

19



Octrooiraad
Nederland

11

Publikatienummer: **9200214**

12 **A TERINZAGELEGGING**

21

Aanvraagnummer: **9200214**

22

Indieningsdatum: **05.02.92**

51

Int.Cl.⁵:
**B01F 3/08, F17D 1/17,
C10L 1/32**

30

Voorrang:
19.08.91 US 746985

43

Ter inzage gelegd:
16.03.93 I.E. 93/06

71

Aanvrager(s):
Intevp, S.A. te Caracas, Venezuela

72

Uitvinder(s):
**Hercilio Rivas te Santa Fe Norte Caracas,
Venezuela. Gerardo Sanchez te Jagoven
Monagas, Venezuela. Maria Luisa Ventresca te
Los Teques, Venezuela**

74

Gemachtigde:
**Ir. L.C. de Bruijn c.s.
Nederlandsch Octrooibureau
Scheveningseweg 82
2517 KZ 's-Gravenhage**

54

Werkwijze voor de bereiding van emulsies van viskeuze koolwaterstof in water, welke veroudering tegengaat

57

Een werkwijze voor de bereiding van een emulsie van koolwaterstof in water uit viskeuze koolwaterstoffen, waarbij veroudering van de emulsie met de tijd nagenoeg wordt geëlimineerd, welke werkwijze gekenmerkt wordt door het vormen van een geconcentreerde emulsie, die gekenmerkt is door een watergehalte van minder dan of gelijk aan 15 gew.% en een gemiddelde grootte van de oliedruppel van minder dan of gelijk aan 4 µm en vervolgens het vormen van een uiteindelijke emulsie door verdunnen van de geconcentreerde emulsie van koolwaterstof in water met water teneinde een watergehalte van minder dan of gelijk aan 30 gew.% te verkrijgen en roeren van de verdunde emulsie teneinde een uiteindelijke emulsie van koolwaterstof in water met een gemiddelde grootte van de oliedruppel van groter dan of gelijk aan 15 µm te verkrijgen.

NL A 9200214

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor de bereiding van emulsies van viskeuze koolwaterstof in water, welke veroudering tegengaat.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de
5 bereiding van een emulsie van koolwaterstof in water uit viskeuze koolwaterstoffen en meer in het bijzonder op een werkwijze voor de bereiding van emulsies met een lage viscositeit van een koolwaterstof in water uit viskeuze koolwaterstoffen, waarbij veroudering van de emulsie gedurende de tijd aanzienlijk wordt geëlimineerd.

10 De viskeuze koolwaterstoffen (sg. beneden 0,99), gevonden in Canada, de Soviet-Unie, de Verenigde Staten, China en Venezuela, zijn vloeistoffen met viscositeiten in het traject van 1 Pa.s tot 50 Pa.s bij kamertemperatuur. Gewoonlijk worden deze viskeuze koolwaterstoffen geproduceerd door alleen mechanisch pompen, mechanisch pompen in combinatie met
15 stoom-injectie en door mijnbouw-technieken. Teneinde koolwaterstoffen van dit type meer commercieel waardevol te maken, is het noodzakelijk methoden te ontwikkelen voor het verhogen van de doelmatigheid en rentabiliteit van het transport en de opslag ervan, waarbij het daaropvolgende gebruik ervan als uitgangsmaterialen bij het daaruit bereiden van andere
20 produkten of bij andere toepassingen vergemakkelijkt wordt. Werkwijzen zijn ontwikkeld voor het modificeren van dergelijke koolwaterstoffen, zoals voor het veranderen ervan tot een verpompbare vorm en het mogelijk maken deze te bewegen door gebruikelijke pijpleidingen. Onder de meest algemene werkwijzen is die van het vormen van emulsies uit deze koolwaterstoffen in water. De emulsies hebben een veel lagere viscositeit dan
25 de koolwaterstof alleen en kunnen derhalve met een hogere snelheid worden verpompt door de pijpleidingen met de gebruikelijke pompapparatuur.

De bovengenoemde emulsies worden bereid onder toepassing van oppervlakte-actieve stoffen, welke kationogeen, anionogeen en/of niet-ionogeen
30 kunnen zijn. De bereiding ervan omvat een groot aantal variabelen, zowel fysisch-chemisch (betrekking hebbende op de formulering van de emulsie) als mechanisch (betrekking hebbende op de methode en de snelheden van roeren). Deze variabelen zijn zeer belangrijk, aangezien de stabiliteit van de emulsie, d.w.z. het feit, dat de componentfasen ervan niet worden
35 gescheiden en dat de viscositeit ervan met de tijd constant blijft, afhankelijk is van deze variabelen.

Verschillende methoden zijn voorgesteld voor het vormen van emulsies van koolwaterstoffen in water onder toepassing van chemische toevoegsels, waardoor de viscositeit van de koolwaterstoffen wordt verlaagd,

zodat deze transporteer gemaakt worden.

Typische werkwijzen zijn beschreven in de octrooien nrs. 3.380.531; 3.467.159; 3.487.844; 3.006.354; 3.425.429; 3.467.195; 3.519.006; 3.943.954; 4.099.537; 4.108.193; 4.239.052; 4.249.554; 4.627.458; en
5 4.795.478. Deze omvatten de toepassing van natrium- of ammoniumhydroxide, niet-ionogene, anionogene en kationogene oppervlakte-actieve stoffen of combinaties daarvan.

Volgens de bovengenoemde methoden worden stabiele emulsies geproduceerd met betrekking tot de coalescentie van de fasen ervan. Een probleem, dat echter tot dusverre niet is opgelost, is het probleem van het
10 regelen of elimineren van het verschijnsel van veroudering, hetgeen deze emulsies nadelig beïnvloedt. Met veroudering wordt bedoeld de geleidelijke toename van de viscositeit van de emulsie met de tijd. Een techniek, die wordt toegepast om veroudering te voorkomen, omvat de toevoeging van
15 elektrolyten, hetgeen extra kosten bij de werkwijze voor de bereiding van de emulsies met zich meebrengt.

