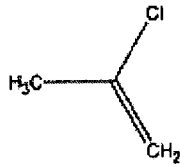
(K)



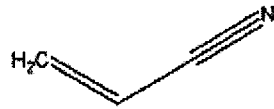
15

en donde R_{16} es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo C6-C20;

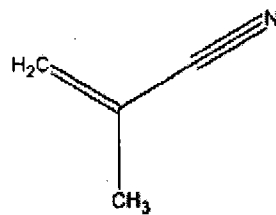
(L)



(M)

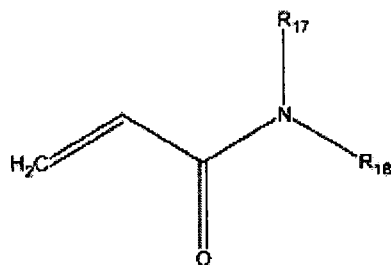


(N)



5

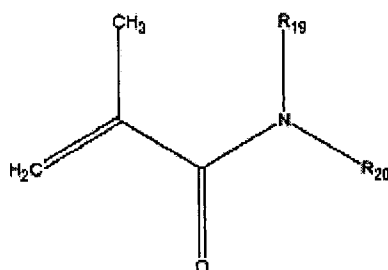
(O)



10

en donde R₁₇ y R₁₈ son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos;

(P)



en donde R_{19} y R_{20} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo sustituido o no sustituido C6-C20, un radical cicloalquilo sustituido o no sustituido C5-C30, o radicales heterocíclicos.

5

36. El método de la reivindicación 25, en donde dicho polímero reductor de arrastre comprende unidades de repetición de los residuos de alquilo C4-C20, arilo sustituido o no sustituido C6-C20, o derivados de éster de arilalquilo sustituido C1-C10 de ácido metacrílico o ácido acrílico.

10

37. El método de la reivindicación 25, en donde dicho polímero reductor de arrastre es un homopolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de monómeros de metacrilato 2-etilhexilo.

15

38. El método de la reivindicación 25, en donde dicho polímero reductor de arrastre es un copolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de monómeros de metacrilato 2-etilhexilo y los residuos de por lo menos uno de otro monómero.

20

39. El método de la reivindicación 25, en donde dicho polímero reductor de arrastre es un copolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de monómeros de metacrilato 2-etilhexilo y los residuos de monómeros de butil acrilato.

40. El método de la reivindicación 25, en donde dicho hidrocarburo líquido tratado comprende en el rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 500 ppmw de dicho polímero reductor de arrastre.

5

41. El método de la reivindicación 25, en donde dicho polímero reductor de arrastre tiene un parámetro de solubilidad dentro por lo menos aproximadamente 20% del parámetro de solubilidad de dicho hidrocarburo líquido.

10

42. El método de la reivindicación 25, en donde dicho hidrocarburo líquido es un componente de una mezcla de fluido que comprende adicionalmente un fluido sin hidrocarburo y/o una fase no líquida, en donde dicha mezcla de fluido comprende por lo menos aproximadamente 50% en peso de dicho hidrocarburo líquido.

15

43. Un método para reducir la caída de presión asociada con el flujo turbulento de petróleo crudo pesado a través de un oleoducto, en donde dicho petróleo crudo pesado tiene una gravedad API de menos de aproximadamente 26° y un contenido de asfalteno de por lo menos aproximadamente 5% en peso, dicho método comprende:

20

(a) introducir un polímero de reducción de arrastre en dicho petróleo crudo pesado, en donde dicho polímero reductor de arrastre comprende por lo menos aproximadamente 25,000 unidades de repetición; y

25

(b) hacer fluir el petróleo crudo tratado resultante a través de dicho

oleoducto, en donde la viscosidad de dicho petróleo crudo tratado no es menor de la viscosidad de dicho petróleo crudo pesado antes del tratamiento con dicho polímero reductor de arrastre.

5 44. El método de la reivindicación 43, en donde dicho petróleo crudo pesado tiene un contenido de azufre de por lo menos aproximadamente 1% en peso.

10 45. El método de la reivindicación 43, en donde dicho petróleo crudo pesado tiene un contenido de nitrógeno de por lo menos aproximadamente 1,300 ppmw.

15 46. El método de la reivindicación 43, en donde dicho petróleo crudo pesado tiene un contenido de metal en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,000 ppmw.

20 47. El método de la reivindicación 43, en donde dicho polímero reductor de arrastre comprende por lo menos aproximadamente 50,000 unidades de repetición.

48. El método de la reivindicación 43, en donde dichas unidades de repetición comprenden los residuos de un o o más monómeros seleccionados del grupo que consiste de metacrilato 2-etilhexilo, estireno o sus derivados, butadieno o sus derivados, acrilatos, metacrilatos, y sus combinaciones.

