



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI 0714719-8 A2**

(22) Data de Depósito: 10/12/2007
(43) Data da Publicação: 07/05/2013
(RPI 2209)



(51) *Int.Cl.:*
C10M 141/10
C10M 141/00

(54) **Título:** REDUÇÃO DE ARRASTE DE ÓLEOS CRUS ASFALTÊNICOS

(30) **Prioridade Unionista:** 22/12/2006 US 11/615,539

(73) **Titular(es):** Conocophillips Company

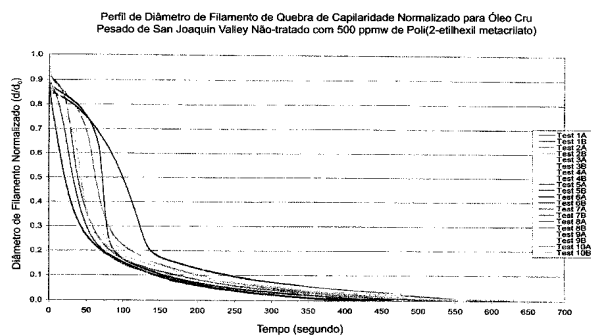
(72) **Inventor(es):** Kenneth W. Smith, Ray L. Johnston, Stuart N. Milligan, Timothy L. Burden, Wayne R. Dreher, William F. Harris

(74) **Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007086923 de 10/12/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/079642 de 03/07/2008

(57) **Resumo:** REDUÇÃO DE ARRASTE DE ÓLEOS CRUS ASFALTÊNICOS. A presente invenção refere-se a um sistema para redução de queda de pressão associada com o fluxo turbulento de óleo cru asfáltênico através de um conduto. O óleo cru tem um alto teor de asfalto, e/ou uma baixa gravidade API. Tal redução na queda de pressão é alcançada pelo tratamento do óleo cru asfáltênico com um polímero de redução de arraste de alto peso molecular que pode ter um parâmetro de solubilidade dentro de cerca de 20 por cento do parâmetro de solubilidade do óleo cru pesado. O polímero de redução de arraste pode também compreender os resíduos de monômeros tendo pelo menos um heteroátomo.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**REDUÇÃO DE ARRASTE DE ÓLEOS CRUS ASFALTÊNICOS**".

1. Campo da Invenção

5 A presente invenção se refere, de um modo geral, a redutores de arraste de alto peso molecular para uso em óleos crus. Em outro aspecto, a presente invenção se refere a polímeros de redução de arraste de alto peso molecular para uso em óleos crus tendo um teor asfáltênico de pelo menos cerca de 3 por cento em peso, e uma gravidade API de menos do que 26°.

2. Descrição da Técnica Anterior

10 Quando fluidos são transportados por um oleoduto, existe tipicamente uma queda na pressão do fluido devido à fricção entre a parede do oleoduto e o fluido. Devido a esta queda de pressão, para um dado oleoduto, o fluido deve ser transportado com pressão suficiente para alcançar a produção desejada. Quando taxas de fluxo mais altas são desejadas através do
15 oleoduto, mais pressão deve ser aplicada devido ao fato que, à medida que as taxas de fluxo aumentam, a diferença na pressão causada pela queda de pressão também aumenta. Contudo, limitações de projeto nas tubulações limitam a quantidade de pressão que pode ser empregada. Os problemas associados com queda de pressão são mais agudos quando os fluidos são transportados sobre longas distâncias. Tais quedas de pressão podem resultar
20 em ineficiências que aumentam os custos de equipamento e de operação.

Para aliviar os problemas associados com queda de pressão, muitos na indústria utilizam aditivos de redução de arraste no fluido em escoamento. Quando o fluxo de fluido em um oleoduto é turbulento, redutores
25 de arraste poliméricos de alto peso molecular podem ser empregados para aumentar o fluxo. Um redutor de arraste é uma composição capaz de reduzir substancialmente perda de fricção associada com o fluxo turbulento de um fluido através de um oleoduto. O papel destes aditivos é suprimir o crescimento de redemoinhos turbulentos, que resultam em taxa de fluxo mais alta
30 a uma pressão de bombeio constante. Polímeros de pesos moleculares ultra-altos são conhecidos por funcionarem bem como redutores de arraste, particularmente nos líquidos de hidrocarboneto. Em geral, a redução de arraste

depende, em parte, do peso molecular do aditivo de polímero e da sua capacidade de dissolver no hidrocarboneto sob fluxo turbulento. Os polímeros de redução de arraste efetivos têm tipicamente pesos moleculares em excesso de cinco milhões.

- 5 Redutores de arraste poliméricos convencionais, contudo, tipicamente não funcionam bem em óleos crus tendo uma gravidade API baixa e/ou um alto teor de asfalto. Conseqüentemente, existe uma necessidade de agentes de redução de arraste capaz de reduzir a queda de pressão associada com o fluxo turbulento de gravidade API baixa e/ou óleos crus de
- 10 asfalto-altos através das tubulações.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

- Em uma concretização da presente invenção, é provido um método compreendendo: introdução de um polímero de redução de arraste em um hidrocarboneto líquido tendo um teor de asfalto de pelo menos cerca
- 15 de 3 por cento em peso e uma gravidade API de menos do que cerca de 26° para produzir, desse modo, um hidrocarboneto líquido tratado. O polímero de redução de arraste compreende pelo menos cerca de 10.000 unidades de repetição, e uma pluralidade das unidades de repetição compreende um heteroátomo.

- 20 Em outra concretização da presente invenção, é provido um método compreendendo: introdução de um polímero de redução de arraste em um hidrocarboneto líquido tendo um teor de asfalto de pelo menos cerca de 3 por cento em peso e uma gravidade API de menos do que cerca de 26° para produzir, desse modo, um hidrocarboneto líquido tratado. O polímero
- 25 de redução de arraste inclui pelo menos uma unidade de repetição tendo pelo menos um heteroátomo, e a viscosidade do hidrocarboneto líquido tratado é não menor do que a viscosidade do hidrocarboneto líquido antes do tratamento com o polímero de redução de arraste.

- Em ainda outra concretização da presente invenção, é provido
- 30 um método para reduzir queda de pressão associada com o fluxo turbulento de óleo cru pesado através de oleoduto, no qual referido óleo cru pesado tem uma gravidade API de menos do que cerca de 26°, e um teor de asfal-

teno de pelo menos cerca de 5 por cento em peso. O método desta concretização compreende: (a) introdução de um polímero de redução de arraste no óleo cru pesado, no qual o polímero de redução de arraste compreende pelo menos cerca de 25.000 unidades de repetição; e (b) escoamento do óleo cru tratado resultante através do oleoduto, no qual a viscosidade do óleo cru tratado é não menor do que a viscosidade do óleo cru pesado antes do tratamento com o polímero de redução de arraste.

Em ainda outra concretização da presente invenção, é provido um método compreendendo: introdução de um polímero de redução de arraste em um hidrocarboneto líquido tendo um teor de asfalto de pelo menos cerca de 3 por cento em peso e uma gravidade API de menos do que cerca de 26°, para produzir, desse modo, um hidrocarboneto líquido tratado. O polímero de redução de arraste compreende pelo menos cerca de 10.000 unidades de repetição, e tem um parâmetro de solubilidade de pelo menos cerca de 17.

Em ainda outra concretização da presente invenção, é provido um método compreendendo: introdução de um polímero de redução de arraste em um hidrocarboneto líquido tendo um teor de asfalto de pelo menos cerca de 3 por cento em peso e uma gravidade API de menos do que cerca de 26°, para produzir, desse modo, um hidrocarboneto líquido tratado. O polímero de redução de arraste compreende pelo menos cerca de 10.000 unidades de repetição, e tem um parâmetro de solubilidade dentro de pelo menos cerca de 20 por cento do parâmetro de solubilidade de referido hidrocarboneto líquido.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS DE DESENHO

Uma concretização preferida da presente invenção é descrita em detalhe abaixo com referência às figuras de desenho em anexo, no qual:

A figura 1 é um gráfico de diâmetro de filamento normalizado versus tempo representando o tempo de quebra de capilaridade normalizada para Óleo Cru Pesado de San Joaquim Valley determinado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4.

A figura 2 é um gráfico de diâmetro de filamento normalizado

versus tempo representando o tempo de quebra de capilaridade normalizada para Óleo Cru Pesado de San Joaquin Valley tendo 500 partes por milhão em peso (ppmw) de poli(metacrilato de 2-etilhexila) dissolvidas neste determinado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4, e

5 A figura 3 é um gráfico de diâmetro de filamento normalizado versus tempo representando o tempo de quebra de capilaridade normalizada para Óleo Cru Pesado de San Joaquim Valley tendo 500 ppmw de um poli(1-deceno) dissolvidas neste determinado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4.

10 DESCRIÇÃO DETALHADA

De acordo com uma concretização da presente invenção, a queda de pressão associada com escoamento de um hidrocarboneto líquido através de um conduto, tal como um oleoduto, pode ser reduzida pelo tratamento do hidrocarboneto líquido com um polímero de redução de arraste tendo pelo menos um heteroátomo. Em uma concretização, o hidrocarboneto líquido pode ser um óleo cru pesado.

Em uma concretização da presente invenção, o hidrocarboneto líquido pode compreender compostos de asfaleno. Conforme aqui usado, "asfaltenos" são definidos como a fração separada do óleo cru ou produtos de petróleo após adição de pentano, conforme descrito abaixo no Exemplo 3. Conquanto difícil de se caracterizar, os asfaltenos são geralmente verificados por serem compostos polares, de alto peso molecular, não-cristalinos, que existem no óleo cru. Em uma concretização da presente invenção, o hidrocarboneto líquido pode compreender compostos de asfaleno em uma quantidade de pelo menos cerca de 3 por cento em peso, na faixa de cerca de 4 a cerca de 35 por cento em peso, ou na faixa de 5 a 25 por cento em peso.

Em outra concretização da presente invenção, o hidrocarboneto líquido pode compreender heteroátomos. Conforme aqui usado, o termo "heteroátomo" é definido como qualquer átomo que não é um átomo de carbono ou hidrogênio. Tipicamente, heteroátomos incluem, mas não estão limitados a, átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, fósforo e cloro. Em uma concreti-

zação, o hidrocarboneto líquido pode compreender enxofre em uma quantidade de pelo menos cerca de 1 por cento em peso, na faixa de cerca de 1 a cerca de 10 por cento em peso, na faixa de cerca de 1,2 a cerca de 9 por cento em peso, ou na faixa de cerca de 1,5 a cerca de 8 por cento em peso.

- 5 Adicionalmente, o hidrocarboneto líquido pode compreender nitrogênio em uma quantidade de pelo menos cerca de 1.300 partes por milhão em peso (ppmw), pelo menos cerca de 1.400 ppmw, ou pelo menos 1.500 ppmw.

Em outra concretização da presente invenção, o hidrocarboneto líquido pode compreender um ou mais componente de metal. Em uma concretização, o hidrocarboneto líquido pode compreender metais em uma
10 quantidade de pelo menos cerca de 1 ppmw, na faixa de cerca de 1 a cerca de 2.000 ppmw, na faixa de cerca de 50 a cerca de 1.500 ppmw, ou na faixa de cerca de 100 a cerca de 1.000 ppmw. Metais típicos incluem, mas não estão limitados a, níquel, vanádio e ferro. Em uma concretização, o hidro-
15 carboneto líquido pode compreender níquel em uma quantidade de pelo menos cerca de 1 ppmw, na faixa de cerca de 5 a cerca de 500 ppmw, ou na faixa de cerca de 10 a cerca de 250 ppmw. Adicionalmente, o hidrocarb-
neto líquido pode compreender vanádio em uma quantidade de pelo menos cerca de 1 ppmw, na faixa de cerca de 5 a cerca de 500 ppmw, ou na faixa
20 de cerca de 10 a cerca de 250 ppmw. Adicionalmente, o hidrocarboneto líquido pode compreender ferro em uma quantidade de pelo menos cerca de 1 ppmw, na faixa de cerca de 2 a cerca de 500 ppmw, ou na faixa de cerca de 5 a cerca de 100 ppmw.