Het zou natuurlijk zeer gewenst zijn een methode te verschaffen voor de bereiding van emulsies van koolwaterstof in water uit viskeuze koolwaterstoffen, waarbij veroudering van de emulsie met de tijd in aanzienlijke mate wordt geëlimineerd.
20

Dienovereenkomstig is het de eerste doelstelling van de onderhavige uitvinding om een werkwijze te verschaffen voor de bereiding van emulsies van koolwaterstof in water uit viskeuze koolwaterstoffen, waarbij de veroudering van de emulsie met de tijd in aanzienlijke mate wordt geëlimineerd.
25

Het is een principieel doel van de onderhavige uitvinding een werkwijze te verschaffen, als bovenstaand vermeld, waarbij de uiteindelijke emulsie een viscositeit bezit van minder dan of gelijk aan 0,15 Pa.s bij 26,7°C.

30 Een verder doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een werkwijze voor de bereiding van emulsies van koolwaterstof in water, als bovenstaand vermeld, waarbij de gemiddelde druppelgrootte van de olie in het uiteindelijke emulsie-produkt groter is dan of gelijk is aan 15 µm.

35 Een verder doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een werkwijze voor de bereiding van emulsies van koolwaterstof in water uit viskeuze koolwaterstoffen, als bovenstaand vermeld, waarbij de koolwaterstof de in de natuur voorkomende ruwe olie, teer of andere in de natuur voorkomende koolwaterstof of residuhoudende brandstofolie is,

welke gekenmerkt wordt doordat deze een viscositeit bezit van meer dan 0,01 Pa.s bij 50°C en een soortelijk gewicht groter dan of gelijk aan 0,96 bezit.

Verdere doelstellingen en voordelen van de onderhavige uitvinding
5 zullen uit het onderstaande duidelijk worden.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een emulsie van koolwaterstof in water uit viskeuze koolwaterstoffen en meer in het bijzonder op een werkwijze voor de bereiding van emulsies met lage viscositeit van koolwaterstof in water uit viskeuze
10 koolwaterstoffen, waarbij veroudering van de emulsie met de tijd in aanzienlijke mate wordt geëlimineerd.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat de trappen van het eerst vormen van een geconcentreerde emulsie door het mengen van een viskeuze koolwaterstof met een emulgeermiddel en water teneinde een watergehalte te verkrijgen in een hoeveelheid van minder dan of gelijk aan
15 15 gew.%. Het bovengenoemde mengsel wordt vervolgens verwarmd op een temperatuur tussen 49°C en ongeveer 93°C en daarna wordt het verwarmde mengsel geroerd onder geregelde omstandigheden teneinde een geconcentreerde emulsie van koolwaterstof in water te verkrijgen, welke een gemiddelde druppelgrootte van de olie van minder dan of gelijk aan 4 µm
20 bezit. Na het verkrijgen van de geconcentreerde emulsie wordt een uiteindelijke emulsie bereid door eerst verdunnen van de geconcentreerde emulsie van koolwaterstof in water met water teneinde een watergehalte te verkrijgen van minder dan of gelijk aan 30 gew.%. Het verdunde mengsel
25 wordt daarna verwarmd op een temperatuur tussen 60°C en ongeveer 104°C. Het verwarmde verdunde mengsel wordt vervolgens geroerd onder geregelde omstandigheden teneinde een uiteindelijke emulsie van koolwaterstof in water met een gemiddelde druppelgrootte van de olie van groter dan of gelijk aan 15 µm te verkrijgen, waarbij de viscositeit van de uiteindelijke emulsie minder is dan of gelijk is aan 0,15 Pa.s bij 1 s⁻¹ en
30 26,7°C.

De volgens de bovenstaand beschreven werkwijze verkregen emulsie van koolwaterstof in water resulteert in een emulsie, die niet alleen stabiel is, maar die in aanzienlijke mate ongevoelig is voor de verschijnselen van veroudering, die tot dusverre werden tegengekomen bij
35 emulsies van koolwaterstof in water, welke volgens werkwijzen uit de stand der techniek waren geproduceerd.

Met betrekking tot de bijgaande figuren wordt het volgende opgemerkt:

9 2 0 0 2 1 4

Fig. 1 is een schematisch diagram, dat de trappen voor de bereiding van een emulsie van koolwaterstof in water volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding toont;

Fig. 2 is een grafiek van drie krommen, welke het effect van de druppelgrootte van de olie op het verouderen van emulsies van koolwaterstof in water, welke bereid zijn volgens voorbeeld II, toont;

Fig. 3 is een grafiek van drie krommen, welke het effect van de druppelgrootte van olie op de veroudering van emulsies van koolwaterstof in water, welke bereid zijn volgens voorbeeld IV, toont.

De werkwijze van de onderhavige uitvinding maakt de bereiding mogelijk van emulsies van koolwaterstof in water uit viskeuze koolwaterstoffen, waarbij veroudering van de emulsies met de tijd in aanzienlijke mate wordt geëlimineerd.

Fig. 1 is een schematisch diagram, dat de trappen toont voor de bereiding van een emulsie van koolwaterstof in water uit een viskeuze koolwaterstof volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding. De werkwijze van de onderhavige uitvinding is in het bijzonder geschikt voor viskeuze koolwaterstoffen met de volgende fysische en chemische eigenschappen: soortelijk gewicht tussen 1,07 en 0,96; viscositeit bij 50°C tussen 10 en 50 Pa.s; viscositeit bij 99°C tussen 1 en 1,6 Pa.s; asfaltteengehalte tussen 5 en 25 gew.%; harsgehalte tussen 3 en 30 gew.%; koolstofgehalte tussen 78,2 en 85,5 gew.%; waterstofgehalte tussen 9,0 en 10,8 gew.%; zuurstofgehalte tussen 0,25 en 1,1 gew.%; stikstofgehalte tussen 0,5 en 0,7 gew.%; zwavelgehalte tussen 2,0 en 4,5 gew.%; vanadiumgehalte tussen 50 en 1000 dpm; nikkelgehalte tussen 20 en 500 dpm; ijzergehalte tussen 5 en 100 dpm; natriumgehalte tussen 10 en 500 dpm; en asgehalte tussen 0,55 en 0,3 gew.%. De viskeuze koolwaterstoffen kunnen in de vorm verkeren van zware ruwe oliën, in de natuur voorkomende bitumenfracties, in de natuur voorkomende teerprodukten, zware residuhoudende oliën en dergelijke.

