

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 852614 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 852614

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C10L 1/18
C10L 1/32

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 15.10.1984

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 02.07.1985

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 02.07.1985

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 15.10.1984 PCT/US1984/001669
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

02.11.1983 US 547892 24.09.1984 US 653808

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Petroleum Fermentations N.V., Schottegatweg Oost 130, Willemstad Curacao, Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Hayes, Michael Edward, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •Hrebenar, Kevin Robert, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •Murphy, Patricia Lord, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 •Futch, Jr., Laurence Ernest, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
5 •Deal, III, James Frances, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
6 •Bolden, Jr., Paul Lester, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Bioemulgaattorilla stabiloidut hydrokarbosolit.

Bioemulgatorstabiliserade hydrokarbosoler.

Bioemulgaattorilla stabiloidut hiilivetysoolit

Tämä keksintö koskee erittäin viskoosien hiilivetyjen, kuten raskaiden raakaöljyjen ja jäännösöljyjen hyväksikäyttöä. Tar-
kemmin sanoen tämä keksintö koskee viskoosien hiilivetyjen
siirtämistä muodostamalla pieniviskoosisia bioemulgaattorilla
stabiloituja hiilivedyn vesiemulsioita tai hiilivetysooleja,
joissa jatkuvaan vesifaasiin dispergoidut hiilivetypisarat on
oleellisesti stabiloitu yhtymistä vastaan bioemulgaattoreiden ja
erityisesti mikrobiaalisten bioemulgaattoreiden läsnäolon avulla,
jotka ympäröivät pisaroita hiilivedyn ja veden rajapinnalla. Li-
säksi tämä keksintö koskee esisumutettujen polttoaineiden
polttamista, jotka sisältävät sekä hiilivetysooleja että muita
viskoosin hiilivedyn vesiemulsioita.

Erittäin viskoosien hiilivetyjen siirtämistä tavanomaisia putki-
johtoja pitkin tai muilla menetelmillä, kuten säiliölaivoilla
ja proomuilla ei voida nykyään käytännössä toteuttaa pienentä-
mättä hiilivetyjen viskositeettia niiden saattamiseksi pumpatta-
vaan muotoon. Tämä keksintö muodostaa vaihtoehtoisen keinon
viskositeetin alentamiselle, joka on mahdollisesti taloudelli-
sempi kuin menetelmät, jotka vaativat kuumennusta tai laimennus-
ta kevyemmillä maaöljyraaka-aineilla. Hiilivedyn vesiemulsioi-
den muodostus alentaa tehokkaasti raskaiden hiilivetyateriaalien
viskositeettia, mikä helpottaa kuljetusta ja pumpausta tavan-
omaisella laitteistolla samoin kuin käsittelyä paikan päällä.
Lisäksi tämän keksinnön menetelmillä muodostettuja esisumutettu-
ja polttoaineita voidaan polttaa suoraan tavanomaisin keinoin
ilman vedenpoistoa tai emulsion hajottamista, mikä johtaa mah-
dollisesti päästöjen vähennyksiin.

Olosuhteissa, joissa kuljetusetaisyydet tuotantopaikalta käyttö-
paikoille ovat huomattavia aiheuttaen pitkiä siirtoaikoja ja/tai
pysähtymismahdollisuuden matkan varrella, tai joissa vaaditaan
pitkiä varastointiaikoja, hiilivetysoolien käyttö on erityisen

edullista. Koska mikrobialiset bioemulgaattorit sijaitsevat pääasiassa hiilivedyn ja veden rajapinnalla peittäen olennaisesti hiilivetypisaroiden pinnan, hiilivetypisarat on tehokkaasti suojattu yhtymiseltä ja hiilivetysoolien alentunut viskositeetti säilyy tehokkaasti ajan kuluessa. Hiilivetysoolien oleellinen stabiilisuus ja parantunut pumpattavuus tekevät mahdolliseksi niiden siirron käytännössä pitkien etäisyyksien päähän tai jäädä paikalleen pitkiksi ajoiksi ennen käyttöä.

2. Keksinnön tausta

2.1. Viskoosit hiilivedyt

Vaikka suuria määriä korkealaatuisia, suhteellisen halpoja kevyitä raakaöljyjä on nykyään saatavissa talteen maailmanlaajuisilta maantieteellisiltä seuduilta, maaöljynpolttoaineiden ja muiden maaöljytuotteiden yhä kasvava kulutus ja näiden suurten kysyntöjen kiihdyttämä energiakriisi ovat suunnanneet mielenkiinnon omapainoltaan pienten viskoosien hiilivetyjen valtaviiin varastoihin, joita myös esiintyy kaikkialla maailmassa. Luonnon esiintymissä olevat viskoosit hiilivedyt on yleensä luokiteltu viskooseiksi raakaöljyiksi, bitumiksi tai tervaksi ja niitä on vaihtelevasti kutsuttu raskaiksi raakaöljyiksi, puhtaaksi bitumiksi, luonnonbitumiksi, öljyhiekoiksi, tervahiekoiksi, bitumihiekoiksi tai -esiintymiksi ja luonnonasfalfeiksi, jotka kaikki materiaalit ovat kemiallisesti toistensa väliasteita ja lähes toisistaan erottamattomia ilman standardoituja analyysejä.

(Selostuksen suhteen, joka koskee viskoosisten hiilivetyjen yleisiä ominaisuuksia ja niiden täsmällisen määrittelyn tai luokituksen ongelmaa, ks. Meyer, "Introduction" teoksesta: The Future of Heavy Crude and Tar Sands, s. 1, Mining Informational Services, McGraw Hill Inc., New York (1981). (Ks. myös kappale 6.2. jäljempänä).

Raskaan raakaöljyn esiintymien maantieteellinen jakautuma esitetään taulukossa I /Tainattu artikkelista Meyer ja Dietzman (1981), "World Geography of Heavy Crude Oils", teoksesta The Future of Heavy Crude and Tar Sands, sivut 16-28, Mining Informational Services, McGraw Hill, Inc., New York (1981)7.

Arvioitu paikannetun öljyn kokonaisluku on 6200×10^9 tynnyriä. Venezuela johtaa luetteloa karkeasti puolella tästä kokonaismäärästä, 3000×10^9 tynnyrillä. Kanada seuraa lähituntumassa 2950×10^9 tynnyrillä (tämä yhteismäärä sisältää bitumissa olevan hiilivedyn), kun taas Yhdysvalloissa on arvioitu olevan 77×10^9 tynnyriä. Näiden lukujen saattamiseksi oikeisiin mittasuhteisiin kevyempien kuin 20° API:n öljyjen maailman kokonaisvarantojen arvellaan olevan 660×10^9 tynnyriä. Vielä löydettyjen varantojen arvellaan olevan 900×10^9 tynnyriä. Näin ollen raskas raakaöljy on noin neljä kertaa runsaampi kuin tavanomainen öljy. Kun vielä tarkastellaan raskaiden jäänneöljyjen määrää, joka saadaan tavanomaisten raakaöljyjen prosessoinnista, raskaiden öljyjen määrä, joka on olemassa maailmanlaajuisesti, on todella hyvin suuri.

Taulukko I
Maailman raskasöljyesiintymät
(Miljardia tynnyriä)

<u>Maa</u>	<u>Varanto</u>	
	<u>Paikallistettu</u>	<u>Arvioitu saatavan talteen</u>
Venezuela	3000	500
Kanada	2950	213
Yhdysvallat	77	30
Italia	12	1
Madagaskar	25	1
Iran	29	3
Irak	10	1

On selvää, että tavanomaisten kevyiden raakaöljyjen varat käytetään loppuun paljon nopeammin kuin raskaat raakaöljyt ja että viskoosien hiilivetyjen maailman varannot käyvät lopulta välttämättömiksi tukemaan maailman maaöljytarpeita. Raskaiden raakaöljyjen merkittävä tuotanto on alkanut, pääasiassa höyryavusteisilla parannetuilla talteenottomenetelmillä. Esimerkiksi viimeaikaiset arviot asettavat raskaan raakaöljyn tuotannon Kaliforniasa 250 000 tynnyriin päivässä. Tulevaisuuden arviot Barnea, "The Future of Heavy Crude and Tar Sands", teoksessa The Future

of Heavy Crude and Tar Sands, sivut 13-15, Mining Informational Services, McGraw Hill, Inc., New York (1981)⁷ ehdottavat, että vuoteen 2000 mennessä raskaiden öljyjen ynnä tervahiekasta saatavan bitumin tuotanto kasvaa kolmanteen osaan maailman koko öljyntuotannosta. Tällainen nopea raskasöljyvarojen kehitys pidentää maaöljykautta ja sen pitäisi 1) antaa raskaista raakaöljyistä saatavien tuotteiden hyötyä olemassa olevasta energia-infrastruktuurista; 2) taata polttoainetoimitukset kuljetussektorille ja syöttöraaka-aineeksi petrokemian tehtaille; 3) olla stabiloiva tekijä maailman maaöljyn hinnoille lisätessään öljyä tuottavien maiden lukumäärää; 4) vähentää öljyntuotannon strategisia ja poliittisia näkökohtia; ja 5) lykätä massiivisten investointien tarvetta kivihiilen konversioon ja muihin laitoksiin synteettisen öljyn tuottamiseksi.

2.2. Viskoosien hiilivetyjen kuljetus

Viskoosien hiilivetyjen kuljetuksen ongelma, tapahtuipa se tuotantoporauskaivosta, säiliölaivasta tai varsinkin putkijohdon läpi, on pumpattavuuden ongelma. Tästä johtuen menetelmät viskoosien hiilivetyjen, kuten raskaiden raakaöljyjen kuljettamiseksi ovat kohdistuneet öljyn modifioimiseen pumpattavaan muotoon. Kahta yleistä lähestymistapaa on tarkasteltu. Vahapitoisilla raakaöljyillä on toivottavaa kuljettaa öljy sen jähmettymispisteen yläpuolella, ts. sen lämpötilan yläpuolella, jossa öljyssä olevat vahakiteet huonontavat sen kykyä virrata. Eräs tähän tarkoitukseen suunnattu menetelmä on käyttää jähmettymispistettä alentavia aineita jähmettymispisteen laskemiseksi ja juoksevuu- den ylläpitämiseksi. Yleensä tällä menetelmällä on arvoa vain niillä öljyillä, joilla on riittävän pienet viskositeetit kuljetusten sallimiseksi ympäristön lämpötiloissa.

Erittäin viskooseilla raakaöljyillä valittu lähestymistapa on ollut alentaa viskositeettia. Kun raakaöljyä on määrä kuljettaa putkijohtoa pitkin, viskositeetin on oltava riittävän alhainen, jotta se virtaisi tavanomaisten johtojen läpi käyttäen tavanomaista pumppauslaitteistoa. Useita menetelmiä on käytetty raskaiden raakaöljyjen viskositeettien alentamiseksi putkikulje-

tustarkoituksia varten. Näitä menetelmiä ovat öljyn ja kiinteän aineen lietteiden valmistus, veden sekoittaminen öljyyn viskositeetiltaan alentuneiden emulsioiden muodostamiseksi, öljyn lämmittäminen sen viskositeetin alentamiseksi ja öljyn laimentaminen pieniviskoosilla hiilivedyillä, kuten kondensaatilla, bensiinillä tai teollisuusbensiinillä [Sloan et al., "Pipeline Transportation of Heavy Oils", teoksessa The Future of Heavy Crude and Tar Sands, sivut 719-726, Mining Informational Services, McGraw Hill, Inc., New York (1981)]⁷.

Selostettuihin menetelmiin viskoosien hiilivetyjen viskositeettien alentamiseksi muodostamalla öljyn vesiemulsioita tarkoituksena kuljettaa niitä putkijohtojen läpi tai pumpata niitä porauskaivoista on liittynyt kemiallisten lisäaineiden käyttö. Kemikaaleja, joita on ehdotettu tai käytetty, ovat emäkset, kuten natriumhydroksidi tai ammoniakki (US-patentit 3 380 531, 3 487 844 ja 3 006 354), ionittomat pinta-aktiiviset aineet (US-patentit 3 425 429 ja 3 467 195) ja ionittomien ja anionisten pinta-aktiivisten aineiden yhdistelmät (US-patentit 4 239 052 ja 4 249 554). Öljyn vesiemulsioiden epästabiilisuus saattaa muodostaa ongelman; esimerkiksi öljyn vesiemulsioiden tiedetään murtuvan tai muuttuvan pumppauskelvottomiin muotoihin. Kemikaalien määrän lisääminen, joita käytetään stabiilisuuden ylläpitämiseen, voi johtaa käytön ehkäiseviin kustannuksiin.

On huomionarvoista, että äskettäisessä katsauksessa menetelmiin raskaiden raakaöljyjen kuljettamiseksi putkijohdossa (ks. Sloan et al., yllä) korostettiin, että on esiintynyt vain rajoitettuja, jos lainkaan emulsiolähestymistavan kaupallisia sovellutuksia putkikuljetuksiin. Samoin on huomionarvoista, että Sloan et al., tulivat siihen tulokseen, että lämmitys- ja laimennusmenetelmät viskositeetin alentamiseksi huolimatta siitä, että ne ovat energiaa kuluttavia ja suhteellisen kalliita, pysyvät tärkeimpinä ehdokkaina mitä tulee raskaiden raakaöljyjen kuljetukseen putkijohdoissa.

2.3. Öljyn vesiemulsioiden poltto

Hyvin suuri enemmistö alalla tunnetuista poltettavista emulsioista on veden öljyemulsioita, jotka koostuvat suhteellisen pienistä määristä vettä (1-10 tilavuus-%) öljyssä polton parantamiseksi. Eräitä poltettavia öljyn vesiemulsioita on kuvattu (ks. esim. US-patentit 3 958 915, 4 273 611 ja 4 382 802). On kuitenkin huomattava, että käytetyt öljyfaasit ovat olleet kevyitä, pieniviskoosia polttoaineita ja muita pieniviskoosia öljyjä, esim. kerosenia, bensiiniä, kaasuöljyä, polttoöljyä ja muita öljyjä, jotka ovat nestemäisiä huoneen lämpötilassa. Poltettavia tiksotrooppisia suihkumoottoripolttoaineita ja muita turvapolttoaineita on kuvattu US-patenteissa 3 352 109, 3 490 237 ja 4 084 940. Lepo-(liikkumattomissa)-olosuhteissa nämä öljyn vesiemulsiot ovat geelien muodossa, joiden näennäiset lepoviskositeetit ovat 1000 cP ja edullisesti 50 000 - 100 000 cP. Näillä tiksotrooppisilla öljyn vesiemulsioilla on matalat viskositeetit suurilla pumppausnopeuksilla (suuri leikkausnopeus).

2.4. Mikrobiaaliset pinta-aktiiviset yhdisteet

Monet mikrobit voivat käyttää hiilivetyä ainoana hiililähteenään kasvua ja energiantuotantoa varten. Hiilivetyalustat voivat olla lineaarisia, haarautuneita, syklisiä tai aromaattisia. Jotta mikrobit voisivat nopeasti yhteyttää tällaisia veteen liukenevia alustoja, ne vaativat suuren kosketuspinnan itsensä ja öljyn välille. Tämä saavutetaan emulgoimalla öljy ympäröivään vesipitoiseen väliaineeseen. Hiilivetyjä hajottavat mikrobit syntetisoivat ja erittävät usein pinta-aktiivisia aineita, jotka edistävät tätä emulgointia.

Esimerkiksi lajien *Mycobacterium rhodochrous* NCIB 9905 kasvu n-dekaanilla tuottaa pinta-aktiivista ainetta, jonka R.J. Holdom et al., [*J. Appl. Bacteriol.* **32**, 448 (1969)] ilmoittivat olevan ioniton pinta-aktiivinen aine. J. Iguichi et al. [*Agric. Biol. Chem.*, **33**, 1657 (1969)] havaitsivat, että *Candida petrophilum*-laji tuotti pinta-aktiivista ainetta, joka koostui peptideistä ja rasvahappo-osista, kun taas T. Suzuki et al. [*Agric. Biol. Chem.* **33**, 1919 (1969)] löysivät trehaloosilipidiä *Arthrobacter*-,

Brevibacterium-, *Corynebacterium*-ja *Nocardia*-lajien eri sukujen viljelyliemien öljyfaasista. Wagner on raportoinut trehaloosilipidien tuotannosta *Nocardia rhodochrous*- ja *Mycobacterium phlei*-lajien avulla ja niiden käytöstä öljyjen talteenotossa (US-patentit 4 392 892 ja 4 286 660).

Torulopsis gropengiesseri-lajin havaittiin tuottavan soforoosilipidiä, kun taas K. Hisatsuka et al. [*Agric. Biol. Chem.* 35, 686 (1971)] ovat ilmoittaneet *Pseudomonas aeruginosa*-lajin S7B1 tuottaneen ramnolipidejä ja S. Itoh et al. [*Agric. Biol. Chem.* 36, 2233 (1971)] ovat ilmoittaneet toisen *P. aeruginosa*-lajin KY4025 tuottaneen samoja lipidejä. J.E. Zajic ja hänen apulaisensa [*Dev. Ind. Microbiol.* 12, 87 (1971); *Biotechnol. Bioeng.*, 14, 331 (1972); *Chemosphere* 1, 51 (1972); *Crit. Rev. Microbiol.*, 5 39; US-patentti 3 997 398] ilmoittivat *Corynebacterium hydrocarboclastus*-lajin kasvun kerosiinilla tuottavan solun ulkopuolista heteropolysakkaridia- joka muiden ominaisuuksien ohella emulgoi kerosiinia, Bunker C-polttoöljyä ja muita polttoöljyjä.

Gutnick et al. havaitsivat, että *Acinetobacter calcoaceticus* ATCC 31012 (aikaisempi nimitys *Acinetobacter* sp. ATCC 31012 ja kutsuttu myös nimellä RAG-1) tuottaa rajapinnoilla aktiivisia solun ulkopuolisia proteiiniin liittyneitä lipopolysakkaridibio-polymeereja, joita kutsutaan emulsaaneiksi. Nämä biopolymeerit muodostuvat ja rakentuvat kapseliksi tai ulkokerrokseksi bakteerisolun ympärille kasvun aikana ja mahdollisesti vapautuvat tai kuoriutuvat väliaineeseen, josta ne voidaan korjata talteen solun ulkopuolisina tuotteina. *Acinetobacter calcoaceticus* ATCC 31012 tuottaa α -emulsaaneja, kun sitä kasvatetaan etanolilla tai rasvahapposuoloilla (US-patentit 4 230 801, 4 234 689 ja 4 395 354) ja β -emulsaaneja, kun sitä kasvatetaan raakaöljyllä tai heksadekaanilla (US-patentti 3 941 692). α -emulsaanit ja β -emulsaanit voidaan derivoida O-deasyloituun muotoon, jota kutsutaan psi-emulsaaneiksi (US-patentti 4 380 504). α -emulsaaneista, β -emulsaaneista ja psi-emulsaaneista voidaan poistaa proteiini, jolloin saadaan samassa järjestyksessä apo- α -emulsaaneja, apo- β -emulsaaneja ja apo-psi-emulsaaneja (US-patentit 4 311 830, 4 311 829 ja 4 311 831).

Cooper ja Zajic [Adv. Appl. Microbiol. 26:229-253 (1980)] ovat tarkastelleet pinta-aktiivisten aineiden valmistusta mikro-organismien avulla. Eräitä kuvatuista pinta-aktiivisistä aineista on lueteltu taulukossa II.

Taulukko II

Mikrobiaalisia pinta-aktiivisia yhdisteitä

<u>Rakennetyyppi</u>	<u>Tuottavat mikro-organismit</u>
<u>Hiilihydraattilipidit</u>	
Trehaloosi-lipidit	Nocardia, Mycobacterium, Corynebacterium, Arthrobacter
Ramnoosi-lipidit	Pseudomonas aeruginosa
Soforoosi-lipidit	Torulopsis spp.
Polysakkaridi-lipidit	Candida tropicalis, Acinetobacter calcoaceticus
<u>Aminohappolipidit</u>	
Lipopeptidit	Bacillus, Streptomyces, Corynebacterium, Mycobacterium
Ornitiini-lipidit	Pseudomonas, Thiobacillus, Agrobacterium, Gluconobacter
<u>Fosfolipidit</u>	Thiobacillus, Corynebacterium, Candida, Micrococcus
<u>Rasvahapot/neutraalit lipidit</u>	Pseudomonas, Mycococcus, Penicillium, Aspergillus, Acinetobacter, Micrococcus, Candida

3. Keksinnön lyhennelmä

Tämä keksintö kohdistuu uusiin seoksiin ja menetelmiin viskoosien hiilivetyjen käsittelyä varten, joihin mukaanluettuna erittäin viskoosit raaka- ja jäännösöljyt, joille yleisesti ovat luonteenomaisia API-omapainot n. 20° API tai pienemmät, viskositeetit n. 100 cP tai suuremmat 65,5°C:ssa, parafiinisisällöt n. 50 paino-% tai pienemmät ja aromaattisisällöt n. 15 paino-% tai suuremmat, emulgoituun muotoon, jota (a) voidaan varastoida laitoksissa tai kuljettaa menetelmillä, joita nykyään käytetään vähemmän viskoosien materiaalien käsittelyyn ja (b) voidaan polttaa suoraan poltettavina laatu-polttoaineina. Toteutusmuodossa, joka on etusijalla kuljetustarkoituksiin, viskoosin hiilivedyn emulgoitu muoto on hiilivetysooli, joka määritellään bioemulgaattorilla stabiloiduksi hiilivedyn vesiemulsioksi, jossa yksittäisiä

hiilivetyypisaroiden peittävät oleellisesti vesiliukoiset bioemulgaattorin molekyylit, jotka sijaitsevat pääasiassa hiilivedyn ja veden rajapinnalla ja jotka bioemulgaattorin molekyylit muodostavat tehokkaan esteen pisaroiden yhtymistä vastaan ja tästä johtuen edistävät niiden erillisten hiilivetyypisaroiden ylläpitämistä, jotka on dispergoitu jatkuvaan, pieniviskoosiseen vesifaasiin. Tämän keksinnön hiilivetysoolien viskositeetit ovat alentuneet ainakin kertoimella n. 10 ja edullisesti vähintään kertoimella 10^2 verrattuna viskoosin hiilivetylähtöaineen viskositeettiin, sanotun hiilivetysoolin viskositeettien pysyessä näin alentuneina staattisissa olosuhteissa vähintään noin 1 päivän pituisia aikoja ja edullisesti vähintään noin 30 päivää.

Aikaansaadaan pinta-aktiivisen aineen seoksia hiilivetysoolien muodostamiseksi, jotka seokset sisältävät vesiliukoista kemiallista pinta-aktiivista ainetta tai vesiliukoisten kemiallisten ja/tai biologisten kerapinta-aktiivisten aineiden, edullisesti ionittomien ja anionisten pinta-aktiivisten aineiden yhdistelmää yhdessä bioemulgaattorin kanssa, joka johtuen mistä tahansa lukumäärästä ominaisuuksia, joihin kuuluvat, mutta rajoittumatta niihin, suuri molekyylipaino, erittäin spesifinen kolmiulotteinen rakenne, hydrofobinen ja hydrofiilinen luonne, polymeerinen luonne ja/tai niukkaliukoisuus hiilivetyihin, sitoutuu tiukasti hiilivedyn ja veden rajapintaan ja olennaisesti peittää hiilivedyn vesiemulsioissa olevien yksittäisten hiilivetyypisaroiden pinnan ylläpitäen tehokkaasti erillisiä pisaroita ja estäen niiden yhtymisen ja antaen hiilivedyn vesiemulsioille oleellisen stabiilisuuden.

Aikaansaadaan menetelmiä viskoosien hiilivetyjen kuljettamiseksi, joissa pinta-aktiivisen aineen seosta käytetään suhteessa n. 1:100-1:20 000 laskettuna öljystä, hiilivetysoolin muodostamiseksi, joka sisältää jopa n. 90 tilavuus-% hiilivetyä vesifaasissa, joka vaihtelevasti koostuu ionivaihdetusta vedestä, kunnallisesta vedestä, suolavesistä tai alkoholi/vesiseoksista,

jota hiilivetysoolia voidaan kuljettaa tavanomaisin keinoin tai pumpata tavanomaisten, lämmittämättömien putkijohtojen läpi.

Aikaansaadaan myös menetelmiä viskoosien hiilivetyjen hyväksikäyttämiseksi muodostamalla esisumutettuja polttoaineita, ts. hiilivetysoolipolttoaineita tai hiilivedyn vesiemulsiopolttoaineita ja polttamalla ne tavanomaisissa polttolaitoksissa.

4. Nimistö

Termi "hiilivetysooli" määritellään miksi tahansa bioemulgaattorilla stabiloiduksi hiilivedyn vesiemulsioksi, jossa yksittäisiä hiilivetypisaroita ympäröivät tai peittävät oleellisesti vesiliukoisen bioemulgaattorin molekyylit, jotka sijaitsevat hiilivedyn ja veden rajapinnalla, jotka bioemulgaattorin molekyylit muodostavat tehokkaan esteen pisaroiden yhtymistä vastaan ja tästä johtuen edistävät niiden erillisten hiilivetypisaroiden ylläpitämistä, jotka on suspendoitu tai dispergoitu jatkuvaan, pieniviskoosiseen vesifaasiin.

Termin "vesiliukoiseen" määritellään sisältävän veteen dispergoituvat aineet.

Termi "viskoosi hiilivety" määritellään miksi tahansa luonnossa esiintyväksi raakaöljyksi tai miksi tahansa jäännösöljyksi, joka jää jäljelle jalostusoperaatioiden jälkeen ja jolle on yleensä luonteenomaista viskositeetti n. 10^2 - 10^6 cP tai suurempi ja muutoin yleensä, mutta ei ehdottomasti luonteenomaista API-omapaino n. 20^0 API tai pienempi, suuri metallipitoisuus, suuri rikkipitoisuus, suuri asfalteenipitoisuus ja/tai korkea jähmettymispiste. On ymmärrettävä, että termi "viskoosi hiilivety" kattaa myös seuraavan nimistön: tyhjöjäännökset, vis-breaker-jäännökset, katalyyttisen krakkausyksikön jäännökset, katalyyttisesti hydratut jäännökset, koksajäännökset, ROSE (jäännösöljyn superkriittinen uutto)-jäännökset, tervat ja katkaistutervat, bitumi, piki ja mitkä tahansa muut termit, jotka kuvaavat hiilivetyprosessointijäännöksiä.

Termi "erisumutettu polttoaine" määritellään miksi tahansa hiilivetysooliksi ja miksi tahansa viskoosiksi hiilivedyn vesi-emulsioksi, joka on muodostettu tässä kuvatuilla menetelmillä käytettäväksi palavana polttoaineena.

Termi "bioemulgaattori" määritellään miksi tahansa biologisesti johdetuksi aineeksi, joka minkä tahansa ominaisuuksien yhdistelmän avulla, joihin kuuluvat, mutta rajoittumatta niihin, suuri molekyyllipaino, polymeerinen luonne, erittäin spesifinen kolmiulotteinen rakenne, hydrofobiset ja hydrofiiliset osat ja niukkaliukoisuus hiilivetyihin, sitoutuu tiukasti hiilivedyn ja veden rajapintaan ja peittää olennaisesti yksittäisten hiilivety-pisaroiden pinnan hiilivedyn vesiemulsioissa, ylläpitäen tehokkaasti erillisiä pisaroita ja estäen niiden yhtymisen ja antaen näin hiilivedyn vesiemulsioille oleellisen stabiilisuuden. Eräs esimerkki bioemulgaattorista on α -emulsaani.

Termi "biologinen pinta-aktiivinen aine" määritellään miksi tahansa biologisesti johdetuksi aineeksi, joka pienentää pintajännitystä veden ja hiilivedyn välillä ja tämän seurauksena pienentää energiavaatimusta (sekoitusenergiaa) pintojen välisen lisäpinta-alan luomiseksi. Esimerkki biologisesta pinta-aktiivisesta aineesta on glykolipidi.

Termi "pinta-aktiivisen aineen seos" määritellään miksi tahansa seokseksi, joka on hyödyllinen hiilivedyn vesiemulsioiden muodostamiseen viskooseista hiilivedyistä, joille on yleensä luonteenomaista parafiinisisältö n. 50 paino-% tai pienempi ja aromaattisisältö n. 15 paino-% tai suurempi ja viskositeetit n. 100 cP tai suuremmat 65,5°C:ssa, joka seos voi sisältää kemiallista pinta-aktiivista ainetta tai kemiallisten kerapinta-aktiivisten aineiden yhdistelmää tai kerapinta-aktiivisten aineiden ja biologisten pinta-aktiivisten aineiden yhdistelmää tai kemiallisten pinta-aktiivisten aineiden ja bioemulgaattoreiden yhdistelmää tai kemiallisten pinta-aktiivisten aineiden, biologisten pinta-aktiivisten aineiden ja bioemulgaattoreiden yhdistelmää ja joka voi myös sisältää kemiallisia emulsiostabilisaattoreita ja jotka voivat olla vesipitoisessa muodossa.

Termi "emulsaanit", joka heijastelee näiden yhdisteiden polysakkaridirakennetta, ja näiden materiaalien poikkeuksellista bioemulgaattoriaktiivisuutta, identifioi yleisesti ne koteloituneet/solujen ulkopuoliset mikrobiproteiiniin liittyvät lipoheteropolysakkaridit, jotka *Acinetobacter calcoaceticus* ATCC 31012-laji ja sen johdannaiset tai mutantit tuottavat, ja jotka voidaan jakaa edelleen α -emulsaaneihin ja β -emulsaaneihin. Nimi "apoemulsaanit" identifioi yleisesti emulsaaneista saadut, proteiinista tyhjennetyt lipopolysakkaridit.

Termi " α -emulsaanit" määrittelee *Acinetobacter calcoaceticus* ATCC 31012-lajin ja sen johdannaisten tai mutanttien tuottamat solun ulkopuoliset mikrobiproteiiniin liittyneet lipopolysakkaridit, joissa lipopolysakkaridikomponentit (ts. ilman niihin liittynyttä proteiinia) ovat täysin N-asyloituja ja osittain O-asyloituja heteropolysakkarideja, jotka koostuvat pääosin D-galaktosamiinista ja aminouronihaposta, lipopolysakkaridikomponenttien sisältäessä vähintään 5 paino-% rasvahappoestereitä, joissa (1) rasvahapot sisältävät n. 10-18 hiiliatomia; ja (2) n. 50 paino-% tai enemmän näistä rasvahapoista koostuu 2-hydroksidodekaanihaposta ja 3-hydroksidodekaanihaposta. Tästä seuraa tämän vuoksi, että proteenista tyhjennettyä α -emulsaania kutsutaan "apo- α -emulsaaniksi".

Termi " β -emulsaanit" määrittelee *Acinetobacter calcoaceticus* ATCC 31012-lajin ja sen mutanttien tuottamat solun ulkopuoliset mikrobiproteiiniin liittyneet lipopolysakkaridit, joissa lipopolysakkaridikomponentit (ts. ilman niihin liittynyttä proteiinia) ovat täysin N-asyloituja ja osittain O-asyloituja heteropolysakkarideja, jotka koostuvat pääosin D-galaktosamiinista ja aminouronihaposta, lipopolysakkaridikomponenttien sisältäessä 5 paino-% rasvahappoestereitä, joissa (1) rasvahapot sisältävät n. 10-18 hiiliatomia; ja (2) alle 50 paino-% näistä rasvahapoista koostuu 2-hydroksidodekaanihaposta. Proteiinista tyhjennettyjä β -emulsaaneja kutsutaan "apo- β -emulsaaneiksi".