Em outra concretização da presente invenção, o hidrocarboneto
25 líquido pode compreender um resíduo. Conforme aqui usado, o termo "resíduo" é definido como o material residual remanescente no fundo de uma torre de fracionamento após a destilação de óleo cru conforme determinado por método teste ASTM D2892-05. Em uma concretização, o hidrocarboneto líquido pode compreender pelo menos cerca de 10 por cento em peso, pelo
30 menos cerca de 15 por cento em peso, ou na faixa de 20 a 60 por cento em peso de um resíduo tendo um ponto de ebulição inicial de pelo menos cerca de 565,5°C (1050°F).

Em outra concretização, o hidrocarboneto líquido pode compreender carbono de conradson. Conforme aqui usado, o termo "carbono de conradson" é definido como a quantidade medida de resíduo de carbono deixado após evaporação e pirólise de óleo cru conforme determinado por método teste ASTM D189-05. Em uma concretização, o hidrocarboneto líquido pode compreender carbono de conradson em uma quantidade de pelo menos cerca de 1 por cento em peso, na faixa de cerca de 2 a cerca de 50 por cento em peso, na faixa de cerca de 3,5 a 45 por cento em peso, ou na faixa de 5 a 40 por cento em peso.

Em outra concretização da presente invenção, o hidrocarboneto líquido pode ter uma gravidade API baixa a intermediária. Conforme aqui usado, o termo "gravidade API" é definido como a escala de gravidade específica desenvolvida pelo Instituto Americano de Petróleo para medição da densidade relativa de vários líquidos de petróleo. A gravidade API de um hidrocarboneto líquido é determinada de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{Gravidade API} = (141,5/\text{SG a } 60^{\circ}\text{F}) - 131,5$$

onde SG é a gravidade específica do hidrocarboneto líquido a 60°F. Adicionalmente, a gravidade específica pode ser determinada usando-se o método teste ASTM D1298. Em uma concretização, o hidrocarboneto líquido pode ter uma gravidade API de menos do que cerca de 26°, na faixa de cerca de 5° a cerca de 25°, ou na faixa de 5° a 23°.

Em outra concretização da presente invenção, o hidrocarboneto líquido pode ser um componente de uma mistura fluida que compreende adicionalmente um fluido de não-carbono e/ou uma fase não-líquida. Em uma concretização, o fluido de não-carbono pode compreender água, e a fase não-líquida pode compreender gás natural. Adicionalmente, quando o hidrocarboneto líquido é um componente de uma mistura fluida, o hidrocarboneto pode contar com pelo menos 50 por cento em peso, pelo menos 60 por cento em peso, ou pelo menos 70 por cento em peso da mistura fluida.

Em outra concretização da presente invenção, o hidrocarboneto líquido pode ter um parâmetro de solubilidade suficiente para permitir pelo menos dissolução parcial do polímero de redução de arraste acima mencio-

nado no hidrocarboneto líquido. O parâmetro de solubilidade (δ_2) do hidrocarboneto líquido pode ser determinado de acordo com a seguinte equação:

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

onde ΔH_v é a energia de vaporização, R é a constante de gás universal, T é a temperatura em Kelvin, e V é o volume molar. δ_2 é dado em unidades de MPa^{1/2}. O parâmetro de solubilidade para o hidrocarboneto líquido é determinado de acordo com a equação acima e a descrição encontrada nas páginas 465-467 de Strausz, O. & Lown, M., *The Chemistry of Alberta Oil Sands, Bitumes and Heavy Oils* (Alberta Energy Research Institute, 2003). Em uma concretização, o hidrocarboneto líquido pode ter um parâmetro de solubilidade de pelo menos 17 MPa^{1/2}, ou na faixa de cerca de 17,1 a cerca de 24 MPa^{1/2}, ou na faixa de 17,5 a 23 MPa^{1/2}.

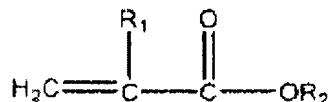
Conforme mencionado acima, o hidrocarboneto líquido pode ser um óleo cru pesado. Exemplos adequados de óleos crus pesados incluem, mas não estão limitados a, cru pesado Merey, cru pesado Petrozuata, cru pesado Corocoro, cru pesado Albion, cru pesado Bow River, cru pesado Maya, e cru pesado San Joaquim Valley. Adicionalmente, o hidrocarboneto líquido pode ser uma mistura de óleo cru pesado com hidrocarbonetos mais leves ou diluentes. Exemplos adequados de óleos crus misturados incluem, mas não estão limitados a, Western Canadian e Marlim Bland.

Conforme mencionado acima, o hidrocarboneto líquido pode ser tratado com um polímero de redução de arraste. Em uma concretização da presente invenção, o polímero de redução de arraste pode estar na forma de um redutor de arraste de látex compreendendo um polímero de alto peso molecular disperso em uma fase contínua aquosa. O redutor de arraste de látex pode ser preparado, via polimerização de emulsão de uma mistura de reação compreendendo um ou mais monômeros, uma fase contínua, pelo menos um tensoativo, e um sistema de iniciação. A fase contínua geralmente compreende pelo menos um componente selecionado a partir do grupo consistindo em água, líquidos orgânicos polares, e misturas destes. Quando água é o constituinte selecionado da fase contínua, a mistura de reação pode também compreender um tampão. Adicionalmente, conforme descrito em

maiores detalhe abaixo, a fase contínua pode opcionalmente compreender um inibidor de hidrato. Em outra concretização, o polímero de redução de arraste pode estar na forma de uma suspensão ou solução de acordo com qualquer método conhecido na técnica.

- 5 Em uma concretização da presente invenção, o polímero de redução de arraste pode compreender uma pluralidade de unidades de repetição dos resíduos de um ou mais dos monômeros selecionados a partir do grupo consistindo em:

(A)

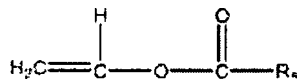


- no qual R_1 é H ou um radical C1-C10 alquila, e R_2 é H, um radical C1-C30 alquila, um radical C5-C30 cicloalquila substituído ou não-substituído, um radical C6-C20 arila substituído ou não-substituído, um radical arila-substituído C1-C10 alquila, um radical $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}_A$ - ou $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_x\text{R}_A$, no qual x está na faixa de a partir de 1 a 50, e R_A é H, um radical C1-C30 alquila, ou um radical C6-C30 alquilarila;

- 15 (B) $\text{R}_3\text{-areno-R}_4$

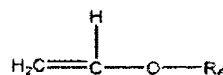
- no qual areno é uma fenila, naftila, antracenila, ou fenantrenila, R_3 é $\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $\text{CH}_3\text{-C}=\text{CH}_2$, e R_4 é H, um radical C1-C3 alquila, um radical C5-C30 cicloalquila substituído ou não-substituído, Cl, SO_3 , OR_B ou COOR_C , no qual R_B é H, um radical C1-C30 alquila, um radical C5-C30 cicloalquila substituído ou não-substituído, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, ou um radical arila-substituído C1-C10 alquila, e no qual R_C é H, um radical C1-C30 alquila, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, ou um radical arila-substituído C1-C10 alquila;

(C)



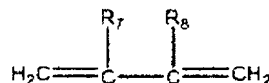
no qual R_5 é H, um radical C1-C30 alquila, ou um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído;

(D)



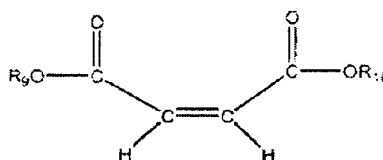
no qual R_6 é H, um radical C1-C30 alquila, ou um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído;

(E)



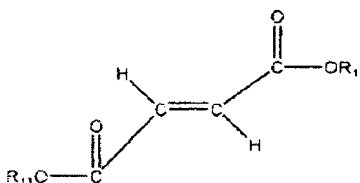
- 5 no qual R_7 é H ou um radical C1-C18 alquila, e R_8 é H, um radical C1-C18 alquila, ou Cl;

(F)



no qual R_9 e R_{10} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

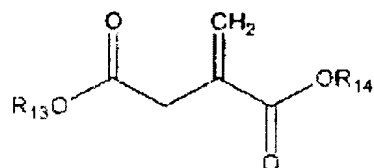
(G)



- 10 no qual R_{11} e R_{12} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um

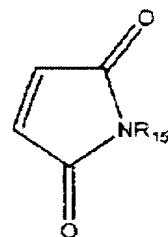
radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

(H)



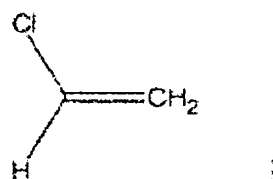
- 5 no qual R_{13} e R_{14} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

(I)

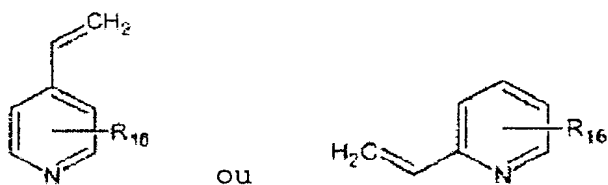


no qual R_{15} é H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

(J)

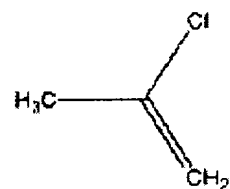


(K)



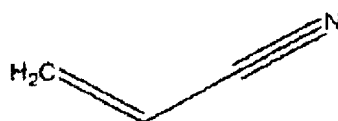
no qual R_{16} é H, um radical C1-C30 alquila, ou um radical arila C6-C20;

(L)



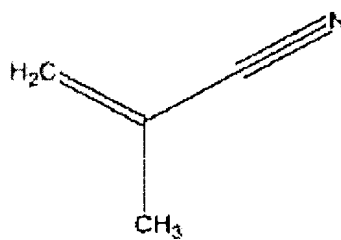
;

(M)



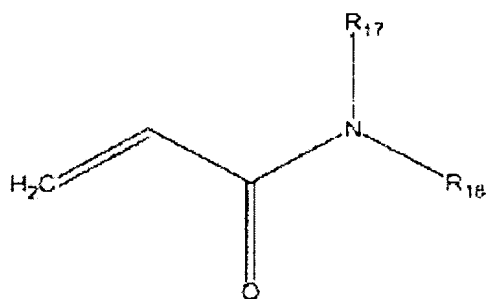
;

(N)



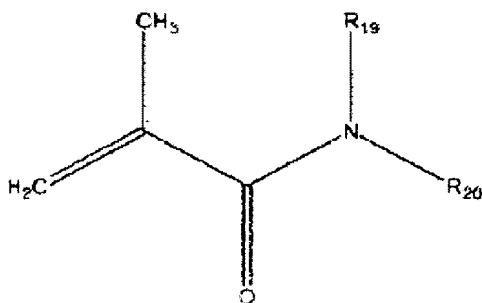
;

(O)



no qual R_{17} e R_{18} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

(P)



no qual R_{19} e R_{20} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um
 5 radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila
 C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos.