In overeenstemming met de werkwijze van de onderhavige uitvinding wordt de niet aan veroudering onderhevig zijnde emulsie van koolwaterstof in water bereid door het eerst vormen van een geconcentreerde emulsie. Onder verwijzing naar fig. 1 wordt de geconcentreerde emulsie van koolwaterstof in water gevormd door het mengen van een viskeuze koolwaterstof met water en een emulgerend toevoegsel. De hoeveelheid water die wordt gemengd met de koolwaterstof en het emulgerende toevoegsel is zodanig, dat verzekerd wordt, dat het watergehalte in de geconcentreerde emulsie kleiner is dan of gelijk is aan 15 gew.% water. Het emulgerende toevoeg-

sel wordt toegevoegd in een hoeveelheid tussen 0,1 en 5,0 gew.%, bij voorkeur tussen 0,1 en 1,0 gew.%, betrokken op het totale gewicht van de geconcentreerde emulsie van koolwaterstof in water.

Het bij voorkeur toegepaste emulgerende toevoegsel voor toepassing
5 bij de werkwijze van de onderhavige uitvinding omvat een mengsel van hetzij een niet-ionogeen oppervlakte-actief middel hetzij een anionogeen oppervlakte-actief middel met een geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars. De geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars wordt gecombineerd met het oppervlakte-actieve middel in een hoeveelheid tussen 1 en 10 gew.%, bij
10 voorkeur 1 tot 5 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het emulgerende toevoegsel.

Bruikbare niet-ionogene oppervlakte-actieve stoffen voor toepassing bij de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvatten geëthoxyleerde alkylfenol, geëthoxyleerde alcoholen en esters van geëthoxyleerde
15 sorbitan-verbindingen. Bij voorkeur toegepaste niet-ionogene oppervlakte-actieve stoffen moeten een hydrofiel-lipofiel-balans (HLB) van meer dan 13 bezitten. Bij voorkeur toegepaste niet-ionogene oppervlakte-actieve stoffen omvatten alkylfenol-ethoxylaten. Bijzonder bruikbare anionogene oppervlakte-actieve stoffen omvatten alkylarylsulfonaten en alkylarylsul-
20 faten en oppervlakte-actieve stoffen, afgeleid van carbonzuren met lange keten. Bij voorkeur toegepaste anionogene oppervlakte-actieve stoffen omvatten die met een HLB van meer dan 13, bijvoorbeeld ammoniumalkylarylsulfonaten, zoals dodecylbenzeensulfonaat. De geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars heeft bij voorkeur 3 tot 7 ethoxy-eenheden.

25 Het mengsel van viskeuze koolwaterstof, water en emulgerend toevoegsel wordt vervolgens verwarmd op een temperatuur tussen ongeveer 49 en 93°C en het verwarmde mengsel wordt daarna geroerd onder geregelde omstandigheden teneinde een geconcentreerde emulsie van koolwaterstof in water met een gemiddelde druppelgrootte van de olie van minder dan of
30 gelijk aan 4 µm te verkrijgen. In overeenstemming met de onderhavige uitvinding wordt het verwarmde mengsel geroerd in een onder hoge snelheid werkende menginrichting met een toerental van minder dan of gelijk aan 2000 omwentelingen per minuut en bij voorkeur tussen 1000 en 1500 omwentelingen per minuut.

35 De geconcentreerde emulsie van koolwaterstof in water wordt vervolgens verdund met water teneinde een watergehalte tussen 20 en 30 gew.%, bij voorkeur 28 gew.% te verkrijgen. Het verdunde mengsel wordt daarna verwarmd op een temperatuur tussen ongeveer 60°C en 104°C, bij voorkeur tussen 82°C en 104°C. De verwarmde verdunde emulsie wordt vervolgens

onderworpen aan afschuifkrachten in een onder hoge snelheid werkende menginrichting met snelheden tot 4500 omwentelingen per minuut en bij voorkeur tussen 3500 en 4500 omwentelingen per minuut teneinde een emulsieprodukt van koolwaterstof in water te verkrijgen met een gemiddelde druppelgrootte van de olie van groter dan of gelijk aan 15 μm en met een viscositeit van minder dan of gelijk aan 0,15 Pa.s bij 26,7°C.

De niet aan veroudering onderhevig zijnde emulsie van koolwaterstof in water, die gevormd is volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding, omvat bij voorkeur ongeveer 70 tot 80 gew.% olie, ongeveer 20 tot 30 gew.% water, ongeveer 0,1 tot 5 gew.% van een emulgerend middel, een gemiddelde druppelgrootte van de olie groter dan of gelijk aan 15 μm en een viscositeit van minder dan of gelijk aan 0,15 Pa.s bij 1 s⁻¹ en 26,7°C. De verouderingsfaktor van de niet aan veroudering onderhevig zijnde emulsie van koolwaterstof in water is een gemiddelde verandering in viscositeit van minder dan 0,01 Pa.s per maand en bij voorkeur 0,01 Pa.s per jaar. Met verouderingsfaktor wordt de verandering in viscositeit bij een gegeven temperatuur met de tijd bedoeld. In overeenstemming met de voorkeursuitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding bevat de niet aan veroudering onderhevig zijnde koolwaterstof een emulgerend middel, dat bestaat uit een mengsel van hetzij een niet-ionogene oppervlakte-actieve stof met een geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars hetzij een anionogene oppervlakte-actieve stof met een geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars, waarin de geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars gecombineerd wordt met de oppervlakte-actieve stof in een hoeveelheid tussen 1 tot 10 gew.%, bij voorkeur 1 tot 5 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van het emulgerende toevoegsel. De niet aan veroudering onderhevig zijnde emulsies van koolwaterstof in water, welke geproduceerd zijn in overeenstemming met de werkwijze van de onderhavige uitvinding, elimineren nagenoeg de verschijnsels van veroudering, waaraan emulsies van koolwaterstof in water, gevormd volgens andere bekende methoden, te lijden hebben. De niet-verouderingseigenschappen van de emulsies van koolwaterstof in water, gevormd volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding, zullen nu nader worden toegelicht aan de hand van de volgende toelichtende voorbeelden.