25 49. El método de la reivindicación 43, en donde dichas unidades de repetición comprenden los residuos de uno o más monómeros seleccionado del grupo

que consiste de metacrilato 2-etilhexilo y butil acrilato.

50. El método de la reivindicación 43, en donde dicho petróleo crudo pesado es un componente de una mezcla de fluido que comprende adicionalmente
5 agua y/o un gas natural, en donde dicha mezcla de fluido comprende por lo menos aproximadamente 50% en peso de dicho petróleo crudo pesado.

51. Un método que comprende: introducir un polímero de reducción de arrastre dentro de un hidrocarburo líquido que tienen un contenido de asfalteno de por lo menos aproximadamente 3% en peso y una gravedad API de menos de aproximadamente 26° para producir de este modo un hidrocarburo líquido tratado, en donde dicho polímero reductor de arrastre comprende por lo menos aproximadamente 10,000 unidades de repetición, y en donde
10 dicho polímero reductor de arrastre tiene un parámetro de solubilidad de por lo menos aproximadamente 17.
15

52. El método de la reivindicación 51, en donde dicho polímero reductor de arrastre tiene un parámetro de solubilidad en el rango de aproximadamente 17.5 a aproximadamente 23.
20

53. El método de la reivindicación 51, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un parámetro de solubilidad en el rango de aproximadamente 17.1 a aproximadamente 24.

25 54. El método de la reivindicación 51, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un parámetro de solubilidad dentro por lo menos aproximadamente 20% del parámetro de solubilidad de dicho polímero reductor de arrastre.

55. El método de la reivindicación 51, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un parámetro de solubilidad dentro por lo menos 4 MPa^{1/2} del parámetro de solubilidad de dicho polímero reductor de arrastre.

5

56. El método de la reivindicación 51, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de azufre de por lo menos aproximadamente 1% en peso.

57. El método de la reivindicación 51, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de nitrógeno de por lo menos aproximadamente 1,300 ppmw.

10

58. El método de la reivindicación 51, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de metal en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,000 ppmw.

15

59. El método de la reivindicación 51, en donde dicho hidrocarburo líquido comprende por lo menos aproximadamente 15% en peso de un residuo que tiene un punto de ebullición de por lo menos aproximadamente 1,050°F, y en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de carbón conradson en el rango de aproximadamente 3.5 a aproximadamente 45% en peso.

20

60. El método de la reivindicación 51, en donde dicho hidrocarburo líquido es petróleo crudo pesado.

25

61. El método de la reivindicación 51, en donde dicho polímero reductor de arrastre comprende unidades de repetición de los residuos de alquilo C4-

C20, arilo sustituido o no sustituido C6-C20, o derivados de alquil éster de arilo sustituido C1-C10 de ácido metacrílico o ácido acrílico.

62. El método de la reivindicación 51, en donde dicho polímero reductor de arrastre es un copolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de monómeros de metacrilato 2-etilhexilo y los residuos de por lo menos uno de otro monómero.

63. Un método que comprende: introducir un polímero de reducción de arrastre dentro de un hidrocarburo líquido que tiene un contenido de asfalteno de por lo menos aproximadamente 3% en peso y una gravedad API de menos de aproximadamente 26° para producir de este modo un hidrocarburo líquido tratado, en donde dicho polímero reductor de arrastre comprende por lo menos aproximadamente 10,000 unidades de repetición, y en donde dicho polímero reductor de arrastre tiene un parámetro de solubilidad dentro por lo menos aproximadamente 20% del parámetro de solubilidad de dicho hidrocarburo líquido.

64. El método de la reivindicación 63, en donde dicho polímero reductor de arrastre tiene un parámetro de solubilidad dentro por lo menos aproximadamente 18% del parámetro de solubilidad de dicho hidrocarburo líquido.

65. El método de la reivindicación 63, en donde dicho polímero reductor de arrastre tiene un parámetro de solubilidad en el rango de aproximadamente 17.5 a aproximadamente 23.

66. El método de la reivindicación 63, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un parámetro de solubilidad en el rango de aproximadamente 17.1 a aproximadamente 24.

5 67. El método de la reivindicación 63, en donde dicho polímero reductor de arrastre tiene un parámetro de solubilidad dentro por lo menos 4 MPa^{1/2} del parámetro de solubilidad de dicho hidrocarburo líquido.

10 68. El método de la reivindicación 63, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de azufre de por lo menos aproximadamente 1% en peso.

69. El método de la reivindicación 63, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de nitrógeno de por lo menos aproximadamente 1,300 ppmw.

15 70. El método de la reivindicación 63, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de metal en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,000 ppmw.

20 71. El método de la reivindicación 63, en donde dicho hidrocarburo líquido comprende por lo menos aproximadamente 15% en peso de un residuo que tiene un punto de ebullición de por lo menos aproximadamente 1,050°F, y en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de carbón conradson en el rango de aproximadamente 3.5 a aproximadamente 45% en peso.