Em uma concretização da presente invenção, o polímero de re-
 dução de arraste pode compreender unidades de repetição dos resíduos de
 C4-C20 alquila, C6-C20 arila substituído ou não-substituído, ou derivados
 10 arila-substituído C1-C10 alquila éster de ácido metacrílico ou ácido acrílico.
 Em outra concretização, o polímero de redução de arraste pode ser um ho-
 mopolímero compreendendo unidades de repetição dos resíduos de monô-
 meros de metacrilato de 2-etilhexila e os resíduos de pelo menos um outro
 monômero. Em ainda outra concretização, o polímero de redução de arraste
 15 pode ser um copolímero compreendendo unidades de repetição dos resí-
 duos de monômeros de metacrilato de 2-etilhexila, e monômeros de butila
 acrilato. Em ainda outra concretização, o polímero de redução de arraste
 pode ser um homopolímero compreendendo unidades de repetição dos resí-
 duos de metacrilato de 2-etilhexila.

20 Em uma concretização da presente invenção, o polímero de re-
 dução de arraste pode compreender os resíduos de pelo menos um monô-
 mero tendo um heteroátomo. Conforme citado acima, o termo "heteroátomo"
 inclui qualquer átomo que não é um átomo de carbono ou hidrogênio. Exem-

plos específicos de heteroátomos incluem, mas não estão limitado a, átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo, e/ou cloro. Em uma concretização, o polímero de redução de arraste pode compreender pelo menos cerca de 10 por cento, pelo menos cerca de 25 por cento, ou pelo menos 50 por cento do resíduos de monômeros tendo pelo menos um heteroátomo. Adicionalmente, o heteroátomo pode ter uma carga parcial. Conforme aqui usado, o termo "carga parcial" é definido como uma carga elétrica, ou positiva ou negativa, tendo um valor de menos do que 1.

O tensoativo usado na mistura de reação acima mencionada pode incluir pelo menos um tensoativo aniônico ou não-iônico de HLB alto. O termo "número de HLB" se refere ao equilíbrio hidrófilo-lipófilo de um tensoativo em uma emulsão. O número de HLB é determinado pelos métodos descritos por W. C. Griffin em *J. Soc. Cosmetic. Chem.*, 1, 311 (1949) e *J. Soc. Cosmetic. Chem.*, 5, 249 (1954), que são aqui incorporados por referência. Conforme aqui usado, o termo "HLB alto" pode denotar um número de HLB de 7 ou mais. O número de HLB de tensoativos para uso com formação da mistura de reação pode ser pelo menos cerca de 8, pelo menos cerca de 10, ou pelo menos 12.

Tensoativos aniônicos de HLB altos exemplares incluem, mas não estão limitados a, alquil sulfatos de HBL alto, alquil éter sulfatos, sulfosuccinatos de dialquila, alquil aril sulfonatos, e sarcosinatos. Exemplos adequados de tensoativos aniônicos de HLB alto comercialmente disponíveis incluem, mas não estão limitados a, lauril sulfato de sódio (disponível como RHODAPON LSB de Rhodia Incorporated, Cranbury, NJ), dioctil sulfosuccinato de sódio (disponível de AEROSOL OT Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ), 2-etilhexila polifosfato sal de sódio (disponível de Jarchem Industries, Inc., Newark, MJ), dodecilbenzeno sulfonato de sódio (disponível como NORFOX 40 de Norman, Fox & Co., Vernon, CA), e lauroilsarcosínico de sódio (disponível como HAMPOSYL L-30 de Hamoshire Chemical Corp., Lexington, MA).

Tensoativos não-iônicos de alto HLB exemplares incluem, mas não estão limitados a, sorbitan ésteres de alto HLB, ésteres de ácido graxo

de PEG, ésteres de glicerina etoxilatados, aminas graxas etoxilatados, sorbitan ésteres etoxilatado, tensoativos de óxido de etileno/óxido de propileno de bloco, ésteres de álcool/ácido graxo, álcoois etoxilatados, ácidos graxos etoxilatados, óleos de rícino etoxilatados, ésteres de glicerina, álcool etoxilatos lineares, e alquila fenol etoxilatos. Exemplos adequados de tensoativos não-iônicos de HLB alto comercialmente disponíveis incluem, mas não estão limitados a, nonilfenóxi e octilfenóxi poli(etimenocóxi) etanóis (disponíveis como IGEPAL CA e série CO, respectivamente de Rhodia, Cranbury, MJ), álcoois primários etoxilatados C8 a C18 B (tais como RHODASURF LA-9 de Rhodia Inc, Cranbury, NJ), álcool secundário etoxilatado C11 a C15 (disponível como a série TERGITOL 15-S, incluindo 15-S-7, 15-S-9, 15-S-12, de Dow Chemical Company, Midland, MI), ésteres de ácido graxo polioxietileno sorbitan (disponível como a série TWEEN de tensoativos de Uniquema, Wilmington, DE), óxido de polietileno (25) oleil éter (disponível como SIPONIC Y-500-70 de Americal Alcolac Chemical Co., Baltimore, MD), alquilarila poliéter álcool (disponível como a série TRITON X, incluindo X-100, X-165, X-305 e X-405, de Dow Chemical Company, Midland, MI).

Em uma concretização, o sistema de iniciação para uso na mistura de reação acima mencionada pode ser qualquer sistema adequado para geração de radicais livres necessários para facilitar polimerização de emulsão. Iniciadores possíveis incluem, mas não estão limitados a, persulfatos (por exemplo, persulfato de amônia, persulfato de sódio, persulfato de potássio), peroxi persulfatos, e peróxidos (por exemplo, terc-butila hidroxiperoxido) usados sozinhos ou em combinação com um ou mais componentes de redução e/ou aceleradores. Componentes de redução possíveis incluem, mas não estão limitados a, bissulfetos, metabissulfetos, ácido ascórbico, ácido crórbico, e sódio formaldeído sulfoxilato. Aceleradores possíveis incluem, mas não estão limitados a, qualquer composição contendo um metal de transição tendo dois estados de oxidação, tais como, por exemplo, sulfato ferroso e sulfato de amônia ferroso. Alternativamente, técnicas de iniciação térmica e de irradiação podem ser empregadas para gerar os radicais livres. Em outra concretização, qualquer polimerização e métodos de iniciação ou

catalíticos conhecidos por aqueles técnicos no assunto pode ser usada na presente invenção. Por exemplo, quando polimerização é realizada por métodos, tais como polimerização de adição ou condensação, a polimerização pode ser iniciada ou catalisada por métodos, tais como métodos catiônicos, aniônicos, ou de coordenação.

Quando água é usada para formar a mistura de reação acima mencionada, a água pode ser purificada tal como água destilada ou deionizada. Contudo, a fase contínua da emulsão pode também compreender líquidos orgânicos polares ou soluções aquosas de líquidos orgânicos polares, tais como aqueles listados abaixo.

Conforme previamente notado, a mistura de reação opcionalmente pode incluir um tampão. O tampão pode compreender qualquer tampão conhecido que seja compatível com o sistema de iniciação, tal como, por exemplo, carbonato, fosfato, e/ou tampões de borato.

Conforme anteriormente notado, a mistura de reação opcionalmente pode incluir pelo menos um inibidor de hidrato. O inibidor de hidrato pode ser um inibidor de hidrato hidrodinâmico, tal como, por exemplo, um álcool e/ou um poliol. Em uma concretização, o inibidor de hidrato pode compreender um ou mais álcoois polihídricos e/ou um ou mais éteres de álcoois polihídricos. Álcoois polihídricos adequados incluem, mas não estão limitados a, monoetileno glicol, monopropileno glicol, e/ou dipropileno glicol. Éteres adequados de álcoois polihídricos incluem, mas não estão limitados a, etileno glicol, monometil éter, dietileno glicol monometil éter, propileno glicol monometil éter, e dipropileno glicol monometil éter.

Geralmente, o inibidor de hidrato pode ser qualquer composição que quando misturada com água destilada a uma proporção de peso de 1:1 produz uma mistura líquida inibida de hidrato tendo uma temperatura de formação de hidrato de gás a 13,8 MPa (2000 psia) que é mais baixa do que a temperatura de formação de hidrato de gás a 2.000 psia por uma quantidade na faixa de cerca de -12,2°C a cerca de 65,5°C (cerca de 10 a cerca de 150°F), na faixa de -6,6°C a cerca de 26,6°C (cerca de 20 a cerca de 80°F), ou na faixa de -1,1°C a 15,5°C (30 a 60°F). Por exemplo, monoetileno glicol

se qualifica como um inibidor de hidrato porque a temperatura de formação de hidrato de gás de água destilada a 13,8 Mpa (2000 psia) é cerca de 21,1°C (70°F), enquanto a temperatura de formação de hidrato de gás de uma mistura 1:1 de água destilada e monoetileno glicol a 13,8 MPa (2.000 psia) é cerca de -2,2°C (28°F). Desse modo, monoetileno glicol abaixa a temperatura de formação de hidrato de gás de água destilada a 13,8 Mpa (2000 psia) por cerca de 5,5°C (42°F) quando adicionado à água destilada a uma proporção de peso de 1:1. Deve ser notado que a temperatura de formação de hidrato de gás de um líquido particular pode variar dependendo da constituição composicional do gás natural usado para determinar a temperatura de formação de hidrato de gás. Portanto, quando a temperatura de formação de hidrato de gás é usada aqui para definir o que constitui um "inibidor de hidrato", tal temperatura de hidrato de gás é presumida para ser determinada usando-se uma composição de gás natural contendo 92 mols por cento de metano, 5 mols por cento de etano, e 3 mols por cento de propano.

Na formação da mistura de reação, o monômero, água, o pelo menos um tensoativo, e, opcionalmente, o inibidor de hidrato, podem ser combinados sob uma atmosfera substancialmente livre de oxigênio que é mantida em menos do que 1000 ppmw de oxigênio, ou menos do que cerca de 100 ppmw de oxigênio. A atmosfera livre de oxigênio pode ser mantida por purga contínua do vaso de reação com um gás inerte, tal como nitrogênio e/ou argônio. A temperatura do sistema pode ser mantida a um nível a partir do ponto de congelamento da fase contínua até cerca de 60°C, na faixa de cerca de 0 a cerca de 45°C, ou na faixa de cerca de 0 a 30°C. A pressão do sistema pode ser mantida na faixa de 34,5 KPa a cerca de 689,5 KPa (cerca de 5 a cerca de 100 psia), na faixa de cerca de 68,9 KPa a cerca de 172,4 KPa (cerca de 10 a cerca de 25 psia), ou cerca de pressão atmosférica. Contudo, pressões mais altas até cerca de 2,1 MPa (300 psia) podem ser necessárias para polimerizar certos monômeros, tais como olefinas.

Em seguida, um tampão pode ser adicionado, se requerido, seguido pela adição do sistema de iniciação, ou todo em uma vez, ou todo tempo. A reação de polimerização é efetuada por uma quantidade suficiente

para alcançar pelo menos 90 por cento de conversão em peso dos monômeros. Tipicamente, este período de tempo é na faixa de entre cerca de 1 a cerca de 10 horas, ou na faixa de 3 a 5 horas. Durante polimerização, a mistura de reação pode ser continuamente agitada.

- 5 A tabela seguinte mostra faixas aproximadas amplas e estreitas para as quantidades dos ingredientes presentes na mistura de reação.