35

Voorbeeld I

Teneinde het effect aan te tonen van de werkwijze van de onderhavige uitvinding voor de produktie van emulsies van koolwaterstof in water, waarbij veroudering van de emulsie met de tijd nagenoeg wordt geëlimi-

neerd, wordt een in de natuur voorkomende viskeuze koolwaterstof gemengd met water en een emulgerend toevoegsel. De in de natuur voorkomende viskeuze koolwaterstof was een Cerro Negro-teer uit het Orinoco Oil Belt gebied van Venezuela. De fysische en chemische eigenschappen van de Cerro Negro-teer die in dit voorbeeld toegepast werd, zijn onderstaand weergegeven.

10	Soortelijk gewicht (15,6°C)	8,4
	Verzadigde bestanddelen, gew.%	11,8
	Aromatische bestanddelen, gew.%	45,8
	Harsen, gew.%	30,9
	Asfaltenen, gew.%	11,5
	Zuurheid, mgKOH/g bitumen	3,07
	Totale stikstof, dpm	5561
15	Zwavel, gew.%	3,91
	Nikkel, dpm	105,9
	Vanadium, dpm	544,2

Het emulgerende toevoegsel bestond uit een niet-ionogene oppervlak-
te-actieve stof in de vorm van een geëthoxyleerde alkylfenolverbinding,
die in de handel verkrijgbaar is onder de handelsnaam INTAN-100®, hetgeen
een handelsmerk is van Intevep, S.A. en een geëthoxyleerde fenol-formal-
dehyd-hars met 5 eenheden van ethyleenoxide. De emulgerende samenstelling
omvatte 97 gew.% van de niet-ionogene oppervlakte-actieve stof en 3 gew.%
van een geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars. Het mengsel bevatte 93
gew.% van de Cerro Negro-teer, 6,7 gew.% gedestilleerd water en 0,3 gew.%
van de bovenstaand beschreven emulgerende samenstelling. Het mengsel werd
verwarmd op een temperatuur van 74°C en langzaam voorgemengd. Het mengsel
werd vervolgens geroerd met een spiraalvormige ankerroerder met een snel-
heid van 1200 omwentelingen per minuut teneinde een eerste geconcentreer-
de emulsie te verkrijgen. Vier monsters van het eerste geconcentreerde
produkt werden genomen na roertijden van 2 min, 4 min, 4 min resp. 4 min.
De gemiddelde diameter van de druppelgrootte van de olie van de vier
monsters van de eerste geconcentreerde emulsie werd gemeten en de resul-

taten zijn onderstaand in tabel A weergegeven.

Tabel A
Geconcentreerde emulsie

5

10

Monster	Tijd, minuten	Gemiddelde diameter μm
1	2	8,6
2	4	3,8
3	4	3,9
4	4	3,5

Elk van de vier monsters van de eerste geconcentreerde emulsie werden vervolgens verdund met gedestilleerd water teneinde een watergehalte van 28 gew.% te verkrijgen. De verdunde emulsie werd vervolgens verwarmd op een temperatuur van 79°C en geroerd met een snelheid van 4000 omwentelingen per minuut. De vier monsters werden geroerd gedurende een tijd van 1 min, 2 min, 3 min resp. 4 min. De uiteindelijke gekoelde emulsies werden 24 uur opgeslagen bij 26,7°C en de gemiddelde druppeldiameter van de olie werd gemeten als zijnde de viscositeit van elk van de monsters. Metingen van de viscositeit werden opnieuw uitgevoerd na 48 uur. De resultaten zijn weergegeven in de onderstaande tabel B.

Tabel B
Verdunde emulsie

5 Monster	Tijd, min.	Gemiddelde diameter μm	Viscositeit (Pa.s) bij 1 s^{-1} en $26,7^\circ\text{C}$ na	
			24 h	48 h
1	1	16	1,8610	2,0000
2	2	7	0,7280	0,7300
3	3	10	0,4124	0,4100
4	4	15	0,0500	0,0250