25

72. El método de la reivindicación 63, en donde dicho hidrocarburo líquido es petróleo crudo pesado.

73. El método de la reivindicación 63, en donde dichas unidades de repetición comprenden el residuo de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste de metacrilato 2-etilhexilo, estireno o sus derivados, butadieno o sus derivados, acrilatos, metacrilatos, y sus combinaciones.

5

74. El método de la reivindicación 63, en donde dicho polímero reductor de arrastre comprende unidades de repetición de los residuos de alquilo C4-C20, arilo sustituido o no sustituido C6-C20, o derivados de alquiléster sustituido con arilo C1-C10 de ácido metacrílico o ácido acrílico.

10

75. El método de la reivindicación 63, en donde dicho polímero reductor de arrastre es un copolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de monómeros de metacrilato 2-etilhexilo y los residuos de por lo menos uno de otro monómero.

15

Perfil de Diámetro de Filamento de Interrupción Capilar Normalizado para Petróleo Crudo Pesado
del Valle de San Joaquín no tratado

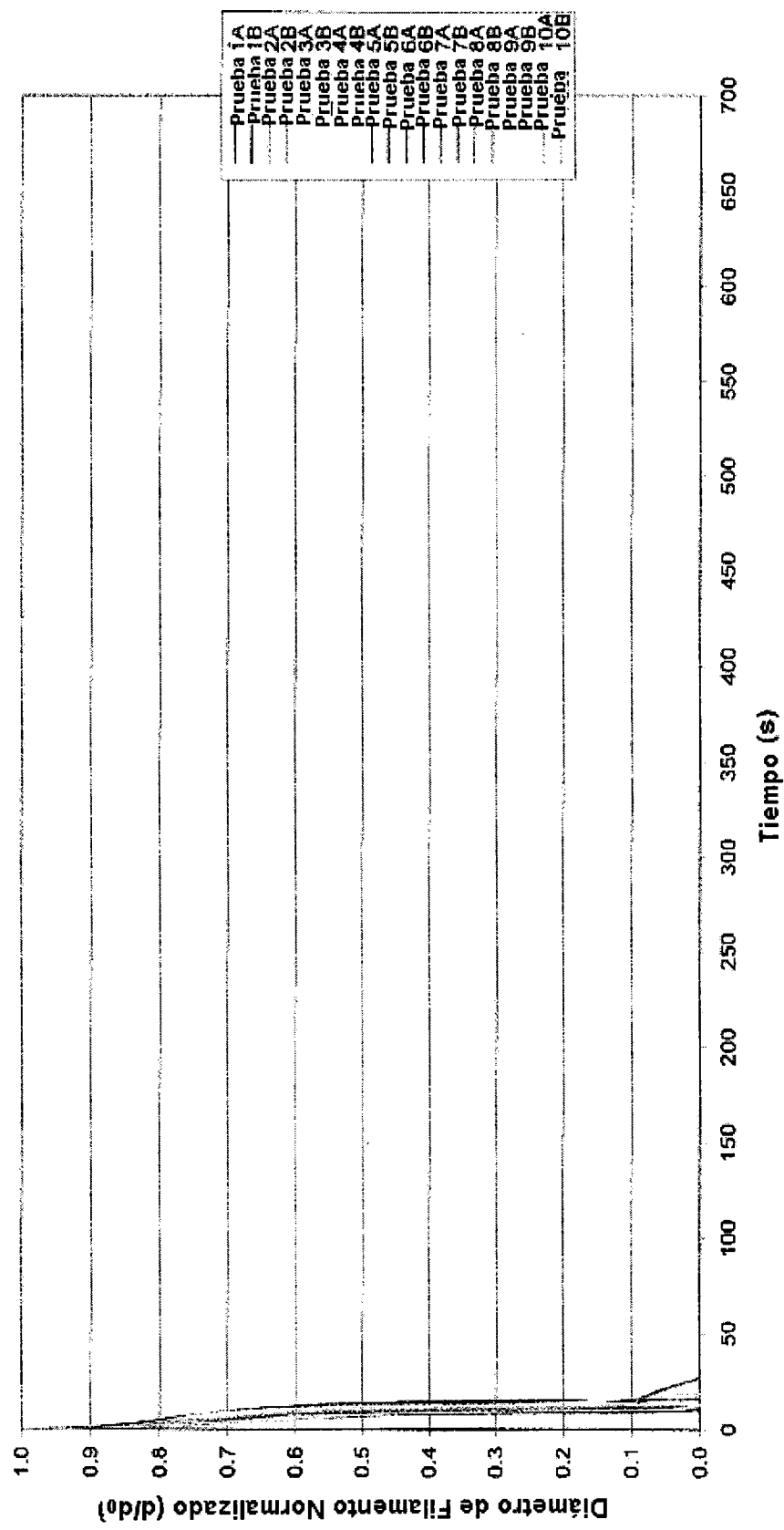


FIG. 1

Perfil de Diámetro de Filamento de Interrupción Capilar Normalizado para Petróleo Crudo Pesado del Valle de San Joaquín tratado con 500 ppm_w de Poli(metacrilato de 2-etilhexilo)