Termi "psi-emulsaanit" määrittelee emulsaaneista saadut O-deasyloidut solun ulkopuoliset proteiiniin liittyneet mikrobipolysakkaridit, joiden psi-emulsaanien proteiinittomat komponentit ovat täysin N-asyloituja heteropolysakkarideja, jotka koostuvat pääosin D-galaktosamiinista ja aminouronihaposta ja sisältävät 0-1 % rasvahappoestereitä, joissa kun niitä on läsnä, rasvahapot sisältävät n. 10-18 hiiliatomia. Näitä proteiinittomia komponentteja kutsutaan "apo-psi-emulsaaneiksi" riippumatta siitä, kuinka ne on valmistettu.

Termi "polyanioniset heteropolysakkaridibiopolymeerit" määrittelee ne biopolymeerit, joissa (a) oleellisesti kaikki sokeriosat ovat N-asyloituja aminosokereita, joista osa on N-asyloitua D-galaktosamiinia ja toinen osa on N-asyloitua aminouronihappoa, osan tämän heteropolysakkaridin N-asyyliryhmistä ollessa N-3-hydroksidodekanoyyliryhmiä; ja (b) ainakin 0,2 mikromoolia milligrammaa kohti tätä heteropolysakkaridia koostuu rasvahappoesteereistä, joissa (1) rasvahapot sisältävät n. 10-18 hiiliatomia ja (2) n. 50 paino-% tai enemmän näistä rasvahapoista koostuu 2-hydroksidodekaanihaposta ja 3-hydroksidodekaanihaposta.

5. Kuvioiden selitys

Kuva 1 on graafinen esitys Boscan-raakaöljyllä valmistettujen, emulsaanilla stabiloitujen hiilivetysoolien viskositeetista vesipitoisuuden funktiona, jossa katkoviiva (30 % vettä) osoittaa optimi käyttöolosuhteita;

Kuva 2 on graafinen esitys viskositeetista lämpötilan funktiona raskaalle raakaöljylle (Boscan) ja kahdelle emulsaanilla stabiloitulle hiilivetysoolille, jotka on valmistettu Boscan-raakaöljyllä;

Kuva 3 on graafinen esitys viskositeetista ajan funktiona kahdelle emulsiolle, jotka on valmistettu Texas fireflood-raakaöljyllä ja pinta-aktiivisen aineen seoksella, joka sisältää ionitonta ja anionista pinta-aktiivista ainetta, joka esittää vaikutusta, joka saadaan viskositeettiin, kun lisätään emulsaania pinta-aktiivisen aineen seokseen;

kuva 4 on graafinen esitys viskositeetista ajan funktiona kahdelle emulsiolle, jotka on valmistettu Texas fireflood-raakaöljyllä ja pinta-aktiivisen aineen seoksella, joka sisältää ionitonta pinta-aktiivista ainetta, joka esittää vaikutusta, joka saadaan viskositeettiin, kun lisätään emulsaania pinta-aktiivisen aineen seokseen;

kuva 5 on graafinen esitys viskositeetista ajan funktiona kahdelle emulsiolle, jotka on valmistettu käyttäen Kansas-raakaöljyä ja vesijohtovettä ja pinta-aktiivisen aineen seosta, joka sisältää ionitonta ja anionista pinta-aktiivista ainetta, joka esittää vaikutusta, joka saadaan viskositeettiin, kun lisätään emulsaania pinta-aktiivisen aineen seokseen;

kuva 6 on graafinen esitys viskositeetista ajan funktiona kahdelle emulsiolle, jotka on valmistettu käyttäen Kansas-raakaöljyä ja Texas-suolavettä ja pinta-aktiivisen aineen seosta, joka sisältää ionitonta ja anionista pinta-aktiivista ainetta, joka esittää vaikutusta, joka saadaan viskositeettiin, kun lisätään emulsaania pinta-aktiivisen aineen seokseen;

kuva 7 on graafinen esitys viskositeetista ajan funktiona neljälle emulsiolle, jotka on valmistettu käyttäen Texas fireflood-raakaöljyä ja pinta-aktiivisen aineen seosta, joka sisältää ionitonta ja anionista pinta-aktiivista ainetta, jossa verrataan vaikutusta, joka saadaan viskositeettiin, kun lisätään emulsiostabilisaattoria (emulsaania tai yleisesti käytettyjä emulsiostabilisaattoreita, ligniinisulfonaattia ja naftaleenisulfonaattia) pinta-aktiivisen aineen seokseen;

kuva 8 on kaavamainen esitys puolimittakaavasysteemistä, jota käytetään hiilivetysoolin muodostamiseen ja pumppaamiseen 76 mm:n putkijohdon läpi;

kuva 9 on graafinen esitys kiintoainepitoisuuden muutoksista pitkin liekkiakselia poltettaessa polttoöljyä n:o 6 ja polttoöljystä n:o 6 valmistettua esisumutettua polttoainetta etäisyyden funktiona uunin etuseinämästä; ja

kuva 10 on graafinen esitys aksiaalisten liekkilämpötilojen vaihtelusta poltettaessa polttoöljyä n:o 6 ja polttoöljystä n:o 6 valmistettua esisumutettua polttoainetta etäisyyden funktiona uunin etuseinämästä.

6. Keksinnön yksityiskohtainen esitys

6.1. Pinta-aktiivisen aineen seokset

Tämän keksinnön pinta-aktiivisen aineen seokset voidaan seostaa suuresta joukosta kemiallisia ja mikrobialisia pinta-aktiivisia aineita ja ne seostetaan edullisesti vesiliukoisista pinta-aktiivisista aineista, jotta huolehditaan öljyn vesiemulsioiden muodostumisesta veden öljyemulsioiden sijasta. Pinta-aktiivisen aineen seokset voidaan seostaa lukuisista kemiallisista pinta-aktiivisista aineista, joita käytetään yksin tai yhdessä samaa tyyppiä olevien (esim. vesiliukoisten ionittomien pinta-aktiivisten aineiden yhdistelmä) tai eri tyyppiä olevien kemiallisten kerapinta-aktiivisten aineiden kanssa (esim. vesiliukoisten ionittomien, anionisten, kationisten ja/tai amfoteeristen pinta-aktiivisten aineiden yhdistelmä) ja voidaan edelleen seostaa yhdessä (a) vesiliukoisen biologisen pinta-aktiivisen aineen tai biologisten pinta-aktiivisten aineiden yhdistelmän kanssa, jotka toimivat kerapinta-aktiivisinä aineina ja/tai (b) vesiliukoisen bioemulgaattorin tai bioemulgaattoreiden yhdistelmän kanssa, jotka toimivat emulsiostabilisaattoreina. Tietyissä tapauksissa kemiallisia emulsiostabilisaattoreita voidaan käyttää bioemulgaattoreiden sijasta. On myös mahdollista seostaa pinta-aktiivisen aineen seoksia, jotka sisältävät vain mikrobialisia pinta-aktiivisia aineita, ts. biologisten pinta-aktiivisten aineiden ja bioemulgaattoreiden yhdistelmiä. Tämän keksinnön pinta-aktiivisen aineen seokset vaihtelevat emulgoitavan viskoosin öljyn tyyppin mukaan. Seuraavat yleiset seokset esitetään kuvaamistarkoituksessa. Viskoosia raakaöljyä varten pinta-aktiivisen aineen seokset voidaan seostaa sisältämään ainakin yhtä kemiallista pinta-aktiivista ainetta ja ainakin yhtä bioemulgaattoria. Ne voidaan seostaa sisältämään vähintään yhtä vesiliukoista ionitonta pinta-aktiivista ainetta, vähintään yhtä vesiliukoista anionista pinta-aktiivista ainetta ja vähintään yhtä bioemulgaattoria. Viskoosia jäänösöljyä varten pinta-aktiivisen aineen seokset voidaan seostaa sisältämään vähintään yhtä vesiliukoista ionitonta pinta-aktiivista ainetta tai vähintään yhtä anionista pinta-aktiivista ainetta tai ionittomien ja anionisten pinta-

aktiivisten aineiden yhdistelmiä, jotka voivat lisäksi sisältää biologisia pinta-aktiivisia aineita ja/tai bioemulgaattoreita.

Vesiliukoisten ionittomien kemiallisten pinta-aktiivisten aineiden tyypit, jotka sopivat käytettäväksi pinta-aktiivisen aineen seoksissa, luetellaan taulukossa III:

Taulukko III

Ionittomien kemiallisten pinta-aktiivisten aineiden luokat ja alaluokat

Alkoholit, etoksiloidut

Alkyyylifenolit, etoksiloidut

Karboksyylihappoesterit, etoksiloidut

Glyserolierit

Polyetyleeniglykoliesterit

Anhydrosorbitolierit

Etoksiloidut anhydrosorbitoli- ja sorbitolierit

Luonnon rasvat ja öljyt, etoksiloitu

Etyleni- ja dietyleeniglykoliesterit

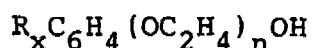
Propaanidiolierit

Muut karboksyylihappoesterit

Karboksyylihappamidit, etoksiloitu

Amiinit, polyoksialkyloitu

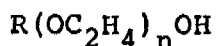
Viskooseille raakaöljyille tarkoitetuissa pinta-aktiivisen aineen seoksissa edulliset vesiliukoiset ionittomat kemialliset pinta-aktiiviset aineet ovat etoksiloituja alkyyylifenoleja ja etoksiloituja alkoholeja. Viskooseille jäännösöljyille tarkoitetuissa pinta-aktiivisen aineen seoksissa edulliset vesiliukoiset, ionittomat pinta-aktiiviset aineet ovat jälleen etoksiloituja alkyyylifenoleja ja myös polyoksialkyloituja amiineja. Etoksiloituilla alkyyylifenoleilla on yleinen kaava:



jossa R edustaa n. 8-12 hiiliatomia sisältävää alkyyyliryhmää (ts. n. C_8-C_{12}), x edustaa alkyyyliryhmien lukumäärää ja on joko 1 tai 2 ja n edustaa etoksiryhmien lukumäärää (mooleja etyleeni-

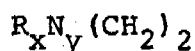
oksidia), joka voi vaihdella välillä n. 1-100. /Kaupallisesti saatavien etoksiloitujen alkyylifenolien luettelon suhteen, ks. "Surfactants and Detergent Systems" teoksessa: Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer (kolmas painos) osa 22, sivut 366-367, John Wiley & Sons, New York (1983)7. Viskooseille raakaöljyille tarkoitetuissa pinta-aktiivisen aineen seoksissa edullisia etoksiloituja alkyylifenoleja ovat ne, joiden R-ryhmissä on 8-9 hiiliatomia, ja joissa on n. 7-100 etoksiryhmää. Esimerkki erityisen edullisesta etoksiloidusta alkyylifenolista on monononyylifenoli, jossa on n. 40 etoksiryhmää. Viskoosille jäännesöljyille tarkoitetuissa pinta-aktiivisen aineen seoksissa edullisia etoksiloituja alkyylifenoleja ovat ne, joissa on 8 tai 9 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä ja n. 9-70 etoksiryhmää. Esimerkki erityisen edullisesta etoksiloidusta alkyylifenolista käytettäväksi viskoosien jäännesöljyjen kanssa on monooktyylifenoli, jossa on n. 16 etoksiryhmää.

Etoksiloiduilla alkoholeilla on yleinen kaava:



jossa R edustaa alifaattista ryhmää (lineaarista tai haaroittunutta), joka sisältää n. 6-18 hiiliatomia ja jossa n edustaa etoksiryhmien lukumäärää, joka voi vaihdella välillä n. 2-100. (Kaupallisesti saatavien etoksiloitujen alkoholien luettelon suhteen, ks. "Surfactants and Detergent Systems" teoksessa Encyclopedia of Chemical Technology, supra, sivut 364-365). Esimerkkejä etoksiloiduista alkoholeista ovat etoksiloidut trimetyyli-nonanolit, joissa on n. 3-9 etoksiryhmää ja etoksiloidut sekundääriset alkoholit, joissa R-ryhmissä on n. 11-15 hiiliatomia, ja joissa on n. 3-30 etoksiryhmää, mutta edullisesti yli n. 7 etoksiryhmää.

Polyoksyalkyloiduilla amiineilla on yleinen kaava



jossa R edustaa oksialkyyliryhmää, joka sisältää joko 2 tai 3 hiiliatomia. Näiden R-ryhmien lukumäärä voi vaihdella välillä

n. 4-500 ja tätä lukua edustaa x. Amiiniryhmien lukumäärää edustaa y ja alkyyliryhmä on edullisesti etyyliiryhmä (C_2H_4). Edullisia polyoksiaalkyloituja amiineja ovat ne, joiden R-ryhmissä on 2 tai 3 hiiliatomia ja joissa on n. 50-450 oksialkyyliryhmää. Esimerkki erityisen edullisesta polyoksiaalkyloidusta amiinista on polyoksiaalkyloitu diamiini, jossa on n. 50 etoksiryhmää ja n. 60 propoksiryhmää.

Vesiliukoisten anionisten kemiallisten pinta-aktiivisten aineiden tyypit, jotka ovat sopivia käytettäväksi tämän keksinnön pinta-aktiivisen aineen seoksissa, luetellaan taulukossa IV.

Taulukko IV

Anionisten kemiallisten pinta-aktiivisten aineiden luokat ja alaluokat

Karboksyylihapot ja -suolat

Sulfonihapot ja -suolat

Lignosulfonaatit

Alkyylibentseenisulfonaatit

Alkyylibentseenisulfonaatit, polymeroitu

Alkyyliaryylisulfonaatit, lyhytketjuiset

Alkyyliaryylisulfonaatit, polymeroitu

Naftaleenisulfonaatit

Alkyylinaftaleenisulfonaatit, polymeroitu

Naftaleeni/formaldehydikondensaattipolymeerit

Maaöljysulfonaatit

Sulfonaatit, joissa on esteri-, eetteri- tai amidisidoksia (dialkyylisulfosukkinaatit)

Muut sulfonaatit

Rikkihappoesterit ja -suolat

Alkoholit, sulfatoitu

Alkoholit, etoksiloitu ja sulfatoitu

Alkyylifenolit, etoksiloitu ja/tai sulfatoitu

Hapot, amidit ja esterit, sulfatoitu

Luonnon rasvat ja öljyt, sulfatoitu

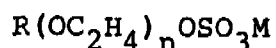
Fosfori- ja polyfosforihappoesterit (ja -suolat)

Alkoholit ja fenolit, alkoksiloitu ja fosfatoitu (ja niiden suolat)

Muut fosfori- ja polyfosforihappoesterit (ja niiden suolat)

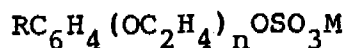
Karboksyylihappoesterit

Sekä viskooseille raakaöljyille että viskooseille jäännösöljyille tarkoitetuissa pinta-aktiivisen aineen seoksissa edulliset vesiliukoiset anioniset, kemialliset pinta-aktiiviset aineet ovat ionittomien pinta-aktiivisten aineiden sulfonoituja tai sulfatoituja muotoja. Viskooseille raakaöljyille tarkoitetuissa pinta-aktiivisen aineen seoksissa etoksiloidut alkoholisulfaatit ovat edullisia. Viskooseille jäännösöljyille tarkoitetuissa pinta-aktiivisen aineen seoksissa sulfonoidut tai sulfatoidut etoksiloidut alkyylifenolit ja etoksiloidut alkoholisulfaatit ovat edullisia. Sekä viskooseille raakaöljyille että viskooseille jäännösöljyille tarkoitetuissa pinta-aktiivisen aineen seoksissa alkyyliaryylisulfonaatit ovat myös edullisia anionisia kemiallisia pinta-aktiivisiä aineita. Etoksiloiduilla ja sulfatoituilla alkoholeilla on yleinen kaava:



jossa R edustaa alifaattista ryhmää, joka sisältää n. 6-16 hiiliatomia, edullisesti n. 12-14 hiiliatomia, n edustaa etoksiryhmien lukumäärää, joka voi vaihdella välillä n. 1-4, edullisesti n. 2-3 ja M käsittää, mutta ei rajoitu niihin, ammonium-(NH₄), natrium-(Na), kalium-(K), kalsium-(Ca) tai trietanoliamiiniryhmän, edullisesti ammoniumryhmän. (Kaupallisesti saatavien etoksiloitujen alkoholisulfaattien luettelon suhteen ks. "Surfactants and Detergent Systems" teoksessa: Encyclopedia of Chemical Technology, supra, sivu 357). Etoksiloidun alkoholisulfaatin alkoholiosa voi olla parillinen tai pariton luku tai niiden seos. Viskoosille raakaöljyille tarkoitetuissa pinta-aktiivisen aineen seoksissa esimerkki erityisen edullisesta etoksiloidusta alkoholisulfaatista on poly(3)etoksi-C₁₂-C₁₄-lineaarisen primäärisen alkoholisulfaatin ammoniumsuola. On myös mahdollista käyttää etoksiloimattomia alkoholisulfaatteja, ts. alkoholisulfaatteja, joilla on kaava $R(OC_2H_4)_nOSO_3M$, jota kuvattiin yllä, mutta jossa n = 0. Viskooseille jäännösöljyille tarkoitetuissa pinta-aktiivisen aineen seoksissa esimerkki erityisen edullisesta etoksiloimattomasta alkoholisulfaatista on sulfatoidun lauryylialkoholien natriumsuola.

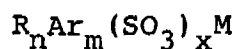
Sulfatoiduilla etoksiloiduilla alkyylifenoleilla on yleinen kaava:



jossa R edustaa alifaattista ryhmää, joka sisältää vähintään 8 tai 9 hiiliatomia, n edustaa etoksiryhmien lukumäärää, joka voi vaihdella välillä n. 1-100, edullisesti välillä n. 4-9 ja M sisältää, mutta ei rajoitu niihin ammonium- (NH_4^+) , natrium- (Na^+) , kalium- (K^+) ja kalsium- (Ca^{++}) tai trietanoliamiini-ryhmän (TEA), edullisesti ammoniumryhmän.

Eräs esimerkki erityisen edullisesta sulfatoidusta etoksiloidusta alkyylifenolista on sulfatoidun nonyylifenolietoksilaatin ammoniumsuola, joka sisältää, mutta siihen rajoittumatta, n. 4 etoksiryhmää.

Alkyyliaryylisulfonaateilla on yleinen kaava:



jossa Ar on aromaattinen ryhmä, joka on bentsyyli-, naftyyli-, fenyyli-, tolyyli-, ksylyyli- tai etyylifenyyliryhmä, R on lineaarinen tai haaraketjuinen alkyyli-ryhmä, joka sisältää n. 2-16 hiiliatomia, n on 1 tai 2, m on 1 tai suurempi, x on vähintään n. 1 ja M käsittää, mutta niihin rajoittumatta, ammonium-, natrium-, kalium-, kalsium- tai trietanoliamiiniryhmän. (Kaupallisesti saatavien alkyyliaryylisulfonaattien luettelon suhteen, ks. "Surfactants and Detergent Systems" teoksessa: Encyclopedia of Chemical Technology, supra, sivu 358). Eräs esimerkki alkyyliaryylisulfonaatista on modifioitu amiinidodekyylibentseenisulfonaatti. Viskoosille jäännösöljyille tarkoitetuissa pinta-aktiivisen aineen seoksissa esimerkki erityisen edullisesta alkyyliaryylisulfonaatista on polymeroidun alkyyliinaftaleenisulfonaatin natriumsuola.

Edulliset vesiliukoiset mikrobialiset pinta-aktiiviset aineet käytettäväksi tämän keksinnön pinta-aktiivisen aineen seoksissa ovat mitä tahansa mikrobialisia tai muita biologisesti johdettuja

aineita, jotka toimivat bioemulgaattoreina, ts. aineita, jotka sellaisen ominaisuuden avulla kuin suuren molekyyllipainon, polymeerisen luonteen, erittäin spesifisen kolmiulotteisen rakenteen, hydrofobisen ja hydrofiilisen luonteen ja niukka-liukoisuuden öljyyn, peittävät tehokkaasti öljyn ja veden rajapinnan ylläpitäen erillisiä, yksittäisiä öljypisaroita öljyn vesiemulsioissa stabiloiden täten emulsiot oleellisesti yhtymistä vastaan. Edullisia bioemulgaattoreita ovat heteropolysakkaridibiopolymeerit, joita tuottavat suvun *Acinetobacter* ja suvun *Arthrobacter* bakteerit ja erityisesti ne polymeerit, joita tuottaa laji *Acinetobacter calcoaceticus*. Tällaisia *Acinetobacter*-heteropolysakkaridibiopolymeereja ovat, mutta niihin rajoittumatta polyanioniset heterosakkaridibiopolymeerit, α -emulsaanit, β -emulsaanit, psi-emulsaanit, apo- α -emulsaanit, apo- β -emulsaanit ja apo-psi-emulsaanit, jotka on tuottanut *Acinetobacter calcoaceticus* ATCC 31012-laji (säilytetään kokoelmassa The American Type Culture Collection, Rockville, MD), joka on määritetty osassa 4 ja kuvattu US-patenteissa 4 395 353, 4 395 354, 3 941 692, 4 380 504, 4 311 830, 4 311 829 ja 4 311 831, (liitetään tähän esitykseen viitteenä). Muita *Acinetobacter calcoaceticus*-materiaaleja, joita voidaan käyttää, ovat lajien NS-1 (NRRL B-15847), NS-4 (NRRL B-15848), NS-5 (NRRL B-15849), NS-6 (NRRL B-15860) ja NS-7 (NRRL B-15850) tuotteet. Edellä mainitut "NS"-lajit on säilytetty tutkimuskeskukseen the Northern Regional Research Center, Peoria, IL ja niille on määrätty edellä mainitut NRRL-liittymänumerot. *Acinetobacter calcoaceticus*-lajin "NS"-lajeja ovat kuvanneet Sar ja Rosenberg, Current Microbiol. 9 (6): 309-314 (1983), joka liitetään viitteenä tähän esitykseen. Muita *Acinetobacter*-heteropolysakkaridibiopolymeereja ovat ne, joita tuottaa *Acinetobacter calcoaceticus* BD4-laji (Taylor ja Juni, J. Bacteriol. 81: 688-693 (1961), joka liitetään viitteenä tähän esitykseen). Erityisen edullisia *Acinetobacter*-heteropolysakkaridibiopolymeereja ovat α -emulsaanit, joiden valmistusta on tarkemmin kuvattu US-patenteissa 4 230 801 ja 4 234 689 (liitetään viitteenä tähän esitykseen). α -emulsaaneille on luonteenomaista spesifinen emulgointiaktiivisuus, joka on n. 200 yksikköä/mg tai suurempi, jossa spesifisen emulgointiaktiivi-

suuden yksi yksikkö/mg määritellään siksi emulgointiaktiivisuuden määräksi milligrammaa kohti bioemulgaattoria, joka tuottaa 100 Klett-absorptioyksikköä käyttäen standardi hiilivetyseosta, joka koostuu 0,1 ml:sta heksadekaanin ja 2-metyylinaftaleenin seosta tilavuussuhteessa 1:1 ja 7,5 ml:sta tris-magnesium-puskuria.

Edellä mainittuja *Acinetobacter*-bioemulgaattoreita voidaan käyttää tämän keksinnön pinta-aktiivisen aineen seoksissa lukuisissa muodoissa mukaanluettuna, mutta rajoittumatta niihin, fermentaation jälkeinen täysravintoliemi; fermentaation jälkeisen viljelyliemen soluttomat (Millipore-suodatetut, esimerkiksi) tai osittain soluttomat yläpuoliset nesteet; itse solut; proteaasilla käsiteltyt nestemäiset tai kuivatut materiaalit; ja proteaasilla käsiteltyt, ultrasuodatetut nestemäiset tai kuivatut materiaalit.

Lukuisat muut mikrobiorganismit voivat mahdollisesti toimia biologisten pinta-aktiivisten aineiden lähteenä, mukaanluettuna biologiset pinta-aktiiviset aineet ja bioemulgaattorit, jotka on tarkoitettu käytettäväksi tämän keksinnön pinta-aktiivisen aineen seoksissa. Eräitä näistä mikro-organismeista ja yhdisteiden tyypeistä, joita ne tuottavat, on lueteltu taulukossa V, vaikka luettelo ei ole tyhjentävä. Tämän keksinnön pinta-aktiivisen aineen seokset voidaan nostaa myös käyttäen vesiliukoisia kationisia kemiallisia pinta-aktiivisia aineita mukaanluettuna, mutta rajoittumatta niihin, happivapaat amiinit, happea sisältävät amiinit, amidisidoksiset amiinit ja kvaternääriset ammoniumsuolat. Kationisten kemiallisten pinta-aktiivisten aineiden käyttö mikrobiallisten pinta-aktiivisten aineiden yhteydessä vaatisi, että biologisten yhdisteiden varausominaisuudet otetaan huomioon. Esimerkiksi kationisia kemiallisia pinta-aktiivisia aineita olisi todennäköisesti parasta käyttää neutraalien mikrobiallisten, pinta-aktiivisten aineiden yhteydessä ja olisi todennäköisesti parasta olla käyttämättä edullisten polyanionisten heteropolysakkaridibioemulgaattoreiden yhteydessä.

Taulukko VMikrobiaaliset pinta-aktiiviset aineetMikrobiyhdisteMikrobilähde

Hiilihydraattia sisältävät
pinta-aktiiviset aineet

Trehaloosilipidit

Arthrobacter spp.
Arthrobacter paraffineus KY 4303
Mycobacterium spp.
Mycobacterium smegmatis
Mycobacterium kansasii
Mycobacterium tuberculosis
Mycobacterium phlei
Mycobacterium rhodochrous
Mycobacterium fortuitum
Nocardia spp.
Nocardia asteroides
Nocardia rhodochrous
Corynebacterium spp.
Corynebacterium diphtheriae
Brevibacterium

Ramnilipidit

Arthrobacter paraffineus
Pseudomonas aeruginosa

Soforoosilipidit

Torulopsis spp.
Torulopsis magnoliae
Torulopsis gropengiesseri

Diglykosyylidiglyseridit

Lactobacillus fermenti

Polysakkaridi-lipidi-
kompleksit

Arthrobacter spp.
Candida tropicalis

Aminohappoa sisältävät pinta-
aktiiviset aineet

Lipopeptidit

Bacillus subtilis
Bacillus mesentericus
Candida petrophilum
Streptomyces canus
Corynebacterium lepus
Nocardia asteroides
Mycobacterium paratuberculosis
Mycobacterium fortuitum

Ornitiinilipidit

Pseudomonas rubescens
Thiobacillus thiooxidans
Agrobacterium tumefaciens
Gluconobacter cerinus

Proteiini

Pseudomonas aeruginosa

Fosfolipidit

Thiobacillus thiooxidans
Corynebacterium lepus
Corynebacterium alkanolyticum
Candida tropicalis
Micrococcus cerificans

Taulukko V (jatkuu)

Rasvahapot ja neutraalit lipidit

Karboksyylihapot

Corynebacterium lepus
Pseudomonas spp.
Mycococcus spp.
Penicillium spp.
Aspergillus spp.
Acinetobacter spp.
Micrococcus cerificans
Candida cloacae

Neutraalit lipidit ja rasva-
happojen seokset

Mycobacterium rhodochrous
Arthrobacter paraffineus
Arthrobacter paraffineus ATCC 19558
Mycobacterium lacticolum
Acinetobacter spp.
Thiobacillus thiooxidans

Polysakkaridit

Heteropolysakkaridit

Xanthomonas campestris
Xanthomonas campestris NRRL B1459
Arthrobacter viscosus
Arthrobacter viscosus NRRL B1973
Methylomonas spp.

Homopolysakkaridit

Lactobacillus spp.
Methylomonas mucosa NRRL B5696

Lipopolysakkaridit

Acinetobacter calcoaceticus
Acinetobacter calcoaceticus ATCC 31012
Pseudomonas fluorescens
Yersinia pseudotuberculosis
Yersinia pestis
S. calcoaceticus

Muut pinta-aktiiviset aineetTuntemattomat tai huonosti
karakterisoidut

Pseudomonas spp.
Pseudomonas aeruginosa
Pseudomonas oleovorans
Pseudomonas putida
Pseudomonas desmolyticam
Pseudomonas methanica
Corynebacterium spp.
Corynebacterium sp. ATCC 21235
Corynebacterium hydrocarboclastus
UWO409
Bacillus subtilis
Bacillus hexacarbororum
Candida spp.
Candida utilis
Candida utilis ATCC 9226
Candida guilliermondii
Candida rugosa
Candida lypolytica
Aspergillus niger
Aspergillus versicolor

Taulukko V (jatkuu)

Desulfovibrio hydrocarbonoclasticus
 Desulfovibrio desulfuricans
 Endomycopsis lipolytica
 Saccharomycopsis lipolytica
 Aerobacter aerogenes
 Aerobacter aceti
 Aerobacter peroxydans
 Alcaligines entrophus
 Achromobacter spp.
 Achromobacter sp. ATCC 21910
 Achromobacter agile
 Achromobacter tropunctatum
 Actinomyces oligocarbohilus
 Aureobasidium pullulans
 Arthrobacter sp. ATCC 21908
 Micrococcus spp.
 Micrococcus sp. ATCC 21909
 Micrococcus cerificans ATCC 14987
 Micrococcus paraffinae
 Microbacterium thodoehrous
 Mycobacterium phlei
 Nocardia opacus
 Nocardia corallina
 Penicillium spp.
 Pichia spartinae

Pinta-aktiivisen aineen seoksia voidaan seostaa ionittomista kemiallisista pinta-aktiivisista aineista tai ionittomien ja anionisten kemiallisten pinta-aktiivisten aineiden yhdistelmistä (edullisesti painosuhteessa n. 1:1) ilman bioemulgaattoreita, mutta edullisesti emulsion stabiloimiseksi bioemulgaattoreiden kanssa, joita on n. 1-50 paino-%. Pinta-aktiivisen aineen seokset, jotka sisältävät bioemulgaattoreita välillä n. 10-20 paino-% ja erityisesti n. 15 paino-%, ovat edullisia. Esimerkkejä pinta-aktiivisen aineen seoksista ovat: (a) n. 10-15 paino-% α -emulsaania yhdessä etoksiloitujen sekundäärysten alkoholien kanssa, joiden hiiliketjujen pituudet ovat n. 11-15 hiiliatomia [esim. Tergitol 15-S-X (Union Carbide Corp.)], jossa X edustaa etyleenioksidin moolien lukumäärää ja on edullisesti yli 7; (b) n. 10-15 paino-% α -emulsaania yhdessä n. 20-25 paino-%:n kanssa etoksiloitua trimetyylinonanolia [esim. Tergitol TMN-6 (Union Carbide Corp.)] ja n. 60-70 paino-%:n kanssa etoksiloitua alkyylifenolia [esim. Triton X-114 (Rohm & Haas Co.)]; ja (c) n. 15 paino-% α -emulsaania yhdessä etoksiloidun alkyylifenolin kanssa, jonka

R-ryhmässä on n. 8 tai 9 hiiliatomia [esim. Tergitol NP-40 (Union Carbide Corp.)]⁷. Eriytyisen edullinen pinta-aktiivisen aineen seos sisältää n. 10-20 paino-% α -emulsaania yhdessä ionit-toman etoksiloidun alkyylifenolin (esim. Tergitol NP-40) ja anionisen etoksiloidun alkoholisulfaatin [esim. Alfonic 1412-A) Conoco, Inc.)]⁷ kanssa käyttäen ionitonta ja anionista pinta-aktiivista ainetta suhteessa n. 1:1. Eriytyisen edullisista pinta-aktiivisen aineen seoksista ovat esimerkkeinä pinta-aktiivisen aineen seokset, jotka sisältävät n. 15 paino-% α -emulsaania, n. 42,5 paino-% Tergitol NP-40:ä ja n. 42,5 paino-% Alfonic 1412-A:a. Pinta-aktiivisen aineen seokset voidaan seostaa täys-vahvuiseksi tai laimennetuiksi vesiliuoksiksi. Edullisin pinta-aktiivisen aineen seos käytettäväksi viskoosien jäteöljy-jen kanssa on anionisten pinta-aktiivisten aineiden yhdistelmä, 85 paino-% etoksiloitua sulfatoitua nonyyylifenolia ja 15 paino-% polymeroidun alkyylinaftaleenisulfonihapon natriumsuolaa, jonka molekyylipaino on vähintään n. 500 daltonia ja edullisesti vähin-tään n. 2000 daltonia.