10

Fig. 2 toont de afmeting van de druppeldiameter van de olie in de geconcentreerde emulsie en de uiteindelijke verdunde emulsie en de viscositeit van de uiteindelijke emulsie. Uit tabel B kan worden gezien, dat monsters 2, 3 en 4, die een gemiddelde druppeldiameter van de olie van minder dan $4 \mu\text{m}$ hebben, nagenoeg geen veroudering vertoonden van het uiteindelijke emulsieprodukt, terwijl monster 1 een gemiddelde diameter van de oliedruppel van $8,6 \mu\text{m}$ in de geconcentreerde emulsie heeft, wanneer deze verouderd is indien gevormd tot een uiteindelijk emulsieprodukt. Bovendien kan worden gezien, dat wanneer de gemiddelde druppeldiameter van de olie toenam in het uiteindelijke emulsieprodukt van monsters 2, 3 en 4, de uiteindelijke viscositeit van het produkt in aanzienlijke mate was verminderd. Niet alleen was de viscositeit van de uiteindelijke verdunde emulsies verbeterd met verhoogde druppelafmeting van de olie, de niet-verouderingseigenschappen van de emulsies waren eveneens verhoogd met een toename van de grootte van de druppeldiameter van de olie. Dit voorbeeld toont duidelijk het kritische karakter van de grootte van de diameter van een oliedruppel in zowel de geconcentreerde emulsie als in de uiteindelijke verdunde emulsie teneinde een niet aan veroudering onderhevig zijnde emulsie met lage viscositeit van koolwaterstof in olie in het uiteindelijke emulsieprodukt te verkrijgen. Uit tabel B blijkt, dat het de voorkeur verdient, dat de geconcentreerde emulsie een gemiddelde afmeting van de oliedruppel van minder dan of gelijk aan $4 \mu\text{m}$ bezit en dat het uiteindelijke emulsieprodukt een gemiddelde druppelafmeting van de olie van groter dan of gelijk aan $15 \mu\text{m}$ bezit.

9200214

Voorbeeld II

Vijf extra monsters werden bereid volgens dezelfde werkwijze, als bovenstaand beschreven in voorbeeld I, waarbij alleen de roertijd werd gevarieerd, teneinde verschillende grootten van de diameter van de olie-

5 druppel in de geconcentreerde emulsies en de uiteindelijke verdunde emulsies te verkrijgen. Tabel C hieronder geeft de gemiddelde diameter van de oliedruppel voor de geconcentreerde en verdunde emulsies voor elk van de drie monsters weer.

10

Tabel C

15

Monster	Gemiddelde diameter, μm geconcentreerde emulsie	Gemiddelde diameter, μm verdunde emulsie
1	5,7	19
2	3,7	11
3	3,5	20
4	4,0	21
5	4,0	22

De monsters werden opgeslagen bij 26,7°C en de viscositeit van de

20 emulsies werd gemeten op regelmatige tijdsintervallen gedurende tien dagen teneinde de niet-verouderingseigenschappen van de emulsies te bepalen. De resultaten zijn samengevat in fig. 2. Zoals kan worden gezien uit fig. 2 is weer de aanvankelijke druppelgrootte van de olie in de geconcentreerde emulsie van belang voor het verkrijgen van een niet aan veroudering

25 dering onderhevig zijnde emulsie van koolwaterstof in water. Bovendien kan worden gezien, dat de uiteindelijke druppeldiameter van de olie belangrijk is voor het verkrijgen van niet aan veroudering onderhevig zijnde emulsies van koolwaterstof in water met een lage viscositeit.

30 Voorbeeld III

Voorbeeld II werd opnieuw herhaald met de uitzondering, dat de emulgerende samenstelling een mengsel was van 97 gew.% ammoniumdodecylbenzeensulfonaat en 3 gew.% van dezelfde formaldehyd-hars, welke in voorbeeld II was gebruikt. De gemiddelde diameter van de oliedruppel werd

35 opnieuw gemeten voor elk van de monsters na de vorming van de geconcen-

9200214

treerde emulsie en de uiteindelijke verdunde emulsie. De uiteindelijke verdunde emulsies werden weer afgekoeld tot 26,7°C en de viscositeiten werden gemeten na 24 en 48 uur. De resultaten zijn weergegeven in de onderstaande tabel D.

5

Tabel D

10

Monster	Gemiddelde diameter, μm geconcentreerde emulsies	Gemiddelde diameter, μm verdunde emulsies	Viscositeit (Pa.s) bij 1 s^{-1} na	
			24 h	48 h
1	4	15	0,0600	0,8700
2	5	8	0,7200	0,7700
3	8	15	0,8700	0,9300

Wederom is duidelijk het kritische karakter van het verkrijgen van een afmeting van de oliedruppel in de geconcentreerde emulsie van minder dan of gelijk aan 4 μm teneinde de viscositeit van de uiteindelijke emulsie van koolwaterstof in water te verminderen alsmede de niet-verouderingseigenschappen van de uiteindelijke emulsie van koolwaterstof in water.

20

Voorbeeld IV

Twee extra monsters werden bereid onder toepassing van de emulgeermiddelsamenstelling van voorbeeld III en volgens dezelfde werkwijze van bovenstaand beschreven voorbeeld II. De gemiddelde afmeting van de diameter van de oliedruppel voor de geconcentreerde en verdunde emulsies van elk van de voorbeelden is onderstaand weergegeven in tabel E.

Tabel E

Monster	Gemiddelde diameter, μm geconcentreerde emulsie	Gemiddelde diameter, μm verdunde emulsie
1	6	15
2	4	15

De emulsies werden opnieuw gekoeld tot 26,7°C en de viscositeiten werden gemeten na 1 dag, 3 dagen resp. 5 dagen. Het gedrag van de emulsies met de opslagtijd zijn weergegeven in fig. 3. Wederom is duidelijk aangetoond, dat de afmeting van de oliedruppel als een geconcentreerde emulsie kritisch is voor het verkrijgen van een niet aan veroudering onderhevige emulsie van koolwaterstof in water met lage viscositeit.

De onderhavige uitvinding kan worden uitgevoerd in andere vormen of in andere wijzen zonder buiten het kader van de beschreven essentiële eigenschappen te gaan.