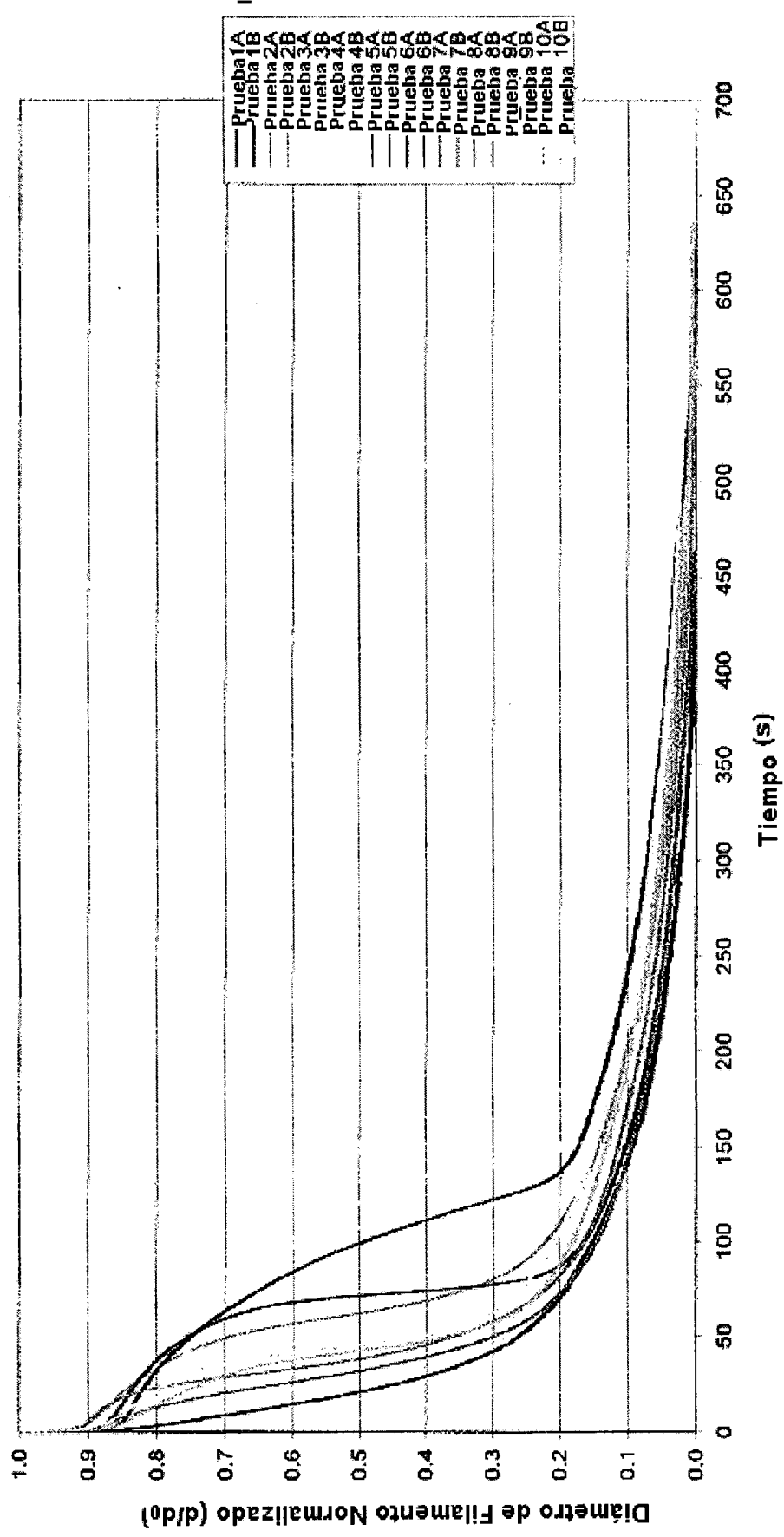


FIG. 2

Perfil de Diámetro de Filamento de Interrupción Capilar Normalizado para Petróleo Crudo Pesado del Valle de San Joaquín tratado con 500 ppm_w de poli(1-deceno)