6.2. Viskoosit raakaöljyt ja jäännösöljyt

Tämän keksinnön pinta-aktiivisen aineen seoksia voidaan käyttää emulgoimaan tai emulgoimaan ja oleellisesti stabiloimaan lukuisia viskooseja hiilivetyjä öljyn vesiemulsioissa, jotka voidaan sen jälkeen kuljettaa ja/tai suoraan polttaa. Koska ei ole olemassa mitään yleismaailmallisesti hyväksyttyä tarkkaa määritelmää viskooseille hiilivedyille, jotka sopivat käytettäväksi tässä keksinnössä, niitä on paras kuvata niiden yleisten ominaisuuksien nimissä. Viskoosit hiilivedyt kattavat luonnossa esiintyvät viskoosit raakaöljyt (kutsutaan myös raskaiksi raakaöljyiksi) sekä jalostamoista saadut säiliön pohjalle jääneet jäännös-öljyt, kuten tyhjäjäännösöljy, muut jäännöspolttoöljyt ja asfaltti (ks. osa 4, nimistö yllä). Vaikka pieni omapaino ei välttämättä osu yhteen suuren tiheyden kanssa, nämä ominaisuudet yleensä korreloivat viskooseissa hiilivedyissä.

Yleisesti seuraavia ominaisuuksia pidetään tyypillisinä raakaöljyjen ja jäännösöljyjen tyypeille, joiden käsittelyä ja hyväksikäyttöä voidaan helpottaa tämän keksinnön seoksilla ja menetelmillä.

1. Matala API-omapaino, yleensä n. 20° API tai pienempi. Tämä on useimmin käytetty kriteeri sekä siksi, että se on helppo mitata että koska 20° API:n raakaöljy vastaa karkeasti alarajaa, joka on saatavissa talteen tavanomaisella tuotantotekniikalla.
2. Viskositeetit välillä n. 10^2 - 10^6 cP tai jopa suuremmat joissakin tapauksissa.
3. Suuret metallipitoisuudet. Esimerkiksi raskailla raakaöljyillä on usein nikkeli- ja vanadiinipitoisuudet jopa 500 ppm.
4. Suuri rikki- ja happipitoisuus, esim. 3 paino-% tai enemmän.
5. Suuri asfalteenipitoisuus.
6. Korkea jähmettymispiste.

On luonnollisesti huomattava, että kevyempiä raakaöljyjä voidaan myös emulgoida ja/tai stabiloida tämän keksinnön pinta-aktiivisen aineen seoksilla. Kuitenkin, koska kevyiden öljyjen kuljetus ja poltto ei muodosta samoja ongelmia kuin erittäin viskoosit raakaöljyt ja jäännösöljyt, tämän keksinnön seokset ja menetelmät suuntautuvat nimenomaisemmin raskaiden materiaalien käyttöön. Joka tapauksessa saattaa olla hyödyllistä muodostaa esisumutettuja ja polttoaineita näistä kevyistä öljyistä päästöjen pienennystarkoituksessa. Ne viskoosit hiilivedyt, jotka voidaan emulgoida tämän keksinnön pinta-aktiivisen aineen seoksilla ja joita on mitä hyödyllisintä emulgoida kuljetus- ja/tai polttotarkoituksiin, voidaan yleisesti määritellä hiilivedyiksi, joiden parafiinisisältö on n. 50 paino-% tai pienempi ja aromaattisisältö n. 15 paino-% tai suurempi viskositeettien ollessa n. 100 cP tai suuremmat $65,5^{\circ}\text{C}$:ssa. Viskoosille jäännösöljyille on yleensä luonteenomaista parafiinisisältö välillä n. 4-40 paino-%, aromaattisisältö välillä n. 15-70 paino-% ja asfalteenisisältö n. 5-80 paino-%.

Tarkemmin sanoen raakaöljyjen tyyppejä, joita voidaan menestyksellä emulgoida ja stabiloida tämän keksinnön pinta-aktiivisen aineen seoksilla, ovat Boscan (Venezuela)-raakaöljy, Itä-Texasin

raakaöljy, Jibaro- ja Bartra-(Peru)-raakaöljyt, El Jobo (Venezuela)-raakaöljy ja Kansas-raakaöljy. Erityisiä viskooseja ja jäännösöljyjä, joita voidaan menestyksellä emulgoida ja stabiloida tämän keksinnön pinta-aktiivisen aineen seoksilla, ovat California-tyhjöjäännösöljy, Oklahoma-tyhjöjäännösöljy, German visbreaker-jäännösöljy, Texas-visbreaker-jäännösöljy, katalyyttisesti hydrattu jäännösöljy, ROSE-jäännösöljy ja katkaisuterva.

Lisäksi sellaisia jäännöspolttoöljyjä, jotka on luokiteltu ASTM-laatua n:o 6 oleviksi öljyiksi, voidaan myös emulgoida. Öljyt n:o 6, joista toisinaan käytetään nimitystä "Bunker C"-öljyt, ovat erittäin viskooseja öljyjä, joita käytetään pääasiassa kaupalliseen ja teolliseen lämmitykseen. Niiden hyväksikäyttö vaatii normaalisti esilämmitystä varastosäiliössä pumppauksen sallimiseksi ja lisäesilämmitystä polttimessa sumutuksen sallimiseksi. Ylimääräinen laitteisto ja huolto, jota vaaditaan polttoaineiden n:o 6 käsittelyyn emulgoimattomassa muodossa, sulkee tavallisesti pois sen käytön pienissä laitoksissa. ASTM-standardin määrittelyt polttoöljyille n:o 6 on koottu taulukkoon VI ("Standard Specification for Fuel Oils", ASTM Designation D 396-80 julkaisussa: 1981 Book of ASTM Standards, osa 23).

Taulukko VI

Yksityiskohtaiset vaatimukset polttoöljyille n:o 6

	<u>Polttoöljyn laatu</u>	
	(n:o 6 vaaditaan esilämmitystä polttoon ja käsittelyyn)	
	<u>Minimi</u>	<u>Maksimi</u>
Leimahduspiste, °C	60	
Vesi ja laskeumat, tilavuus-%	2,00 ²⁾	
Saybolt-viskositeetti, s ¹⁾		
Universal, 38°C:ssa	(>900)	(9000)
Furol-viskositeetti 50°C:ssa	(>45)	(300)
Kinemaattinen viskositeetti, cSt ¹⁾ , 50°C:ssa	>92	638

1) Suluissa olevat viskositeettiarvot ovat vain informatiivisia eivätkä välttämättä rajoittavia.

- 2) Tislaamalla saadun veden ynnä uuttamalla saadun laskeuman määrä ei saa ylittää 2,00 %. Uuttamalla saadun laskeuman määrä ei saa ylittää 0,50 %. Kaiken sen veden ja laskeuman määrää, joka ylittää 1,0 %, tulee vähentää.

6.3. Emulsion muodostus

Osan 6.1. pinta-aktiivisen aineen seoksia voidaan käyttää öljyn vesiemulsioiden muodostamiseen, jotka sisältävät jopa n. 90 tilavuus-% osassa 6.2. kuvattuja viskooseja hiilivetyjä. Vesifaasi, johon hiilivety emulgoidaan, voi olla ionivaihdettu vesi, kunnallisesta lähteestä saatu vesi tai mikä tahansa vesi, jopa vesi, johon on liuennut suhteellisen suuria määriä kiintoaineita, kuten huokosvedet tai suolavedet, jotka sijaitsevat normaalisti öljyn tuotanto-, kuljetus- tai hyväksikäyttöpaikkojen läheisyydessä. Vesifaasi voi olla myös alkoholi/vesiseos, kuten metanoli/vesi, etanoli/vesi tai muu alempi alkanoli/vesiseos ja se voi edelleen sisältää lisäaineita, kuten korroosionestoaineita, saastumisenestoaineita tai palamista parantavia aineita. Öljyn vesiemulsiot sisältävät edullisesti öljyä ja vettä suhteissa n. 60/40-80/20 ja vielä edullisemmin n. 65/35-75/25.

Muodostettaessa öljyn vesiemulsioita on taloudellisesti toivottavaa käyttää mahdollisimman vähän pinta-aktiivisen aineen seosta samalla, kun ylläpidetään hyväksyttäviä emulsio-ominaisuuksia sopimaan kulloisiinkin kuljetus- tai hyväksikäyttövaatimuksiin. Osan 6.1. pinta-aktiivisen aineen seoksia voidaan käyttää pinta-aktiivisen aineen seoksen ja hiilivedyn välisissä painosuhteissa n. 1:100-1:20 000. Käytetty suhde voi riippua emulgoitavan hiilivedyn tyypistä ja/tai tarkoituksesta, johon sitä emulgoidaan.

Öljyn vesiemulsion muodostus voidaan suorittaa millä tahansa joukosta sopivia menetelmiä. Esimerkiksi vesifaasi, joka sisältää tehokkaan määrän pinta-aktiivisen aineen seosta, voidaan saattaa kosketukseen hiilivetyfaasin kanssa annostetulla ruiskutuksella juuri ennen sopivaa sekoituslaitetta. Annostelua

pidetään edullisesti sellaisena, että haluttu hiilivety/vesisuhde pysyy suhteellisen vakiona. Sellaisia sekoituslaitteita kuin pumppukokoonpanoja tai linjassa olevia staattisia sekoittimia voidaan käyttää aikaansaamaan riittävä sekoitus emulgoinnin toteuttamiseksi. Tyypillisempänä esimerkkinä jäännösöljyjen kuljettamiseksi tai hyväksikäyttämiseksi saattaa olla mahdollista emulgoida kuuma jäännösöljy n. 30 %:seen vesifaasiin (tilavuus/tilavuus) jollakin kohdan 6.1. pinta-aktiivisen aineen seoksista, kun se tulee ulos jalostamon tyhjötislauslaitteesta.

6.3.1. Esisumutettujen polttoaineiden muodostus korkeissa lämpötiloissa

Eräät matalan omapainon jäännöshiilivedyt ovat erittäin viskooseja ja vaativat hyvin korkeita lämpötiloja niiden tekemiseksi tarpeeksi juokseviksi käsittelyä varten. Tällaisille hiilivedyille voi olla luonteenomaista viskositeetti, joka on yli n. 1000 cP 100°C:ssa. Näin korkeiden lämpötilojen ylläpitäminen ei ole taloudellisesti mahdollista näiden hiilivetyjen pitkäaikaisessa varastoinnissa ja kuljetuksessa. Ei ole myöskään taloudellisesti mahdollista sekoittaa näitä viskooseja hiilivetyjä paljon kevyempiin öljyihin (leikkuuöljy) johtuen joko kevyemmän öljyn määrästä, joka vaaditaan viskositeetin saavuttamiseen, jota voidaan käsitellä tai viskoosin hiilivedyn epäedullisista ominaisuuksista, jotka eivät salli kevyempien öljyjen homogeenista sekoittamista.

Tämä keksintö tarjoaa uuden lähestymistavan erittäin viskoosien hiilivetyjen käsittelemiseksi tällaisten viskoosien hiilivetyjen stabiililla dispergoinnilla veteen esisumutettujen polttoaineiden muodostamiseksi. Esisumutetun polttoaineen muodostus saavutetaan kuumentamalla viskoosi hiilivety korkeaan lämpötilaan sen tekemiseksi juoksevaksi. Kuuma hiilivetyfaasi saatetaan kosketukseen vesifaasin kanssa, joka sisältää sopivia pinta-aktiivisia aineita ja/tai stabilisaattoreita, joita kuvattiin osassa 6.1. Avain menestyksellisen esisumutetun polttoaineen muodostuksen saavuttamiseen on paineen ylläpitäminen koko

prosessin ajan siten, että vesifaasin ei anneta höyrystyä. Ylläpitämällä sopivaa painetta, ts. painetta, joka vaaditaan estämään vesifaasissa olevaa vettä kiehumasta, vesifaasi pysyy nestemäisessä tilassa sallien täten hiilivetyfaasin stabiilin dispergoinnin jatkuvaan vesifaasiin. Tuloksena oleva kuuma esisumutettu polttoaine voidaan nopeasti jäähdyttää käyttäen sopivaa lämmönvaihtolaitetta niin, että esisumutetun polttoaineen poistolämpötila on vesifaasin höyrystymislämpötilan alapuolella ympäristön paineessa. Vaihtoehtoisesti paine voidaan laskea ja seos jäähdyttää paisuntatisolaamalla osa esisumutettuun polttoaineeseen sisältyvästä vedestä.

6.3.2. Esisumutettujen polttoaineiden muodostus käyttäen termisesti krakattua hiilivetypoistovirtaa

Kuten öljynjalostusteollisuudessa yleisesti tiedetään jäännöshiilivedyt, jotka saadaan termisten krakkausyksiköiden poistovirrasta, ovat muodostaneet epätavallisia ongelmia. Ääriolosuhteet, joita prosessoinnissa vaaditaan, jotta saataisiin suurempia määriä suuren omapainon hiilivetyjä, ovat johtaneet jäännöksiin, jotka ovat hyvin herkkiä erottumaan erillisiksi, sekoittumattomiksi jakeiksi. Syitä tämän ilmiön esiintymiseen ei täysin tunneta; arvellaan kuitenkin, että korkean molekyylipainon komponenttien, kuten asfalteenien stabiilisuuden häviäminen on myötävaikuttava tekijä. Kun tällaisia hiilivetyjä käytetään osassa 6.3. kuvattujen esisumutettujen polttoaineiden muodostukseen, tuloksena oleva öljyn vesiemulsio voi erottua kolmeksi faasiksi lyhyen staattisen varastointijakson kuluttua. Nämä faasit koostuvat matalan API-omapainon hiilivety pohjafaasista, veden ja pinta-aktiivisen aineen keskifaasista ja korkean API-omapainon hiilivedyn yläfaasista. Haluamatta sitoutua tai rajoittua mihinkään määrättyyn teoriaan hakemuksen tekijät teoretisoivat, että erottuminen saattaa johtua esisumutetun polttoaineen hitaasta jäähtymisestä, mikä antaa riittävästi aikaa monimutkaisten vuorovaikutusten tapahtumiselle, joka voidaan lukea syyksi sekä "tahmealle tilalle" että Ostwaldin kypsymisilmiölle. Erottumispyrkimystä voidaan vähentää käyttämällä sopivaa lämmönvaihto-

laitetta tai polttoaineen jäädyttämiseksi nopeasti lämpötilaan, joka on vähintään n. $55,6^{\circ}\text{C}$ alempi kuin hiilivedyn pehmenemispiste. Jäädyttämällä nopeasti öljyn vesiemulsio sen tullessa ulos sekoitusyksiköstä saavutetaan stabiili esisumutettu polttoaine, joka ei erotu ajan mukana. Edelleen teoretisoidaan, että kuumen, esisumutetun polttoaineen nopea jäädytys ei anna riittävästi aikaa yllä mainittujen monimutkaisten vuorovaikutusten tapahtumiselle.

6.3.3. Lietteen sekoittaminen esisumutettuun polttoaineeseen

Taloudellinen tapa lisätä nestemäisen polttoaineen energiasisältöä saavutetaan liittämällä korkean pehmenemispisteen hiilivety-pitoista materiaalia (kuten kivihiiltä, koksia, ROSE-jäännöstä jne.) matalamman pehmenemispisteen polttoaineeseen. Tämä toteutetaan tavallisesti jauhamalla korkean pehmenemispisteen hiilivetyä hyvin pienten hiukkasten (tavallisesti kooltaan n. $100\text{ }\mu\text{m}$) muodostamiseksi ja dispergoimalla sitten kiinteät hiukkaset nestemäiseen polttoaineeseen. Kiinteän aineen dispergointi nesteseen johtaa kuitenkin tavallisesti polttoaineen muodostumiseen, jolla on epäsuotuisat ominaisuudet, kuten kasvanut viskositeetti.

Uusi menetelmä käyttää taloudellisesti hyväksi korkean pehmenemispisteen hiilivety-pitoista materiaalia (kuten kivihiiltä, koksia, ROSE-jäännöstä jne.) saavutetaan liittämällä se esisumutettuun polttoaineeseen. Tämä toteutetaan jauhamalla ensin korkean pehmenemispisteen materiaalia erittäin pienten hiukkasten muodostamiseksi (yleensä alle n. $30\text{ }\mu\text{m}$) ja muodostamalla sitten liete dispergoimalla hiukkaset jatkuvaan vesifaasiin, joka sisältää esisumutettuun polttoaineeseen yhteensopivaa pintaaktiivisen aineen seosta.

Dispergoitujen hiukkasten liete sekoitetaan sopivassa suhteessa esisumutettuun polttoaineeseen, joka on seostettu muusta hiilivedystä kuin siitä, jota käytetään lietteen muodostamiseen. Lietteen sekoittaminen esisumutettuun polttoaineeseen johtaa nestemäiseen polttoaineeseen, jonka viskositeetti on pienempi kuin sekä lietteen että esisumutetun polttoaineen ennen sekoitusta.

Syitä lietteen ja esisumutetun polttoaineen seoksessa havaittuun pienentyneeseen viskositeettiin ei täysin tiedetä; haluamatta kuitenkaan sitoutua tai rajoittua mihinkään määrättyyn teoriaan hakemuksen tekijät arvelevat, että hiukkasten välisen vuorovaikutuksen väheneminen on myötävaikuttava tekijä.

6.4. Emulsaanilla stabiloitujen hiilivetysoolien ominaisuudet
Hiilivedyn vesiemulsioiden hiilivetypisarat nousevat yleensä pinnalle ja "kelluvat" vesifaasin päällä prosessissa, joka tunnetaan kermomisena edellyttäen, että hiilivetyfaasin tiheys on pienempi kuin vesifaasin ja että dispergoituneen faasin pisarat ovat liian suuria, jotta Brownin liike stabilisoisi ne. Jos "kerma" seisoo häiriintymättömänä tietyn ajanjakson, pisarat yhtyvät aiheuttaen kaksi erillistä faasia. Emulsaanit, erityisesti α -emulsaanit ovat erittäin tehokkaita hidastamaan yhtymistä ja "kermassa" olevat emulsaanilla stabiloidut pisarat ovat helposti dispergoitavissa vesifaasiin.

Päätekijät, jotka hallitsevat emulsion stabilisuutta, ovat sähköstaattiset (varaus) vaikutukset ja steeriset vaikutukset. Emulsaanien ominaisuudet soveltuvat näiden mekanismien optimaaliseen hyödyntämiseen. Niiden suuri molekyylipaino ja erittäin spesifinen kolmiulotteinen rakenne johtavat hiilivedyn ja veden rajapinnan tehokkaaseen peittoon. Tämä estää tehokkaasti öljyn kosketuksen öljyyn, kun tapahtuu törmäyksiä vierekkäisten pisaroiden välillä. Samanaikaisesti emulsaanien polyanioninen luonne saa emulsiopisaroiden pinnat varautumaan negatiivisesti, mikä synnyttää karkottavia voimia ja pienentää merkittävästi törmäystaajuutta hiilivetypisaroiden välillä. Lisäksi monimolekyylisten emulsaanimisellien puuttuminen vesifaasista ja emulsaanin liukenemattomuus hiilivetyfaasiin aikaansaavat emulsaanimolekyylien tehokkaan vaeltamisen ja kiinnittymisen öljyn ja veden rajapintaan. Kemialliset kokonaisvaatimukset emulsion stabiloinnille jäävät näin ollen hyvin pieniksi ja ovat suoraan verrannollisia öljypisaran kokoon, ts. haluttuun rajapinnan pinta-alaan.

Edut, joita emulsaanit tarjoavat klassillisiin emulsiostabilisaattoreihin verrattuna, voidaan esittää yhteenvetona seuraavasti. Hiilivetysoolissa emulsaani on pääasiassa vain öljyn ja veden rajapinnalla; oleellisesti mitään mitattavaa emulsaania ei löydy vesifaasista eikä öljyfaasista. Tarvitaan hyvin pienet määrät emulsaania jopa ylimäärin olevan veden läsnäollessa. Emulsaanilla stabiloitu hiilivetysooli vastustaa tehokkaasti muuttumista veden öljyemulsioiksi jopa veden ja öljyn välisillä suhteilla alle n. 1:4. Tämä johtuu osittain emulsaanin liukenemattomuudesta öljyyn ja voi myös johtua osaksi emulsaanimolekyylin erikoisesta kolmiulotteisesta rakenteesta.

6.5. Hiilivetyjen sekoittaminen

Joissakin tapauksissa hiilivedyt voivat olla liian viskooseja tavanomaiseen prosessointiin tai niillä voi olla ominaisuuksia (ts. pieni omapaino, liiallinen parafiini-, aromaatti- ja/tai asfalteenisisältö jne.), jotka tekevät ne epäedullisiksi liitettäväksi stabiileihin, esisumutettuihin polttoaineisiin. Eräs menetelmä alentaa viskositeettia prosessointia varten tai lieventää epäedullisia ominaisuuksia on sekoittaa epäedullista hiilivetyä sellaiseen, joka johtaa edullisesti hiilivetyyn, jolla on ominaisuudet, jotka sopivat esisumutetun polttoaineen muodostukseen. Tällä tavoin muutoin hyödytön hiilivety voidaan "säätää" hyödylliseen muotoon.

6.6. Hiilivetysoolien kuljetus ja hyväksikäyttö

Koska hiilivetysoolit sisältävät bioemulgaattoreita, niillä on ominaisuudet, jotka sallivat niiden kuljetuksen säiliölaivoilla, proomuilla ja mikä tärkeämpää, tavanomaisten putkijohtojen läpi, joihin kuuluvat standardi, lämmittämättömät tavanomaiset putkiverkostot. Hiilivetysoolien ominaisuuksia, jotka ovat erityisen tärkeitä putkijohtokuljetusta varten, ovat alentunut viskositeetti, stabilointi yhtymistä vastaan jopa huomattavilla leikkausnopeuksilla, yhteensopiva muodostus erittäin suolapitoisten vesifaasien kanssa ja syövyttämätön luonne. Hiilivetysoolit, joiden viskositeetit ovat alle n. 500 cP n. 15,6°C:ssa, sallivat

keskipakopumppujen taloudellisen käytön öljyn kuljetukseen hyväksyttävillä virtausnopeuksilla ja kohtuullisilla painehäviöillä. Putkijohtokuljetustarkoituksia varten on toivottavaa käyttää kohdan 6.1. pinta-aktiivisen aineen seoksia niiden minimi tehokkailla väkevyyksillä, jotka ovat usein suhteissa välillä n. 1:100-1:5000. Hiilivetysooleja voidaan säilyttää lämmittämättömissä varastosäiliöissä, joissa voidaan valinnaisesti käyttää sekoitusta homogeenisuuden ylläpitämiseksi.

Kun hiilivetysoolit on kuljetettu määränpäähänsä, niiden emulsio voidaan haluttaessa purkaa. Mikä tärkeämpää hiilivetysooleja kuten muitakin esisumutettuja polttoaineita voidaan käyttää suoraan ilman vedenpoistoa palavina polttoaineina. Niitä voidaan käyttää polttolaitoksissa, joissa nykyään käytetään polttoöljyä n:o 6 tai niinkutsuttuja Bunker C-öljyä mm. höyrygeneraattoreiden, lämmityssysteemien tai puhallusuunien kuumentamiseen. Hiilivetysoolit kuten muutkin esisumutetut polttoaineet voivat mahdollisesti sallia halvemman laitoksen käytön alentamalla polttoainekustannuksia, varastokustannuksia ja materiaalikäsittelykustannuksia. Hiilivetysooleilla ja muilla esisumutetuilla polttoaineilla voi olla sovellutuksia polttoaineiden n:o 2 tai korkeampien laatujen korvikkeina tilanteesta riippuen.

Kun ei vaadita pitkiä varastointiaikoja tai kuljetusta pitkien etäisyyksien päähän ennen hyväksikäyttöä, hiilivetysoolien osoittama stabiilisuus käy vähemmän kriittiseksi. Jos harkitaan lyhyen matkan kuljetusta tai hyväksikäyttöä paikan päällä, ei ehkä ole välttämätöntä muodostaa bioemulgaattorilla stabiloituja emulsioita. Edelleen ei ole välttämätöntä muodostaa stabiloituja emulsioita polton helpottamiseksi; ts. emulsiostabiilisuutta ei yleensä vaadita hyvien poltto-ominaisuuksien saavuttamiseen. Tämän vuoksi poltettavaksi sopivia esisumutettuja polttoaineita voidaan valmistaa emulgoimalla viskooseja hiilivetyjä osan 6.1. pinta-aktiivisen aineen seoksilla, jotka seostetaan käyttäen pelkästään kemiallista pinta-aktiivista ainetta tai kemiallisten pinta-aktiivisten aineiden yhdistelmää. Esimerkiksi polttoöljyn n:o 6 ja veden emulsio suhteessa 70/30 voidaan valmistaa käyttäen

pinta-aktiivisen aineen seosta, joka sisältää ionitonta kemiallista pinta-aktiivista ainetta ja anionista kemiallista pinta-aktiivista ainetta yhtä suuret painomäärät ja tuloksena oleva öljyn vesiemulsio (josta voidaan myös käyttää nimitystä esisumutettu polttoaine) voidaan polttaa suoraan.

7. Esimerkit

7.1. Bioemulgaattorien valmistus

7.1.1. Teknillistä laatua olevan α -emulsaanin valmistus

α -emulsaanit, joita *Acinetobacter calcoaceticus* ATCC 31012-laji tuottaa etanolilla tapahtuvan fermentoinnin aikana, ovat tunnettuja bioemulgaattoreita, joita on kuvattu US-patentissa 4 395 354, joka liitetään viitteenä yllä olevaan. α -emulsaanit, joita käytettiin alla kuvatuissa kokeissa, olivat teknillistä laatua olevia materiaaleja (ellei toisin mainita), jotka valmistettiin jommalla kummalla kahdesta tavasta. Molempiin valmistusmenetelmiin liittyi entsyymikäsittely ja kuivaus, mutta ne erosivat toisistaan siinä järjestyksessä, jossa nämä vaiheet suoritettiin. Toisessa menetelmässä sentrifugoitu (suunnilleen 90 %:sesti soluton) käymisliemi, joka sisälsi α -emulsaania, joka saatiin fermentoitaessa *Acinetobacter calcoaceticus* ATCC 31012-lajia etanoliväliaineessa, rumpukuivattiin ja saatua materiaalia käsiteltiin seuraavalla tavalla ennen käyttöä. Materiaalin, niinkutsutun teknillistä laatua olevan α -emulsaanin 10 paino-%:nen suspensio valmistettiin ionivaihdettuun veteen ja lämmitettiin 50-60°C:een samalla jatkuvasti sekoittaen. Suspension pH säädettiin arvoon 8,5 lisäämällä 50 paino-%:sta natriumhydroksidia (tarvittaessa laimennettuna). Proteaasientsyymiä (NOVO Industries, 1,5-M Alcalase) lisättiin 1 osan määrä proteaasia 500 osaa kohti kiinteää α -emulsaania. Seoksen annettiin jäädä 50-60°C:een samalla kun sitä sekoitettiin n. kolme tuntia. Reaktiot suoritettiin loppuun pääteltynä näkyvän saostuvan emulsaanin puuttumisesta reaktioseoksen sentrifugoinnin jälkeen. Entsyymikäsittelyn päätyttyä reaktioseosten lämpötila nostettiin noin 70°C:een proteaasin denaturoimiseksi ja sen aktiivisuuden lopettamiseksi. Liuokset jäädytettiin huoneen lämpötilaan ja Cosan PMA-30-valmistetta

(Cosan Corporation), säilytysainetta lisättiin 1 osan määrä Cosan-valmistetta 500 osaa kohti α -emulsaaniliuosta.

Toisella menetelmällä α -emulsaanin entsyymikäsittely suoritettiin ennen rumpukuivausta seuraavan pöytäkirjan mukaisesti. Käymislientä, joka sisälsi α -emulsaania, joka oli saatu *Acinetobacter calcoaceticus* ATCC 31012-lajin fermentoinnista fenoliväliaineessa, sentrifugoitiin bakteerisolujen poistamiseksi noin 90 %:sesti. Sentrifugoituun liemeen lisättiin proteaasi-entsyymiä (kuten edellä esitettiin) suhteessa 1 gramma proteaasia: 500 yksikköä/mg spesifistä emulgointiaktiivisuutta (jossa yksi yksikkö/mg spesifistä emulgointiaktiivisuutta määritellään siksi määräksi emulgoivaa aktiivisuutta milligrammaa kohti bioemulgaattoria, joka tuottaa 100 Klett-absorptioyksikköä käyttäen standardi hiilivetyseosta, joka koostuu 0,1 ml:sta heksadekaanin ja 2-metyylinaftaleenin seosta tilavuussuhteessa 1:1 ja 7,5 ml:sta tris-magnesiumpuskuria). Proteaasireaktio suoritettiin loppuun asti yllä kuvatulla tavalla. Proteaasilla käsitelty sentrifugoitu ravintoliemi haihdutettiin sitten α -emulsaanin 10 %:seksi (paino/tilavuus) lietteeksi. Liete spray-kuivattiin ja tuloksena olevasta materiaalista käytetään myös nimitystä teknillistä laatua oleva α -emulsaani.

7.1.2. *Acinetobacter calcoaceticus*-bioemulgaattoreiden lisävalmisteita

Acinetobacter calcoaceticus ATCC 31012-lajin fermentointeja suoritettiin etanolilla US-patentissa 4 395 354 kuvatulla tavalla. Tuloksena olevan käymisliemen seuraavia jakeita käytettiin pintaaktiivisen aineen seosten saostamiseen: täysravintolientä, yläpuolisista nesteistä, soluja, entsyymillä käsiteltyä täysravintolientä, entsyymillä käsiteltyjä yläpuolisia nesteitä, entsyymillä käsiteltyjä soluja (jossa entsyymikäsittely oli sama kuin osan 7.1.1. toisessa menetelmässä yllä kuvattiin), homogenoituja soluja, keitettyjä soluja ja niinkutsuttua "Millipore-emulsaania". Millipore-emulsaani valmistetaan suodattamalla Millipore-suodattimella täysravintolientä solujen poistamiseksi, mitä seuraa entsyymikäsittely (kuvattu yllä) ja ultrasuodatus. Yllä mainittuja

valmisteita käytettiin nestemäisessä tai määrässä muodossa. Millipore-emulsaatinäytteitä voidaan edelleen dialysoida ammoniumbikarbonaattia vastaan ja pakastekuivata ennen käyttöä pinta-aktiivisen aineen seoksissa.