Ingrediente	Faixa Ampla	Faixa Estreita
Monômero (% em peso de mistura de reação)	10-60%	30-50%
Água (% em peso de mistura de reação)	20-80%	50-70%
Tensoativo (% em peso de mistura de reação)	0,1-10%	0,25-6%
Sistema de iniciação		
Monômero:Iniciador (razão molar)	$1 \times 10^3:1$ - $5 \times 10^6:1$	$5 \times 10^3:1$ - $2 \times 10^6:1$
Monômero:Composto de Redução (razão molar)	$1 \times 10^3:1$ - $5 \times 10^6:1$	$1 \times 10^4:1$ - $2 \times 10^6:1$
Acelerador:Iniciador (razão molar)	0,001:1-10:1	0,005:1-1:1
Tampão	0 a quantidade necessária para alcançar pH de iniciação (dependente do iniciador, tipicamente entre cerca de 6,5-10)	
Inibidor de hidrato opcional	Se presente, o inibidor de hidrato pode ter uma proporção de peso de inibidor de hidrato para água de cerca de 1:10 a cerca de 10:1, cerca de 1:5 a cerca de 5:1, ou 2:3 a 3:2.	

A reação de polimerização de emulsão produz uma composição de látex compreendendo uma fase dispersa de partículas sólidas e uma fase contínua líquida. O látex pode ser uma dispersão coloidal estável compreen-

dendo uma fase dispersa de partículas de polímero de alto peso molecular e uma fase contínua compreendendo água. As partículas coloidais podem compreender na faixa de cerca de 10 a cerca de 60 por cento em peso do látex, ou na faixa de 40 a 50 por cento em peso de látex. A fase contínua pode compreender água, o tensoativo de HLB alto, o inibidor de hidrato (se presente), e tampão conforme necessário. Água pode estar presente na faixa de cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso do látex, ou na faixa de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em peso do látex. O tensoativo de HLB alto pode compreender na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso de látex, ou na faixa de cerca de 0,25 a 6 por cento em peso do látex. Conforme notado na tabela acima, o tampão pode estar presente em uma quantidade necessária para alcançar o pH requerido para iniciação da reação de polimerização e é dependente do iniciador. Tipicamente, o pH requerido para iniciar uma reação está na faixa de 6,5 a 10.

Quando um iniciador de hidrato é empregado na mistura de reação, ele pode estar presente no látex resultante em uma quantidade que produz uma proporção de peso de inibidor de hidrato para água na faixa de cerca de 1:10 a cerca de 10:1, na faixa de cerca de 1:5 a cerca de 5:1, ou na faixa de 2:3 a 3:2. Alternativamente, todo ou parte do inibidor de hidrato pode ser adicionado ao látex após polimerização para proporcionar a quantidade desejada de inibidor de hidrato na fase contínua do látex.

Em uma concretização da presente invenção, o polímero de redução de arraste da fase dispersa do látex pode ter um peso molecular médio de peso (M_w) de pelo menos cerca de 1×10^6 g/mol, pelo menos cerca de 2×10^6 g/mol, ou pelo menos 5×10^6 g/mol. As partículas coloidais de polímero de redução de arraste pode ter um tamanho de partícula médio de menos do que cerca de 10 microns, menos do que cerca de 1000 nm (1 micron), na faixa de cerca de 10 a cerca de 500 nm, ou na faixa de cerca de 50 a 250 nm. Pelo menos cerca de 95 por cento em peso das partículas coloidais podem ser maiores do que cerca de 10 nm e menores do que cerca de 500 nm. Pelo menos cerca de 95 por cento em peso das partículas podem ser maiores do que cerca de 25 nm e menores do que cerca de 250 nm. A

fase contínua pode ter um pH na faixa de cerca de 4 a cerca de 10, ou na faixa de cerca de 6 a cerca de 8, e contém pouco, se houver, cátions multivalentes.

Em uma concretização da presente invenção, o polímero de redução de arraste pode compreender pelo menos cerca de 10.000, pelo menos cerca de 25.000, ou pelo menos 50.000 unidades de repetição selecionadas a partir dos resíduos do monômeros acima mencionados. Em uma concretização, o polímero de redução de arraste pode compreender menos do que 1 unidade ramificada por cada unidade de repetição de resíduo de monômero. Adicionalmente, o polímero de redução de arraste pode compreender menos do que 1 grupo de ligação por cada unidade de repetição de resíduo de monômero. Adicionalmente, o polímero de redução de arraste pode exibir pouca ou nenhuma ramificação ou reticulação. Também, o polímero de redução de arraste pode compreender grupos de perfluoralquila em uma quantidade na faixa de cerca de 0 a cerca de 1 por cento baseado no número total de unidades de repetição de resíduo de monômero no polímero de redução de arraste.

Conforme mencionado acima, um hidrocarboneto líquido pode ser tratado com o polímero de redução de arraste de modo a reduzir arraste associado com o escoamento do hidrocarboneto líquido através de um conduto. De modo ao polímero de redução de arraste funcionar como um redutor de arraste, o polímero deve dissolver, ou ser substancialmente solvatado no hidrocarboneto líquido. Conseqüentemente, em uma concretização da presente invenção, o polímero de redução de arraste pode ter um parâmetro de solubilidade que está dentro de cerca de 20 por cento, cerca de 18 por cento, cerca de 15 por cento, ou 10 por cento do parâmetro de solubilidade do hidrocarboneto líquido, conforme discutido acima.

O parâmetro de solubilidade do polímero de redução de arraste é determinado de acordo com o método de Van Krevelen dos parâmetros de solubilidade de Hansen. Este método de determinação dos parâmetros de solubilidade pode ser encontrado nas páginas 677 e 683-686 de Brandrup et al., Polymer Handbook (4ª ed, vol. 2., Wiley-Interscience, 1999), que é aqui

incorporado por referência. De acordo com Brandrup et al., a seguinte equação geral foi desenvolvida por Hansen e Skaarup para contar as forças dispersivas, interações polares, interações dipolo-dipolo permanentes, e forças de ligação de hidrogênio na determinação de parâmetros de solubilidade:

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

onde δ é o parâmetro de solubilidade, δ_d é o termo de ajuste das forças dispersivas, δ_p é o termo de ajuste para interações polares, e δ_h é o termo de ajuste de ligação de hidrogênio e dipolo induzido por dipolo permanente. Os sistemas foram desenvolvidos para estimar os termos acima usando-se um método de contribuição de grupo, medindo a contribuição ao parâmetro de solubilidade total pelos vários grupos compreendendo o polímero. As seguintes equações são usadas na determinação do parâmetro de solubilidade de um polímero de acordo com o método de Van Krevelen:

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

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

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

As equações acima e uma explanação de como elas são usadas podem ser encontradas nas páginas 677 e 683-686 de Brandrup et al. Os valores para as variáveis F e E nas equações acima são dadas na tabela 4, página 68 de Brandrup et al., baseados nos resíduos diferentes compreendendo um polímero. Por exemplo, um grupo metila ($-\text{CH}_3$) é dado o seguintes valores: $F_{di} = 420 \text{ (J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}/\text{mol)}$, $F_{pi} = 0 \text{ (J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}/\text{mol)}$, $E_{hi} = 0 \text{ Jmol}$. Adicionalmente, os valores para a variável V nas equações acima são dados na Tabela 3 na página 685 onde, por exemplo, um grupo metila ($-\text{CH}_3$) é dado um valor de $V = 33,5 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$. Usando-se estes valores, o parâmetro de solubilidade de um polímero pode ser calculado.

Em uma concretização da presente invenção, o polímero de redução de arraste pode ter um parâmetro de solubilidade, conforme determinado de acordo com as equações acima, de pelo menos cerca de $17 \text{ MPa}^{1/2}$, na faixa de cerca de $17,1$ a cerca de $24 \text{ MPa}^{1/2}$, ou na faixa de cerca de $17,5$ a $23 \text{ MPa}^{1/2}$. Além disso, o polímero de redução de arraste pode ter parâmetro de solubilidade que esteja dentro de cerca de $4 \text{ MPa}^{1/2}$, dentro de cerca

de 3 MPa^{1/2}, ou dentro de cerca de 2,5 MPa^{1/2} do parâmetro de solubilidade o hidrocarboneto líquido.

O polímero de redução de arraste pode ser adicionado ao hidrocarboneto líquido em uma quantidade suficiente para produzir uma concentração de polímero de redução de arraste na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 500 ppmw, na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 200 ppmw, na faixa de cerca de 1 a cerca de 100 ppmw, ou na faixa de 2 a 3 ppmw. Em uma concretização, pelo menos cerca de 50 por cento em peso, pelo menos cerca de 75 por cento em peso, ou pelo menos 95 por cento em peso das partículas de polímero de redução de arraste podem ser dissolvidos pelo hidrocarboneto líquido. Em outra concretização, a viscosidade do hidrocarboneto líquido tratado com o polímero de redução de arraste não é menor do que a viscosidade do hidrocarboneto líquido antes do tratamento com o polímero de redução de arraste.

A eficiência das partículas de polímero de peso molecular alto como redutores de arraste quando adicionadas diretamente a um hidrocarboneto líquido é grandemente dependente da temperatura do hidrocarboneto líquido. Por exemplo, em temperaturas inferiores, o polímero se dissolve a uma taxa mais baixa no hidrocarboneto líquido, portanto, menos redução de arraste pode ser alcançada. Desse modo, em uma concretização da presente invenção, o hidrocarboneto líquido pode ter uma temperatura no momento do tratamento com o polímero de redução de arraste de pelo menos cerca de 30°C, ou pelo menos 40°C.

Os redutores de arraste empregados na presente invenção podem proporcionar percentagem significativa de redução de arraste. Por exemplo, os redutores de arraste podem proporcionar pelo menos cerca de 5 por cento de redução de arraste, pelo menos cerca de 15 por cento de redução de arraste, ou pelo menos 20 por cento de redução de arraste. A percentagem de redução de arraste e a maneira na qual ela é calculada são mais totalmente descritas no Exemplo 5, abaixo.

EXEMPLOS

Os seguintes exemplos são pretendidos para serem ilustrativos

da presente invenção de modo a ensinar a um técnico no assunto a produzir e usar a invenção, e não são pretendidos, de qualquer modo, para limitar o escopo da invenção.

Exemplo 1: Preparação de Polímero A e Polímero B

5 Neste exemplo, duas formulações para os materiais usados nos últimos exemplos são detalhadas. O material resultante em cada procedimento é uma dispersão de polímero de redução de arraste em um veículo aquoso.

Preparação de Polímero A

10 Polimerização foi realizada em um reator de aço inoxidável, revestido, de 700 litros (185 galões) com um agitador mecânico, termopar, orifícios de alimentação, e admissões/descargas de nitrogênio. O reator foi carregado com 199,6 kg (440 lbs) de monômero (metacrilato de 2-etilhexil), 253,1 kg (558,1 libras) de água deionizada, 18,8 kg (41,4 lbs) de Polystep B-
15 5 (tensoativo, disponível de Stepan Company of Northfield, Illinois), 19,9 kg (44 lbs) de Tergitol 15-S-7 (tensoativo, disponível de Dow Chemical Company of Midland, Michigan), 0,8 kg (1,86 lbs) de fosfato de potássio monobásico (pH tampão), 0,6 kg (1,46 lbs) de fosfato de potássio dibásico (pH tampão), e 33,2 gramas de persulfato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (oxidador).

20 A mistura foi agitada a 110 rpm para emulsificar o monômero na água e veículo de tensoativo. A mistura foi, em seguida, purgada com nitrogênio para remover quaisquer traços de oxigênio no reator e arrefecida a cerca de 5°C (41°F). A agitação foi diminuída para 80 rpm, e a reação de polimerização foi iniciada pela adição no reator de 4,02 gramas de sulfato de
25 amônia ferro (II), $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em uma solução de solução de ácido sulfúrico 0,010 M em água deionizada a uma concentração de 558,3 ppm a uma taxa de 10 g/min. A solução foi injetada por 10 horas para completar a polimerização. O látex resultante foi pressurizado fora do reator através de um filtro de saco de 5 microns e armazenado. O parâmetro de solubilidade
30 do Polímero A foi calculado para ser 18,04 MPa^{1/2}.