Conclusies

1. Werkwijze voor de bereiding van een niet aan veroudering onderhevig zijnde emulsie van koolwaterstof in water met lage viscositeit uit een viskeuze koolwaterstof, waarbij veroudering van de emulsie met de
5 tijd in aanzienlijke mate wordt geëlimineerd, met het kenmerk, dat men
 - (a) een geconcentreerde emulsie vormt door:
 - (1) mengen van de viskeuze koolwaterstof met een emulgerend toevoegsel en water, waarin het watergehalte minder is dan of gelijk
10 is aan 15 gew.%;
 - (2) verwarmen van het mengsel op een temperatuur tussen ongeveer 49°C en ongeveer 93°C; en
 - (3) roeren van het verwarmde mengsel onder geregelde omstandigheden teneinde een geconcentreerde emulsie van koolwaterstof in water met een gemiddelde afmeting van de oliedruppel van minder dan of gelijk
15 aan 4 µm te verkrijgen;
 - (b) een uiteindelijke emulsie vormt door:
 - (1) verdunnen van de geconcentreerde emulsie van koolwaterstof in water met water teneinde een watergehalte van kleiner of gelijk aan
20 30 gew.% te verkrijgen;
 - (2) verwarmen van het verdunde mengsel op een temperatuur tussen ongeveer 60°C en ongeveer 104°C; en
 - (3) roeren van het verwarmde mengsel onder geregelde omstandigheden teneinde een uiteindelijke emulsie van koolwaterstof in water met een gemiddelde grootte van de oliedruppel van groter dan of gelijk
25 aan 15 µm te verkrijgen, waarin de viscositeit van de uiteindelijke emulsie kleiner is dan of gelijk is aan 0,15 Pa.s bij 1 s⁻¹ en 26,7°C.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men het mengsel verwarmt op een temperatuur tussen 49°C en 82°C in trap (a)(2).
- 30 3. Werkwijze volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat men het verwarmde mengsel roert met een snelheid tussen 1000 en 1500 omwentelingen per minuut in trap (a)(3).
4. Werkwijze volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat men het verdunde mengsel verwarmt op een temperatuur tussen ongeveer 82°C en
35 ongeveer 104°C in trap (b)(2).
5. Werkwijze volgens conclusie 1-3, met het kenmerk, dat men het verwarmde verdunde mengsel roert met een snelheid tussen 3500 en 4500 omwentelingen per minuut in trap (b)(3).
6. Werkwijze volgens conclusie 1-5, met het kenmerk, dat de viskeu-

ze koolwaterstof de volgende fysische en chemische eigenschappen bezit: soortelijk gewicht tussen 1,07 en 0,96; viscositeit bij 50°C tussen 10 en 50 Pa.s; viscositeit bij 99°C tussen 1 en 1,6 Pa.s; asfalteengehalte tussen 5 en 25 gew.%; harsgehalte tussen 3 en 30 gew.%; koolstofgehalte
 5 tussen 78,2 en 85,5 gew.%; waterstofgehalte tussen 9,0 en 10,8 gew.%; zuurstofgehalte tussen 0,25 en 1,1 gew.%; stikstofgehalte tussen 0,5 en 0,7 gew.%; zwavelgehalte tussen 2,0 en 4,5 gew.%; vanadiumgehalte tussen 50 en 1000 dpm; nikkelgehalte tussen 20 en 500 dpm; ijzergehalte tussen 5 en 100 dpm; natriumgehalte tussen 10 en 500 dpm; en asgehalte tussen 0,55
 10 en 0,3 gew.%.

7. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het emulgerende toevoegsel aanwezig is in de (geconcentreerde of uiteindelijke) emulsie in een hoeveelheid tussen 0,1 en 5 gew.%, betrokken op het totale gewicht van de (geconcentreerde of uiteindelijke)
 15 emulsie.

8. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het emulgerende toevoegsel een niet-ionogeen oppervlakte-actief middel en een geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars omvat, waarbij de geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars aanwezig is in een hoeveelheid
 20 tussen 1 en 5 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het emulgerende toevoegsel.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars aanwezig is in een hoeveelheid tussen 1 en 2 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het emulgerende toevoegsel.

25 10. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het niet-ionogene oppervlakte-actieve middel een hydrofiel-lipofiel-balans van meer dan 13 bezit en de geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars 3 tot 7 ethoxy-eenheden bevat.

11. Werkwijze volgens conclusie 8-10, met het kenmerk, dat het
 30 niet-ionogene oppervlakte-actieve middel gekozen is uit de groep, bestaande uit geëthoxyleerde alkylfenol, geëthoxyleerde alcoholen en esters van geëthoxyleerde sorbitan-verbindingen.

12. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat het emulgerende toevoegsel een anionogeen oppervlakte-actief
 35 middel en een geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars omvat, waarin de geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars aanwezig is in een hoeveelheid tussen 1 en 5 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het emulgerende toevoegsel.

13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de ge-

ëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars aanwezig is in een hoeveelheid tussen 1 en 2 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het emulgerende toevoegsel.

14. Werkwijze volgens conclusie 12-13, met het kenmerk, dat het
5 anionogene oppervlakte-actieve middel gekozen is uit de groep, bestaande uit carbonzuren en sulfonzuren.

15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat het anionogene oppervlakte-actieve middel ammonium-dodecylbenzeensulfonaat omvat.

10 16. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het emulgerende toevoegsel een geëthoxyleerde alkylfenol en een geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars omvat.

17. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 1-15, met het kenmerk, dat het emulgerende toevoegsel een ammonium-dodecylbenzeensulfo-
15 naat en een geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars omvat.

18. Een niet aan veroudering onderhevig zijnde emulsie van koolwaterstof in water met lage viscositeit, gevormd uit een viskeuze koolwaterstof omvattende: ongeveer 70 tot 80 gew.% olie, ongeveer 20 tot 30 gew.% water, ongeveer 0,1 tot 5,0 gew.% van een emulgerend middel, en een
20 gemiddelde grootte van de oliedruppel van groter dan of gelijk aan 15 µm, waarbij de emulsie gekenmerkt is door een viscositeit van kleiner dan of gelijk aan 0,15 Pa.s bij 26,7°C en nagenoeg geen veroudering met de tijd.