Täysravintolientä ja entsyymillä käsiteltyä täysravintolientä *Acinetobacter calcoaceticus* ATCC 31012-lajin fermentoinneista käytetään saippuaraaka-ainetta (suoritettiin samanlaisissa olosuhteissa kuin on kuvattu US-patentissa 4 230 801, joka liitetään yllä viitteenä tähän esitykseen) käytettiin myös.

Acinetobacter calcoaceticus NS-1 (NRRL B-15847)-lajia kasvatettiin fermentaattorissa käyttäen etanoliväliainetta samanlaisissa olosuhteissa kuin US-patentissa 4 395 354 esitettiin. Täysravintolientä ja entsyymillä käsiteltyä täysravintolientä käytettiin pinta-aktiivisen aineen seosten seostamiseen.

Acinetobacter calcoaceticus-lajeja NS-4 (NRRL B-15848), NS-5 (NRRL B-15849), NS-6 (NRRL B-15860) ja NS-7 (NRRL B-15850) kasvatettiin 3 päivää ravistelupulloviljelmissä 2 %:ssa etanoliväliaineessa, kuten on kuvattu US-patentissa 4 395 354. Entsyymillä käsiteltyjä täysravintolieminäytteitä valmistettiin NS-4, NS-5- ja NS-7-viljelmistä. Entsyymillä käsiteltyjä yläpuolisen nesteen näytteitä valmistettiin NS-4-, NS-5-, NS-6- ja NS-7-viljelmistä. Näitä valmisteita käytettiin myös pinta-aktiivisen aineen seosten seostamiseen.

7.2. Viskoosin hiilivedyn ominaispiirteet

7.2.1. Boscan-raakaöljy

Alla kuvatuissa kokeissa käytetty Boscan-raakaöljy oli raskas raakaöljy, jota tuotetaan Länsi-Venezuelan öljykentiltä. Raakaöljyn ominaispiirteet, sen ominaispaino, API-omapaino ($^{\circ}\text{API}$) parafiinisisältö (paino-%), aromaattisisältö (paino-%), asfalteenisisältö (paino-%) ja viskositeetti (cP) lämpötilan funktiona määritettiin kokeellisesti ja on koottu taulukkoon VII. Parafiiniaromaatti- ja asfalteenipitoisuudet määritettiin menetelmillä, joita on kuvattu osassa 7.2.12. alla.

Taulukko VIIBoscan-raakaöljyn ominaispiirteet

Ominaispaino	=	0,983
API-omapaino (laskettu)	=	12,5 ^o API
Parafiinisisältö	=	18 paino-%
Aromaattisisältö	=	60,0 paino-%
Asfalteenisisältö	=	22,0 paino-%
<u>Viskositeetti (cP)</u>		<u>Lämpötila (°C)</u>
4500		60
24000		38
192000		15

7.2.2. Texas fireflood-raakaöljy

Alla kuvatuissa kokeissa käytetty Texas-raakaöljy tuotettiin Itä-Texasissa (Quitman, TX) olevalta öljykentältä fireflood-menetelmällä. Raakaöljyn ominaispiirteet, sen ominaispaino 26°C:ssa (ASTM D 1217-81), API-omapaino, parafiinisisältö, aromaattisisältö ja viskositeetti lämpötilan funktiona määritettiin kokeellisesti alla osassa 7.2.11. kuvatulla tavalla ja on koottu taulukkoon VIII.

Taulukko VIIITexas fireflood-raakaöljyn ominaispiirteet

Ominaispaino	=	0,981
API-omapaino (laskettu)	=	12,7 ^o API
Parafiinisisältö	=	26,1 paino-%
Aromaattisisältö	=	51,1 paino-%
<u>Viskositeetti (cP)</u>		<u>Lämpötila (°C)</u>
1748		71
4085		60
8752		49
27615		38
82000		27

7.2.3. Jäännöstestipolttoöljy n:o 6

Osassa 7.5. kuvatussa kokeessa käytetty jäännöspolttoöljy n:o 6 saatiin laitokselta MIT Energy Laboratory (Cambridge, Massachusetts). Tämän jäännöspolttoöljyn ominaispiirteet, sen ominaispaino, API-omapaino, parafiinisisältö, aromaattisisältö, asfalteenisisältö ja viskositeetti lämpötilan funktiona määritettiin kokeellisesti ja on koottu taulukkoon IX. Parafiini-, aromaatti- ja asfalteenisisällöt määritettiin osassa 7.2.12. alla kuvatuilla menetelmillä.

Taulukko IX

Jäännöstestipolttoöljyn n:o 6 ominaispiirteet

Ominaispaino	=	0,977
API-omapaino (laskettu)	=	13,3 ^o API
Parafiinisisältö	=	23 paino-%
Aromaattisisältö	=	38 paino-%
Asfalteenisisältö	=	39 paino-%
<u>Viskositeetti (cP)</u>		<u>Lämpötila (°C)</u>
1200		38
5000		21
20000		4

7.2.4. Union-katkaisuterva

Alla kuvatuissa kokeissa käytetty Union-katkaisuterva oli California-jäännösöljy, joka oli sekoitettu leikkuuöljyyn käsittelyn helpottamiseksi. Tämän tervan ominaispiirteet, sen ominaispaino, API-omapaino, parafiinisisältö, aromaattisisältö, asfalteenisisältö, tuhkas sisältö ja viskositeetti lämpötilan funktiona määritettiin kokeellisesti ja on koottu taulukkoon X. Parafiini-, aromaatti- ja asfalteenisisällöt määritettiin osassa 7.2.12. alla kuvatuilla menetelmillä.

Taulukko XUnion-katkaisutervan ominaispiirteet

Ominaispaino	=	0,98
API-omapaino (laskettu)	=	12,9°API
Parafiinisisältö	=	22 paino-%
Aromaattisisältö	=	54 paino-%
Asfalteenisisältö	=	24 paino-%
Tuhkasisältö	=	7 paino-%
<u>Viskositeetti (cP)</u>		<u>Lämpötila (°C)</u>
1796		99
4490		88
12347		77
123479		54

7.2.5. California-tyhjöjäännösöljy

Alla esitetyissä kokeissa käytetty California-tyhjöjäännösöljy oli tyhjöpohjajae, joka saatiin Kern County-raakaöljystä ja jonka toimitti kalifornialainen öljynjalostamo. Tämän jäännösöljyn ominaispiirteet, sen ominaispaino, API-omapaino, parafiinisisältö, aromaattisisältö, asfalteenisisältö ja viskositeetti lämpötilan funktiona määritettiin kokeellisesti ja on koottu taulukkoon XI. Parafiini-, aromaatti- ja asfalteenisisällöt määritettiin alla kohdassa 7.2.12. kuvatuilla menetelmillä.

Taulukko XICalifornia-tyhjöjäännösöljyn ominaispiirteet

Ominaispaino	=	0,9934
API-omapaino (laskettu)	=	10,9°API
Parafiinisisältö	=	17 paino-%
Aromaattisisältö	=	72 paino-%
Asfalteenisisältö	=	11 paino-%
<u>Viskositeetti (cP)</u>		<u>Lämpötila (°C)</u>
4490		104
27838		82
206540		60

7.2.6. Oklahoma-tyhjöjäännösöljy

Alla kuvatuissa kokeissa käytetty Oklahoma-tyhjöjäännösöljy oli tyhjöpohjajae, joka saatiin keskimantereen öljynjalostamolta. Tämän jäännösöljyn ominaispiirteet, sen ominaispaino, API-omapaino, parafiinisisältö, aromaattisisältö, asfalteenisisältö ja viskositeetti lämpötilan funktiona määritettiin kokeellisesti ja on koottu taulukkoon XII. Parafiini-, aromaatti- ja asfalteenisisällöt määritettiin alla osassa 7.2.12. kuvatuilla menetelmillä.

Taulukko XII

Oklahoma-tyhjöjäännösöljyn ominaispiirteet

Ominaispaino	=	0,9364
API-omapaino (laskettu)	=	19,6°API
Parafiinisisältö	=	20 paino-%
Aromaattisisältö	=	70 paino-%
Asfalteenisisältö	=	10 paino-%
<u>Viskositeetti (cP)</u>		<u>Lämpötila (°C)</u>
3098		104
14143		82
98780		60
251440		49

7.2.7. Katalyyttisesti hydrattu jäännösöljy (H-öljy)

Alla kuvatuissa kokeissa käytetty H-öljy saatiin prosessilla, jossa jäännösöljy on katalyyttisesti hydrattu. Tämä jäännösöljy saatiin Louisianassa olevalta öljynjalostamolta. Tämän jäännösöljyn ominaispiirteet, sen ominaispaino, API-omapaino, parafiinisisältö, aromaattisisältö, asfalteenisisältö ja viskositeetti lämpötilan funktiona määritettiin kokeellisesti ja on koottu taulukkoon XIII. Parafiini-, aromaatti- ja asfalteenisisällöt määritettiin alla osassa 7.2.12. kuvatuilla menetelmillä.

Taulukko XIIIH-öljyn ominaispiirteet

Ominaispaino	=	1,0196
API-omapaino (laskettu)	=	7,3 ^o API
Parafiinisisältö	=	22 paino-%
Aromaattisisältö	=	57 paino-%
Asfalteenisisältö	=	21 paino-%
<u>Viskositeetti (cP)</u>		<u>Lämpötila (°C)</u>
2424		93
19936		71
244705		49

7.2.8. ROSE-jäännösöljy

Alla kuvatuissa kokeissa käytetty ROSE-jäännösöljy saatiin ROSE-prosessilla (jäännösöljyn superkriittinen uutto), jossa uutetaan jäljellä olevat kevyet jakeet tyhjöpohjajakeista. Tämän jäännösöljyn ominaispiirteet, sen ominaispaino, API-omapaino, parafiinisisältö, aromaattisisältö, asfalteenisisältö ja viskositeetti lämpötilan funktiona määritettiin kokeellisesti ja on koottu taulukkoon XIV. Parafiini-, aromaatti- ja asfalteenisisällöt määritettiin alla osassa 7.2.12. kuvatuilla menetelmillä.

Taulukko XIVROSE-jäännösöljyn ominaispiirteet

Ominaispaino	=	1,17
API-omapaino (laskettu)	=	-10,6 ^o API
Parafiinisisältö	=	4 paino-%
Aromaattisisältö	=	18 paino-%
Asfalteenisisältö	=	78 paino-%

7.2.9. German visbreaker-jäännösöljy

Alla esitetyissä kokeissa käytetty German visbreaker-öljy saatiin tyhjöpohjajakeiden termisellä krakkauksella. Visbreaker-jäännösöljy saatiin Saksan liittotasavallassa sijaitsevalta öljynjalostamolta. Tämän jäännösöljyn ominaispiirteet, sen ominaispaino, API-omapaino, parafiinisisältö, aromaattisisältö, asfalteenisisältö ja viskositeetti lämpötilan funktiona määritettiin

kokeellisesti ja on koottu taulukkoon XV. Parafiini-, aromaatti- ja asfalteenisisällöt määritettiin alla osassa 7.2.12. kuvatuilla menetelmillä.

Taulukko XV

German visbreaker-jäännösöljyn ominaispiirteet

Ominaispaino	=	0,9553
API-omapaino (laskettu)	=	16,6 ^o API
Parafiinisisältö	=	17 paino-%
Aromaattisisältö	=	61 paino-%
Asfalteenisisältö	=	22 paino-%
<u>Viskositeetti (cP)</u>		<u>Lämpötila (°C)</u>
2470		93
16389		71
174032		49

7.2.10. Texas visbreaker-jäännösöljy

Alla kuvatuissa kokeissa käytetty Texas visbreaker-jäännösöljy saatiin krakkaamalla termisesti tyhjöpohjajakeita. Visbreaker-jäännösöljy oli peräisin Texasissa sijaitsevasta öljynjalostamosta. Tämän jäännösöljyn ominaispiirteet, sen ominaispaino, API-omapaino, parafiinisisältö, aromaattisisältö, asfalteenisisältö ja viskositeetti lämpötilan funktiona määritettiin kokeellisesti ja on koottu taulukkoon XVI. Parafiini-, aromaatti- ja asfalteenisisällöt määritettiin alla osassa 7.2.12. kuvatuilla menetelmillä.

Taulukko XVI

Texas visbreaker-jäännösöljyn ominaispiirteet

Ominaispaino	=	0,989
API-omapaino (laskettu)	=	11,6 ^o API
Parafiinisisältö	=	28 paino-%
Aromaattisisältö	=	48 paino-%
Asfalteenisisältö	=	24 paino-%
<u>Viskositeetti (cP)</u>		<u>Lämpötila (°C)</u>
449		93
898		71
4624		49
61782		27

7.2.11. Menetelmät hiilivetyjen ominaispiirteiden määrittämiseksi

Viskositeetti lämpötilan funktiona saatiin lämmittämällä öljyt taulukoissa VII-XIII ja XV-XVI annettuihin lämpötiloihin ja mitaamalla viskositeetit Rheomat 30-reometrillä (Contraves AG) leikkausnopeudella noin 30 s^{-1} .

Edellä olevien esimerkkien eräiden öljyjen parafiinisisältö ja aromaattisisältö määritettiin menetelmällä, jossa öljy erotetaan jakeiksi perustuen hiilivedyn liukoisuuteen n-heptaaniin ja metyleenikloridiin. Parafiinijae määritellään siksi hiilivetyjakeeksi, joka on liukoinen n-heptaaniin. Aromaattijae määritellään siksi hiilivetyjakeeksi, joka on liukoinen metyleenikloridiin.

Käytetyt materiaalit ovat seuraavat: analyysivaaka, tarkkuus 0,1 mg, 500 mm:n byrettityyppinen kromatografiakolonne, taaratut keräyspullot, reagenssilaatua oleva metyleenikloridi, n-heptaani (99 mooli-%) ja alumiinioksidiaisorptioaine. Alumiinioksidi aktivoitiin kuumentamalla sitä uunisarjassa 310°C :ssa 12-14 tuntia. Alumiinioksidi jäähdytettiin eksikaattorissa ja säilytettiin tiiviisti suljetussa pullossa ennen käyttöä. Käytettiin kromatografiakolonneja, jotka oli täytetty 3/4:aan täydestä tilavuudesta.

Erotus suoritettiin punnitsemalla kvantitatiivisesti 500-1000 mg (+ 0,1 mg) näyteöljyä. Viskoosit öljyt punnittiin talouspaperista tehtyihin näytepusseihin, jotka asetettiin sitten kolonneihin. (Pieniviskoosiset öljyt punnitaan tavallisesti suoraan kolonneihin). Sen jälkeen, kun näyteöljy oli lisätty kolonneihin, 200-250 ml n-heptaania annettiin valua kolonnin läpi. Oli edullista lisätä liuotin tavalla, joka ei häirinnyt liiallisesti alumiinioksiditäytettä. Eluentti kerättiin taarattuun haihdutuspulloon. Kun kaikki n-heptaani oli valunut kolonnin läpi, ensimmäinen haihdutuspullo korvattiin toisella taaratulla pullolla. Metyleenikloridia lisättiin sitten kolonneihin ja sen annettiin valua sen läpi.

Kerätyt eluentit poistettiin kummastakin pullosta tyhjöhaihdutuksella noudattaen sopivia turvatoimia. Kuivat pullot punnittiin uudelleen ja parafiinien ja aromaattien prosenttimäärät laskettiin perustuen öljynäytteen alkuperäiseen painoon. Kaikki näytteet ajettiin kahdesti.

Ominaispaino määritettiin punnitsemalla mitattu tilavuus näyteöljyä ja laskemalla öljyn massan suhde yhtä suuren vesitilavuuden massa. API-omapainot laskettiin sitten ominaispainosta yleisellä kaavalla:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{ominaispaino } 15,6/15,6^{\circ}\text{C:ssa}} - 131,5$$

7.2.12. Menetelmät hiilivedyn ominaispiirteiden määrittämiseksi asfalteenisisältö mukaanluettuna

Menetelmät, joita käytettiin esimerkkien 7.2.1., 7.2.3.-7.2.10. hiilivetyjen karakterisointiin, ovat olennaisesti samat kuin osassa 7.2.11. Käytettiin kuitenkin uutta menettelyä viskoosien öljyjen asfalteenipitoisuuden määrittämiseen parafiini- ja aromaattisisältöjen lisäksi. Sitä kuvataan alla.

Näytehiilivetyjen parafiini-, asfalteeni- ja aromaattisisällöt saatiin menetelmällä, jossa hiilivedyt dispergoidaan n-heptaanin, asfalteenit poistetaan suodattamalla ja jäljellä olevat komponentit erotetaan perustuen niiden liukoisuuksiin n-heptaanin ja metyleenikloridiin. Asfalteenijae (sakka) suodatetaan hiilivedyn n-heptaanidispersiosta. Parafiinijae on n-heptaanin liukeneva osa. Aromaattinen jae on metyleenikloridiin liukeneva osa.

Käytetyt materiaalit ovat seuraavat: analyysivaaka, tarkkuus 0,1 mg, sekoitin (Osterizer Galaxy 14) ja siivet sovitettuna 500 ml:n Mason-tölkkiin, esipunnittu Whatman-paperi n:o 1, suodatinsuppilo, kiertohaihdutuslaite, 500 mm:n byrettityyppinen kromatografiakolonne, taarattuja keruupulloja, reagenssilaatua olevaa metyleenikloridia, n-heptania (91 mooli-%) ja alumiinioksidia-

adsorptioainetta. Alumiinioksidi aktivoitiin kuumentamalla sitä uunissa 310°C:ssa 12-14 tuntia. Alumiinioksidi jäädytettiin eksikaattorissa ja säilytettiin tiiviisti suljetussa pullossa ennen käyttöä. Käytettiin kromatografiakolonneja, jotka oli pakattu 3/4:aan täydestä tilavuudesta.

1-2 g:n hiilivetynäytteitä lisättiin kvantitatiivisesti Mason-tölkkeihin, jotka sisälsivät 100 ml n-heptaania. Kun oli sekoitettu 1-2 minuuttia maksiminopeudella, tölkki ja sen sisältö pestiin vielä 100 ml:lla n-heptaania. Dispergoitu näyte suodatettiin Whatman-paperin n:o 1 läpi ja suodos kerättiin Erlenmeyer-pulloihin. Kun suodos oli lisätty kolonniin, poistovirta kerättiin taarattuun haihdutuspulloon. Kun n-heptaani oli kokonaan eluoitu, lisättiin 200 ml metyleenikloridia kolonniin ja eluoitua materiaalia kerättiin toiseen taarattuun haihdutuspulloon, kunnes kolonni valui kuivaksi.

Eluointiliuottimet poistettiin käyttäen pyörivää tyhjöhaihdutinta liuottimille sopivissa lämpötiloissa.

Taarattu suodatinpaperi ja pullot punnittiin uudelleen ja asfalteenien, parafiinien ja aromaattien prosenttimäärät laskettiin perustuen näytteen alkuperäiseen painoon. Yksittäiset näytteet ajettiin kahdesti. Kaikki edellisissä taulukoissa parafiini-, aromaatti- ja asfalteenisisällölle esitetyt prosentit on säädetty 100 %:n talteenottoon vertailutarkoituksia varten.

7.3. Viskositeetin alentamiskokeet

7.3.1. Pinta-aktiivisen aineen seokset ja hiilivetyjen emulgointi
Viiden pinta-aktiivisen aineen seoksen kokoonpanot, joita on käytetty menestyksellisesti Boscan-raakaöljyn emulgointiin, esitetään taulukossa XVII. Käytetty α -emulsaani oli teknillistä laatua olevaa α -emulsaania, joka oli valmistettu osassa 7.1.1. kuvatun ensimmäisen menetelmän mukaisesti. Kemialliset pinta-aktiiviset aineet, Tergitol 15-S-X (jossa X ilmoittaa etyleenioksidimoolien lukumäärän), Tergitol TMN-6, Tergitol NP-40 (Union Carbide Corp.), Triton X-114 (Rohm & Haas Co.) ja Alfonic 1412-A

(Conoco) ovat kaupallisesti saatavissa. Emulsiot muodostettiin Osterizer Galaxy-14-sekoittajassa pienellä nopeudella tavalla, joka esti ilman sekoittumisen emulsioon. Boscan-raakaöljyn ja ionivaihdetun veden välinen tilavuussuhde oli 70:30. Pinta-aktiivisen aineen seoksia käytettiin menestyksellä painosuhte-alueella 1:250-1:2000 (pinta-aktiivisen aineen seos:öljy). Pinta-aktiivisen aineen seosta, joka sisälsi 15 % α -emulsaania, 42,5 % Tergitol NP-40:a ja 42,5 % Alfonic 1412-A:a, pidettiin edullisena pinta-aktiivisen aineen seoksena käytettäväksi Boscan-raakaöljyn kanssa. Emulsioiden (70/30 Boscan raakaöljy/ionivaihdettu vesi), jotka on muodostettu käyttäen tätä pinta-aktiivisen aineen seosta 1 osa 2000 osaa kohti öljyä, on havaittu olevan stabiili ja ylläpitävän alentuneita viskositeetteja ainakin kolmen viikon ajan. Lisäksi tätä pinta-aktiivisen aineen seosta on käytetty muodostamaan Boscan-raakaöljyn ja veden emulsioita suhteessa 70/30 niin pienellä käsittelymäärällä kuin 1 osa 20 000 osaa kohti öljyä.

Taulukko XVII

Pinta-aktiivisen aineen seoksia Boscan-raakaöljyn emulgointia varten

<u>Seoksen n:o</u> <u>Komponentti</u>	<u>Paino-% komponenttia pinta-aktiivisen aineen seoksessa</u>				
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
α -emulsaani	10	13	-	15	15
Tergitol 15-S-X	90	-	-	-	-
Tergitol TMN-6	-	22	-	-	-
Tergitol NP-40	-	-	100	85	42,5
Triton X-114	-	65	-	-	-
Alfonic 1412-A	-	-	-	-	42,5

Muita pinta-aktiivisia aineita, jotka menestyksellä emulgoivat (yksin tai yhdistelmänä) yleistä tyyppiä olevia viskooseja öljyjä, olivat Alfonic 1012-60 (Conoco, Inc.), etoksiloitu lineaarinen alkoholi, jonka ketjunpituudet olivat 10-12 hiiliatomia (C_{10} - C_{12}) ja etoksilointiaste 60 %; Protowet 4196 (Proctor

Chemical Co.), nonyyllifenolietoksilaatin sulfosukkinaatin natriumsuola; Protowet 4337 (Proctor Chemical Co.), natriumdi-sykloheksyyilisulfosukkinaatti; Tween 80 (ICI Americas, Inc.), polyoksietyleen-(20)-sorbitaanimono-oleaatti; Pluronic F 88 (BASF Wyandotte), propyleenioksidin ja etyleenioksidin segmenttikopolymeeri; Petronate L (Witco Chemical Corp.), natriummaaöljy-sulfonaatti; ja Conoco AXS (Conoco, Inc.), ammoniumksyleenisulfonaatti.

Useiden pinta-aktiivisen aineen seosten kokoonpanot, joita on menestyksellä käytetty Oklahoma-tyhjöjäännösöljyn emulgointiin, on lueteltu taulukossa XVIII. Käytetty α -emulsaani valmistettiin emulsaanin täysravintoliemestä osassa 7.1.2. kuvattujen menetelmien mukaisesti. Pinta-aktiiviset aineet Tetronic 707 (BASF Wyandotte Corp.), Alipal EP-110, CO-436 (GAF Corp.), Daxad 17 (W.R. Grace & Co.), Nopcosant (Diamond Shamrock), Triton X-sarja ja Tamol 850 (Rohm & Haas Co.), Tergitol NP-sarja (Union Carbide Corp.) ja Conco Sulfate 219 (Continental Chemical Co.) ovat kaupallisesti saatavissa. Emulsiot muodostettiin Osterizer Galaxy 14-sekoittimella keskinopeudella tavalla, jolla vältettiin ilman sekoittuminen emulsioon. Oklahoma-tyhjöjäännösöljyn ja vesijohtoveden välinen painosuhte oli 70:30. Pinta-aktiivisen aineen seoksia käytettiin menestyksellä painosuhtealueella 1:10-1:250 (pinta-aktiivisen aineen seos:öljy). Pinta-aktiivisen aineen seosta, joka sisälsi 15 % Daxad 17:ä ja 85 % Alipal CO-436:a, pidettiin edullisena pinta-aktiivisen aineen seoksena käytettäväksi Oklahoma-tyhjöjäännösöljyn yhteydessä. Tällä seoksella tuotetun emulsion on havaittu olevan stabiili ja ylläpitävän alentunutta viskositeettia vähintään 5 viikon ajan. Tätä kokoonpanoa on käytetty jäännösöljy/vesiemulsion muodostamiseen suhteessa 70/30 niin pienellä käsittelymäärällä kuin 1 osalla 750 osaa kohti öljyä.

Taulukko XVIII (jatkuu)

[illegible]

<u>Seos n:o</u>	<u>Taulukko XVIII</u> (jatkuu)								
	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>
<u>Komponentti</u>									
<u>α-emulsaani:</u>									
- täysravintoliemi	-	-	-	-	-	-	15	15	-
- teknillinen	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetronic 707	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alipal EP-110	-	-	85	85	-	-	-	-	-
Alipal CO-436	85	85	-	-	-	-	-	-	85
Tamol 850	-	-	-	-	-	-	-	-	15
Daxad 17	15	-	15	-	15	-	-	-	-
Nopcosant	-	15	-	15	-	15	-	-	-
Triton X-114	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triton X-165	-	-	-	-	85	85	-	-	-
Triton X-405	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triton X-705	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tergitol NP-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tergitol NP-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tergitol NP-40	-	-	-	-	-	-	85	-	-
Tergitol NP-70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Orzan A	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lignosol BD	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Conco Sulfate 219	-	-	-	-	-	-	-	85	-

Osissa 7.2.4.-7.2.10. kuvatut jäännöshiilivedyt emulgoitiin menestyksellä stabiileiksi esisumutetuiksi polttoaineiksi tietyillä taulukossa XVIII luetelluilla pinta-aktiivisen aineen seoksilla. California- ja Oklahoma-tyhjöjäännösöljyjä varten edullinen pinta-aktiivisen aineen seos oli seos n:o 19. Union-katkaisutervaa varten edullinen pinta-aktiivisen aineen seos oli seos n:o 25. Seos n:o 18 oli edullinen käytettäväksi German visbreaker-jäännösöljyn kanssa ja seos n:o 17 oli edullinen Texas visbreaker-jäännösöljylle, ROSE-jäännösöljylle ja katalyyttisesti hydrotulle jäännösöljylle.

Taulukossa XIX luetellaan öljytyypit, jotka on ja joita ei ole menestyksellä emulgoitu stabiileiksi emulsioiksi (ks. osa 3)

eri pinta-aktiivisen aineen seoksilla. Kaikki ne öljyt, jotka on lueteltu menestyksellä emulgoiduiksi stabiilien emulsioiden muodostamiseksi, voidaan emulgoida pinta-aktiivisen aineen seoksella, joka sisältää 15 % α -emulsaania (teknillinen laatu), 42,5 % Tergitol NP-40:ä ja 42,5 % Alfonic 1412-A:a (paino-%), kun sitä käytetään 1 paino-osaa 500 paino-osaa kohti öljyä. Parafiini- ja aromaattisisällön (paino-%) määrittämiseen käytetty menetelmä on esitetty osissa 7.2.11. ja 7.2.12.

Taulukko XIX

Parafiini/aromaattipitoisuus ja emulsion stabiilisuus

<u>Öljyalaatu</u>	<u>Asfalteeni %</u>	<u>Parafiini %</u>	<u>Aromaatti %</u>	<u>Muotostabiilit emulsiot*</u>
Boscan- raakaöljy	22	18	60	kyllä
Uinta-raakaöljy	2	83	15	ei
Etelä-Kalifornian polttoöljy		69	12	ei
Texas Fireflood- raakaöljy		26	51	kyllä
Bombay-raakaöljy		75	8	ei
N:o 6 jätepoltto- öljy	39	23	38	kyllä
Jibaro-raakaöljy		19	64	kyllä
El Jobo-raakaöljy		12	52	kyllä
Kansas-raakaöljy		48	41	kyllä

*Katso osaa 3 stabiilien emulsioiden selostukseen nähden.

7.3.2. Vesifaasissa olevan metanolin vaikutus esisumutetun polttoaineen viskositeettiin

Esisumutettuja polttoaineita muodostettiin sekoittajassa pienellä nopeudella (tavalla, jolla vältettiin ilman sekoittuminen emulsioon) metanolin ollessa lisätty vesifaasiin. Käytetty hiilivety oli jäännöspolttoöljyjen n:o 6 seos, jota nimitetään Amelia-polttoöljyksi. Amelia-polttoöljyn ominaispaine oli 0,996 ja sen API-omapaine oli 10,6^oAPI. Viskositeetti lämpötilan funktiona esitetään taulukossa XX.

Taulukko XX

Amelia-polttoöljyn viskositeetti lämpötilan funktiona

<u>Viskositeetti (cP)</u>	<u>Lämpötila (°C)</u>
1046	38
1405	32
2190	27
3578	21
6209	16

Pinta-aktiivisen aineen seos sisälsi 15 % α -emulsaania (teknillinen laatu), 42,5 % Tergitol NP-40:ä ja 42,5 % Alfonic 1412-A:a (paine-%).

Pinta-aktiivisen aineen seosta lisättiin vesifaaseihin, jotka sisälsivät eri määriä metanolia ja ionivaihdettua vettä. Vesifaaseja sekoitettiin pienellä nopeudella n. 15 sekuntia esisumutettujen polttoaineiden muodostamiseksi, joissa Amelia-polttoöljyn ja vesifaasin välinen tilavuussuhde oli 70:30. Riittävästi pinta-aktiivisen aineen seosta lisättiin vesifaasiin niin, että pinta-aktiivisen aineen seoksen lopullinen suhde esisumutetussa polttoaineessa olevaan Amelia-polttoaineeseen oli 1:250. Taulukkoon XXI on koottu esisumutetun polttoaineen viskositeetin vaihtelu, kun vesifaasin koostumusta vaihdeltiin. Tulokset antavat olettaa, että metanolin lisäys aina n. 45 %:iin saakka ei vaikuta merkittävästi pinta-aktiivisen aineen seoksen aiheuttamaan viskositeetin alennukseen.

Taulukko XXI

Vesifaasissa olevan metanolin vaikutus viskositeettiin

Metanoli-% ¹⁾	Vesi-% ¹⁾	Viskositeetti (cP) ²⁾
0	100,0	58,5
1,0	99,0	29,2
2,5	97,5	32,1
4,9	95,1	61,2
10,0	90,0	34,3
11,5	88,5	37,9
12,9	87,1	35,0
15,0	85,0	39,4
24,7	75,3	76,4
44,3	55,7	82,3
100,0	0	1753,7

1) paino-%

2) 37,8°C:ssa

7.3.3. Vesisisällön vaikutus esisumutetun polttoaineen viskositeettiin

Kokeet suoritettiin osassa 7.2.1. kuvatulla Boscan-raakaöljyllä, osassa 7.2.3. kuvatulla jäännöstestiöljyllä n:o 6 ja osassa 7.3.2. kuvatulla Amelia-polttoöljyllä tarkoituksena määrittää se vaikutus, joka vesifaasin ja öljyfaasin välisen suhteen vaihteluilla on esisumutetun polttoaineen viskositeettiin. Kaikissa kolmessa koesarjassa käytetty pinta-aktiivisen aineen seos sisälsi 15 % α -emulsaania (teknillinen laatu), 42,5 % Tergitol NP-40:ä ja 42,5 % Alfonic 1412-A:a (paino-%). Taulukoissa XXII, XXIII ja XXIV ilmoitetut viskositeetit mitattiin Rheomat 30-laitteella, osassa 7.2.11. kuvatulla tavalla.