Preparação de Polímero B

A preparação do Polímero B foi realizada da mesma maneira

como a preparação do Polímero A acima, com a seguinte exceção: o monômero carregado ao reator foi uma mistura por cento em peso 80/20 de metacrilato de 2-etilhexila e acrilato de n-butila. O parâmetro de solubilidade do Polímero B foi calculado para ser 20,55 MPa^{1/2}.

5 Exemplo 2: LP 100 e LP 300

LP 100 FLOW IMPROVER (LP 100) e LP 300 FLOR IMPROVER (LP 300) suportaram vários testes descritos abaixo, e foram comparados aos redutores de arraste experimentais da presente invenção, O Polímero A e Polímero B, conforme descrito no Exemplo 1. LP 100 e LP 300 são agentes de redução de arraste compreendendo polialfaolefinas. Especificamente, LP 100 compreende poli(1-deceno) e LP 300 compreende um copolímero de poli(1-deceno) e poli(1-tetradeceno). Ambos LP 100 e LP 300 são comercialmente disponíveis de ConocoPhilips Specialty Products. O parâmetro de solubilidade do polímero em LP 100 foi calculado para ser 16,40 MPa^{1/2}, e o parâmetro de solubilidade do polímero em LP 300 foi calculado para ser 16,54 MPa^{1/2}.

Exemplo 3: Teor de Asfalto e Resposta de Elasticidade (Afinidade)

Óleos crus variando em classificação de crus pesados e crus leves foram primeiro testados para determinar suas respectivas concentrações de asfalto e suas gravidades API. Estas mesmas amostras de óleo cru foram também testadas para determinar sua afinidade para agentes de redução de arraste conforme preparados nos Exemplos 1 e 2. Os resultados estão listados na Tabela 1 abaixo.

A concentração de asfalto foi determinada usando-se precipitação de pentano e filtração. Para cada medição listada na Tabela 1, um volume de 40 vezes de pentano foi adicionado a aproximadamente 16 gramas de amostra de óleo cru. As misturas foram agitadas, via rotação, por um período de uma noite, e permitidas assentarem por aproximadamente 24 horas. As misturas foram, em seguida, filtradas através de um filtro de 0,8 micrômetro para reter o asfalto. Os asfaltos retidos foram, em seguida, pesados, e a percentagem de peso foi calculada baseado no peso de amostra de óleo cru original. A gravidade API foi determinada de acordo com o

método de este ASTM D1298.

A afinidade de óleo cru para os agentes de redução de arraste foi determinada por avaliação de cada elasticidade de óleo cru após ser tratado com um agente de redução de arraste. Quatro amostras de cada variedade de óleo cru foram dosadas à temperatura ambiente com 5 por cento em peso de Polímero A, Polímero B, LP 100 e LP 300, respectivamente. As amostras foram permitidas agitar durante a noite para assegurar dissolução total do agente de redução de arraste nas amostras. Após agitação, as amostras foram visualmente inspecionadas para sua resposta elástica pela inserção de uma espátula com extremidade com gancho na amostra, e puxando-se a espátula para fora da massa da amostra. Algumas amostras produziram uma alta resposta, significando que um "fio" altamente elástico, ou "fio viscoso" de óleo cru, pode ser puxado a partir da amostra. Inversamente, algumas amostras não produziram resposta, significando que o óleo cru pingou meramente da espátula.

Tabela 1 – Teor de Asfalto, Gravidade API, e Resposta de Elasticidade

		TEOR DE ASFALTENO				RESPOSTA DE ELASTICIDADE (AFINIDADE)			
Amostra de Óleo Cru	Tipo	Teste 1	Teste 2	Gravidade API		LP 100	LP 300	Polímero A	Polímero B
Merey	Pesado	16,8	15,5	16,0°		Nenhum	Nenhum	Alto	Alto
Petrozuata	Pesado	18,8	18,1	9,1°		Nenhum	Nenhum	Alto	Alto
Corocoro	Pesado	6,0	6,7	25,1°		Nenhum	Nenhum	Alto	Alto
Albian	Pesado	11,0	10,6	22,4°		Nenhum	Nenhum	Alto	Alto
Bow River	Pesado	11,4	10,3	21,8°		Nenhum	Nenhum	Alto	Alto
Maya	Pesado	14,6	15,4	21,9°		Nenhum	Nenhum	Alto	Alto
Western Canadian Select	Pesado	11,5	11,9	20,9°		Nenhum	Nenhum	Alto	Alto
San Joaquin Valley	Pesado	8,9	8,9	13,0°		Nenhum	Nenhum	Alto	Alto
Mistura Marlim	Pesado	6,7	6,6	22,2°		Alto	Alto	Alto	Alto
West Texas Sour	Intermediário	2,8	2,8	31,6°		Alto	Alto	Moderado	Moderado
West Texas Intermediário	Leve	0,5	-	41,6°		Alto	Alto	Moderado	Moderado
Basrah	Leve	4,8	-	31,0°		Alto	Alto	Moderado	Moderado

Os resultados na Tabela 1 tendem a mostrar que óleos crus tendo um alto teor de asfalteno e/ou baixa gravidade API têm uma afinidade mais alta para Polímeros A e B do que para LP 100 e 300. Evidência de afinidade mais forte (isto é, elasticidade aumentada) é geralmente uma indicação de um potencial mais alto para desempenho como um agente de redução de arraste.

Exemplo 4: Reometria Extensional

A viscosidade extensional (ou comportamento extensional) de um fluido tratado com um polímero de redução de arraste está diretamente relacionada ao potencial do polímero para redução de arraste turbulento no fluido. Se comportamento extensional aumentado é observado no fluido após adição do polímero de redução de arraste, isto é indicativo de potencial aumentado do desempenho de redução de arraste. Inversamente, se nenhum comportamento extensional é observado, o potencial de desempenho de redução de arraste no fluido é desigual. O comportamento extensional de um fluido tratado pode ser determinado pelo teste de reometria extensional de quebra de capilaridade, realizado em um HAAKE CaBER 1, disponível de Thermo Electron Corp., Newington, N.H., U.S.A.

O HAAKE CaBER 1 é operado pela colocação de uma quantidade pequena de amostra (menos do que 0,1 ml) entre placas circulares de topo e de fundo usando-se uma agulha de seringa de 2,54 cm (1 polegada) de comprimento medida 16. A placa de topo é rapidamente separada ascendentemente a partir da placa de fundo a uma taxa de esforço selecionada do usuário, formando, desse modo, um filamento de fluido instável pela imposição de um nível instantâneo de esforço extensional na amostra de fluido. Após cessamento do estiramento, o fluido no ponto médio do filamento suporta uma taxa de esforço extensional definida pelas propriedades extensionais do fluido. Um micrômetro a laser monitora o diâmetro de ponto médio do filamento de fluido que se afina gradualmente como uma função do tempo. Os efeitos de competição de tensão superficial, viscosidade, transferência de massa e elasticidade podem ser quantificados usando-se software de análise de ajuste de modelo.

Neste exemplo, três amostras foram preparadas e testadas para

reometria extensional usando-se HAAKE CaBER 1. A primeira amostra foi óleo cru San Juan Valley (SVJH) não-tratado (bruto). A segunda amostra foi cru SVJH contendo 500 ppmw do polímero ativo encontrado no Polímero A (poli(2-etilhexil metacrilato)), conforme preparado no Exemplo 1, e a terceira amostra
 5 foi cru SVJH contendo 500 ppmw de polímero ativo encontrado em LP 100 (poli(1-deceno)), conforme descrito no exemplo 2. De acordo com o procedimento acima descrito, menos do que 0,1 ml de cada uma destas três amostras foram colocadas entre as duas placas do CaBER 1, e as placas foram separadas rapidamente enquanto se media o diâmetro do filamento resultante. Para cada
 10 teste, os ajustes de instrumento de falta foram empregados, e um esforço de Hencky de $\epsilon = 0,70$ foi usado. O esforço de Hencky é definido como:

$$\epsilon = \ln[L/L_0]$$

onde L/L_0 é a extensão relativa do fluido. O diâmetro do filamento resultante foi medido contra o tempo. Cada amostra no procedimento descrito acima foi
 15 testada 10 vezes para obter confiança estatística nos dados. Os resultados destes testes são mostrados nas figuras 1 a 3. Adicionalmente, cada teste foi realizado a uma temperatura ambiente de cerca de 25°C.

Em cada uma das figuras 1, 2 e 3, o diâmetro do filamento foi normalizado, tal que um diâmetro de filamento de d/d_0 é mostrado, onde d_0 é
 20 o diâmetro de filamento no tempo zero (0 segundo), e d é o diâmetro de filamento em qualquer dado tempo a seguir. Os resultados destes testes mostram que o comportamento extensional do óleo cru de SVJH não-tratado e óleo cru de SVJH contendo 500 ppmw do polímero ativo encontrado em LP 100 (poli(1-deceno)) são muito similares (mostrado nas figuras 1 e 3, respectivamente),
 25 indicando que LP 100 não tem qualquer potencial notável para redução do arraste de óleo cru pesado em um oleoduto. Contudo, SVJH tendo 500 ppmw do polímero ativo encontrado no Polímero A (poli(2-etilhexil metacrilato)) mostra um aumento significativo na reometria extensional, conforme mostrado na figura 2. Este aumento na reometria extensional indica um potencial aumentado
 30 para Polímero A reduzir arraste de óleo cru pesado em um oleoduto.

s: Teste de Oleoduto

Teste de campo de oleoduto foi realizado com vários diâmetros

de oleoduto e vários óleos crus, comparando o desempenho dos Polímeros A e B, conforme preparados no Exemplo 1, com LP 100 e LP 300, conforme descrito no Exemplo 2. Os seguintes três testes foram realizados, seguido por seus resultados respectivos nas tabelas 2, 3 e 4. Para cada um destes

5 três testes descritos abaixo, a percentagem de redução de arraste (%DR) foi determinada pela medição da queda de pressão no segmento de tubo sendo testado antes da adição de agente de redução de arraste (ΔP_{base}) e medindo-se a queda de pressão no segmento de tubo sendo testado após adição de agente de redução de arraste ($\Delta P_{tratado}$). A percentagem de redução de

10 arraste foi então determinada de acordo com a seguinte fórmula:

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

Teste 1

O Teste 1 foi conduzido em um oleoduto de óleo cru de diâmetro de 12 polegadas transportando óleo cru West Texas Intermediário (WTI). O

15 óleo cru é um cru leve, geralmente tendo uma gravidade API de cerca de 40°C. WTI geralmente tem uma viscosidade de aproximadamente 4,5 centistokes em temperaturas de oleoduto de 18,3 a 20,5°C (65 a 69°F). Os testes de oleoduto no Teste 1 foram conduzidos em um segmento de 99,77 km (62 milhas) do oleoduto operando de Wichita Falls, Texas, para Bray, Oklahoma.