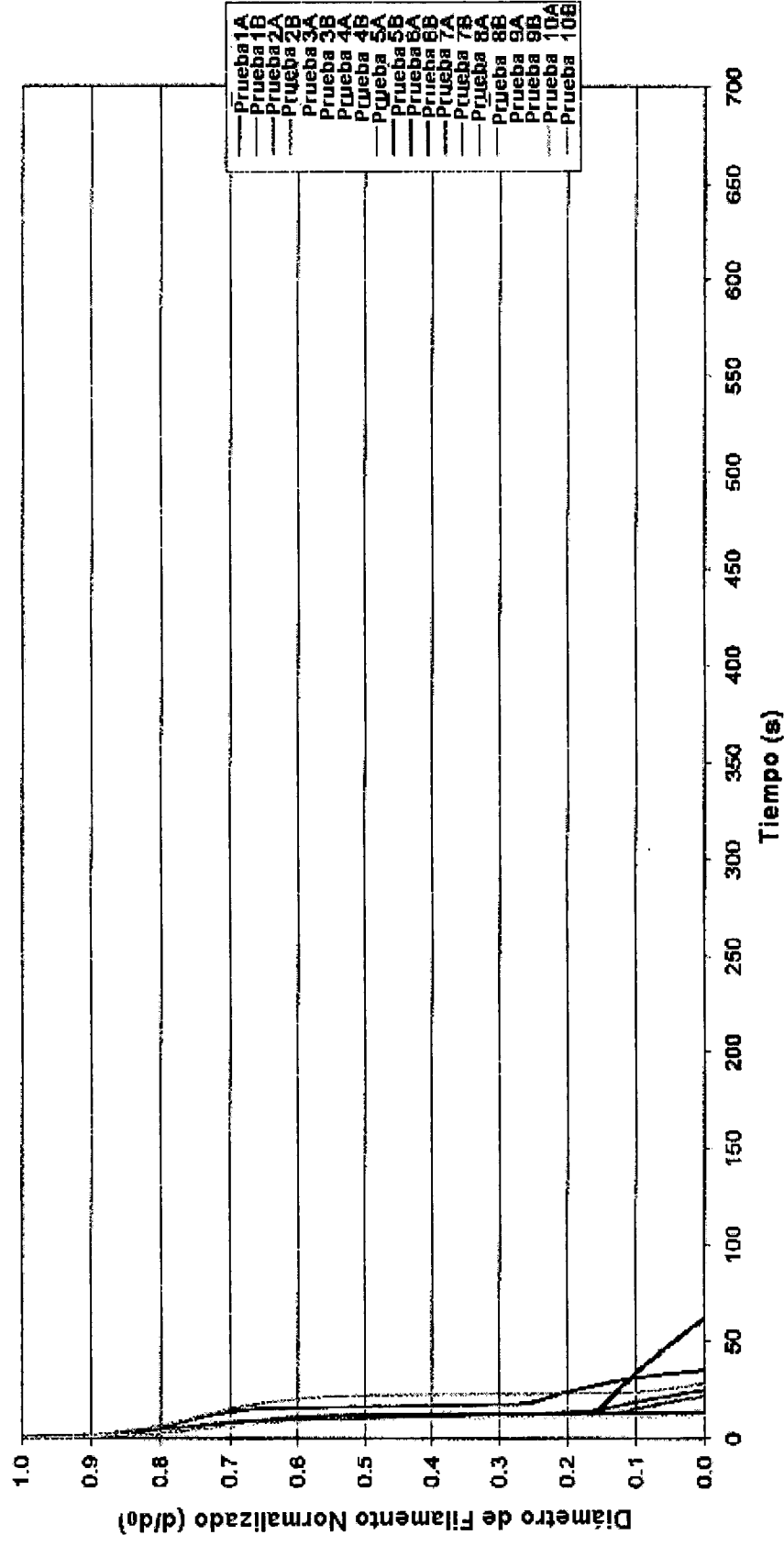


FIG. 3

135

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 07/86923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C10M 141/10, C10M 141/00 (2008.01) USPC - 508/421 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) USPC: 508/421												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: all classes and google patent, google scholar												
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Electronic Databases Searched: USPTO WEST (PGPUB, EPAB, JPAB, USPT), google patent, google scholar. Search Terms Used: methacrylate, radical, repeat\$ unit, friction or pressure, viscosity, repeat\$ unit, asphaltene, hydrocarbon, acrylic acid, drag adj reduction, polymer, monomer												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
Y	US 2006/0035793 A1 (Goldman) 16 February 2006 (16.02.2006); entire document especially para [0027]; [0030]; [0034]; [0071]; [0107]-[0108]	1-75										
Y	US 2006/0148928 A1 (Harris et al.) 06 July 2006 (06.07.2006); entire document especially example 1; para [0016]; [0029]; [0040]; [0049]-[0050]; [0052]; [0061]-[0062]; [0066]	1-75										
Y	US 5,980,730 A (Morel et al.) 09 November 1999 (09.11.1999); especially col 2, ln 36-44	7, 30, 59, and 71										
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐												
* Special categories of cited documents: <table><tr><td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td><td>"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</td></tr><tr><td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td><td>"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</td></tr><tr><td>"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)</td><td>"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</td></tr><tr><td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td><td>"&" document member of the same patent family</td></tr><tr><td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td><td></td></tr></table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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											
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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											
"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)	"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											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 24 March 2008 (24.03.2008)		Date of mailing of the international search report 18 APR 2008										
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774										

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 37418-PCT	FOR FURTHER ACTION	see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.
International application No. PCT/US 07/86923	International filing date (day/month/year) 10 December 2007 (10.12.2007)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 22 December 2006 (22.12.2006)
Applicant CONOCOPHILLIPS COMPANY		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 2 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

☒ the international application in the language in which it was filed.

☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).

b. ☐ This international search report has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (see Box No. II).

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box No. III).

4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the drawings,

a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. 2

☐ as suggested by the applicant.

☒ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.

☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 07/86923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C10M 141/10, C10M 141/00 (2008.01) USPC - 508/421 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) USPC: 508/421 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: all classes and google patent, google scholar Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Electronic Databases Searched: USPTO WEST (PGPUB, EPAB, JPAB, USPT), google patent, google scholar. Search Terms Used: methacrylate, radical, repeat\$ unit, friction or pressure, viscosity, repeat\$ unit, asphaltene, hydrocarbon, acrylic acid, drag adj reduction, polymer, monomer		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2006/0035793 A1 (Goldman) 16 February 2006 (16.02.2006); entire document especially para [0027]; [0030]; [0034]; [0071]; [0107]-[0108]	1-75
Y	US 2006/0148928 A1 (Harris et al.) 06 July 2006 (06.07.2006); entire document especially example 1; para [0016]; [0029]; [0040]; [0049]-[0050]; [0052]; [0061]-[0062]; [0066]	1-75
Y	US 5,980,730 A (Morel et al.) 09 November 1999 (09.11.1999); especially col 2, ln 36-44	7, 30, 59, and 71
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐		
* 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 application or patent 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 March 2008 (24.03.2008)		Date of mailing of the international search report 18 APR 2008
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

38

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: C10M 141/010	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) CONOCOPHILLIPS COMPANY	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 11/615,539	(32) Fecha 22/12/2006	(33) País US
		(72) Inventor(es) STUART, N. MILLIGAN Y OTROS	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 22/07/2009		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 03/07/2008	
Fecha de presentación de la solicitud: 10/12/2007		N° publicación: WO 2008/079642 A3	
No. de solicitud PCT/US2007/086923			
(54) Título: REDUCCION DE ARRASTRE DE PETRÓLEOS CRUDOS ASFALTÉCNICOS			

Reivindicación(es):

- Un método que comprende: introducir un polímero de reducción de arrastre dentro de un hidrocarburo líquido que tienen un contenido de asfalto de por lo menos aproximadamente 3% en peso y una gravedad API de menos de aproximadamente 26° para producir de este modo un hidrocarburo líquido tratado, en donde dicho polímero reductor de arrastre comprende por lo menos aproximadamente 10,000 unidades de repetición, y en donde una pluralidad de dichas unidades de repetición comprenden un heteroátomo.
- El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene una gravedad API en el rango de aproximadamente 5° a aproximadamente 25° y un contenido de asfalto en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 35% en peso.
- El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene una gravedad API en el rango de 5° a 23° y un contenido de asfalto en el rango de 5 a 25% en peso.
- El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de azufre de por lo menos aproximadamente 1% en peso.
- El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de nitrógeno de por lo menos aproximadamente 1,300 ppmw.
- El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de metal en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,000 ppmw.
- El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido comprende por lo menos aproximadamente 15% en peso de un residuo que tiene un punto de ebullición de por lo menos aproximadamente 1,050°F, y en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de carbón conradson en el rango de aproximadamente 3.5 a aproximadamente 45% en peso.
- El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de azufre en el rango de aproximadamente 1.2 a aproximadamente 9% en peso, en

donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de nitrógeno de por lo menos aproximadamente 1,400 ppmw, y en donde dicho hidrocarburo líquido tiene un contenido de metal en el rango de aproximadamente 50 a aproximadamente 1,500 ppmw.

- El método de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo líquido es petróleo crudo pesado.
- El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero reductor de arrastre comprende grupos perfluoroalquilo en una cantidad en el rango de aproximadamente 0 a aproximadamente 1% con base en el número total de dichas unidades de repetición.
- El método de la reivindicación 1, en donde por lo menos aproximadamente 10% de dichas unidades de repetición comprenden un heteroátomo.