19. Emulsie van koolwaterstof in water volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat de viskeuze koolwaterstof de volgende fysische en chemi-
25 sche eigenschappen bezit: soortelijk gewicht tussen 1,07 en 0,96; viscositeit bij 50°C tussen 10 en 50 Pa.s; viscositeit bij 99°C tussen 1 en 1,6 Pa.s; asfalteengehalte tussen 5 en 25 gew.%; harsgehalte tussen 3 en 30 gew.%; koolstofgehalte tussen 78,2 en 85,5 gew.%; waterstofgehalte tussen 9,0 en 10,8 gew.%; zuurstofgehalte tussen 0,25 en 1,1 gew.%; stik-
30 stofgehalte tussen 0,5 en 0,7 gew.%; zwavelgehalte tussen 2,0 en 4,5 gew.%; vanadiumgehalte tussen 50 en 1000 dpm; nikkelgehalte tussen 20 en 500 dpm; ijzergehalte tussen 5 en 100 dpm; natriumgehalte tussen 10 en 500 dpm; en asgehalte tussen 0,55 en 0,3 gew.%.

20. Emulsie van koolwaterstof in water volgens conclusie 18, met
35 het kenmerk, dat het emulgerende toevoegsel een niet-ionogeen oppervlakte-actief middel en een geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars omvat, waarbij de geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars aanwezig is in een hoeveelheid tussen 1 en 5 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het emulgerende toevoegsel.

21. Emulsie van koolwaterstof in water volgens conclusie 18-20, met het kenmerk, dat de geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars aanwezig is in een hoeveelheid tussen 1 en 2 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het emulgerende toevoegsel.

5 22. Emulsie van koolwaterstof in water volgens conclusie 18-21, met het kenmerk, dat het niet-ionogene oppervlakte-actieve middel een hydrofiel-lipofiel-balans van meer dan 13 bezit en de geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars 3 tot 7 ethoxy-eenheden bevat.

23. Emulsie van koolwaterstof in water volgens conclusie 18-22, met
10 het kenmerk, dat het niet-ionogene oppervlakte-actieve middel gekozen is uit de groep, bestaande uit geëthoxyleerde alkylfenolen, geëthoxyleerde alcoholen en esters van geëthoxyleerde sorbitan-verbindingen.

24. Emulsie van koolwaterstof in water volgens conclusie 18-21, met het kenmerk, dat het emulgerende toevoegsel een anionogeen oppervlakte-actief middel en een geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars omvat, waarbij
15 de geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars aanwezig is in een hoeveelheid tussen 1 en 5 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het emulgerende toevoegsel.

25. Emulsie van koolwaterstof in water volgens conclusie 18 en 24,
20 met het kenmerk, dat de geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars aanwezig is in een hoeveelheid tussen 1 en 2 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het emulgerende toevoegsel.

26. Emulsie van koolwaterstof in water volgens conclusie 18-25, met het kenmerk, dat het niet-ionogene oppervlakte-actieve middel een hydro-
25 fiel-lipofiel-balans van meer dan 13 bezit en de geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars 3 tot 7 ethoxy-eenheden bevat.

27. Emulsie van koolwaterstof in water volgens conclusie 18-26, met het kenmerk, dat het anionogene oppervlakte-actieve middel gekozen is uit de groep bestaande uit carbonzuren en sulfonzuren.

30 28. Emulsie van koolwaterstof in water volgens conclusie 18-27, met het kenmerk, dat het anionogene oppervlakte-actieve middel ammonium-dodecylbenzeensulfonaat omvat.

29. Emulsie van koolwaterstof in water volgens conclusie 18-27, met het kenmerk, dat het emulgerende toevoegsel een geëthoxyleerde alkylfenol
35 en een geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars omvat.

30. Emulsie van koolwaterstof in water volgens conclusie 18-27, met het kenmerk, dat het emulgerende toevoegsel een ammoniumdodecylbenzeensulfonaat en een geëthoxyleerde fenol-formaldehyd-hars omvat.