20 A taxa de fluxo nominal do oleoduto durante o teste de campo foi 2.350 barris/hora, e a velocidade de fluxo nominal no oleoduto foi 137,2 cm/seg (4,5 pés/seg). O seguinte desempenho de redução de arraste foi alcançado:

Tabela 2 – LP 100 v. Polímero A & Polímero B em Cru Leve (WTI)

PRODUTO	CONCENTRAÇÃO (ppmw)	REDUÇÃO DE ARRASTE (%)
LP 100	4,7	33,8
LP 100	23,5	67,2
Polímero A	40,4	24,4
Polímero A	80,1	36,3
Polímero B	40,2	31,3
Polímero B	81,0	40,4
Polímero B	150,4	45,7

Teste 2

O Teste 1 foi conduzido em um oleoduto de óleo cru de diâmetro de 18 polegadas transportando mistura de óleo cru Albion Heavy Sour (AHS). Esta mistura de óleo cru é um óleo cru pesado, geralmente tendo uma gravidade API de cerca de 22°C. AHS geralmente tem uma viscosidade de aproximadamente 84 centistokes em uma temperatura de oleoduto de 71F. Os testes de oleoduto no Teste 2 foram conduzidos em um segmento de 54 milhas do oleoduto operando de Cushing, Oklahoma, para Marland, Oklahoma. A velocidade de fluxo nominal no oleoduto foi 146,3 cm/seg (4,8 pés/seg). O número de Reynolds nominal calculado para o oleoduto foi 7.500. O seguinte desempenho de redução de arraste foi alcançado:

Tabela 3 – LP 100 v. Polímero B em Cru Pesado (AHS)

PRODUTO	CONCENTRAÇÃO (ppmw)	REDUÇÃO DE ARRASTE (%)
LP 100	41,6	0
Polímero B	25,2	23,1
Polímero B	100,0	42,5

Teste 3

O Teste 3 foi conduzido em um oleoduto de óleo cru de diâmetro de 20,3 cm (8 polegadas) transportando mistura de óleo cru Sam Joaquin Calley Heavy (SJVH). Esta mistura de óleo cru é um óleo cru pesado, geralmente tendo uma gravidade API de cerca de 13°C. SJVH geralmente tem uma viscosidade de aproximadamente 100 centistokes em uma temperatura de oleoduto de 73,9°C (165°F). Os testes de oleoduto no Teste 3 foram conduzidos em um segmento de 14 milhas do oleoduto operando da estação de bomba de Middlewater para a estação de bomba de Junção, ambas na Califórnia. A taxa de fluxo nominal do oleoduto durante o Teste 3 foi 1300 barris/hora, e a velocidade de fluxo nominal no oleoduto foi 170,7 cm/seg (5,6 pés/seg). O número de Reynolds nominal para o oleoduto foi 4.000. O seguinte desempenho de redução de arraste foi alcançado:

Tabela 4 – LP 300 v. Polímero A & Polímero B em Cru Pesado (SJVH)

PRODUTO	CONCENTRAÇÃO (ppmw)	REDUÇÃO DE ARRASTE (%)
LP 300	187,0	0
Polímero A	50,0	28,5
Polímero A	100,0	39,5
Polímero B	50,0	28,8
Polímero B	100	36,7

Comparando-se os três testes acima, os resultados listados na Tabela 2 tendem a mostrar que a redução de arraste alcançada por adição de produto de LP 100 em óleo cru leve produz levemente resultados mais favoráveis do que quaisquer dos produtos de EXP. Contudo, quando óleos crus pesados são usados, conforme mostrado nas Tabelas 3 e 4, o uso de Polímeros A ou B resultam em percentagens mais altas de redução de droga do que quaisquer dos produtos de LP.

FAIXAS NUMÉRICAS

A presente descrição usa faixas numéricas para quantificar certos parâmetros relacionados à invenção. Deve ser compreendido que quando faixas numéricas são providas, tais faixas são para serem construídas como proporcionando suporte literal para limitações de reivindicação que somente relatam o valor inferior da faixa, bem como reivindica limitação que somente relata o valor superior da faixa. Por exemplo, uma faixa numérica revelada de 10 a 100 proporciona suporte literal para uma reivindicação relatando "mais do que 10" (com nenhuma ligação superior) e uma reivindicação relatando "menos do que 100" (com nenhuma ligação inferior).

A presente descrição usa valores numéricos específicos para quantificar certos parâmetros relacionados à invenção, onde os valores numéricos específicos não são expressamente parte de uma faixa numérica. Deve ser compreendido que cada valor numérico específico aqui provido é para ser construído como proporcionando suporte literal para uma faixa ampla, intermediária ou estreita. A faixa ampla associada com cada valor numérico específico é o valor numérico mais e menos 60 por cento do valor numé-

rico, arredondado de dois dígitos significantes. A faixa intermediária associada com cada valor numérico específico é o valor numérico mais e menos 30 por cento do valor numérico, arredondado de dois dígitos significantes. A faixa estreita associada com cada valor numérico específico é o valor numérico mais e menos 15 por cento do valor numérico, arredondado de dois dígitos significantes. Por exemplo, se o relatório descritivo descreve uma temperatura específica de 16,7°C (62°F), tal descrição proporciona suporte literal para uma faixa numérica ampla de -3,9°C a 37,2°C (25°F a 99°F) (16,7°C ± 2,8°C (62°F ± 37°F)), uma faixa numérica intermediária de 6,1°C a 27,2°C (43°F a 81°F) (16,7°C ± 7,2°C (62°F ± 19°F)), e uma faixa numérica estreita de 11,7°C a 21,7°C (53°F a 71°F) (16,7°C ± 12,8°C (62°F ± 9°F)). Estas faixas numéricas ampla, intermediária e estreita devem ser aplicadas não somente aos valores específicos, mas devem também ser aplicadas às diferenças entre estes valores específicos. Desse modo, se o relatório descritivo descreve uma primeira pressão de 758,4 KPa (110 psia) e uma segunda pressão de 330,9 KPa (48 psia) (uma diferença de 427,5 KPa (62 psia)), as faixas ampla, intermediária e estreita para a diferença de pressão entre duas correntes seriam 172,4 a 682,5 KPa (25 a 99 psi), , 296,5 a 558,5 KPa (43 a 81 psi), e 365,4 a 489,5 KPa (53 a 71 psi), respectivamente.

20 DEFINIÇÕES

Conforme aqui usado, os termos "compreendendo", "compreende" e "compreendem" são termos de transição de extremidade aberta usados para transição de um objeto relatado antes do termo para um ou mais elementos relatados após o termo, onde o elemento ou elementos listados após o termo de transição não são necessariamente os únicos elementos que compõem o objeto.

Conforme aqui usado, os termos "incluindo", "inclui" e "incluem" tem os mesmos significados de extremidade aberta conforme "compreendendo", "compreende" e "compreendem".

30 Conforme aqui usado, os termos "tendo", "tem" e "têm" tem os mesmos significados de extremidade aberta conforme "compreendendo", "compreende" e "compreendem".

Conforme aqui usado, os termos "contendo", "contém" e "contêm" tem os mesmos significados de extremidade aberta conforme "compreendendo", "compreende" e "compreendem".

Conforme aqui usado, os termos "um", "uma", "o" "a" e "referido" significam um ou mais.

Conforme aqui usado, "e/ou", quando usado em uma lista de dois ou mais itens, significa que qualquer um dos itens listados pode ser empregado por si, ou qualquer combinação de dois ou mais dos itens listados pode ser empregada. Por exemplo, se uma composição é descrita como contendo componentes A, B e/ou C, a composição pode conter A somente; B somente; C somente; A e B em combinação; A e C em combinação; B e C em combinação; ou A, B e C em combinação.

As formas preferidas da invenção descrita acima são para serem usadas como ilustração somente, e não devem ser usadas em um sentido de limitação do escopo da presente invenção. Modificações óbvias às concretizações exemplares, colocadas acima, podem ser prontamente feitas por aqueles técnicos no assunto sem fugir do espírito da presente invenção.

Os inventores, desse modo, declaram sua intenção em confiar na Doutrina de Equivalentes para determinar e avaliar o escopo razoavelmente justo da presente invenção como pertencente a qualquer aparelho, não fugindo materialmente de, mas fora do escopo literal da invenção, conforme colocada nas reivindicações que se seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. Método compreendendo: introdução de um polímero de redução de arraste em um hidrocarboneto líquido tendo um teor de asfalto de pelo menos cerca de 3 por cento em peso e uma gravidade API de menos do que cerca de 26° para produzir, desse modo, um hidrocarboneto líquido tratado, em que o referido polímero de redução de arraste compreende pelo menos cerca de 10.000 unidades de repetição, e em que uma pluralidade de referidas unidade de repetição compreende um heteroátomo.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido hidrocarboneto líquido tem uma gravidade API na faixa de a partir de cerca de 5° a cerca de 25°, e um teor de asfalto na faixa de a partir de cerca de 4 a cerca de 35 por cento em peso.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido hidrocarboneto líquido tem uma gravidade API na faixa de a partir de cerca de 5° a 23°, e um teor de asfalto na faixa de a partir de 5 a 25 por cento em peso.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de enxofre de pelo menos cerca de 1 por cento em peso.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de nitrogênio de pelo menos cerca de 1.300 ppmw.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de metal na faixa de a partir de cerca de 1 a cerca de 2.000 ppmw.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido hidrocarboneto líquido compreende pelo menos cerca de 15 por cento em peso de um resíduo tendo um ponto de ebulição de pelo menos cerca de 1.050°C, e em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de carbono de conradson na faixa de a partir de cerca de 3,5 a cerca de 45 por cento em peso.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido

hidrocarboneto líquido tem um teor de enxofre na faixa de a partir de cerca de 1,2 a cerca de 9 por cento em peso, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de nitrogênio de pelo menos cerca de 1.400 ppmw, e em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de metal na faixa de a partir de cerca de 50 a cerca de 1.500 ppmw.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido hidrocarboneto líquido é óleo cru pesado.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido polímero de redução de arraste compreende grupos perfluoralquila em uma quantidade na faixa de a partir de cerca de 0 a cerca de 1 por cento baseado no número total de referidas unidades de repetição.

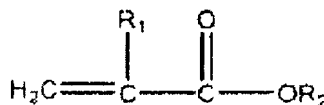
11. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos cerca de 10 por cento de referidas unidades de repetição compreende um heteroátomo.

15. 12. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido heteroátomo compreende um átomo de oxigênio, um átomo de nitrogênio, um átomo de enxofre, um átomo de fósforo, e/ou um átomo de cloro.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido heteroátomo tem uma carga parcial.