Boscan-raakaöljy emulgoitiin pienellä nopeudella sekoittimessa (kuten osassa 7.3.1.) eri vesimäärillä käyttäen pinta-aktiivisen aineen seosta suhteessa 1:250 öljystä laskettuna. Viskositeetit mitattiin 37,8°C:ssa. Tulokset on taulukoitu taulukkoon XXII ja esitetään graafisesti kuvassa 1.

Taulukko XXII

Vesisisällön vaikutus Boscan-raakaöljyn esisumutettujen poltto-
aineiden viskositeettiin

<u>Vesisisältö (tilavuus-%)</u>	<u>Viskositeetti (cP) 37,8°C:ssa</u>
24	202
27	140
30	111
33	82
35	51
39	36

Samalla tavoin jäännötestipolttoöljyä n:o 6 emulgoitiin eri ionivaihdetun veden määrillä käyttäen pinta-aktiivisen aineen seosta suhteessa 1:250 öljystä laskettuna. Viskositeetit mitattiin 37,8°C:ssa. Tulokset on esitetty taulukossa XXIII.

Taulukko XXIII

Vesisisällön vaikutus polttoöljyn n:o 6 esisumutettujen poltto-
aineiden viskositeettiin

<u>Vesisisältö (tilavuus-%)</u>	<u>Viskositeetti (cP) 37,8°C:ssa</u>
14	1002,1
16	417,6
23	89,5
27	53,7
33	71,6

Lisäksi Amelia-polttoöljyä emulgoitiin eri vesifaasin määrillä, joka sisälsi 13,3 paino-% metanolia ja 86,7 paino-% ionivaihdetua vettä käyttäen pinta-aktiivisen aineen seosta suhteessa 1:250 öljystä laskettuna. Viskositeetit mitattiin 37,8°C:ssa. Tulokset on esitetty taulukossa XXIV.

Taulukko XXIV

Vesifaasisisällön vaikutus Amelia-polttoöljyn esisumutettujen
polttoaineiden viskositeettiin

<u>Vesifaasisisältö (tilavuus-%)</u>	<u>Viskositeetti (cP) 37,8°C:ssa</u>
18	1074
21	573
24	54
27	38
30	33

Kaikissa tapauksissa kun öljyn ja veden välistä suhdetta nostettiin, myös viskositeetti kasvoi.

7.3.4. Lämpötilan vaikutukset hiilivetysooleihin

Hiilivetysooleja valmistettiin pienellä nopeudella sekoittimessa (kuten osassa 7.3.1.) Boscan-raakaöljystä öljyn ja veden välillä tilavuussuhteilla 72:28-63:37 käyttäen pinta-aktiivisen aineen seosta, joka sisälsi 15 % α -emulsaania (teknillinen laatu), 42,5 % Tergitol-NP 40:ä ja 42,5 % Alfonic 1412-A (paino-%) suhteessa 1:250 öljystä laskettuna. Emulsaanilla stabiloitujen Boscan-raakaöljyhiilivetysoolien viskositeettia lämpötilan funktiona verrattiin emulgoimattoman raakaöljyn viskositeettiin lämpötilan funktiona. Lämpötilan vaikutukset hiilivetysooleihin olivat paljon lievemmat kuin raakaöljyn, josta hiilivetysoolit seostettiin, kuten kuvasta 2 ilmenee.

7.3.5. Vertaileva staattinen testaus

Näiden kokeiden tarkoituksena oli määrittää niiden viskoosien raakaöljyjen öljyn vesiemulsioiden stabiilisuus staattisissa olosuhteissa, jotka oli valmistettu käyttäen kemiallisia pinta-aktiivisia aineita sisältäviä pinta-aktiivisen aineen seoksia, joissa oli tai ei ollut bioemulgaattoria. Tarkemmin sen ajan määrittämisellä, jonka öljyn vesiemulsiot ylläpitivät alentunutta viskositeettia murtumatta tai muuttumatta päinvastaiseksi, haluttiin arvioida sitä helppoutta ja onnistumista, jolla tällaisia emulsioita voidaan käsitellä kuljetus- ja/tai varastointitarkoituksia varten. Viskoosien raakaöljyjen vesiemulsioiden käyttämisellä oli lisämielenkiintoa mahdollisten pumppujen rikkoutumisten ja katkosten suhteen putkijohto-operaatioiden aikana, joissa emulsiostabiilisuus on toivottava, jotta vältettäisiin emulsion murtuminen ja kierrettäisiin uudelleen emulgoinnin tarve ennen operaatioiden uudelleenaloittamista.

Useita pinta-aktiivisen aineen seoksia, joiden koostumukset esitetään taulukossa XXV, käytettiin öljyn vesiemulsioiden valmistukseen (öljy:vesi = 70:30 tilavuuksista laskettuna), joissa pinta-aktiivisen aineen seoksen ja öljyn välinen painosuhte oli

1:500. Pinta-aktiiviset aineet, joita käytettiin taulukon XXV pinta-aktiivisen aineen seosten saostamiseen, ovat kaupallisesti saatavissa: Tergitol NP-40 (Union Carbide Corporation) tai Alfonic 1412-A (Conoco, Inc.). Pinta-aktiivisen aineen seokset seostettiin käyttäen α -emulsaania (teknillinen laatu) tai ilman sitä, kuten välittömästi alla olevassa taulukossa on esitetty.

Taulukko XXV

Pinta-aktiivisen aineen seosten koostumukset, joita käytettiin emulsiostabiilisuuden staattisessa testauksessa

Pinta-aktiivisen aineen seos	Paino-% komponenttia pinta-aktiivisen aineen seoksessa		
	<u>α-emulsaani</u>	<u>Tergitol NP-40</u>	<u>Alfonic 1412-A</u>
A	0	100	0
B	15	85	0
C	0	50	50
D	15	42,5	42,5
E	50	25	25

Menetelmä, jota käytettiin öljyn vesiemulsioiden valmistukseen näitä kokeita varten, oli seuraava: Sopivaan säiliöön punnittiin sellainen määrä raakaöljyä, että saatiin jopa 70 tilavuus-%:nen lopullinen emulsio. Käytetyt raakaöljyt olivat osissa 7.2.1. ja 7.2.2. yllä kuvatut Boscan- ja Texas Fireflood-raakaöljyt ja myös Kansas-raakaöljy. Öljy lämmitettiin sitten 50-60°C:een. Erilliseen säiliöön punnittiin kulloinkin valittua pinta-aktiivisen aineen seosta (ks. taulukko XXV) niin, että lopulliseen emulsioon saatiin pinta-aktiivisen aineen seoksen ja öljyn väliseksi painosuhteeksi 1:500. Riittävästi täydennysvettä lisättiin pinta-aktiivisen aineen seokseen 30 tilavuus-%:n vesifaasin saamiseksi lopulliseen emulsioon. Käytettiin kolmea tyyppiä vesifaaseja: vesijohtovettä, ionivaihdettua vettä tai Texas-suolavettä. Texas-suolavesi sisälsi ioneja seuraavina likimääräisinä väkevyyksinä (ppm-yksikköinä): natrium-28600, kalsium-1800, magnesium-290, ferri-27, barium-17, kloridi-47900, bikarbonaatti-54 ja sulfaatti-ioneja 12. Vesifaasi lisättiin öljyfaasiin ja sekoitettiin, käyttäen tyypillisiä sekoitinsiipiä,

pienellä nopeudella kuten osassa 7.3.1. ts. tavalla, jolla vältettiin sekoittamasta ilmaa emulsioon. Yksittäisiä emulsioita säilytettiin suljetuissa säiliöissä jopa 29 päivän aikoja. Viskositeetti mitattiin päivittäin Brookfield RVT-viskosimetrillä (Brookfield Engineering), joka oli varustettu siivellä n:o RV 3, nopeudella 10 rpm ympäristön lämpötilassa (21,1-26,7°C). Viisi emulsioiden ryhmää saatettiin testiin ja niiden koostumukset esitetään taulukossa XXVI.

Taulukko XXVI
Emulsioiden kokoonpanot¹⁾

<u>Ryhmä</u>	<u>Öljy</u>	<u>Vesifaasi</u>	<u>Pinta-aktiivisen aineen seos²⁾</u>
1	Texas Fireflood-raakaöljy	Vesijohtovesi	C D E
2	Boscan-raakaöljy	Ionivaihdettu vesi	A B
3	Boscan-raakaöljy	Texas-suolavesi	A B
4	Texas Fireflood-raakaöljy	Ionivaihdettu vesi	A B
5	Texas Fireflood-raakaöljy	Texas-suolavesi	A B
6	Kansas-raakaöljy ³⁾	Vesijohtovesi	C D
7	Kansas-raakaöljy	Texas-suolavesi	C D

1) Kaikki emulsiot olivat öljy/vesiemulsioita tilavuussuhteessa 70:30

2) Pinta-aktiivisen aineen seokset määritellään taulukossa XXV ja niitä käytettiin pinta-aktiivisen aineen seoksen ja öljyn välisessä painosuhteessa 1:500 paitsi ryhmissä 6 ja 7, joissa suhde oli 1:1000.

3) Kansas-raakaöljyn viskositeetti on 1127 cP 24,4°C:ssa. Ominaispaine on 0,941 ja API-omapaine on 18,9°API.

Ryhmien 1-7 tulokset (ks. taulukko XXVI) luetellaan taulukoissa XXVII-XXXII.

Taulukko XXVIIStaattiset koetulokset - Ryhmä 1

<u>Aika</u> <u>(päiviä)</u>	<u>% α-emulsaani (paino/paino) pinta-aktiivisen aineen seoksessa</u>		
	<u>0</u>	<u>15</u>	<u>50</u>
	Viskositeetti (cP)		
0	155	92	138
1	7850	700	6900
2	8920	720	2802
5	9920	1616	3700
6	10960	1790	6234
7	11385	2425	5130
8	10067	2717	4100
12	9800	2791	3495
13	11820	2107	3900
14	10880	2133	2997
16	10000	2060	2800
19	10200	2060	2570
23	10100	1732	2288
29	11700	1948	2760

Taulukko XXVIIIStaattiset koetulokset - Ryhmä 2

<u>Aika</u> <u>(päiviä)</u>	<u>% α-emulsaani (paino/paino) pinta-aktiivisen aineen seoksessa</u>	
	<u>0</u>	<u>15</u>
	Viskositeetti (cP)	
1	65	76
2	76	84
3	84	122
4	91	122
7	84	129
9	53	122
17	60	122

Taulukko XXIXStaattiset koetulokset - Ryhmä 3

<u>Aika</u> <u>(päiviä)</u>	<u>% α-emulsaani (paino/paino) pinta-aktiivisen aineen seoksessa</u>	
	<u>0</u>	<u>15</u>
	Viskositeetti (cP)	
1	160	152
2	167	152
3	144	163
4	141	129
7	167	144
9	130	129
17	144	122

Taulukko XXXStaattiset tulokset - Ryhmä 4

Aika (päiviä)	% α -emulsaani (paino/paino) pinta-aktiivisen aineen seoksessa	
	0	15
	Viskositeetti (cP)	
1	2443	733
2	4492	1775
3	5799	2371
4	5776	2580
7	6616	1847
9	6190	2204
17	5282	2037

Taulukko XXXIStaattiset tulokset - Ryhmä 5

Aika (päiviä)	% α -emulsaani (paino/paino) pinta-aktiivisen aineen seoksessa	
	0	15
	Viskositeetti (cP)	
1	114	103
2	137	91
3	106	84
4	110	106
7	110	114
9	99	118
17	84	91

Taulukko XXXIIStaattiset tulokset - Ryhmä 6

Aika (päiviä)	% α -emulsaani (paino/paino) pinta-aktiivisen aineen seoksessa	
	0	15
	Viskositeetti (cP)	
0	171	114
1	380	342
2	798	633
7	1697	1279
8	1691	1222
11	1526	773
15	1406	602
18	1406	494

Taulukko XXXIIIStaatitiset tulokset - Ryhmä 7

<u>Aika</u> <u>(päiviä)</u>	<u>% α-emulsaani (paino/paino) pinta-aktiivisen aineen seoksessa</u>	
	<u>0</u>	<u>15</u>
	Viskositeetti (cP)	
0	551	418
1	323	228
2	253	171
7	196	133
8	222	133
11	184	114
15	171	114
18	184	114

Ryhmän 1 tulokset osoittavat, että Texas fireflood-raakaöljyn emulsioilla vesijohtovedessä 15 paino-%:n α -emulsaanimäärän (tekniillinen laatu) lisäys pinta-aktiivisen aineen seokseen, joka sisälsi kerapinta-aktiivisia aineita Tergitol NP-40 ja Alfonic 1412-A, oli parempi kuin 50 paino-%:n α -emulsaanimäärän lisäys ja myös parempi kuin α -emulsaanimäärän poisjättäminen pinta-aktiivisen aineen seoksesta. Ryhmän 2 tulokset osoittavat, että Boscan-raakaöljyn emulsioilla ionivaihdetussa vedessä 15 paino-%:n α -emulsaanimäärän lisääminen pinta-aktiivisen aineen seokseen, joka sisälsi vain Tergitol NP-40:ä, ei parantanut viskositeetin alentamista, vaikka kummankin emulsion, ts. jossa oli α -emulsaania tai ei ollut sitä, mitatut viskositeetit olivat hyväksyttävästi alentuneet. Ryhmän 3 tulokset osoittavat, että Boscan-raakaöljyn emulsioilla Texas-suolavedessä α -emulsaanimäärän lisäys pinta-aktiivisen aineen seokseen, joka sisälsi pelkästään Tergitol NP-40:ä, ei tuottanut merkittävästi erilaisia tuloksia kuin pinta-aktiivisen aineen seos ilman α -emulsaania. Joka tapauksessa kumpikin pinta-aktiivisen aineen seos, ts. jossa oli α -emulsaania tai jossa ei sitä ollut, tuotti hyväksyttävästi alentuneet viskositeetit. Tulokset osoittivat lisäksi, että suolavettä voidaan käyttää vesifaasina. Ryhmän 4 tulokset osoittavat, että Texas fireflood-raakaöljyn emulsioilla ionivaihdetussa vedessä 15 paino-%:n α -emulsaanimäärän lisääminen pinta-aktiivisen aineen seokseen, joka sisältää pelkästään Tergitol NP-40:ä, on edullisempaa kuin α -emulsaanimäärän poisjättäminen

pinta-aktiivisen aineen seoksesta. Ryhmän 5 tulokset osoittavat, että Texas fireflood-raakaöljyn emulsioilla Texas-suolavedessä α -emulsaanin lisääminen pinta-aktiivisen aineen seokseen, joka sisälsi pelkästään Tergitol NP-40:ä, ei tuottanut merkittävästi erilaisia tuloksia kuin pinta-aktiivisen aineen seos ilman α -emulsaania. Tästä huolimatta kumpikin pinta-aktiivisen aineen seos, ts. jossa oli α -emulsaania ja jossa ei sitä ollut, tuotti hyväksyttävästi alentuneet viskositeetit. Ryhmän 4 tulosten vertaaminen ryhmän 5 tuloksiin kuvaa dramaattisesti eri vesifaasien vaikutusta Texas fireflood-raakaöljyn vesiemulsioiden viskositeetteihin. Tulokset osoittavat, että Texas-suolaveden käyttö on edullisempaa kuin ionivaihdetun veden käyttö öljyn vesiemulsioiden muodostukseen Texas fireflood-raakaöljyä käyttäen. Ryhmien 6 ja 7 tulokset osoittavat, että Kansas-raakaöljyn emulsioilla vesijohtovedessä tai Texas-suolavedessä 15 paino-%:n α -emulsaanimäärän lisääminen pinta-aktiivisen aineen seokseen, joka sisälsi kerapinta-aktiivisia aineita Tergitol NP-40 ja Alfonic 1412-A, oli edullisempaa kuin α -emulsaanin poisjättäminen pinta-aktiivisen aineen seoksesta. Näistä ryhmistä saadut tulokset esittävät, kuinka saman raakaöljyn emulsioiden viskositeetit ajan funktiona voivat vaihdella dramaattisesti vesifaasin funktiona ja myös, että yhden raakaöljy/vesiemulsiotyyppin viskositeettikäyttäytyminen ajan funktiona voi olla merkittävästi erilainen kuin muilla raakaöljy/vesiemulsioilla.

Se, että α -emulsaanin läsnäololla pinta-aktiivisen aineen seoksissa, joita käytetään Texas fireflood-raakaöljyn tai Kansas-raakaöljyn emulgointiin, on merkittävä vaikutus emulsiostabiili-suuteen ja alentuneiden viskositeettien ylläpitämiseen, voidaan nähdä kuvista 3, 4, 5 ja 6, joissa ryhmistä 1, 4, 6 ja 7 saadut tulokset (taulukot XXVII, XXX, XXXII ja XXXIII 0 ja 15 %:n α -emulsaanimäärillä) esitetään graafisesti. Alemmat käyrät jokaisessa kuvassa edustavat viskositeettia ajan funktiona α -emulsaanilla stabiloiduille hiilivetysooleille. α -emulsaanilla stabiloitujen hiilivetysoolien viskositeetit säilyvät merkittävästi

enemmän alentuneina kuin niiden emulsioiden viskositeetit, jotka muodostettiin pinta-aktiivisen aineen seoksilla, jotka eivät sisältäneet α -emulsaania.

7.3.6. Stabilisaattorivertailut

Suoritettiin koe α -emulsaanin emulsiota stabiloivan vaikutuksen vertaamiseksi tunnettujen kemiallisten emulsiostabilisaattoreiden, naftaleenisulfonaatin ja ligniinisulfonaatin vaikutukseen. Tarkemmin viskositeettia ajan funktiona $23,9^{\circ}\text{C}$:ssa seurattiin neljällä emulsiolla, jotka sisälsivät joko α -emulsaania, naftaleenisulfonaattia tai ligniinisulfonaattia tai ei mitään stabilisaattoria. Kaikki emulsiot seostettiin käyttäen osassa 7.2.2. kuvattua Texas fireflood-raakaöljyä öljyn ja veden välisellä tilavuussuhteella 70:30. Pinta-aktiivisen aineen seoksia käytettiin painosuhteessa 1:500 öljystä laskettuna. Tulokset esitetään kuvassa 7. α -emulsaanilla stabiloitu hiilivetysooli seostettiin käyttäen pinta-aktiivisen aineen seosta, joka sisälsi 15 % α -emulsaania (teknillinen laatu), 42,5 % Tergitol-40:ä ja 42,5 % Alfonic 1412-A (paino-%); sen viskositeetti ajan funktiona on umpinaisilla ympyröillä esitetty käyrä. Naftaleenisulfonaatilla stabiloitu emulsio seostettiin käyttäen pinta-aktiivisen aineen seosta, joka sisälsi 15 % naftaleenisulfonaattia, 42,5 % Tergitol NP-40:ä ja 42,5 % Alfonic 1412-A:a (paino-%); sen viskositeetti ajan funktiona on umpinaisilla kolmioilla esitetty käyrä. Ligniinisulfonaatilla stabiloitu emulsio seostettiin käyttäen pinta-aktiivisen aineen seosta, joka sisälsi 15 % ligniinisulfonaattia, 42,5 % Tergitol NP-40:ä ja 42,5 % Alfonic 1412-A:a (paino-%); sen viskositeetti ajan funktiona on käyrä, joka on esitetty kärjellään olevilla umpinaisilla kolmioilla. Neljäs emulsio (vertailu) seostettiin käyttäen pinta-aktiivisen aineen seosta, joka sisälsi 50 % Tergitol NP-40:ä ja 42,5 % Alfonic 1412-A:a (paino-%) ilman mitään lisä-emulsiostabilisaattoria; sen viskositeetti ajan funktiona on avoimilla neliöillä esitetty käyrä.

Välittömästi emulsion muodostuksen jälkeen suoritettiin nolla-ajankohdan mittaus. Tämän jälkeen emulsioiden annettiin jäädä paikalleen 28 päiväksi, jona aikana näiden neljän emulsion viskositeetit mitattiin päivittäin viskositeetin mahdollisen kasvun määrittämiseksi. Kuvassa 7 tähdillä esitetyt pisteet osoittavat, että päivään 8 mennessä naftaleenisulfonaatilla stabiloidun emulsion osalta ja päivään 12 mennessä ligniinisulfonaatilla stabiloidun emulsion osalta nämä kaksi emulsiota olivat pettäneet, ts. muuttuneet veden öljyemulsioiksi. Kuvasta 7 voidaan nähdä, että kokeen olosuhteissa α -emulsaani oli merkittävästi tehokkaampi Texas fireflood-raakaöljy:vesiemulsioiden stabilisaattori kuin kumpikaan kahdesta kemiallisesta stabilisaattorista (ligniinisulfonaatti ja naftaleenisulfonaatti) tai kerapinta-aktiiviset aineet (Tergitol NP-40 ja Alfonic 1412-A) pelkästään.

α -emulsaanivalmisteita, jotka olivat puhdistetun laadun, teknillisen laadun, täysravintoliemen, yläpuolisen nesteen ja *Acinetobacter calcoaceticus* ATCC 31012-bakteerisolujen muodossa (ks. osa 7.1.) verrattiin niiden kyvyn suhteen muodostaa ja stabiloida Oklahoma-tyhjööjäännösöljyn emulsioita. Kaikki emulsiot valmistettiin öljyn ja veden välisellä painosuhteella 70:30. Vesifaasi sisälsi 1 osan pinta-aktiivisen aineen seosta 200 osaa kohti öljyä (paino-osaa). Pinta-aktiiviset aineet, joita oli läsnä 85 paino-%:n määrä, olivat joko Triton-165-, Alipal EP-110- tai Alipal CO-436-valmistetta. Suorituskyky karakterisoitiin emulsion viskositeetin, faasierottumisen ja hiillivedyn lisäysasteen mukaisesti. Eniten eroja ilmeni 2 tai useamman päivän kuluttua emulsion muodostuksesta. Kaikissa tapauksissa α -emulsaanivalmiste muodosti 15 paino-% koko läsnä olevasta pinta-aktiivisen aineen seoksesta. Teknillistä laatua oleva α -emulsaani tuotti pienempiviskoosia emulsioita kuin puhdistettu tuote riippumatta läsnäolevista kerapinta-aktiivisistä aineista. Täysravintoliemessä, yläpuolisessa nesteessä ja seoksissa oleva α -emulsaani reagoivat eri tavoin riippuen käytetystä kerapinta-aktiivisesta aineesta. Edullisimmat tulokset havaitaan täysravintoliemellä. Täysravintoliemi tuotti

toistuvasti juoksevampia emulsioita kuin teknilliset ja puhdistetut tuotteet. Kaikki α -emulsaanivalmisteet eivät olleet yhtä tehokkaita ylläpitämään stabiileja pieniviskoosia emulsioita pitkiä ajanjaksoja. Soluissa oleva α -emulsaani on osoittanut vaihtelevia tuloksia emulsioiden ylläpitämisessä, joilla on alentuneet viskositeetit, mutta tämä materiaali esti johdonmukaisesti kermoittumisen. Lisäksi entsyymikäsittely tarjoaa vain vähäisen edun emulsaaniin suorituskäyttöön emulsioiden valmistuksessa tätä hiilivetyä käyttäen. Näin ollen johtuen täysravintoliemellä saaduista johdonmukaisista tuloksista, se on Oklahoma-tyhjöjäännösöljyn emulgointiin valittu α -emulsaani-*lähde*.

Acinetobacter calcoaceticus ATCC 31012-viljelmien tuottamat α -emulsaanit, jotka viljelmät käyttävät saippuaraaka-ainetta hiililähteenä, osoittivat samanlaisia tuloksia kuin ne, jotka saatiin etanolilla kasvatetuista viljelmistä.

Materiaalien valmisteita, jotka *Acinetobacter calcoaceticus*-lajin NS-suvut tuottivat osassa 7.1.2. esitetyllä tavalla, käytettiin Oklahoma-tyhjöjäännösöljyn emulsioiden muodostamiseen ja stabilointiin. Kaikki emulsiot valmistettiin öljyn ja veden välisellä painosuhteella 70:30. Vesifaasi sisälsi 1 paino-osan pinta-aktiivisen aineen seosta 200 paino-osaa kohti öljyä. Läsnäoleva pinta-aktiivinen aine, jota oli 85 paino-%, oli Alipal CO-436. Kaikissa tapauksissa NS-materiaalit muodostivat 15 paino-% koko pinta-aktiivisen aineen seoksesta.

Bioemulgaattoreiden lisäksi on olemassa tavanomaisia synteettisiä pinta-aktiivisia aineita, jotka ovat myös tunnettuja emulsiostabilisaattoreita: ligniinisulfonaatit ja naftaleenisulfonaatit ovat esimerkkejä tällaisista materiaaleista, α -emulsaaniin korvaaminen näillä pinta-aktiivisilla aineilla tekee myös mahdolliseksi öljyn vesiemulsioiden tuotannon. Ligniinisulfonaatit eivät kuitenkaan tuota viskositeetiltaan alentuneita emulsioita, kun taas naftaleenisulfonaatit ovat yleensä tyydyttäviä α -emulsaaniin korvikkeita käytettäväksi viskoosien

jäännösöljyjen kanssa. Nämä naftaleenisulfonaatit eivät vain tuota erittäin juoksevia emulsioita, vaan ne myös minimoivat, elleivät kokonaan estä öljyn kermoittumista. Nämä nimenomaiset anioniset pinta-aktiiviset aineet toimivat hyvin kaikkien aikaisemmin mainittujen kerapinta-aktiivisten aineiden kanssa ja tuottavat onnistuneesti emulsioita.

7.3.7. Lietteen sekoittaminen esisumutettuun polttoaineeseen
Pinta-aktiivisen aineen seoksen koostumus, jota käytettiin menestyksellä sekä stabiilin esisumutetun polttoaineen muodostamiseen California-tyhjöjäännösöljystä että stabiilin lietteen muodostamiseen ROSE-jäännösöljystä, luetellaan taulukossa XVIII, seos 17. Käytetty α -emulsaani valmistettiin teknillistä laatua olevasta emulsaanista osassa 7.1.1. kuvatulla tavalla. Pinta-aktiiviset aineet Lignosol BD (Reed Ltd. Chemical Div.), Triton X-sarja (Rohm & Haas Co.) ja Tergitol NP-sarja (Union Carbide Corp.) ovat kaupallisesti saatavissa. Sekä esisumutetut polttoaineet että lietteet muodostettiin Osterizer Galaxy-14-sekoittimessa suurella nopeudella tavalla, joka estää ilman liittymisen saatuun dispersioon. California-jäännösöljyn ja ROSE-jäännösöljyn ja vastaavien vesifaasien välinen painosuhte oli 70:30. Pinta-aktiivisen aineen seosta käytettiin painosuhteessa 1:100 (pinta-aktiivinen aine/hiilivety) sekä esisumutetun polttoaineen että lietteen yhteydessä. Pinta-aktiivisen aineen seos, joka sisälsi 42,8 % Triton X-405:a, 28,6 % Tergitol NP-40:ä, 14,2 % Lignosol BD:ä ja 14,2 % teknillistä laatua olevaa α -emulsaania, oli edullinen pinta-aktiivisen aineen seos käytettäväksi sekä California-tyhjöjäännösöljyn että ROSE-jäännösöljyn yhteydessä. Tulokset, jotka saatiin sekoitettaessa lietettä esisumutettuun polttoaineeseen, luetellaan taulukossa XXXIV.

Taulukko XXXIVEsisumutetun polttoaine/lieteseoksen viskositeetti

	<u>Viskositeetti (cP)</u>
1. Esisumutettua polttoainetta	220
2. Lietettä	515
3. Esisumutettua polttoainetta/lietettä painosuhteessa 50/50	175

7.3.8. Esisumutettujen polttoaineiden muodostus korkeissa
lämpötiloissa paineen alaisena

Sen pinta-aktiivisen aineen seoksen koostumus, jota käytettiin menestyksellä stabiilin esisumutetun polttoaineen muodostamiseen korkeassa lämpötilassa ja paineessa, oli seuraava: 88,5 paino-% Nacconal 90-F (Stepan Chemical Co.), lineaarinen dodekyylibentseenisulfonaatti ja 11,5 paino-% α -emulsaanin täysravintolientä. Käytetty α -emulsaani valmistettiin fermentoinnin jälkeisestä täysravintoliemestä osassa 7.1.2. esitetyllä tavalla. Hiilivetyfaasin ja vesifaasin välinen painosuhte oli 70:30 (California-tyhjööjäännösöljy/vesijohtovesi). Pinta-aktiivista ainetta käytettiin painosuhteessa 1:200 (pinta-aktiivinen aine/hiilivety). Esisumutettu polttoaine muodostettiin osassa 6.3. kuvatulla tavalla seuraavin muutoksin: esisumutettu polttoaine muodostettiin 148,9°C:ssa ja suunnilleen 4,8 baarin painetta ylläpidettiin vesifaasin höyrystymisen estämiseksi. Esisumutettu polttoaine jäähdytettiin sitten alle 100°C:n lämpötilaan käyttäen sopivaa lämmönvaihtolaitetta ja paine vapautettiin. Edellä oleva koe suoritettiin pinta-aktiivisen aineen seoksella, joka sisälsi vain Nacconal 90-F:ä, samanlaisin tuloksin.

7.3.9. Esisumutettujen polttoaineiden muodostus käyttäen
termisesti krakattua hiilivetypoistovirtaa

Sen pinta-aktiivisen aineen seoksen koostumus, jota käytettiin menestyksellä stabiilin esisumutetun polttoaineen muodostamiseen German Visbreaker-jäännösöljystä oli seuraava: 50 paino-% Triton X-705:ä (Rohm & Haas Co.), 33,3 paino-% Tergitol NP-70:ä (Union Carbide Corp.) ja 16,7 paino-% täysravintoliemen α -emulsaania. Käytetty α -emulsaani valmistettiin fermentaation jälkeisestä

täysravintoliemestä osassa 7.1.2. kuvattujen menetelmien mukaisesti. Esisumutettu polttoaine muodostettiin Osterizer Galaxy 14-sekoittimessa suurimmalla nopeusasetuksella tavalla, joka estää ilmaa liittymästä saatuun dispersioon. Hiilivetyfaasin ja vesifaasin välinen painosuhte oli 69,2:30,8. Pintaaktiivisen aineen seosta käytettiin painosuhteessa 1:350 (pintaaktiivinen aine/hiilivety).

Menetelmää, jota käytettiin esisumutetun polttoaineen muodostamiseen, on kuvattu osassa 6.3. seuraavin muutoksin: esisumutetun polttoaineen muodostamiseen käytetty vesi jaettiin kahteen osaan: 37,5 paino-% vedestä asetettiin säiliöön ja jäähdytettiin osittain hyhmän muodostamiseksi ja 62,5 paino-% vedestä yhdistettiin pinta-aktiivisen aineen seokseen esisumutetun polttoaineen muodostamiseksi osassa 6.3. kuvatulla tavalla. Hiilivetyfaasin ja vesifaasin välinen painosuhte oli tässä vaiheessa 78,3 % German visbreaker-jäännösöljyä ja 21-7 % vesi/pinta-aktiivisen aineen seosta. Juuri muodostettu kuuma esisumutettu polttoaine yhdistettiin sitten jäljellä olevaan veteen, joka oli jäähdytetty ja koko seos asetettiin välittömästi jäähauteelle. Tämä aiheutti esisumutetun polttoaineen välittömän ja nopean jäähtymisen lämpötilaan, joka on vähintään n. 55,6°C hiilivedyn pehmenemispisteen alapuolella. Tätä menetelmää käyttäen tuotetun esisumutetun polttoaineen on havaittu olevan stabiili ja ylläpitävän alentunutta viskositeettia useita viikkoja.