9200214

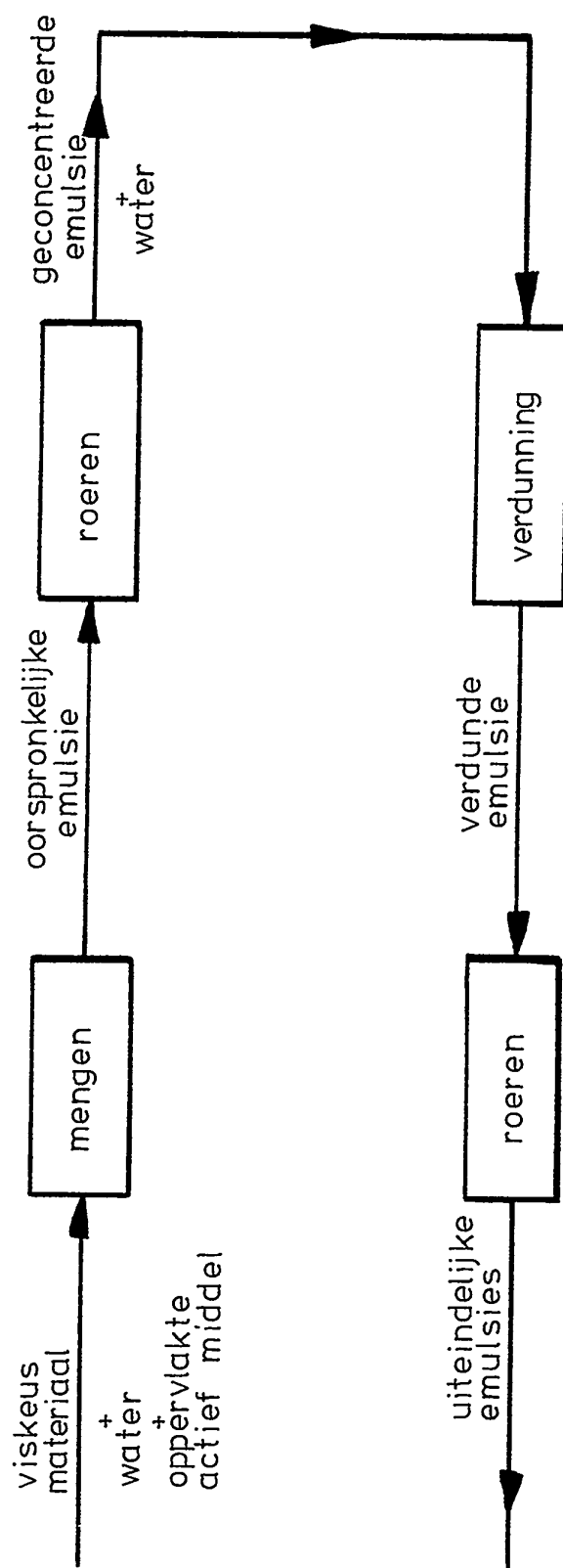


FIG - 1

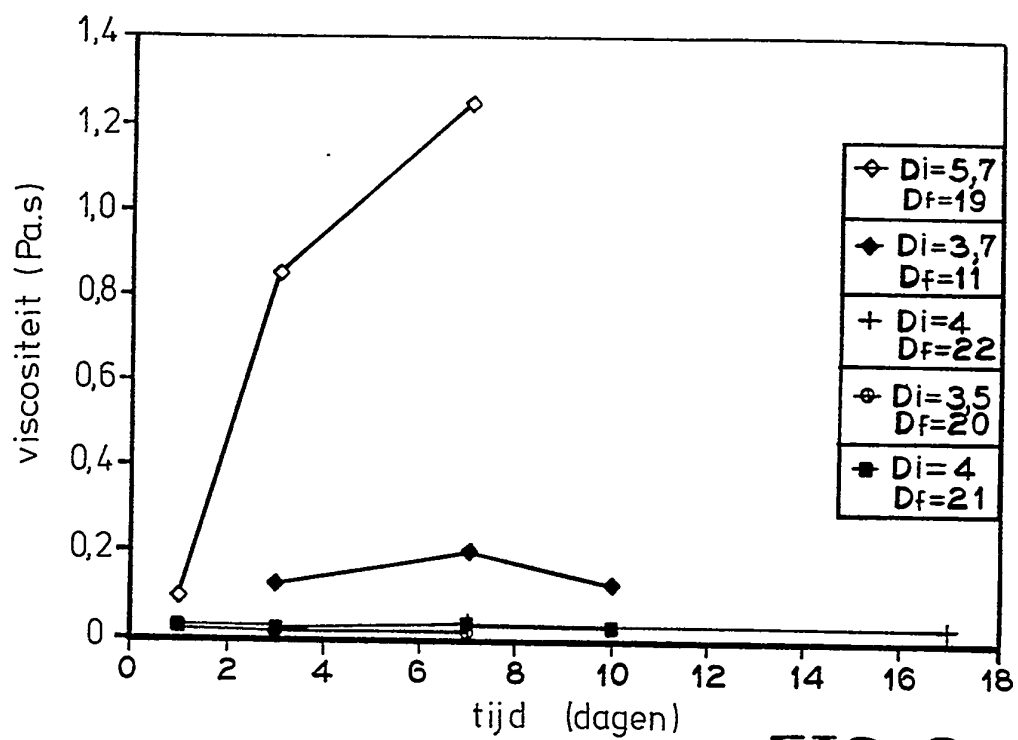


FIG-2

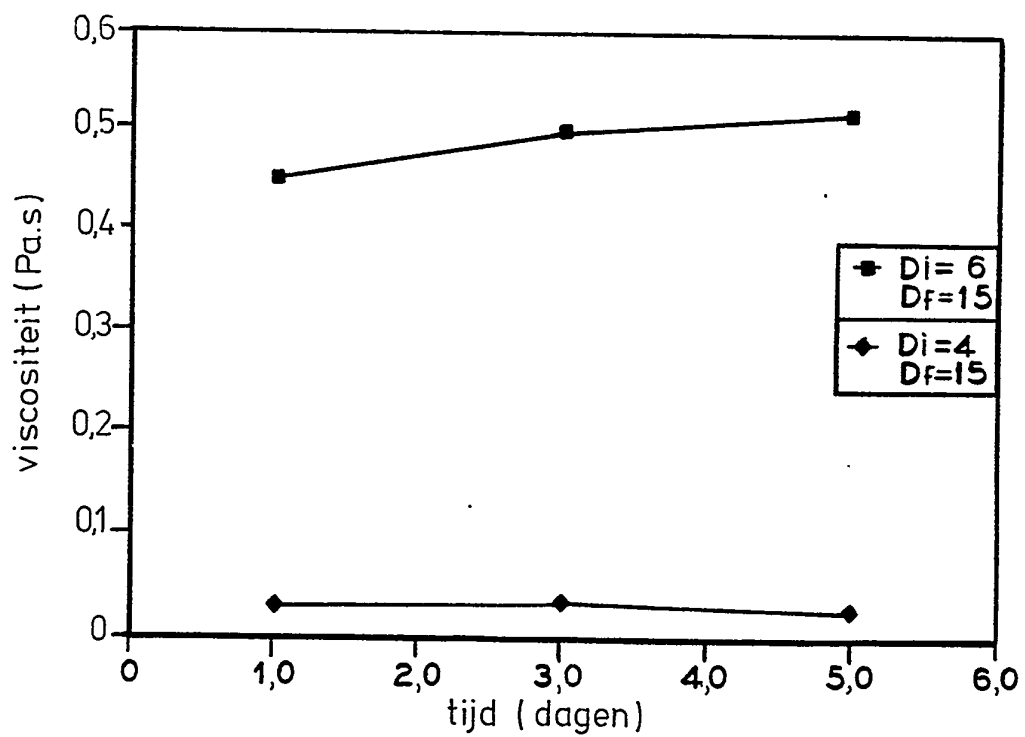


FIG-3

9 2 0 0 2 1 4