20. 14. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que as referidas unidades de repetição compreendem o resíduo de um ou mais monômeros selecionados a partir do grupo consistindo em:

(A)



25. em que R_1 é H ou um radical C1-C10 alquila, e R_2 é H, um radical C1-C30 alquila, um radical C5-C30 cicloalquila substituído ou não-substituído, um radical C6-C20 arila substituído ou não-substituído, um radical arila-substituído C1-C10 alquila, um radical $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}_A$ - ou $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_x\text{R}_A$, em que x está na faixa de a partir de 1 a 50, e R_A é H,

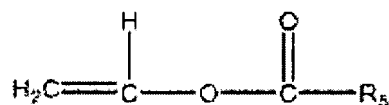
um radical C1-C30 alquila, ou um radical C6-C30 alquilarila;

(B)

R_3 -areno- R_4

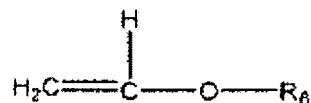
em que areno é uma fenila, naftila, antracenila, ou fenantrenila, R_3 é $CH=CH_2$ ou $CH_3-C=CH_2$, e R_4 é H, um radical C1-C3 alquila, um radical C5-C30 cicloalquila substituído ou não-substituído, Cl, SO_3 , OR_B ou $COOR_C$, em que R_B é H, um radical C1-C30 alquila, um radical C5-C30 cicloalquila substituído ou não-substituído, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, ou um radical arila-substituído C1-C10 alquila, e em que R_C é H, um radical C1-C30 alquila, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, ou um radical arila-substituído C1-C10 alquila;

(C)



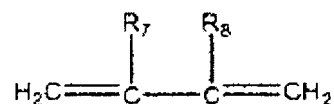
em que R_5 é H, um radical C1-C30 alquila, ou um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído;

(D)



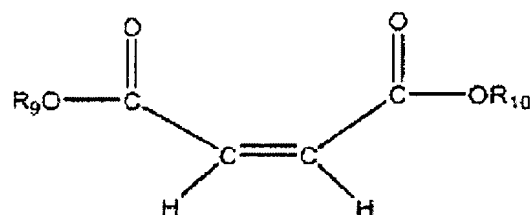
em que R_6 é H, um radical C1-C30 alquila, ou um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído;

(E)



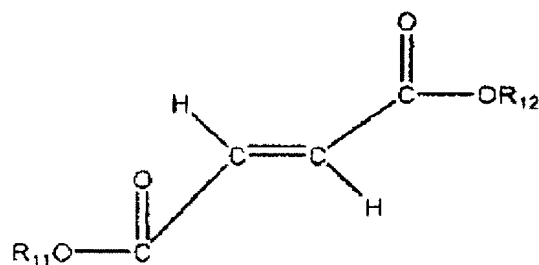
em que R_7 é H ou um radical C1-C18 alquila, e R_8 é H, um radical C1-C18 alquila, ou Cl;

(F)



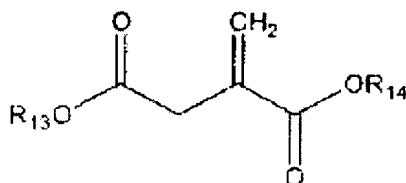
em que R_9 e R_{10} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

(G)



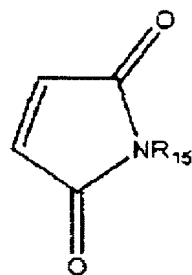
em que R_{11} e R_{12} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

(H)



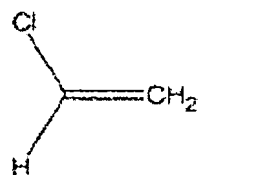
em que R_{13} e R_{14} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

(I)

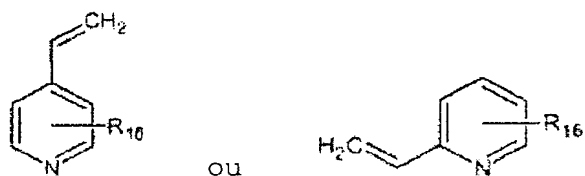


em que R_{15} é H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

(J)

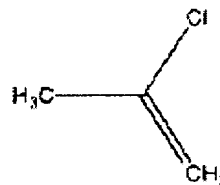


(K)

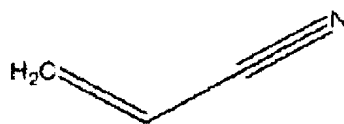


em que R_{16} é H, um radical C1-C30 alquila, ou um radical arila C6-C20;

(L)

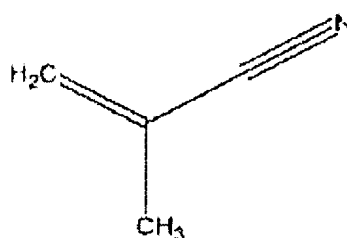


(M)



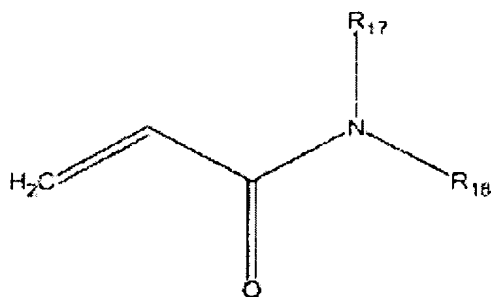
;

(N)



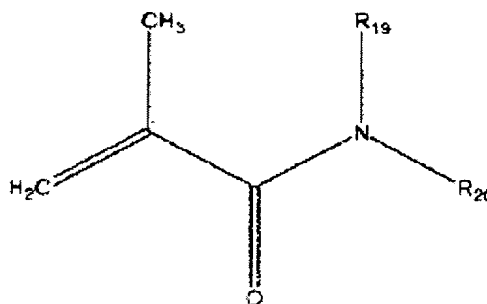
;

(O)



em que R_{17} e R_{18} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

(P)



em que R_{19} e R_{20} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos.

5 15. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido polímero de redução de arraste compreende unidades de repetição dos resíduos de C4-C20 alquila, C6-C20 arila substituído ou não-substituído, ou derivados arila-substituído C1-C10 alquila éster de ácido metacrílico ou ácido acrílico.

10 16. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido polímero de redução de arraste é um homopolímero compreendendo unidades de repetição dos resíduos de monômeros de 2-etilhexila metacrilato.

15 17. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido polímero de redução de arraste compreende o resíduo de pelo menos um monômero tendo pelo menos um heteroátomo, e o resíduo de pelo menos um monômero não tendo heteroátomos.

18. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido polímero de redução de arraste é um copolímero compreendendo unidades de repetição dos resíduos de monômeros de metacrilato de 2-etilhexila, e os resíduos de pelo menos um outro monômero.

20 19. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido polímero de redução de arraste é um copolímero compreendendo unidades de repetição dos resíduos de monômeros de metacrilato de 2-etilhexila, e os resíduos de monômeros de acrilato de butila.

20. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido hidrocarboneto líquido tratado compreende na faixa de a partir de cerca de 0,1 a cerca de 500 ppmw de referido polímero de redução de arraste.

21. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido polímero de redução de arraste tem um parâmetro de solubilidade de pelo menos cerca de 17.

22. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um parâmetro de solubilidade de pelo menos cerca de 17.

23. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido polímero de redução de arraste tem um parâmetro de solubilidade dentro de pelo menos cerca de 20 por cento do parâmetro de solubilidade de referido hidrocarboneto líquido.

24. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o referido hidrocarboneto líquido é um componente de uma mistura de fluido que compreende adicionalmente um fluido sem carbono e/ou uma fase não-líquida, em que a referida mistura de fluido compreende pelo menos cerca de 50 peso por cento de referido hidrocarboneto líquido.

25. Método compreendendo: introdução de um polímero de redução de arraste em um hidrocarboneto líquido tendo um teor de asfalto de pelo menos cerca de 3 por cento em peso, e uma gravidade API de menos do que cerca de 26° para produzir, desse modo, um hidrocarboneto líquido tratado, em que o referido polímero de redução de arraste compreende pelo menos uma unidade de repetição tendo pelo menos um heteroátomo, e em que a viscosidade de referido hidrocarboneto líquido tratado é não menos do que a viscosidade de referido hidrocarboneto líquido antes do tratamento com referido polímero de redução de arraste.

26. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido hidrocarboneto líquido tem uma gravidade API na faixa de a partir de cerca de 5° a cerca de 25°, e um teor de asfalto na faixa de a partir de cerca de 4 a cerca de 35 por cento em peso.

27. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido

hidrocarboneto líquido tem um teor de enxofre de pelo menos cerca de 1 por cento em peso.

28. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de nitrogênio de pelo menos cerca de 1.300 ppmw.

29. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de metal na faixa de a partir de cerca de 1 a cerca de 2.000 ppmw.

30. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido hidrocarboneto líquido compreende pelo menos cerca de 15 por cento em peso de um resíduo tendo um ponto de ebulição de pelo menos cerca de 565,5°C (1.050°F), e em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de carbono de conradson na faixa de a partir de cerca de 3,5 a cerca de 45 por cento em peso.

31. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de enxofre na faixa de a partir de cerca de 1,2 a cerca de 9 por cento em peso, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de nitrogênio de pelo menos cerca de 1.400 ppmw, e em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de metal na faixa de a partir de cerca de 50 a cerca de 1.500 ppmw.

32. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido hidrocarboneto líquido é óleo cru pesado.

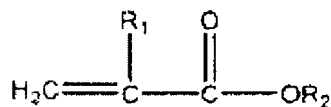
33. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido polímero de redução de arraste compreende pelo menos cerca de 10.000 unidades de repetição.

34. Método, de acordo com a reivindicação 33, em que pelo menos cerca de 10 por cento de referidas unidades de repetição compreende um heteroátomo, em que o referido heteroátomo compreende um átomo de oxigênio, um átomo de nitrogênio, um átomo de enxofre, um átomo de fósforo, e/ou um átomo de cloro.

35. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que a referida unidade de repetição compreende os resíduos de um ou mais monômeros

selecionados a partir do grupo consistindo em:

(A)



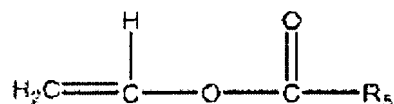
em que R_1 é H ou um radical C1-C10 alquila, e R_2 é H, um radical C1-C30 alquila, um radical C5-C30 cicloalquila substituído ou não-substituído, um radical C6-C20 arila substituído ou não-substituído, um radical arila-substituído C1-C10 alquila, um radical $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}_A$ - ou $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_x\text{R}_A$, em que x está na faixa de a partir de 1 a 50, e R_A é H, um radical C1-C30 alquila, ou um radical C6-C30 alquilarila;

(B)

R_3 -areno- R_4

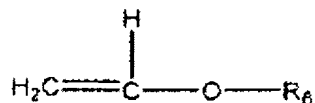
em que areno é uma fenila, naftila, antracênica, ou fenantrenila, R_3 é $\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$, e R_4 é H, um radical C1-C3 alquila, um radical C5-C30 cicloalquila substituído ou não-substituído, Cl, SO_3 , OR_B ou COOR_C , em que R_B é H, um radical C1-C30 alquila, um radical C5-C30 cicloalquila substituído ou não-substituído, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, ou um radical arila-substituído C1-C10 alquila, e em que R_C é H, um radical C1-C30 alquila, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, ou um radical arila-substituído C1-C10 alquila;

(C)



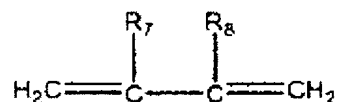
em que R_5 é H, um radical C1-C30 alquila, ou um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído;

(D)



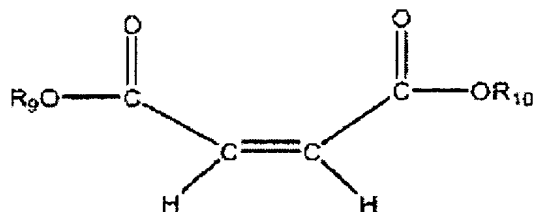
em que R_6 é H, um radical C1-C30 alquila, ou um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído;

(E)



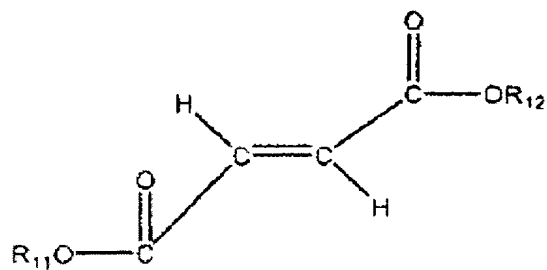
em que R_7 é H ou um radical C1-C18 alquila, e R_8 é H, um radical C1-C18 alquila, ou Cl;

(F)



- 5 em que R_9 e R_{10} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

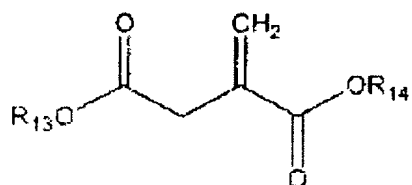
(G)



em que R_{11} e R_{12} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila

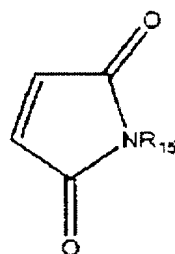
C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