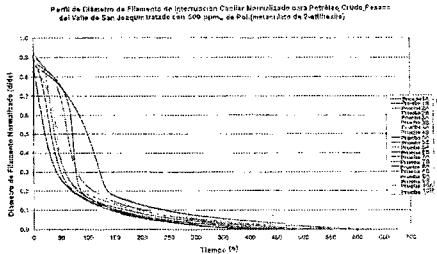


FIG. 2

Perfil de Diámetro de Filamento de Interrupción Capilar Normalizado para Petróleo Crudo, Pesado del Valle de San Joaquín tratado con 500 ppm_w de Poli(metacrilato de 2-etilhexilo)

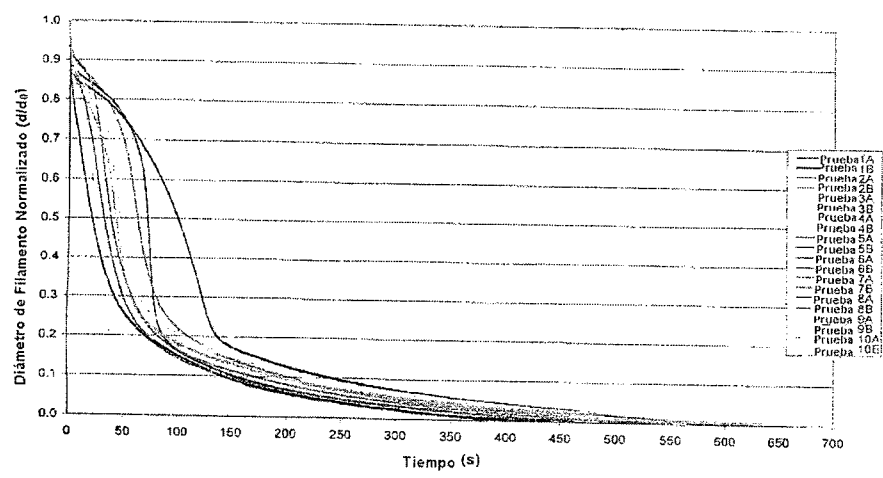


FIG. 2

Perfil de Diámetro de Filamento de Interrupción Capilar Normalizado para Petróleo Crudo, Pesado del Valle de San Joaquín tratado con 500 ppm_w de Poli(metacrilato de 2-etilhexilo)

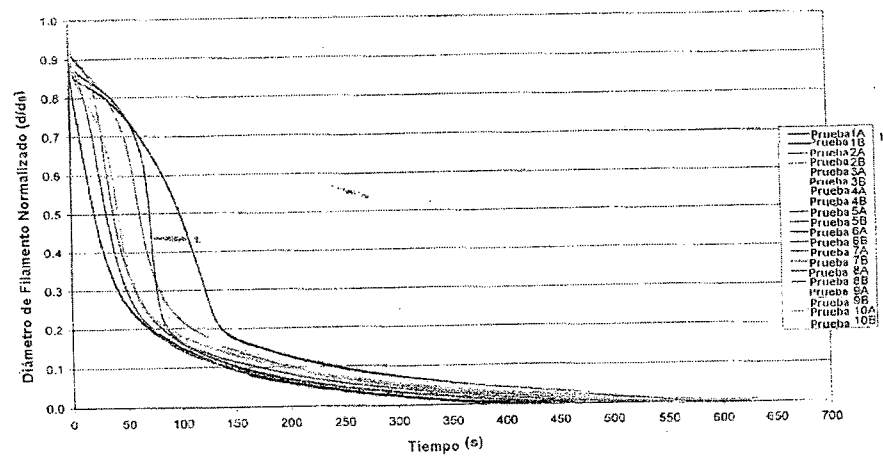


FIG. 2

Perfil de Diámetro de Filamento de Interrupción Capilar Normalizado para Petróleo Crudo, Pesado del Valle de San Joaquín tratado con 500 ppm_w de Poli(metacrilato de 2-etilhexilo)

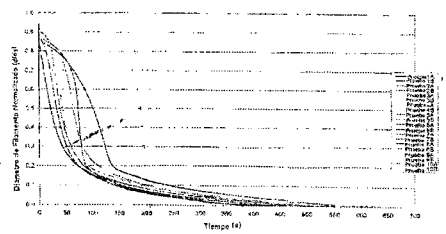


FIG. 2

1.3. Caso concreto

En primer lugar y con relación a la supuesta titularidad de Derechos de Autor que ostenta la sociedad opositora (INTS IT IS NOT THE SAME) sobre la obra FIGURATIVA (en forma de sol, como se indicó en el escrito de observación), el opositor, dentro de la próroga a que se refiere el artículo 146 de la Decisión Andina 486, aportó el siguiente acervo probatorio, habiendo cancelado la tasa correspondiente.

Para ser valorados, tales soportes deben cumplir los requisitos relativos a la aportación de documentos, de conformidad con lo contemplado en el artículo 267, y artículo 1 del Código Contencioso Administrativo. El régimen probatorio aplicable, es el contemplado en el título XIII, sección tercera, libro segundo del Código de Procedimiento Civil. Dando cumplimiento al postulado, toda decisión debe estar fundada en las pruebas aportadas regular y oportunamente al expediente.