7.4. Putkijohtokuljetuksen puolimittakaavakoe

Suoritettiin puolimittakaavainen kenttäkoe tarkoituksena määrittää kuinka hiilivetysooli toimisi simuloituissa putkijohtokuljetuksen olosuhteissa. Noin 29 tynnyriä (BBL) osassa 7.2.1. kuvattua Boscan-raakaöljyä emulgoitiin noin 12 tynnyriin vesifaasia öljyn vesiemulsion muodostamiseksi. Lopullinen öljyfaasin ja vesifaasin välinen tilavuussuhde oli 70/30. Vesifaasi koostui vesijohtovedestä, joka saatiin Tulsan, Oklahoma, kunnallisesta verkostosta (liuenneita kiintoaineita yhteensä 221 ppm; kokonaiskovuus 151 ppm). Emulgointi suoritettiin sekoittamalla

lämmiin öljy pinta-aktiivista ainetta sisältävään vesifaasiin käyttäen keskipakopumppua. Käytetty pinta-aktiivisen aineen seos sisälsi 15 paino-% α -emulsaania (teknillinen laatu) ja 85 paino-% Tergitol NP-40:ä. Pinta-aktiivisen aineen seosta käytettiin 1 paino-osan käsittelymäärä 500 paino-osaa kohti öljyä.

Saatua hiilivetysoolia kierrätettiin jatkuvasti putkisilmukassa keskinopeudella 2,0 m/s (sisähalkaisija 79,4 mm, pituus 781 m) 96 tunnin ajan käyttäen keskipakopumppua. Tämä esitetään kaavamaisesti kuvassa 8.

Koko koeajon ajan todettu hiilivetysoolin viskositeetti pysyi alle 100 cP:n. (Painehäviö/virtausnopeustulokset osoittivat hiilivetysoolille näennäisviskositeettia n. 70 cP 15,6°C:ssa koko toiminnan ajan). Tämä muodostaa dramaattisen vastakohdan Boscan-raakaöljyn viskositeetille ennen emulgointia, joka oli n. 192 000 cP. Jatkuvan koejakson lopussa virtaus silmukan läpi keskeytettiin 64 tunniksi pumpun pysähtymisen simuloimiseksi. Kolmen päivän keskeytyksen jälkeen pumppaukseen ryhdyttiin uudelleen ilman selvää muutosta hiilivetysoolin ominaispiirteissä. Painehäviöt ja virtausnopeudet olivat uudelleenaloituksen jälkeen samanlaiset kuin ennen keskeytystä. Ei ollut mitään tarvetta uudelleenemulgointiin.

Tämän kokeen aikana hiilivetysooli pumpattiin suunnilleen 611 km:n todelliselle fysikaaliselle etäisyydelle. Se kulki pumpun läpi joka 17. minuutti. Tällä tavoin hiilivetysooli saatettiin (leikkaus-)rasitukseen, joka vastasi karkeasti pumppausta 41800 km:n etäisyydelle kaupallisessa putkijohdossa (ottaen huomioon putken halkaisijat, pumpun läpimenot, virtausnopeudet jne.). Tällaisen rasituksen tiedetään aiheuttavan tavanomaisilla pinta-aktiivisilla aineilla stabiloitujen öljyn vesiemulsioiden pettämisen (muuttumisen päinvastaiseksi). Hiilivetysoolin laboratorioarvostelu kokeen päätyttyä osoitti, että jos uudelleenemulgointia haluttaisiin, emulsio voitaisiin helposti emulgoida

uudelleen käyttäen standardi öljykenttäteknikkaa. Taulukkoon XXXV on koottu putkijohtokuljetuksen puolimittakaavakokeen asianmukaiset numerot, tulokset ja olosuhteet.

Taulukko XXXV

Putkijohtokuljetuksen puolimittakaavakokeen tulosten yhteenveto

Öljy/vesisuhde	70/30
Pinta-aktiivisen aineen seos/öljysuhde	1/500
Kokonaisajoaika	96 h
Keskeytysaika ennen onnistunutta uudelleen- käynnistystä	64 h
Keskivirtausmäärä ajon aikana	605 l/min
Keskivirtausnopeus	2,0 m/s
Putken sisähalkaisija	79,4 mm
Pumppausetäisyys	n. 611 km
Pumpun läpäisykerrat	n. 530
Emulsion näennäisviskositeetti	70 cP
Boscan-öljyn viskositeetti 16,5°C:ssa	190 000 cP
Vastaava virtausmäärä 508 mm:n putkessa	210 000 BBL/vrk
Vastaava virtausmäärä 762 mm:n putkessa	475 000 BBL/vrk

7.5. Suora polttokoe esisumutetuilla polttoaineilla

7.5.1. Uunin kokoonpano ja instrumentointi

Suora polttokoe suoritettiin suurimittakaavaisella (1 MW) uuni-kokoonpanolla, joka käsitti olennaisesti peräkkäin järjestettynä: polttimen, tiilillä vuoratuun koekammion (nimitetään myös tulenkestoiseksi vuoratuksi polttotunneliksi), jälkipolttimen, vesijäähdytteisen (kylmäseinämäinen) kammion ja poisto-osan, jotka olivat pituudeltaan samassa järjestyksessä n. 1,14 m, 4,55 m, 1,24 m, 4,55 m ja 1,65 m. Muita käytetyn laitoksen pääkomponentteja olivat järjestelmät polttoaineiden varastoimiseksi, annostelemiseksi, syöttämiseksi ja säätämiseksi, polttoilman pumppaamiseksi, esilämmittämiseksi ja annostelemiseksi ja palamistuotteiden puhdistamiseksi ja pumppaamiseksi.

Uunikokoonpano on varustettu vesijäähdytteisillä sondeilla näytteen ottamiseksi palamiskaasuista, jotka vedetään pois tyhjössä

ja jotka kulkevat näytteesiirtoputken läpi sarjan jatkuvatoimisia linjassa olevia kaasuanalysointilaitteita, jotka ovat tarkemmin Chemiluminescent NO-NOX Gas Analyzer (Thermo Electron Corporation, Model 10 A), Infrared CO Analyzer-laite (Beckman, Inc., Model 865), Infrared CO₂ Analyzer-laite (Beckman, Inc. Model 865) ja Paramagnetic O₂ Analyzer-laite (Beckman, Inc., Model 755). Uunikokoonpano on varustettu myös vesijäähdytteisellä imupyrometrillä aksiaalisten liekin lämpötilojen mittaamiseksi liekin eri kohdista koepolttotunnelissa. Uunikokoonpano on edelleen varustettu vesijäähdytteisillä vesisammutusnäytteenottosondeilla, joiden läpi palamiskaasut hiukkasmaiset aineet mukaanluettuna vedetään pois tyhjössä, sammutetaan vedellä ja virtaavat näytteenottosarjan läpi, jonka ensimmäinen komponentti on suodatin (paperi) kiinteiden aineiden keräämistä varten. Tämä laitteisto huolehtii palamiskaasuissa olevien kiinteiden aineiden määrän määrittämisestä.

7.5.2. Esisumutetun polttoaineen valmistus polttokoetta varten
 Sen jäännöstestipolttoöljyn n:o 6 ominaispiirteitä, jota käytettiin esisumutetun polttoaineen öljyfaasina, on kuvattu osassa 7.2.3. Taulukkoon XXXVI on koottu polttoöljyn lopullinen analyysi. Sen lämpöarvo oli 42761 kJ/kg.

Taulukko XXXVI

Jäännöstestiöljyn n:o 6 lopullinen analyysi

<u>Aineosa</u>	<u>%</u>
Hiili	85,63
Vety	10,69
Typpi	0,47
Rikki	2,30
Happi	0,91
Tuhka	0,08
Vesi	0,10
Asfalteenit	10,44

Polttoöljy n:o 6 emulgoitiin veteen käyttäen pinta-aktiivisen aineen seosta, joka sisälsi 15 paino-% α -emulsaania (teknillinen laatu), 42,5 paino-% Tergitol NP-40, 42,5 % Alfonic 1412-A. Pinta-aktiivisen aineen seosta käytettiin 1 paino-osa 250 paino-osaa kohti öljyä. Öljyn ja veden välinen tilavuussuhde saadussa esisumutetussa polttoaineessa oli suunnilleen 70:30. 416 l esisumutettua polttoainetta valmistettiin polttoaineen valmistusjärjestelmässä, johon sisältyi mekaaninen Gaulin-homogenisaattori. Pinta-aktiivisen aineen seoksen sisältävä vesiliuos syötettiin keskipakopumpun kautta sekoitus-T-kappaleeseen, joka sijaitsi polttoöljyn n:o 6 syöttöputkessa. Tämä järjestely sai aikaan öljyn ja veden linjassa olevan esisekoituksen ennen niiden tuloa 170 l/h:n korkeapaineiseen mekaaniseen homogenisaattoriin (Gaulin). Käytettiin 69 baarin minimihomogenisointipainetta esisumutetun polttoaineen valmistukseen. Tuloksena olevan esisumutetun polttoaineen viskositeetti vaihteli välillä 70-120 cP 26,7°C:ssa.

Sekä öljyn että veden virtausmäärien tarkkaa säätöä vaaditaan öljyn ja veden välisen vakiomassasuhteen ylläpitämiseksi tämän jatkuvan sekoitusprosessin aikana. Vesivirran tarkka säätö osoittautui ongelmaksi johtuen vaadituista hyvin pienistä virtausmääristä ja arvioidaan, että öljyn ja veden välinen suhde vaihteli välillä 65/35-75/25 valmistuksen aikana. Valmistettiin kaksi tynnyriä esisumutettua polttoainetta, joilla oli seuraava koostumus: tynnyri n:o 1 - 71,25 % öljyä : 28,75% vettä painosta laskettuna; ja tynnyri n:o 2 - 69,78 paino-% öljyä : 30,22 paino-% vettä. Kummatkin tynnyrit esisumutettua polttoainetta valmistettiin viikko ennen polttokoetta eikä mitään erottumista ilmennyt tänä aikana. Ennen polttokoetta kumpaakin tynnyriä sekoitettiin pieninopeuksisella sekoittimella.

7.5.3. Polttokoemenettely

Standardimenettelyjä polttoöljyn n:o 6 polttamiseksi käytetyn tyyppisessä uunikokoonpanossa noudatettiin sillä poikkeuksella, että linjassa olevia polttoaineen kuumentimia ei käytetty ja esisumutettua polttoainetta poltettiin n. 32,2°C:n lämpötilassa.

Tulenkestoiseksi vuorattu polttotunneli saatettiin käyttölämpötilaan (n. 1000°C) käyttäen luonnonkaasua. Kaasupistooli poistettiin sitten ja korvattiin standardi öljypistoolilla, joka oli varustettu Y-suihkutyypisellä kaksoisnestesumuttimella. Noin 4,1 baarin paineessa olevaa paineilmaa käytettiin sumutusaineena.

Alkusytytys öljypolttimella suoritettiin käyttäen öljyä n:o 2, kuten standardikäytäntö on. Ilman ja polttoaineen virtausmäärät säädettiin sitten niin, että termiseksi syötöksi tuli suunnilleen 1 MW. Yksinkertainen kuormituksen aikainen polttoaineen siirto polttoöljyssä n:o 2 esisumutettuun polttoaineeseen suhteessa 70/30 suoritettiin sitten siirtämällä imuletku polttoaineen n:o 2 tynnyristä esisumutetun polttoaineen tynnyriin.

Merkittävä polttoaineen virtausmäärän pieneneminen tapahtui pian esisumutettuun polttoaineeseen siirtymisen jälkeen johtuen pääasiassa esisumutetun polttoaineen suuremmasta viskositeetista ja siitä seuranneesta paineen laskusta polttoaineputkissa. Stabiilit liekkiolosuhteet ylläpidettiin polttoaineen vaihdon aikana, mutta hyviä liekkiolosuhteita ei voitu saavuttaa, koska polttoaineen virtausmäärä laski vaaditun minimin alapuolelle.

Aluksi polttoaineen virtausmäärän putoamisen ajateltiin johtuvan sumuttimen tukkeutumisesta. Y-suihkusumutin irrotettiin, puhdistettiin ja asetettiin takaisin. Syttyminen aikaansaatiin ilman mitään ongelmia käyttäen esisumutettua polttoainetta, mutta pienet polttoaineen virtausmäärät olivat vallitsevia. Sen jälkeen käytettiin toista sumutinta, joka oli sisäisesti sekoittavaa tyyppiä. Taaskaan syttyminen käyttäen esisumutettua polttoainetta ei muodostanut ongelmaa, mutta pieni polttoaineen virtausmäärä säilyi.

Lopuksi pääteltiin, että virtausongelma johtui osittain tukkeutuneesta virtauksen säätöventtiilistä. Tämän tukkeutumisen luonnetta ei määritetty. Käsikäyttöinen ohitusventtiili säätöventtiilin ympäri avattiin ja esisumutetun polttoaineen virtaus-

määrä nostettiin n. 1,8 kg/min maksimiarvoon (n. 0,9 MW:n syöttö). Tämä johti täysin tyydyttävään liekkiin, jonka näkyvät ominaispiirteet olivat hyvin samantapaiset kuin polttoöljyn n:o 6 liekillä, joka saatiin samanlaisissa poltto-olosuhteissa.

Stabiilia liekkiä ylläpidettiin koko testijakson loppuajan, jona aikana mitattiin minimi ilmatasojen ylimäärä, kiintoaineiden päästöt ja aksiaaliset liekin lämpötilat.

7.5.4. Alustavan polttokokeen tulokset

Esisumutetun 70/30-polttoaineen syttyvyyden ja stabiilisuuden havaittiin olevan vertailukelpoiset polttoöljyn n:o 6 vastaviin arvoihin, kun sitä poltettiin samanlaisissa olosuhteissa käytetyssä uunikokoonpanossa.

Liekin stabiilisuuden havaittiin olevan hyväksyttävä silloinkin, kun tärkeitä polttoparametreja koskien ilmaylimäärää, polttoaineen minimivirtausmäärää ja sumutusolosuhteita ei saavutettu. Tämä tapahtui huomaamattomasti sytytyksen aikana ja kun polttoaineen virtausmäärät laskivat hyväksyttävien liekkiolosuhteiden rajojen alapuolelle. Nämä tulokset osoittivat kuitenkin, että sytytys ja liekin stabiilisuus eivät olleet esisumutetun polttoaineen pääongelmia.

Alle 2 %:n minimi liikailmatasot saavutettiin ilman polttokaasussa näkyvää savua tai hiilimonoksidia. Näitä arvoja voidaan edullisesti verrata niihin, jotka ovat saavutettavissa polttoöljyillä n:o 6. Taulukkoon XXXVII on koottu tämän lyhyen kokeen aikana tutkittujen käyttöolosuhteiden alue mitä tulee liikailmatasoihin ja polttokaasun koostumukseen mielenkiinnon painopisteen ollessa saavutetuissa pienissä liikailmatasoissa.

Taulukko XXXVII
Liikailmatulokset

<u>% happea polttokaasussa</u>	<u>Liikailma-%</u>	<u>Hiilimonoksidia (ppm)</u>
0,61	2,83	0
0,54	2,50	0
0,48	2,21	0
0,44	2,03	0
0,20	0,91	100-150
0,16	0,73	150

Esisumutetun polttoaineen syöttö n. 1,8 kg/min (0,93 MW:n terminen syöttö).

Esisumutetun polttoaineen lämpötila 32,2°C.

Sumuttimen ilman esilämmitys 260°C.

Näkyvä liekin pituus näissä olosuhteissa oli n. 1,8 m ja liekin yleinen ulkonäkö oli hyvin samanlainen kuin polttoöljyn n:o 6 liekillä. Poistuessaan korkean lämpötilan polttovyöhykkeestä palokaasu osoitti sisältävän pienen määrän "valkosavua", joka oli ulkonäöltään hyvin samanlaista kuin havaitaan, kun poltetaan kivihiili-vesilietteitä samoissa olosuhteissa. Tämä "valkosavu" ei ollut näkyvissä pakokaasun poistuessa savupiipusta eikä sen luonnetta määritetty.

Vesijäähdytteistä sondia käytettiin kiintoainenäytteiden saamiseksi pakokaasusta ja pitkin liekin akselia. Kuva 9 esittää väkevyyssprofiileja pitkin liekin akselia polttoöljylle n:o 6 ja esisumutetulle 70/30-polttoaineelle. Kiintoaineväkevyyss polttolaitteen poistokohdassa oli lähes identtinen näillä kahdella polttoaineella. Kiintoaineväkevyyss liekin sisällä oli hieman pienempi esisumutetulla 70/30-polttoaineella. Nämä kaksi liekkiä saatiin käyttäen kahta eri sumutinta; joka tapauksessa tulokset osoittavat, että hiilen loppuunpalaminen, joka saavutettiin 32,2°C:ssa poltetulla esisumutetulla polttoaineella, oli verrattavissa lähtöpolttoöljyn n:o 6 vastaavaan arvoon, kun se poltettiin 115,6°C:ssa sumutuksen helpottamiseksi.

Aksiaaliset liekin lämpötilat mitattiin myös käyttäen vesijäähdytteistä imupyrometria ja nämä esitetään kuvassa 10. Esi-sumutetun 70/30-polttoaineen liekillä oli hieman matalampi lämpötila koko polttokammion pituudelta. Tämä oli täysin sopu-soinnussa sammutusvaikutuksen kanssa, joka 30 %:n vesipitoisuudella odotettiin olevan. Mitattu liekin lämpötilan 100-150°C:n lasku ei muodosta vakavaa ongelmaa useimmissa teollisissa polttojärjestelmissä.

7.5.5. Polttopäästökokeen tulokset

Yllä esitetyn polttokokeen jälkeen suoritettiin toinen sarja koepolttoja käyttäen taulukossa XXXVIII lueteltuja öljyjä ja näiden öljyjen esisumutettuja polttoaineita.

Taulukko XXXVIII

Koepolttoaineen spesifikaatiot ja emulsion ominaisuudet

	<u>Edgington Bunker C</u>	<u>Raaka- öljy*</u>	<u>Mohawk Bunker C</u>
Ominaispaino	0,99	0,99	0,99
Parafiineja	27 %	34 %	53 %
Aromaatteja	52 %	44 %	35 %
Viskositeetti lämpö- tilan funktiona			
<u>°C</u>	<u>CP</u>	<u>CP</u>	<u>CP</u>
93	59,65	65,60	47,72
82	83,51	87,50	59,65
71	116,91	168,35	71,58
60	214,74	322,10	107,37
49	429,48		190,88

Esisumutetun polttoaineen viskositeetit 70-150 cP.

Esisumutetun polttoaineen ominaispaino = 0,99

*California Kern County

Menettelyjä, joita käytettiin esisumutettujen polttoaineiden muodostamiseen, on kuvattu yllä. Näiden polttojen päätarkoitus oli osoittaa mahdollisuudet päästöjen vähentämiseen esisumute-

tuilla polttoaineilla. Taulukossa XXXIX on esitetty näiden polttokokeiden tulokset. Tulokset osoittavat, että tällaisten esisumutettujen polttoaineiden poltto sai aikaan merkittäviä NOX- ja SO₂-päästöjen vähennyksiä.

Taulukko XXXIX

Esisumutetuilla polttoaineilla suoritettujen polttokokeiden tulokset

	<u>Edgington Bunker C</u>	<u>Mohawk Bunker C</u>	<u>Raaka- öljy*</u>
NOX-perustaso (ppm)	550	450	355
NOX-pitoisuus (ppm) esisumutetulla poltto- aineella	270	325	300
Vähennys-%	51	28	15
SO ₂ -perustaso (ppm)	1100	840	300
SO ₂ -pitoisuus (ppm) esisumutetulla poltto- aineella	650	500	250
Vähennys-%	43	40	17

Esisumutetun polttoaineen viskositeetit 70-150 cP

Esisumutetun polttoaineen ominaispaino = 0,99

*California Kern County

Kaikki lukemat saatu 1 %:n O₂-ylimäärällä

On selvää, että monia muutoksia ja vaihtoja voidaan tehdä tähän keksintöön sellaisena kuin se on yllä esitetty poikkeamatta sen hengestä ja suojapiiristä. Kuvatut erikoistoteutusmuodot on annettu vain esimerkin vuoksi ja keksintöä rajoittavat ainoastaan liitteenä olevien patenttivaatimusten ehdot.

Patenttivaatimukset

1. Palavien, esisumutettujen polttoaineiden, jotka käsittävät hiilivedyn vesiemulsion, käyttö, tunnettu siitä, että poltetaan hiilivedyn vesiemulsiota, joka on muodostettu käyttäen tehokasta määrää pinta-aktiivisen aineen seosta, joka sisältää vähintään yhtä vesiliukoista pinta-aktiivista ainetta, joka hiilivedyn vesiemulsio (i) sisältää hiillivetyä, jonka viskositeetti on n. 82000 cP tai suurempi 27°C:ssa, ja (ii) jonka hiillivety:vesitilavuussuhde on n. 60:40 - 90:10.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, tunnettu siitä, että hiilivedyn parafiinisisältö on n. 50 paino-% tai pienempi ja aromaattisisältö on n. 15 paino-% tai suurempi.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen käyttö, tunnettu siitä, että hiilivedyn parafiinisisältö vaihtelee välillä n. 4-40 paino-%, aromaattisisältö vaihtelee välillä n. 15-70 paino-% ja asfalteenisisältö vaihtelee välillä n. 5-80 paino-%.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, tunnettu siitä, että (a) pinta-aktiivisen aineen seosta käytetään painosuhteessa n. 1:100 - 1:20 000 hiilivedystä laskettuna; (b) sanottu pinta-aktiivisen aineen seos sisältää joko (i) ionitonta etoksiloitua alkyyliifenolia, jota edustaa kaava $R_xC_6H_4(OC_2H_4)_nOH$, jossa R edustaa n. 8-12 hiiliatomia sisältävää alkyyliiryhmää, x edustaa alkyyliiryhmien lukumäärää, joka vaihtelee välillä n. 1-2, ja n edustaa etoksiryhmien lukumäärää, joka vaihtelee välillä n. 1-100; (ii) painosuhteessa n. 1:1 ionitonta etoksiloitua alkyyliifenolia, jota edustaa kaava $R_xC_6H_4(OC_2H_4)_nOH$, jossa R edustaa n. 8-12 hiiliatomia sisältävää alkyyliiryhmää, x edustaa alkyyliiryhmien lukumäärää, joka vaihtelee välillä n. 1-2 ja n edustaa etoksiryhmien lukumäärää, joka vaihtelee välillä n. 1-100, ja anionista etoksiloitua tai etoksiloimatonta alkoholisulfaattia, jota edustaa kaava $R(OC_2H_4)_nOSO_3M$, jossa R edustaa

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen käyttö, tunnettu siitä, että ioniton etoksiloitu monoalkyylifenoli on joko etoksiloitu monononyylifenoli, jossa on n. 40 etoksiryhmää tai etoksiloitu mono-oktyylifenoli, jossa on n. 40 etoksiryhmää; anioninen etoksiloitu alkoholisulfaatti on poly(3)-etoksi C₁₂-C₁₄ lineaarisen primäärisen alkoholisulfaatin ammoniumsuola; anioninen sulfatoitu etoksiloitu alkyylifenoli on sulfatoidun etoksiloidun nonyylifenolin ammoniumsuola, jossa on n. 4 etoksiryhmää; ja alkyyliaaryylisulfo-

naatti on polymeroidun alkyyliinaftaleenisulfonaatin natrium-suola.

6. Patenttivaatimuksen 1 tai 4 mukainen käyttö, tunnettu siitä, että hiilivedyn vesiemulsio muodostetaan vesifaasiin, joka sisältää metanoli/vesiseosta, jonka metanoli/-vesitilavuussuhde on 45:55 tai pienempi.

7. Patenttivaatimuksen 1 tai 4 mukainen käyttö, tunnettu siitä, että hiilivety on joko jäännöspolttoöljy, jäännöspolttoöljy n:o 6, Bunker C -öljy tai California Kern County -raakaöljy.

Patentkrav

1. Ytaktiv komposition, k ä n n e t e c k n a d av att den innerhåller:

(a) åtminstone ett vattenlösligt ytaktivt medel, som befrämjar emulgering av ett kolväte med en API-gravitet av ca 20⁰API eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid 65,5⁰C, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, i en vattenfas för bildande av en emulsion av kolvätet i vatten, i vilken volymförhållandet mellan kolvätet och vattenfasen är ca 90:10 eller lägre, vilken emulsions viskositet reducerats med minst en faktor av ca 10 jämfört med kolvälets viskositet; och

(b) minst en vattenlöslig bioemulgator, som består av en ur mikrober härledd substans, som huvudsakligen uppträder vid gränsytan mellan kolvätet och vattnet och väsentligen omger kolvätedropparna i vattenemulsionen av kolvätet, varvid en effektiv mängd av bioemulgatorn stabiliserar en vattenemulsion av kolvätet som bildats med användning av ett kolväte enligt punkt (a) under upprätthållande av en viskositet, som reducerats med åtminstone en faktor av ca 10, under minst en dag under statiska betingelser.

2. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att bioemulgatorn producerats av en bakterie av släktet Acinetobacter eller Arthrobacter.

3. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att bioemulgatorn producerats av Acinetobacter calcoaceticus-bakterien.

4. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att bioemulgatorn producerats av bakterien Acinetobacter calcoaceticus ATCC 31012, Acinetobacter calcoaceticus NRRL B-15847, Acinetobacter calcoaceticus

NRRL B-15848, *Acinetobacter calcoaceticus* NRRL B-15849, *Acinetobacter calcoaceticus* NRRL B-15860 eller *Acinetobacter calcoaceticus* NRRL B-1580.

5. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 3 eller 4, k ä n n e t e c k n a d av att bioemulgatorn utgöres av ett fullnäringsmedium efter fermentering.

6. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 3 eller 4, k ä n n e t e c k n a d av att bioemulgatorn utgöres av ett preparat, som är valt ur den grupp som består av bakterieceller, med proteas behandlade bakterieceller, homogeniserade bakterieceller, kokta bakterieceller, en supernatant vätskefraktion av ett odlingsmedium efter fermentering, en supernatant vätskefraktion av ett med proteas behandlat odlingsmedium efter fermentering och en ultrafiltrerad med proteas behandlad supernatant vätskefraktion av ett odlingsmedium efter fermentering.

7. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att bioemulgatorn utgöres av en polyanjonisk heteropolysackaridbiopolymer, α -emulsan, β -emulsan, psi-emulsan, apo- α -emulsan, apo- β -emulsan eller apo-psi-emulsan.

8. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att det ytaktiva medlet utgöres av ett mikrobiellt härlett glykolipid-bioytaktivt medel.

9. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att det ytaktiva medlet utgöres av ett nonjonogent ytaktivt medel och är antingen (i) en etoxilerad alkylfenol med formeln $R_x C_6 H_4 (OC_2 H_4)_n OH$, vari R betecknar en alkylgrupp med ca 8-12 kolatomer, x betecknar alkylgruppernas antal, som varierar inom intervallet ca 1-2, och n betecknar etoxigruppernas antal, som varierar

inom intervallet ca 1-100; (ii) en etoxilerad alkohol med formeln $R(OC_2H_4)_nOH$, vari R betecknar en förgrenad eller lineär alifatisk grupp med ca 6-18 kolatomer, och n betecknar etoxigruppernas antal, som varierar inom intervallet ca 2-100; eller (iii) en polyoxialkylerad amin med formeln $R_xN_y(CH_2)_2$, vari R betecknar en oxialkylgrupp med 2-3 kolatomer, x betecknar oxialkylgruppernas antal, som varierar inom intervallet ca 4-500 och y betecknar kväveatomernas antal, som varierar inom intervallet ca 1-2.

10. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 9, k ä n n e - t e c k n a d av att (i) den etoxilerade alkylfenolen är antingen en monononylphenol med minst ca 10 etoxigrupper, monooktylphenol med minst ca 7,5 etoxigrupper, monononylphenol med ca 40 etoxigrupper, monooktylphenol med ca 40 etoxigrupper eller monooktylphenol med ca 16 etoxigrupper; (ii) den etoxilerade alkoholen är antingen trimetylnonanol med ca 3-9 etoxigrupper eller en sekundär alkohol, i vilken den alifatiska gruppen innehåller ca 11-15 kolatomer och med ca 7 eller flera etoxigrupper; och (iii) den polyoxialkylerade aminen innehåller ca 50-450 oxialkylgrupper eller är en polyoxialkylerad diamin med ca 50 etoxigrupper och ca 60 propoxigrupper.

11. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d av att det ytaktiva medlet är ett anjoniskt ytaktivt medel och är antingen (i) en sulfaterad etoxilerad alkylfenol med formeln $RC_6H_4(OC_2H_4)_nOSO_3M$, vari R betecknar en alifatisk grupp med minst ca 8 eller 9 kolatomer, n betecknar etoxigruppernas antal, som varierar inom intervallet ca 1-100 och M är en ammonium-, natrium-, kalium-, kalcium- eller trietanolaminingrupp; (ii) ett etoxilerat alkoholsulfat med formeln $R(OC_2H_4)_nOSO_3M$, vari R betecknar en alifatisk grupp med ca 6-16 kolatomer, n betecknar etoxigruppernas antal, som varierar inom intervallet 0 - ca 4, och M är en ammonium-, natrium-, kalium-, kalcium- eller tri-

etanolamingrupp; eller (iii) ett alkylarylsulfonat med formeln $R_n Ar_m (SO_3)_x M$, vari Ar är en aromatisk grupp bestående av en bensyl-, naftyl-, fenyl-, tolyl-, xylyl- eller etylfenylgrupp, R är en lineär eller förgrenad alkylgrupp med ca 2-16 kolatomer, n är 1 eller 2, m är 1 eller större, x är minst ca 1 och M är en ammonium-, natrium-, kalcium-, kalium- eller trietanolamingrupp.

12. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a d av att (i) den sulfaterade etoxilerade alkylfenolen är ett ammoniumsalt och innehåller ca 4-9 etoxigrupper eller ett ammoniumsalt av en sulfaterad etoxilerad nonylfenol med ca 4 etoxigrupper; (ii) det etoxilerade alkoholsulfatet är ett natriumsalt av en sulfaterad laurylalkohol; och (iii) alkylarylsulfonatet är ett natriumsalt av ett polymeriserat alkylnaftalensulfonat.

13. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att den därjämte innehåller ett naftalensulfonat eller ett lignosulfonat som en ytterligare emulsionsstabilisator.

14. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 9 eller 11, k ä n n e t e c k n a d av att det därjämte innehåller ett andra vattenlösligt ytaktivt medel, som utgöres av antingen (i) ett anjoniskt etoxilerat eller oetoxilerat alkoholsulfat med formeln $R(OC_2H_4)_n OSO_3 M$, vari R betecknar en alifatisk grupp med ca 6-16 kolatomer, n betecknar etoxigruppernas antal, som varierar inom intervallet 0 - ca 4, och M är en ammonium-, natrium-, kalium- eller trietanolamingrupp, varvid nämnda alkoholsulfat är kombinerat med det första nonjonogena ytaktiva medlet i viktförhållandet ca 1:1; eller (ii) ett anjoniskt alkylarylsulfonat med formeln $R_n Ar_m (SO_3)_x M$, vari Ar är en aromatisk grupp, som består av en bensyl-, naftyl-, fenyl-, tolyl-, xylyl- eller etylfenylgrupp, R är en lineär eller förgrenad

alkylgrupp med 2-16 kolatomer, n är 1 eller 2, m är 1 eller större, x är minst ca 1 och M är en ammonium-, natrium-, kalium-, kalcium- eller trietanolamingrupp, varvid nämnda alkylarylsulfonat är kombinerat med det första nonjonogena eller anjoniska ytaktiva medlet i viktförhållandet ca 1:1 (andra:första).

15. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a d av att det etoxilerade alkoholsulfatet är ett ammoniumsalt av ett poly(3)etoxi C_{12-14} lineärt, primärt alkoholsulfat.

16. Ytaktiv komposition, som befrämjar väsentligen stabiliserad emulgering av ett kolväte med en API-gravitet av ca 20° API eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid $65,5^{\circ}\text{C}$, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, i en vattenfas för bildande av en emulsion, i vilken volymförhållandet mellan kolvätet och vattenfasen är ca 90:10 eller lägre, vilken emulsions viskositet reducerats med minst en faktor av ca 10 i jämförelse med kolvätets viskositet och vilken reducerade viskositet bibehålles under statiska betingelser under minst omkring en dag, k ä n n e t e c k n a d av att den ytaktiva kompositionen innehåller:

- (a) ca 1-50 vikt-% α -emulsan; och
- (b) ca 50-91 vikt-% av ett vattenlösligt nonjonogent ytaktivt medel, som är valt ur den grupp, som består av (i) en etoxilerad alkylfenol med formeln $R_x C_6 H_4 (OC_2 H_4)_n OH$, vari R betecknar en alkylgrupp med ca 8-12 kolatomer, x betecknar antalet alkylgrupper, som varierar inom intervallet ca 1-2, och n betecknar etoxigruppernas antal, som varierar inom intervallet ca 1-100; (ii) en etoxilerad alkohol med formeln $R(OC_2 H_4)_n OH$, vari R betecknar en förgrenad eller lineär alifatisk grupp med ca 6-18 kolatomer, och n betecknar etoxigruppernas antal, som varierar inom intervallet ca 2-100; och (iii) en polyoxialkylerad amin med formeln $R_x N_y (CH_2)_2$,

vari R betecknar en oxialkylgrupp med 2-3 kolatomer, x betecknar oxialkylgruppernas antal, som varierar inom intervallet ca 4-500, och y betecknar kväveatomernas antal, som varierar inom intervallet 1-2.

17. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 16, k ä n n e - t e c k n a d av att α -emulsanet föreligger i en mängd av ca 10-20 vikt-% och att det nonjonogena ytaktiva medlet är antingen en etoxilerad monononylfenol med ca 40 etoxigrupper, etoxilerad monooktylfenol med ca 40 etoxigrupper, etoxilerad monooktylfenol med ca 15 etoxigrupper, etoxilerad monononylfenol med ca 70 etoxigrupper, etoxilerad monooktylfenol med ca 70 etoxigrupper och kombinationer därav, eller en etoxilerad sekundär alkohol, i vilken den alifatiska gruppen innehåller ca 11-15 kolatomer och ca 7 etoxigrupper eller flera, vilket nonjonogena ytaktiva medel föreligger i en mängd av ca 80-90 vikt-%.

18. Ytaktiv komposition, som befrämjar väsentligen stabiliserad emulgering i en vattenfas av ett kolväte med en API-gravitet av ca 20⁰API eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid 65,5⁰C, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, för bildande av en vattenemulsion av kolvätet, vari volymförhållandet mellan kolvätet och vattenfasen är ca 90:10 eller lägre, vilken emulsions viskositet reducerats med minst en faktor av ca 10 i jämförelse med kolvätets viskositet och vilken reducerade viskositet bibehålles under statiska betingelser under minst ca en dag, k ä n n e - t e c k n a d av att nämnda ytaktiva komposition innehåller

(a) ca 10-20 viktprocent α -emulsan; och

(b) ca 90-80 vikt-% av ett vattenlösligt ytaktivt medel, som är valt ur den grupp som består av (i) en sulfaterad etoxilerad alkylfenol med formeln $RC_6H_4(OC_2H_4)_nOSO_3M$, vari R betecknar en alifatisk grupp med ca 8 eller 9 kolatomer, n betecknar etoxigruppernas antal, som varierar inom intervallet ca 1-100, och M är en ammonium-, natrium-, kalium-,

kalci-um- eller trietanolamingrupp; (ii) ett etoxilerat alkoholsulfat med formeln $R(OC_2H_4)_nOSO_3M$, vari R betecknar en alifatisk grupp med ca 6-16 kolatomer, n betecknar etoxigruppernas antal, som varierar inom intervallet ca 0-4, och M är en ammonium-, natrium-, kalium-, kalci-um- eller trietanolamingrupp; och (iii) ett alkylarylsulfonat med formeln $R_nAr_m(SO_3)_xM$, vari Ar är en aromatisk grupp som utgöres av en bensyl-, naftyl-, fenyl- eller tolyl-, xylyl- eller etylfenylgrupp, R är en lineär eller förgrenad alkylgrupp med ca 2-16 kolatomer, n är 1 eller 2, m är 1 eller större, x är minst 1 och M är en ammonium-, natrium-, kalci-um-, kalium eller trietanolamingrupp.

19. Ytaktiv komposition, som befrämjar väsentligen stabiliserad emulgering i en vattenfas av ett kolväte med en API-gravitet av ca $20^{\circ}API$ eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, för bildande av en vattenemulsion av kolvätet, vari volymförhållandet mellan kolvätet och vattenfasen är ca 90:10 eller lägre, vilken emulsions viskositet reducerats med minst en faktor av ca 10 i jämförelse med kolvätets viskositet och vilken reducerade viskositet bibehålles under minst ca en dag, k ä n n e - t e c k n a d av att nämnda ytaktiva komposition innehåller:

- (a) ca 1-50 vikt-% α -emulsan; och
- (b) ca 50-90 vikt-% av en kombination innehållande (i) en vattenlöslig nonjonogen etoxilerad alkylfenol med formeln $R_xC_6H_4(OC_2H_4)_nOH$, vari R betecknar en alkylgrupp med ca 8-12 kolatomer, x betecknar alkylgruppernas antal, som varierar inom intervallet ca 1-2, och n betecknar etoxigruppernas antal, som varierar inom intervallet ca 1-100, och (ii) ett vattenlösligt anjoniskt etoxilerat eller oetoxilerat alkoholsulfat med formeln $R(OC_2H_4)_nOSO_3M$, vari R betecknar en alifatisk grupp med ca 6-16 kolatomer, n betecknar etoxigruppernas antal, som varierar inom inter-

vallet ca 0-4, och M är en ammonium-, natrium-, kalium-, kalcium- eller trietanolamingrupp, varvid viktförhållandet i nämnda kombination är ca 1:1.

20. Ytaktiv komposition enligt patentkravet 19, k ä n n e - t e c k n a d av att α -emulsanet föreligger i en mängd av ca 10-20 vikt-%, att den nonjonogena etoxilerade monoalkylfenolen är en monononylphenol med ca 40 etoxigrupper, och att det anjoniska etoxilerade alkoholsulfatet är ett ammoniumsalt av ett poly(3)etoxi C_{12} - C_{14} lineärt primärt alkoholsulfat, vilken nonjonogena etoxilerade monoalkylphenol är kombinerad med nämnda anjoniska etoxilerade alkoholsulfat i viktförhållandet ca 1:1, vilken kombination föreligger i den ytaktiva kompositionen i en mängd av ca 80-90 vikt-%.

21. Ytaktiv komposition, som befrämjar väsentligen stabiliserad emulgering i en vattenfas av ett kolväte med en API-gravitet av ca 20° API eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid $65,5^{\circ}\text{C}$, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, för bildande av en vattenemulsion av kolvätet, vari volymförhållandet mellan kolvätet och vattenfasen är ca 90:10, vilken emulsions viskositet reducerats med minst en faktor av ca 10 i jämförelse med kolvärets viskositet och vilken reducerade viskositet bibehålles under statiska betingelser under minst ca en dag, k ä n n e t e c k n a d av att nämnda ytaktiva komposition innehåller:

- (a) ca 15 vikt-% α -emulsan; och
- (b) antingen (i) ca 42,5 vikt-% av en etoxilerad monononylphenol med ca 40 etoxigrupper, och ca 42,5 vikt-% av ett ammoniumsalt av ett poly(3)-etoxi C_{12} - C_{14} lineärt primärt alkoholsulfat; eller (ii) ca 85 vikt-% av en etoxilerad monononylphenol med ca 40 etoxigrupper; eller (iii) ca 85 vikt-% av en etoxilerad monooktylphenol med ca 40 etoxigrupper; eller (iv) ca 42,5 vikt-% av en etoxilerad monononylphenol med ca 40 etoxigrupper och ca 42,5 vikt-% av

en etoxilerad monooktylfenol med ca 40 etoxigrupper.

22. Ytaktiv komposition, som befrämjar väsentligen stabiliserad emulgering i en vattenfas av ett kolväte med en API-gravitet av ca 20°API eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid 65,5°C, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, för bildande av en vattenemulsion av kolvätet, vari volymförhållandet mellan kolvätet och vattenfasen är ca 90:10 eller lägre, vilken emulsions viskositet reducerats med minst en faktor av ca 10 i jämförelse med kolvätets viskositet och vilken reducerade viskositet bibehålles under statiska betingelser under minst ca en dag, k ä n n e t e c k n a d av att nämnda ytaktiva komposition innehåller:

- (a) ca 17 vikt-% av ett fullnäringsmedium α -emulsan;
- (b) ca 50 vikt-% av en etoxilerad monooktylfenol med ca 70 etoxigrupper; och
- (c) ca 33 vikt-% av en etoxilerad monononylfenol med ca 70 etoxigrupper.

23. Ytaktiv komposition, som befrämjar väsentligen stabiliserad emulgering i en vattenfas av ett kolväte med en API-gravitet av ca 20°API eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid 65,5°C, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, för bildande av en vattenemulsion av kolvätet, i vilken volymförhållandet mellan kolvätet och vattenfasen är ca 90:10 eller lägre, vilken emulsions viskositet reducerats med minst en faktor av ca 10 i jämförelse med kolvätets viskositet och vilken reducerade viskositet bibehålles under statiska betingelser under minst ca en dag, k ä n n e t e c k n a d av att nämnda ytaktiva komposition innehåller:

- (a) ca 14 vikt-% av ett fullnäringsmedium α -emulsan;
- (b) ca 43 vikt-% av en etoxilerad monooktylfenol med ca 40 etoxigrupper;

(c) ca 29 vikt-% av en etoxilerad monononylfenol med ca 40 etoxigrupper; och

(d) ca 14 vikt-% av ett lignosulfonatsalt.

24. Förfarande för transport av viskösa kolväten, k ä n - n e t e c k n a t av att (a) man bildar en kolvätesol med användning av en ytaktiv komposition enligt patentkravet 1, 3, 4, 16, 18, 19, 21, 22 eller 23 i viktförhållandet ca 1:100 - 1:20 000 räknat på kolvätet, vilken kolvätesol (i) innehåller ett kolväte med en API-gravitet av ca 20°API eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid 65,5°C, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, och (ii) vilket kolväte:vattenvolymförhållande är ca 50:50 - 75:25; och (b) transporterar kolvätesolen.

25. Förfarande för transport av viskösa kolväten, k ä n - n e t e c k n a t av att (a) man bildar en kolvätesol med användning av en ytaktiv komposition i viktförhållandet ca 1:500 - 1:5000 räknat på kolvätet, vilken ytaktiv komposition innehåller ca 15 vikt-% α -emulsan och ca 85 vikt-% av en etoxilerad alkylfenol, vilken etoxilerade alkylfenol är antingen en monononylfenol med ca 40 etoxigrupper eller en monooktylfenol med ca 40 etoxigrupper, vilken kolvätesol (i) innehåller ett kolväte med en API-gravitet av ca 20°API eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid 65,5°C, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, och (ii) vilket kolväte:vattenvolymförhållande är ca 65:35 - 75:25; och (b) transporterar kolvätesolen.

26. Förfarande enligt patentkravet 25, k ä n n e t e c k - n a t av att vattnet är antingen sötvatten eller saltvatten.

27. Förfarande enligt patentkravet 25, k ä n n e t e c k - n a t av att kolvätesolen transporteras antingen med ett

fartyg, en pråm eller en tankbil eller genom pumpning genom en rörledning.

28. Förfarande enligt patentkravet 25, k ä n n e t e c k - n a t av att kolvätesolen bildas av ett kolväte, som är antingen Boscan-råolja, Texas-fire flood-råolja, restbrännolja n:o 6, Jibaro-råolja, El Jobo-råolja, Kansas-råolja, California-vakuumrestolja, Oklahoma-vakuumrestolja, tysk visbreaker-restolja, Texas visbreaker-restolja, katalytiskt hydrerad restolja, ROSE-restolja eller lösttjära.

29. Förfarande enligt patentkravet 25, k ä n n e t e c k - n a t av att kolvätet är Boscan-råolja och kolväte:vattenförhållandet i kolvätesolen är ca 70:30.

30. Förfarande enligt patentkravet 29, k ä n n e t e c k - n a t av att kolvätesolen transporteras genom pumpning av densamma genom en ouppvärmad rörledning.

31. Förfarande för utnyttjande av viskösa kolväten såsom brännbara föratomiserade bränslen, k ä n n e t e c k n a t av att (a) man bildar en kolvätesol med användning av en ytaktiv komposition enligt patentkravet 1, 3, 4, 16, 18, 19, 21, 22 eller 23 i viktförhållandet ca 1:100 - 1: 20 000 räknat på kolvätet, vilken kolvätesol (i) innehåller ett kolväte med en API-gravitet av ca 20^oAPI eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid 65,5^oC, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, och (ii) vars kolväte:vattenvolymförhållande är ca 60:40 - 90:10, och (b) bränner den.

32. Förfarande för utnyttjande av viskösa kolväten såsom brännbara, föratomiserade bränslen, k ä n n e t e c k - n a t av att (A) man bildar en kolvätesol med användning av en ytaktiv komposition i viktförhållandet ca 1:100 - 1:20 000 räknat på kolvätet, vilken ytaktiva komposition innehåller ca 15 vikt-% α -emulsan och antingen (a) ca 42,5 vikt-% av en etoxilerad monononylfenol med ca 40 etoxi-

grupper och ca 42,5 vikt-% av ett ammoniumsalt av ett poly-(3)etoxi C_{12} - C_{14} lineärt, primärt alkoholsulfat; eller (b) ca 85 vikt-% av en etoxilerad monononylphenol med ca 40 etoxigrupper eller en etoxilerad monooktylphenol med ca 40 etoxigrupper, vilken kolvätesol (i) innehåller ett kolväte med en API-gravitet av ca 20° API eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid $65,5^{\circ}\text{C}$, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, och (ii) vars kolväte:vattenvolymförhållande är ca 70:30, och (B) bränner den.

33. Förfarande för utnyttjande av viskösa kolväten såsom brännbara föratomiserade bränslen, k ä n n e t e c k n a t av att (a) man bildar en vattenemulsion av kolvätet med användning av en verksam mängd av en ytaktiv komposition som innehåller minst ett vattenlösligt ytaktivt medel, vilken vattenemulsion av kolvätet (i) innehåller ett kolväte med en viskositet av ca 100 cP eller högre, och (ii) vars kolväte:vattenvolymförhållande är ca 60:40 - 90:10; och (b) bränner den.

34. Förfarande för utnyttjande av viskösa kolväten som brännbara, föratomiserade bränslen, k ä n n e t e c k n a t av att (a) man bildar en kolvätesol med användning av en verksam mängd av en ytaktiv komposition, som innehåller minst ett vattenlösligt ytaktivt medel och minst en vattenlöslig bioemulgator, vilken kolvätesol (i) innehåller ett kolväte med en viskositet av ca 100 cP eller högre och (ii) vars kolväte:vattenvolymförhållande är ca 60:40 - 90:10; och (b) bränner den.

35. Förfarande enligt patentkravet 33 eller 34, k ä n n e t e c k n a t av att kolvätets paraffinhalt är ca 50 vikt-% eller lägre och aromathalt ca 15 vikt-% eller högre.

36. Förfarande enligt patentkravet 33 eller 34, k ä n n e t e c k n a t av att kolvätets paraffinhalt varierar

inom intervallet ca 4-40 vikt-%, aromathalt varierar inom intervallet ca 15-70 vikt-% och asfaltenhalt varierar inom intervallet ca 5-80 vikt-%.

37. Förfarande enligt patentkravet 33, k ä n n e t e c k -
n a t av att (a) den ytaktiva kompositionen användes i vikt-
förhållandet ca 1:100 - 1:20 000 räknat på kolvätet; (b)
nämnda ytaktiva komposition innehåller antingen (i) en non-
jonogen etoxilerad alkylfenol med formeln $R_x C_6 H_4 (OC_2 H_4)_n OH$,
vari R betecknar en alkylgrupp med ca 8-12 kolatomer, x be-
tecknar alkylgruppernas antal, som varierar inom intervallet
ca 1-2, och n betecknar etoxigruppernas antal, som varierar
inom intervallet ca 1-100; (ii) i viktförhållandet ca 1:1
en nonjonogen etoxilerad alkylfenol med formeln
 $R_x C_6 H_4 (OC_2 H_4)_n OH$, vari R betecknar en alkylgrupp med ca 8-12
kolatomer, x betecknar alkylgruppernas antal, som varierar
inom intervallet ca 1-2, och n betecknar etoxigruppernas
antal, som varierar inom intervallet ca 1-100, och ett an-
joniskt etoxilerat eller oetoxilerat alkoholsulfat med for-
melin $R(OC_2 H_4)_n OSO_3 M$, vari R betecknar en alifatisk grupp med
ca 6-16 kolatomer, n betecknar etoxigruppernas antal, som
varierar inom intervallet ca 0-4, och M är en ammonium-,
natrium-, kalium-, kalcium- eller trietanolamingrupp;
(iii) en anjonisk sulfaterad etoxilerad alkylfenol med for-
melin $RC_6 H_4 (OC_2 H_4)_n OSO_3 M$, vari R betecknar en alifatisk
grupp med minst ca 8 eller 9 kolatomer, n betecknar etoxi-
gruppernas antal, som varierar inom intervallet ca 1-100,
och M är en ammonium-, natrium-, kalium-, kalcium- eller
trietanolamingrupp; eller (iv) i viktförhållandet ca 9:1
en anjonisk sulfaterad etoxilerad alkylfenol med formeln
 $RC_6 H_4 (OC_2 H_4)_n OSO_3 M$, vari R betecknar en alifatisk grupp
med minst ca 8 eller 9 kolatomer, n betecknar etoxigrupper-
nas antal, som varierar inom intervallet ca 1-100, och M
är en ammonium-, natrium-, kalium-, kalcium- eller tri-
etanolamingrupp, och ett anjoniskt alkylarylsulfonat med
formeln $R_n Ar_m (SO_3)_x M$, vari Ar är en aromatisk grupp, som
är en bensyl-, naftyl-, fenyl-, tolyl-, xylyl- eller etyl-
fenylgrupp, R är en lineär eller förgrenad alkylgrupp med

ca 2-16 kolatomer, n är 1 eller 2, m är 1 eller större, x är minst 1 och M är en ammonium-, natrium-, kalcium-, kalium- eller trietanolamgrupp, och (c) nämnda vattenemulsion av kolvätet (i) innehåller ett kolväte med en API-gravitet av ca 20°API eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid 65,5°C, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, och (ii) vars kolväte:vattenvolymförhållande är ca 60:40 - 90:10.

38. Förfarande enligt patentkravet 37, k ä n n e t e c k n a t av att den nonjonogena etoxilerade monoalkylfenolen är antingen en etoxilerad monononylfenol med ca 40 etoxigrupper eller en etoxilerad monooktylfenol med ca 40 etoxigrupper; det anjoniska etoxilerade alkoholsulfatet är ett ammoniumsalt av ett poly(3)etoxi C₁₂-C₁₄ lineärt primärt alkoholsulfat; den anjoniska sulfaterade etoxilerade alkylfenolen är ett ammoniumsalt av en sulfaterad etoxilerad nonylfenol med ca 4 etoxigrupper; och alkylarylsulfonatet är ett natriumsalt av ett polymeriserat alkyl-naftalensulfonat.

39. Förfarande enligt patentkravet 32, 33, 34 eller 37, k ä n n e t e c k n a t av att vattenemulsionen av kolvätet bildas i en vattenfas, som innehåller en metanol/vattenblandning, vars metanol/vattenvolymförhållande är 45:55 eller lägre.

40. Förfarande enligt patentkravet 32, 33, 34 eller 37, k ä n n e t e c k n a t av att kolvätet är antingen en restbrännolja, en restbrännolja n:o 6, Bunker C-olja eller California Kern County -råolja.

41. Brännbart föratomiserat bränsle, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller en med en bioemulgator stabiliserad vattenemulsion av ett kolväte, vilken är bildad genom emulgering i en vattenfas av ett kolväte med en API-gravitet av ca 20°API eller lägre, en viskositet av ca 100

cP eller högre vid 65,5°C, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, med användning av en ytaktiv komposition enligt patentkravet 1, 3, 4, 16, 18, 19, 21, 22 eller 23 i viktförhållandet ca 1:100 - 1: 20 000 räknat på kolvätet, vilken vattenemulsion av kolvätet har ett kolväte:vattenvolymförhållande av ca 60:40 - 90:10.

42. Föratomiserat bränsle enligt patentkravet 41, k ä n - n e t e c k n a t av att kolvätet är antingen en restolja eller råolja.

43. Föratomiserat bränsle enligt patentkravet 41, k ä n - n e t e c k n a t av att kolvätet är en restolja och är antingen restolja n:o 6, California-vakuumrestolja, Oklahoma-vakuumrestolja, tysk visbreaker-restolja, Texas visbreaker-restolja, katalytiskt hydrerad restolja, ROSE-restolja, löst-tjära eller Bunker C-olja.

44. Föratomiserat bränsle enligt patentkravet 41, k ä n - n e t e c k n a t av att kolvätet är antingen Boscan-råolja, Texas fireflood-råolja, Jibaro-råolja, El Jobo-råolja, California Kern County-råolja eller Kansas-råolja.

45. Föratomiserat bränsle enligt patentkravet 41, k ä n - n e t e c k n a t av att vattenfasen är en metanol/vattenblandning, vars metanol:vattenförhållande är ca 45:55 eller lägre.

46. Föratomiserat bränsle, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller en med en bioemulgator stabiliserad vattenemulsion av ett kolväte, vilken är bildad genom emulgering i en vattenfas av ett kolväte med en API-gravitet av ca 20°API eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid 65,5°C, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, med

användning av en ytaktiv komposition, som innehåller ca 15 vikt-% α -emulsan och antingen (i) ca 42,5 vikt-% av en etoxilerad monononylfenol med ca 40 etoxigrupper, och ca 42,5 vikt-% av ett ammoniumsalt av ett poly(3)etoxi $C_{12}-C_{14}$ lineärt primärt alkoholsulfat; (ii) ca 85 vikt-% av en etoxilerad monononylfenol med ca 40 etoxigrupper eller en etoxilerad monooktylfenol med ca 40 etoxigrupper, eller (iii) ca 42,5 vikt-% av en etoxilerad monononylfenol med ca 40 etoxigrupper och ca 42,5 vikt-% av en etoxilerad monooktylfenol med ca 40 etoxigrupper, vilken ytaktiv komposition föreligger i ett viktförhållande av ca 1:100 - 1:20 000 räknat på kolvätet och nämnda vattenemulsion av kolvätet har ett kolväte:vattenvolymförhållande av ca 60:40 - 90:10.

47. Brännbart föratomiserat bränsle, k ä n n e t e c k - n a t av att det innehåller en med en bioemulgator stabiliserad vattenemulsion av ett kolväte, vilken är bildad genom emulgering i en vattenfas av ett kolväte med en API-gravitet av ca 20° API eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid $65,5^{\circ}\text{C}$, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, med användning av en ytaktiv komposition, som innehåller ca 17 vikt-% av ett fullnäringsmedium α -emulsan, ca 50 vikt-% av en etoxilerad monooktylfenol med ca 70 etoxigrupper och ca 33 vikt-% av en etoxilerad monononylfenol med ca 70 etoxigrupper i viktförhållandet ca 1:100 - 1:20 000 räknat på kolvätet, vilken vattenemulsion av kolvätet har ett kolväte:vattenvolymförhållande av ca 60:40 - 90:10.

48. Brännbart föratomiserat bränsle, k ä n n e t e c k - n a t av att det innehåller en med en bioemulgator stabiliserad vattenemulsion av ett kolväte, som är bildad genom emulgering i en vattenfas av ett kolväte med en API-gravitet av ca 20° API eller lägre, en viskositet av ca 100 cP eller högre vid $65,5^{\circ}\text{C}$, en paraffinhalt av ca 50 vikt-% eller lägre och en aromathalt av ca 15 vikt-% eller högre, med

användning av en ytaktiv komposition, som innehåller ca 14 vikt-% av fullnäringsmedium α -emulsan, ca 43 vikt-% av en etoxilerad monooktylphenol med ca 40 etoxigrupper, ca 29 vikt-% av en etoxilerad monononylphenol med ca 40 etoxigrupper och ca 14 vikt-% av ett lignosulfonatsalt, i ett viktförhållande av ca 1:100 - 1:20 000 räknat på kolvätet, vilken vattenemulsion av kolvätet har ett kolväte:vattenvolymförhållande av ca 60:40 - 90:10.

49. Föratomiserat bränsle enligt patentkravet 46, k ä n - n e t e c k n a t av att kolvätet är antingen en restbrännolja n:o 6, Bunker C-olja eller California Kern County-råolja.

50. Föratomiserat bränsle enligt patentkravet 46, 47 eller 48, k ä n n e t e c k n a t av att vattenfasen är en metanol/vattenblandning, som innehåller metanol och vatten i förhållandet ca 45:55 eller lägre.

51. Förfarande för minskande av bränsleutsläpp, k ä n - n e t e c k n a t av att i brännaren inmatas ett föratomiserat bränsle.

52. Förfarande för minskning av bränsleutsläpp, k ä n - n e t e c k n a t av att i brännaren inmatas ett brännbart föratomiserat bränsle enligt patentkravet 46, 47 eller 48.

53. Förfarande enligt patentkravet 52, k ä n n e t e c k - n a t av att bränsleutsläppen är antingen NOX-utsläpp eller SO₂-utsläpp.

54. Förfarande enligt patentkravet 53, k ä n n e t e c k - n a t av att NOX-utsläppen reduceras minst ca 15 % och SO₂-utsläppen reduceras minst ca 9 %.

55. Föratomiserat bränsle enligt patentkravet 41, k ä n - n e t e c k n a t av att kolvätet är en blandning av

(a) ett första kolväte, som inte är emulgerbart med nämnda ytaktiva komposition, och (b) åtminstone ett andra kolväte, som förmår reglera det första kolvätet till en form, som är emulgerbar med nämnda ytaktiva komposition.

56. Förfarande för framställning av ett föratomiserat bränsle av ett kolväte med en viskositet av ca 100 cP eller högre vid 100°C, k ä n n e t e c k n a t av att det omfattar steg, vid vilka:

(a) kolvätet upphettas till flytande tillstånd vid en temperatur över 100°C;

(b) det upphettade kolvätet bringas i kontakt med en vattenfas, som innehåller en ytaktiv komposition, som förmår befrämja emulgering av det upphettade kolvätet;

(c) kolvätet och vattenfasen blandas för bildande av en emulsion under samtidigt upprätthållande av ett tillräckligt tryck för att förhindra förångning av vattnet i vattenfasen vid stegets (a) förhöjda temperatur; och

(d) emulsionen avkyles snabbt i en värmeväxlare till en temperatur under ca 100°C.

57. Förfarande enligt patentkravet 56, k ä n n e t e c k n a t av att kolvätet är en vakuurestolja.

58. Förfarande enligt patentkravet 56, k ä n n e t e c k n a t av att kolvätet är en California-vakuumrestolja, den ytaktiva kompositionen innehåller ca 90 % av ett lineärt alkylbensensulfonat och ca 10 % α -emulsan, upphettningstemperaturen är ca 149°C och ett tryck av ca 4,8 bar upprätthålles.

59. Förfarande för framställning av ett föratomiserat bränsle av ett termiskt krackat kolväteutflöde, k ä n n e t e c k n a t av att det omfattar steg, vid vilka:

(a) kolväteutflödet upphettas till flytande tillstånd;

(b) kolväteutflödet bringas i kontakt med en vattenfas, som innehåller en ytaktiv komposition, som förmår befrämja

emulgeringen av det upphettade kolväteutflödet för bildande av en emulsion; och

(c) den upphettade emulsionen avkyles omedelbart till en temperatur ca 56°C under kolvätets mjukningspunkt.

60. Förfarande enligt patentkravet 59, k ä n n e t e c k - n a t av att kolväteutflödet är en visbreaker-restolja, som kännetecknas av en begynnande fasseparation.

61. Förfarande enligt patentkravet 59, k ä n n e t e c k - n a t av att kolväteutflödet är en tysk visbreaker-restolja och den ytaktiva kompositionen innehåller ca 50 vikt-% av en nonjonogen monooktylfenol med ca 70 etoxigrupper, ca 33 vikt-% av en nonjonogen monononylfenol med ca 70 etoxigrupper och ca 17 vikt-% α -emulsan.

62. Förfarande för framställning av ett föratomiserat bränsle med reducerad viskositet, k ä n n e t e c k n a t av att det innefattar steg, vid vilka:

(a) bildas en uppslamning, i vilken partiklar av ett kolväte med hög mjukningspunkt är dispergerade i en vattenfas, som innehåller en ytaktiv komposition, som förmår befrämja dispergering av partiklarna i vattenfasen;

(b) av ett kolväte med lägre mjukningspunkt än kolvätematerialet i steg (a) bildas ett föratomiserat bränsle; och

(c) uppslamningen från steg (a) blandas med det föratomiserade bränslet från steg (b).

63. Förfarande enligt patentkravet 62, k ä n n e t e c k - n a t av att kolvätematerialet med hög mjukningspunkt är antingen stenkolk, koks eller ROSE-restolja.

64. Förfarande enligt patentkravet 62, k ä n n e t e c k - n a t av att uppslamningen och det föratomiserade bränslet blandas i förhållandet ca 1:1.

65. Förfarande enligt patentkravet 62, k ä n n e t e c k -
n a t av att partiklarna av kolvätematerialet med hög mjuk-
ningspunkt har individuellt en diameter av ca 30 μ m eller
mindre.

66. Förfarande enligt patentkravet 62, k ä n n e t e c k -
n a t av att kolvätematerialet med hög mjukningspunkt är
ROSE-restolja, kolvätet med lägre mjukningspunkt är Califor-
nia-vakuumrestolja och den ytaktiva kompositionen, som använ-
des för bildande av uppslamningen och det föratomiserade
bränslet, innehåller ca 43 vikt-% av en nonjonogen monooktyl-
fenol med ca 40 etoxigrupper, ca 29 vikt-% av en nonjonogen
monononylfenol med ca 40 etoxigrupper, ca 14 vikt-% av ett
lignosulfonatsalt och ca 14 vikt-% α -emulsan.