Por lo anterior, la norma aplicable en materia probatoria es el Código de Procedimiento Civil Colombiano, cuyo artículo 177 establece, "Incumbe a las partes probar el supuesto de hecho de las normas que consagran el efecto jurídico que ellas persiguen". A su vez, el artículo 187 indica, "Las pruebas deberán ser apreciadas en conjunto, de acuerdo con las reglas de la sana crítica, sin perjuicio de las solemnidades prescritas en la ley sustancial para el existencia y validez de ciertos actos."

El acervo probatorio tiene como finalidad generar certeza en el funcionario administrativo, sobre la ocurrencia de los hechos que fundamentan las pretensiones. El funcionario no puede decidir favorablemente sobre las pretensiones solicitadas, si los hechos no se encuentran debidamente probados.

Ahora bien, no todo documento aportado puede ser considerado como prueba idónea de un derecho y para eso el Código de Procedimiento Civil, se ha encargado de determinar cuándo un documento debe ser valorado como prueba y cuándo debe ser inadmitido.

Así, corresponde al funcionario administrativo, depurar las pruebas aportadas, de conformidad con los artículos 251 y siguientes del Código de Procedimiento Civil. En ese sentido, serán inadmitidos los documentos presentados en copia simple, aquellos sobre los cuales no exista certeza sobre la persona que los elaboró, los presentados en idioma extranjero sin la debida traducción, los documentos públicos extranjeros no legalizados. Igualmente, se deben inadmitir las pruebas que no cumplan con los requisitos de conducencia, pertinencia y utilidad.

De esta forma, sólo las pruebas admitidas serán valoradas, y en ellas recae la obligación de llevar certeza al funcionario, de manera tal que con las mismas se pueda acceder a las pretensiones del opositor.

1.4. Pruebas inadmitidas

como condición para el ejercicio de los derechos reconocidos al autor o para su protección por parte de la autoridad pública." López Blanco, Hernán Fabio. *Instituciones de derecho procesal civil colombiano*. Tomo III. Pruebas. Bogotá: Dupré, 2001. P. 43.

140

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 3,085
FECHA : ENERO 14 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-009366- -00000-0000

Fecha: 2009-02-02 16:37:46 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 144

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102218922	13/01/2009	61,689,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
TOTAL :			\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

Qdo 13953 - 841-0006 J.

541

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-009366- -00000-0000

Fecha: 2009-02-02 16:37:46 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 144

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 451
FECHA : ENERO 6 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	RECIBO DE CAJA			409	06/01/2009	69,465,020.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		3 PROC. REGISTRO DE MARCAS Y LEMAS	688,000.00
		TOTAL :	\$ 688,000.00

SON: SEISCIENTOS OCHENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Cdo 13953-841-006-J

142

NIT : 800176000

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-009366-00000-0000

Fecha: 2009-02-02 16:37:46 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 144

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 9 - 505
FECHA : ENERO 6 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	RECIBO DE CAJA			470	06/01/2009	35,596,000.00

***** CONCEPTO *****

CAN	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	*** TASA ANUAL A#OS 13 a 16 PARA MANT	651,000.00
		TOTAL :	\$ 651,000.00

SON: SEISCIENTOS CINCUENTA Y UNO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL ASUNTO No.

Celo 13953-891-006-5

143

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 544
FECHA : ENERO 6 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-009366- -00000-0000

Fecha: 2009-02-02 16:37:46 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 144

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	RECIBO DE CAJA			536	06/01/2009	3,643,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		998 VALOR COMPLEMENTO TARIFA A#0 ANTR	12,000.00
		TOTAL :	\$ 12,000.00

SON: DOCE MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

060 13953-841-0065

144

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-009366- -00000-0000

Fecha: 2009-02-02 16:37:46 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 144

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 95,224
FECHA : DICIEMBRE 9 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102210955	09/12/2008	45,848,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	93 TASA ANUAL MANTENIMIENTO MODELO D	155,000.00
TOTAL :			\$ 155,000.00

SON: CIENTO CINCUENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

0616 13953-891-006-5



No. 09-009366- -00000-0000

Fecha: 2009-02-02 16:37:46 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 144



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD

☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL

☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO

☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable

Fecha Feb. 2/09.

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
CONOCOPHILLIPS COMPANY

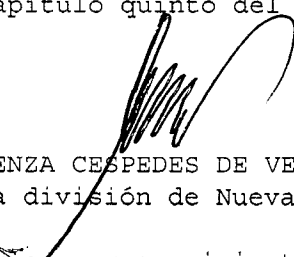
REFERENCIA	Radicación No.	9 9366
	Solicitud internacional	PCT/US2007/086923
	Fecha inicio fase nacional	22/07/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	08473

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, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

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

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única 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 24 JUL. 2009
jfernand