FIG. 1

1/9

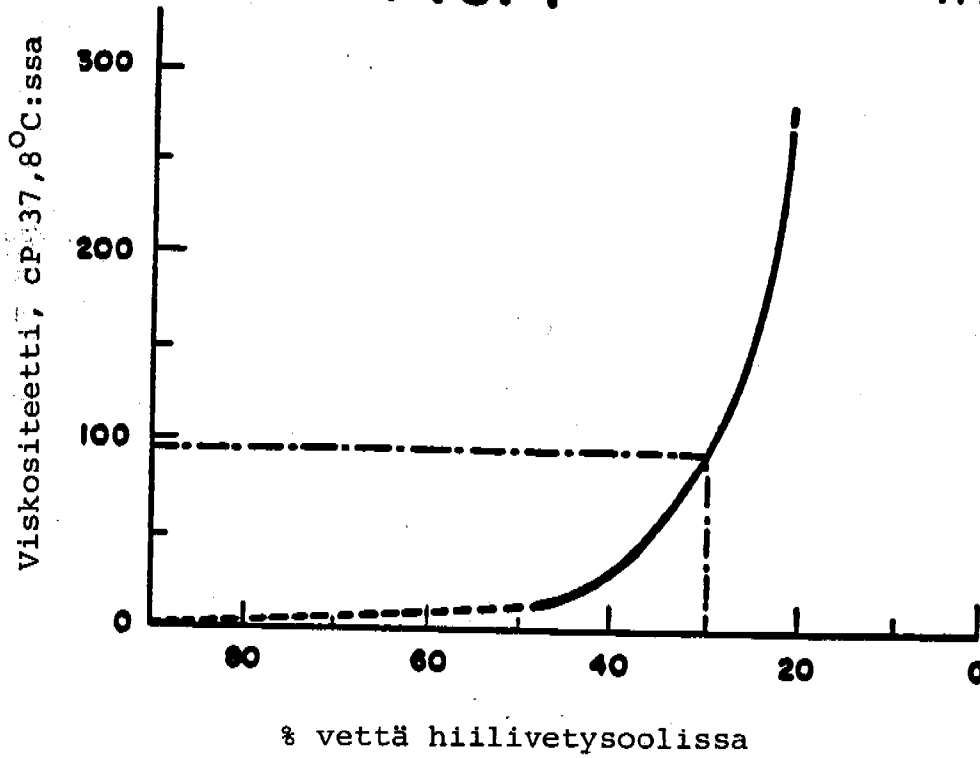


FIG. 8

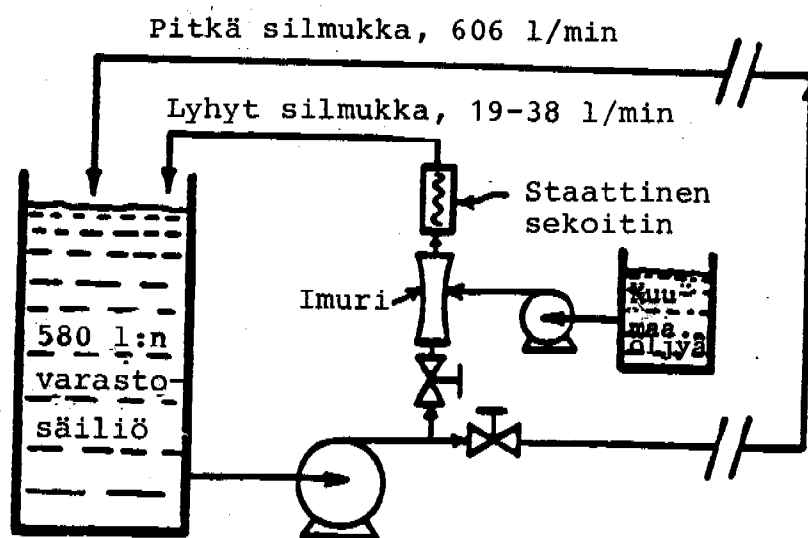
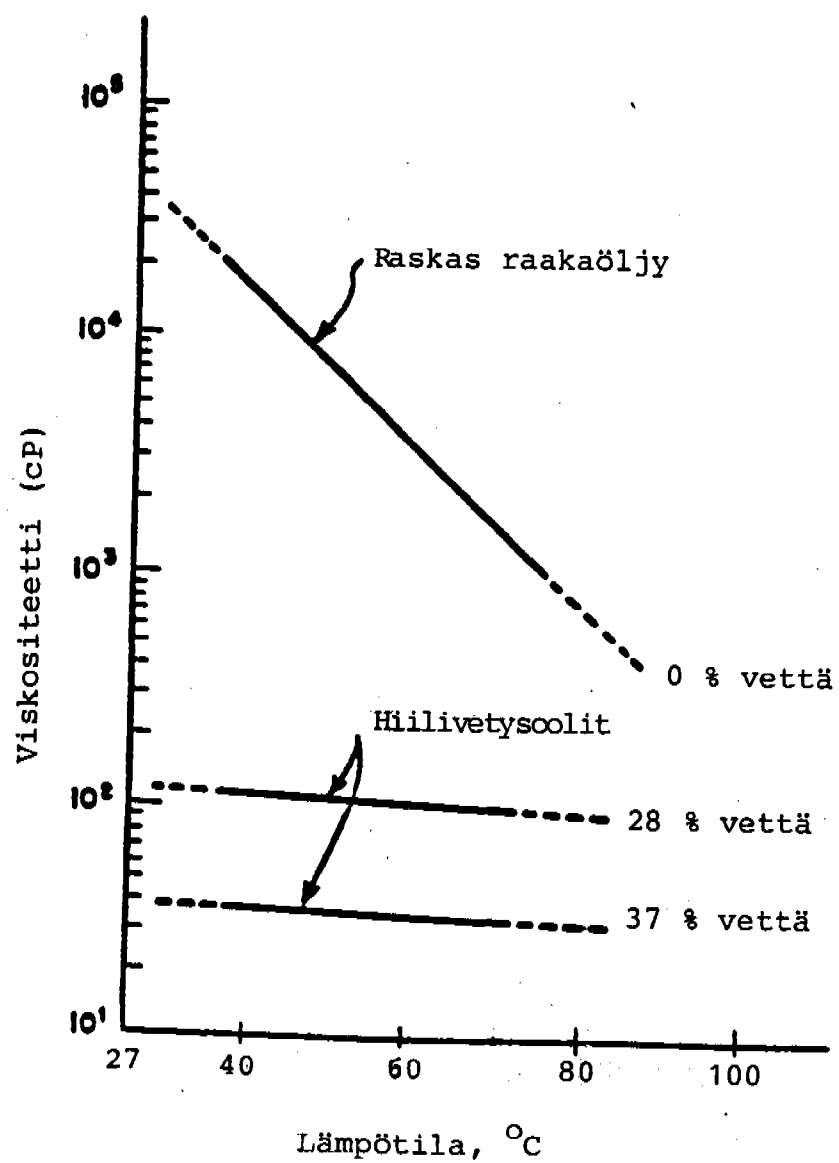


FIG. 2

2/9



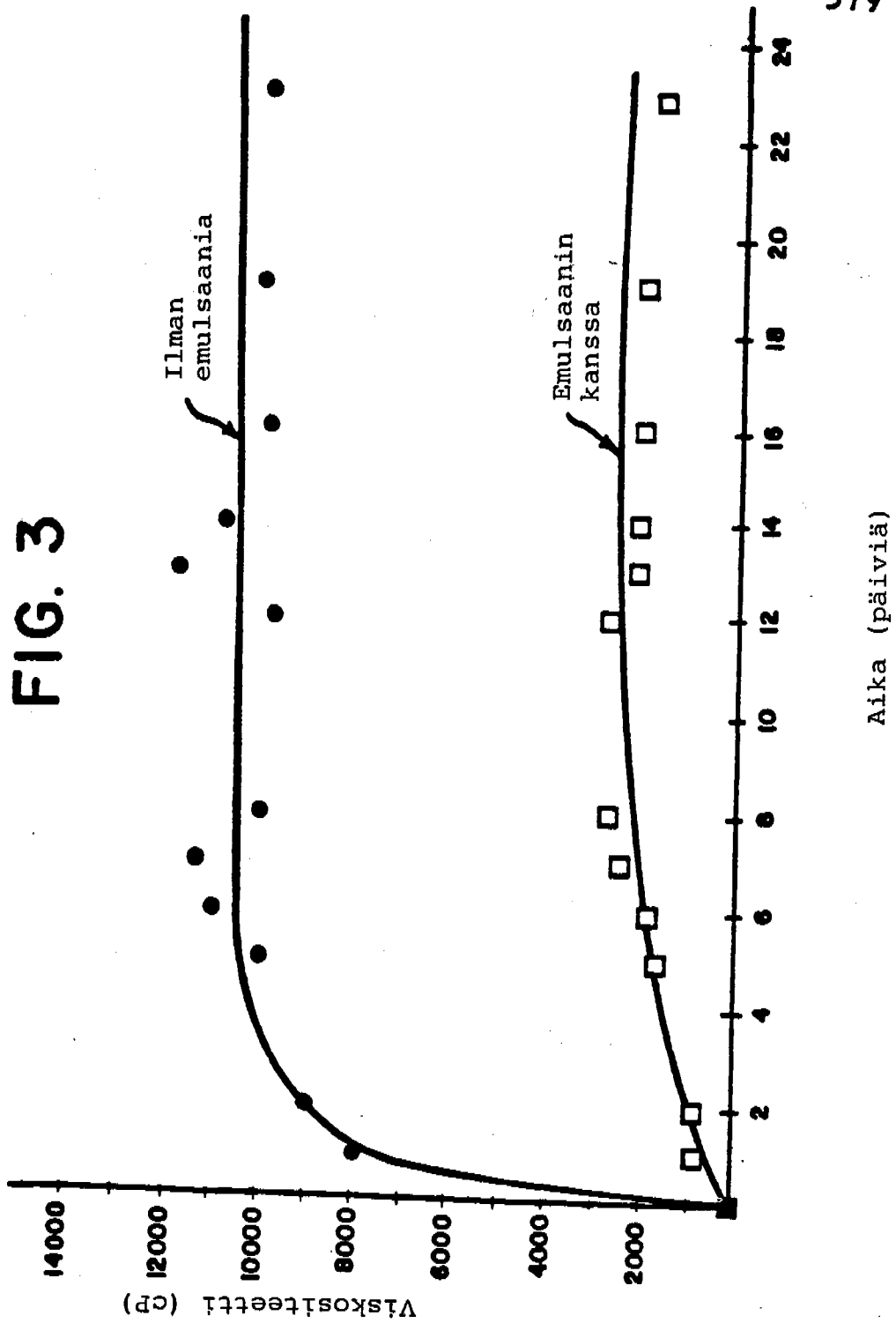
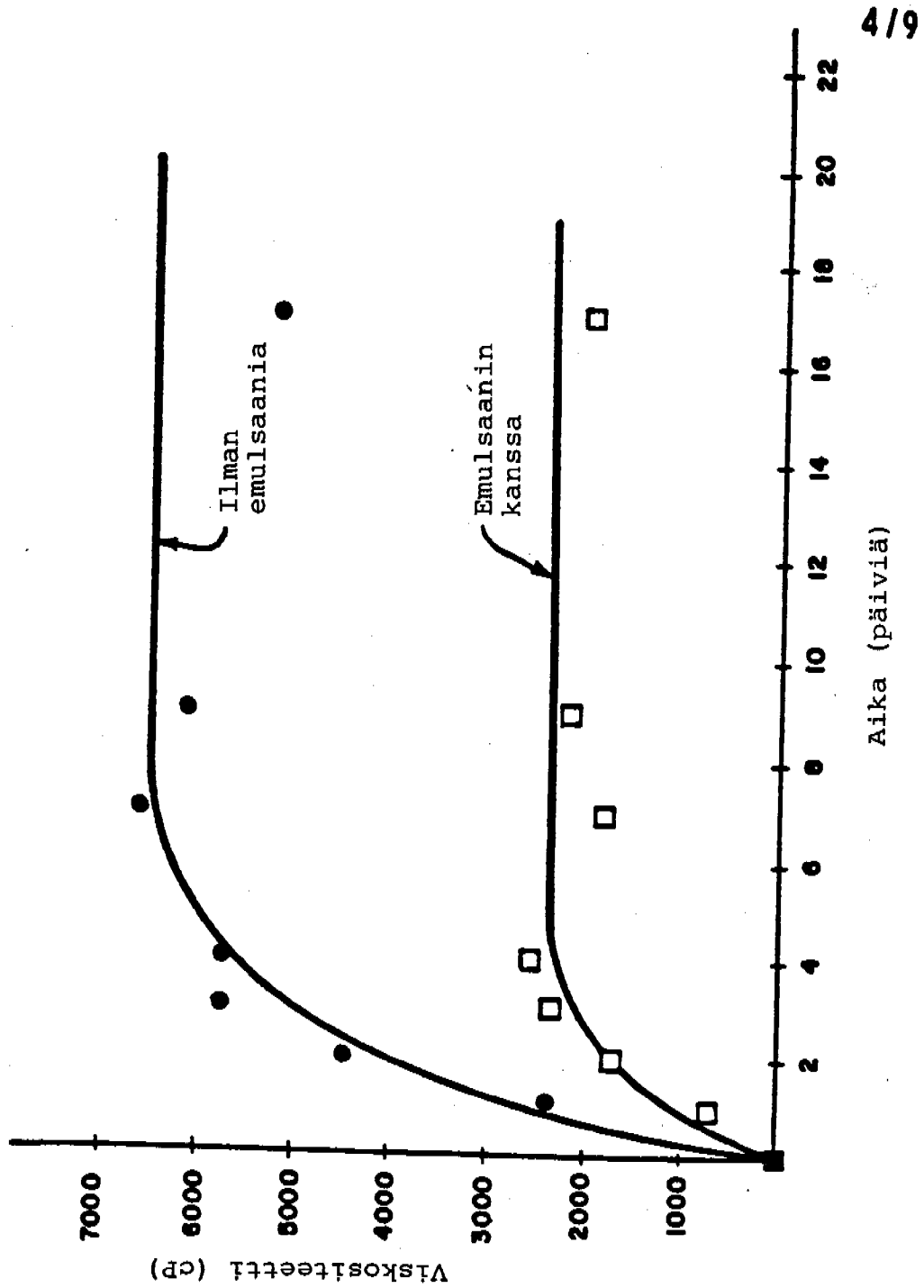


FIG. 4



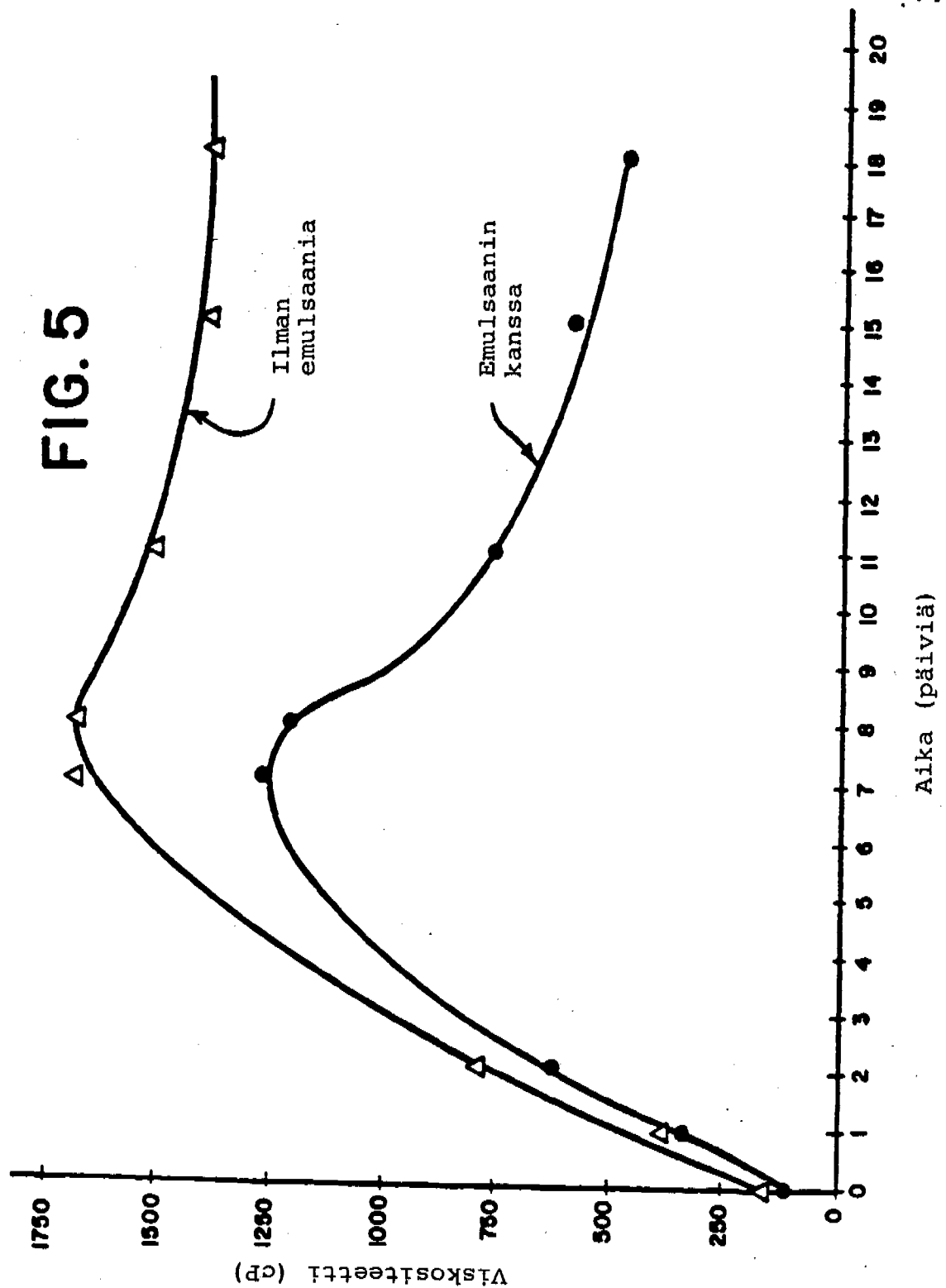


FIG. 6

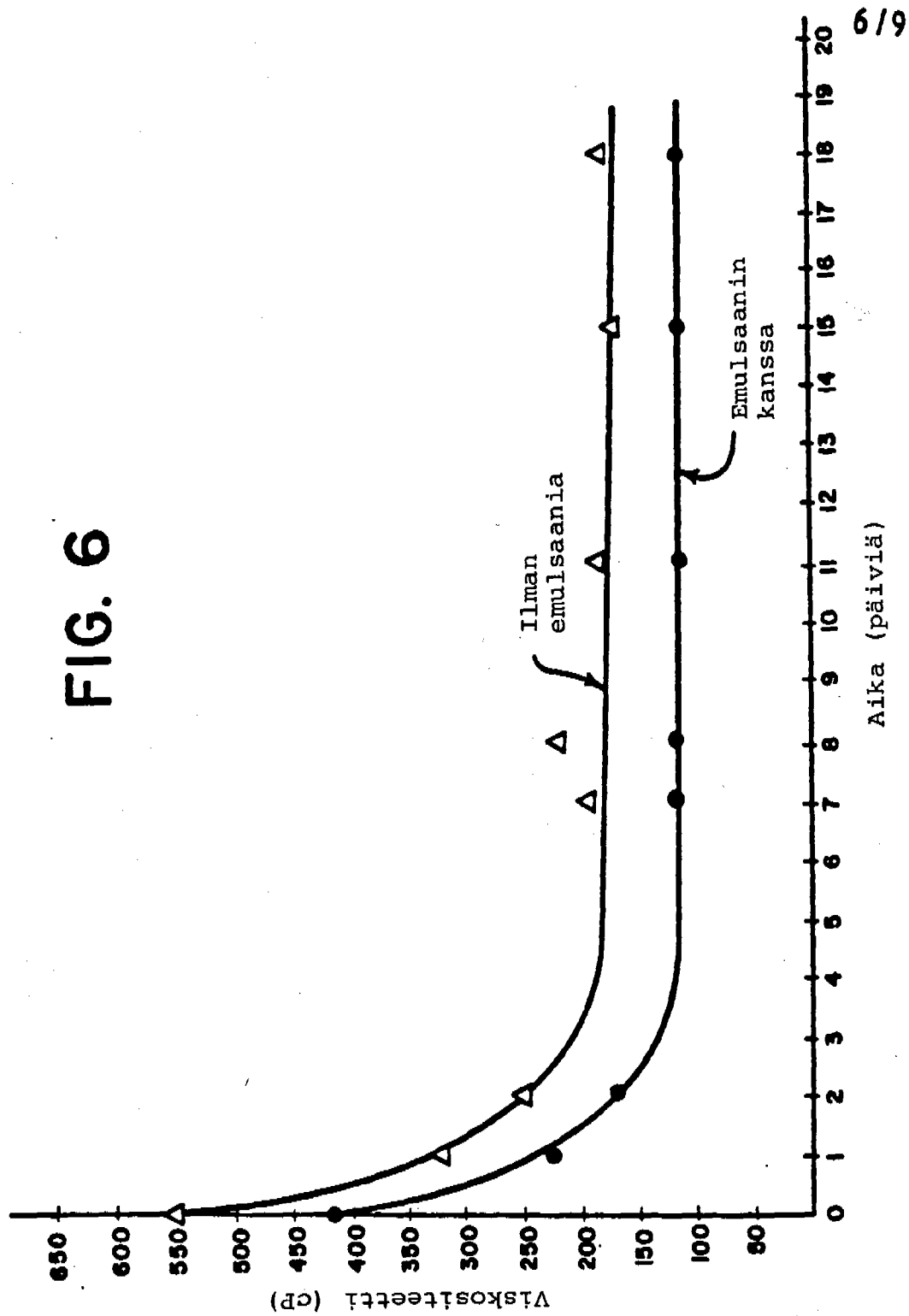


FIG. 7

7/9

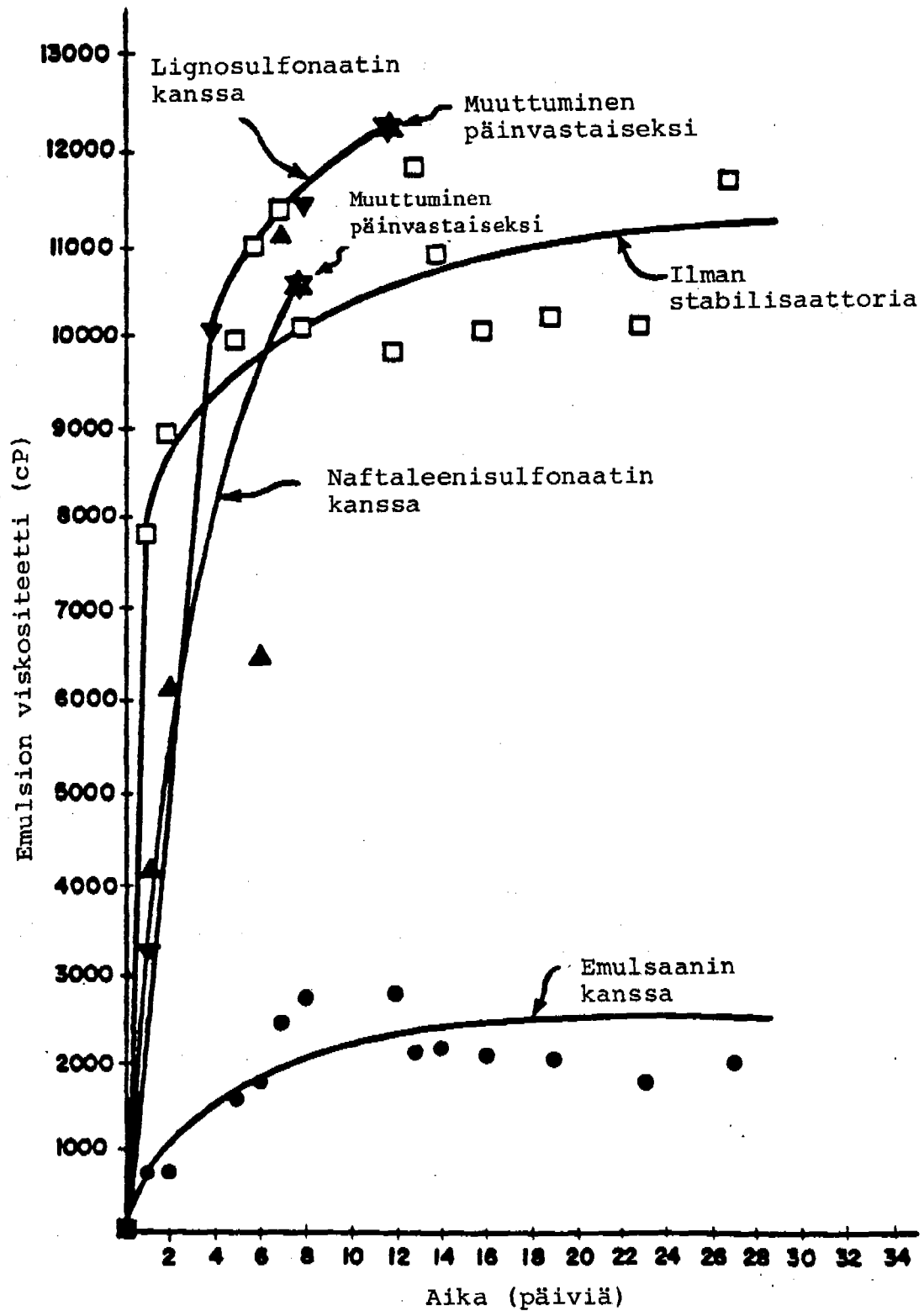


FIG. 9

8/9

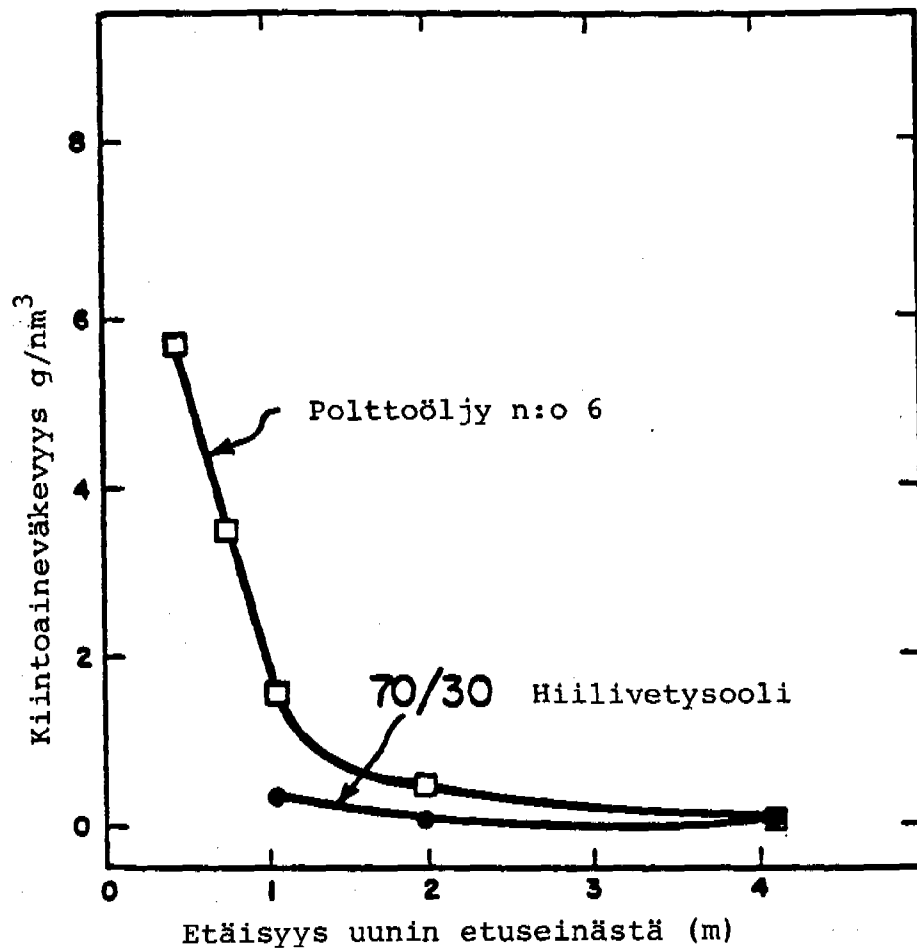
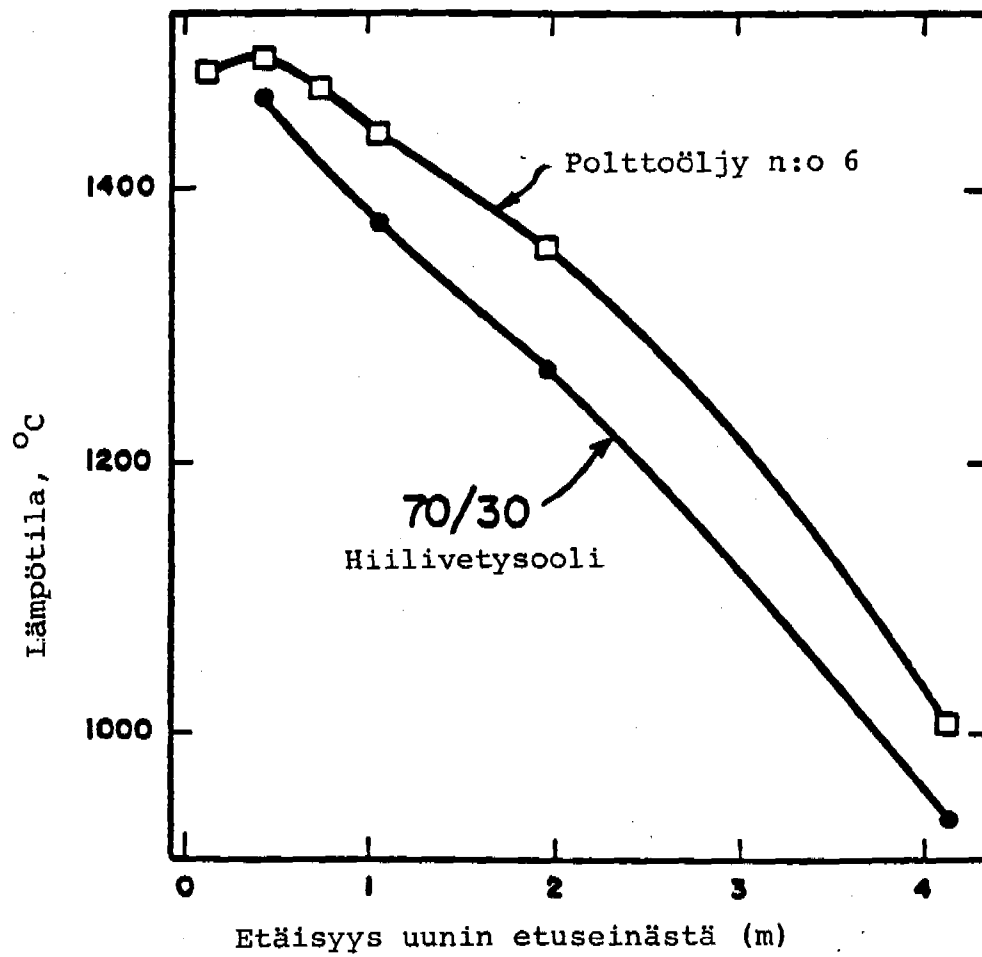


FIG. 10

9/9



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI P 65 379 (B 01 F 17/42)

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US P 4 108 193 (F 17 D 1/17), P 4 265 264 (F 17 D 1/17),
P 4 395 354 (B 01 F 17/30)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

20.8.72 PRH

Allekirjoitus