(H)



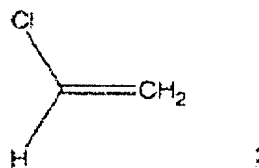
em que R_{13} e R_{14} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

(I)

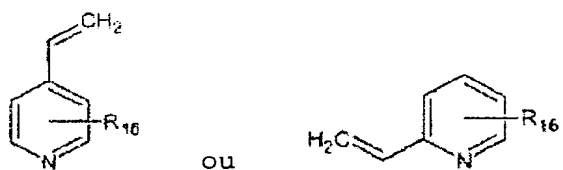


em que R_{15} é H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

(J)

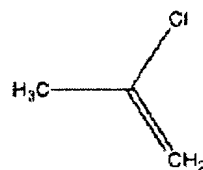


(K)



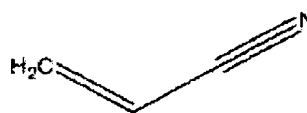
em que R_{16} é H, um radical C1-C30 alquila, ou um radical arila C6-C20;

(L)



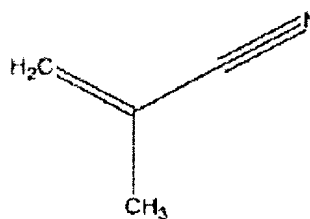
;

(M)



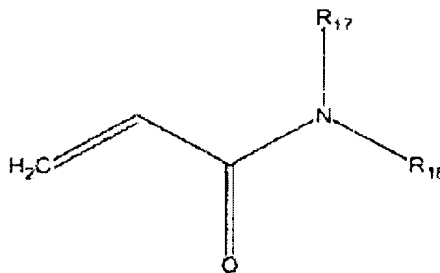
;

(N)



;

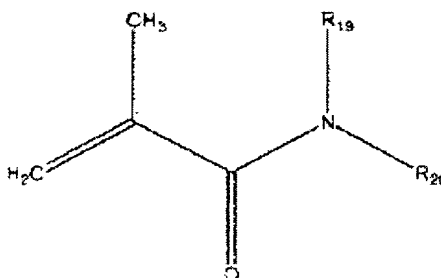
(O)



em que R_{17} e R_{18} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila

C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos;

(P)



em que R_{19} e R_{20} são independentemente H, um radical C1-C30 alquila, um radical arila C6-C20 substituído ou não-substituído, um radical cicloalquila C5-C30 substituído ou não-substituído, ou radicais heterocíclicos.

5 36. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido polímero de redução de arraste compreende unidades de repetição dos resíduos de C4-C20 alquila, C6-C20 arila substituído ou não-substituído, ou derivados arila-substituído C1-C10 alquila éster de ácido metacrílico ou ácido acrílico.

10 37. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido polímero de redução de arraste é um homopolímero compreendendo unidades de repetição dos resíduos de monômeros de 2-etilhexila metacrilato.

15 38. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido polímero de redução de arraste é um copolímero compreendendo unidades de repetição dos resíduos de monômeros de metacrilato de 2-etilhexila, e os resíduos de pelo menos um outro monômero.

20 39. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido polímero de redução de arraste é um copolímero compreendendo unidades de repetição dos resíduos de monômeros de metacrilato de 2-etilhexila, e os resíduos de monômeros de acrilato de butila.

40. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido hidrocarboneto líquido tratado compreende na faixa de a partir de cerca de 0,1 a cerca de 500 ppmw de referido polímero de redução de arraste.

41. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido polímero de redução de arraste tem um parâmetro de solubilidade dentro de pelo menos cerca de 20 por cento do parâmetro de solubilidade de referido hidrocarboneto líquido.

5 42. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que o referido hidrocarboneto líquido é um componente de uma mistura de fluido que compreende adicionalmente um fluido sem carbono e/ou uma fase não-líquida, em que a referida mistura de fluido compreende pelo menos cerca de 50 peso por cento de referido hidrocarboneto líquido.

10 43. Método para reduzir queda de pressão associada com o fluxo turbulento de óleo cru pesado através de oleoduto, em que o referido óleo cru pesado tem uma gravidade API de menos do que cerca de 26°, e um teor de asfalteno de pelo menos cerca de 5 por cento em peso, referido método compreendendo:

15 (a) introdução de um polímero de redução de arraste no referido óleo cru pesado, em que o referido polímero de redução de arraste compreende pelo menos cerca de 25.000 unidades de repetição; e

 (b) escoamento do óleo cru tratado resultante através de referido oleoduto, a viscosidade de referido óleo cru tratado é não menor do que a viscosidade de referido óleo cru pesado para tratamento com referido polímero de redução de arraste.

20

44. Método, de acordo com a reivindicação 43, em que o referido óleo cru pesado tem um teor de enxofre de pelo menos cerca de 1 por cento em peso.

25 45. Método, de acordo com a reivindicação 43, em que o referido óleo cru pesado tem um teor de nitrogênio de pelo menos cerca de 1.300 ppmw.

46. Método, de acordo com a reivindicação 43, em que o referido óleo cru pesado tem um teor de metal na faixa de a partir de cerca de 1 a cerca de 2.000 ppmw.

30

47. Método, de acordo com a reivindicação 43, em que o referido polímero de redução de arraste compreende pelo menos cerca de 50.000

unidades de repetição.

48. Método, de acordo com a reivindicação 43, em que as referidas unidades de repetição compreendem os resíduos de um ou mais monômeros selecionados a partir do grupo consistindo em 2-etilhexila metacrilato, estireno ou seus derivados, butadieno ou seus derivados, acrilatos, metacrilatos, e combinações destes.

49. Método, de acordo com a reivindicação 43, em que as referidas unidades de repetição compreendem os resíduos de um ou mais monômeros selecionados a partir do grupo consistindo em metacrilato de 2-etilhexila e acrilato de butila.

50. Método, de acordo com a reivindicação 43, em que o referido óleo cru pesado é um componente de uma mistura de fluido que compreende adicionalmente água e/ou um gás natural, em que a referida mistura de fluido compreende pelo menos cerca de 50 por cento em peso de referido óleo cru pesado.

51. Método compreendendo: introdução de um polímero de redução de arraste em um hidrocarboneto líquido tendo um teor de asfalto de pelo menos cerca de 3 por cento em peso e uma gravidade API de menos do que cerca de 26°, para produzir, desse modo, um hidrocarboneto líquido tratado, em que o referido polímero de redução de arraste compreende pelo menos cerca de 10.000 unidades de repetição, e em que o referido polímero de redução de arraste tem um parâmetro de solubilidade de pelo menos cerca de 17.

52. Método, de acordo com a reivindicação 51, em que o referido polímero de redução de arraste tem um parâmetro de solubilidade na faixa de a partir de cerca de 17,5 a cerca de 23.

53. Método, de acordo com a reivindicação 51, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um parâmetro de solubilidade na faixa de a partir de cerca de 17,1 a cerca de 24.

54. Método, de acordo com a reivindicação 51, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um parâmetro de solubilidade dentro de pelo menos 20 por cento do parâmetro de solubilidade de referido polímero de redu-

ção de arraste.

55. Método, de acordo com a reivindicação 51, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um parâmetro de solubilidade dentro de pelo menos 4 MPa^{1/2} do parâmetro de solubilidade de referido polímero de redução de arraste.

56. Método, de acordo com a reivindicação 51, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de enxofre de pelo menos cerca de 1 por cento em peso.

57. Método, de acordo com a reivindicação 51, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de nitrogênio de pelo menos cerca de 1.300 ppmw.

58. Método, de acordo com a reivindicação 51, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de metal na faixa de a partir de cerca de 1 a cerca de 2.000 ppmw.

59. Método, de acordo com a reivindicação 51, em que o referido hidrocarboneto líquido compreende pelo menos cerca de 15 por cento em peso de um resíduo tendo um ponto de ebulição de pelo menos cerca de 565,5°C (1.050°F), e em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de carbono de conradson na faixa de a partir de cerca de 3,5 a cerca de 45 por cento em peso.

60. Método, de acordo com a reivindicação 51, em que o referido hidrocarboneto líquido é óleo cru pesado.

61. Método, de acordo com a reivindicação 51, em que o referido polímero de redução de arraste compreende unidades de repetição dos resíduos de C4-C20 alquila, C6-C20 arila substituído ou não-substituído, ou derivados arila-substituído C1-C10 alquila éster de ácido metacrílico ou ácido acrílico.

62. Método, de acordo com a reivindicação 51, em que o referido polímero de redução de arraste é um copolímero compreendendo unidades de repetição dos resíduos de monômeros de metacrilato de 2-etilhexila, e os resíduos de pelo menos um outro monômero.

63. Método compreendendo: introdução de um polímero de re-

dução de arraste em um hidrocarboneto líquido tendo um teor de asfalto de pelo menos cerca de 3 por cento em peso e uma gravidade API de menos do que cerca de 26°, para produzir, desse modo, um hidrocarboneto líquido tratado, em que o referido polímero de redução de arraste compreende pelo menos cerca de 10.000 unidades de repetição, e em que o referido polímero de redução de arraste tem um parâmetro de solubilidade dentro de pelo menos cerca de 20 por cento do parâmetro de solubilidade de referido hidrocarboneto líquido.

64. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que o referido polímero de redução de arraste tem um parâmetro de solubilidade dentro de pelo menos 18 por cento do parâmetro de solubilidade de referido hidrocarboneto líquido.

65. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que o referido polímero de redução de arraste tem um parâmetro de solubilidade na faixa de a partir de cerca de 17,5 a cerca de 23.

66. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um parâmetro de solubilidade na faixa de a partir de cerca de 17,1 a cerca de 24.

67. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que o referido polímero de redução de arraste tem um parâmetro de solubilidade dentro de pelo menos 4 MPa^{1/2} do parâmetro de solubilidade de referido hidrocarboneto líquido.

68. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de enxofre de pelo menos cerca de 1 por cento em peso.

69. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de nitrogênio de pelo menos cerca de 1.300 ppmw.

70. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de metal na faixa de a partir de cerca de 1 a cerca de 2.000 ppmw.

71. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que o referido

hidrocarboneto líquido compreende pelo menos cerca de 15 por cento em peso de um resíduo tendo um ponto de ebulição de pelo menos cerca de 565,5°C (1.050°F), e em que o referido hidrocarboneto líquido tem um teor de carbono de conradson na faixa de a partir de cerca de 3,5 a cerca de 45 por cento em peso.

72. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que o referido hidrocarboneto líquido é óleo cru pesado.

73. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que as referidas unidades de repetição compreendem o resíduo de um ou mais monômeros selecionados a partir do grupo consistindo em metacrilato de 2-etilhexila, estireno ou seus derivados, butadieno ou seus derivados, acrilatos, metacrilatos, e combinações destes.

74. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que o referido polímero de redução de arraste compreende unidades de repetição dos resíduos de C4-C20 alquila, C6-C20 arila substituído ou não-substituído, ou derivados arila-substituído C1-C10 alquil éster de ácido metacrílico ou ácido acrílico.

75. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que o referido polímero de redução de arraste é um copolímero compreendendo unidades de repetição dos resíduos de monômeros de metacrilato de 2-etilhexila, e os resíduos de pelo menos um outro monômero.

Perfil de Diâmetro de Filamento de Quebra de Capilaridade Normalizado para
Óleo Cru Pesado de San Joaquin Valley Não-tratado

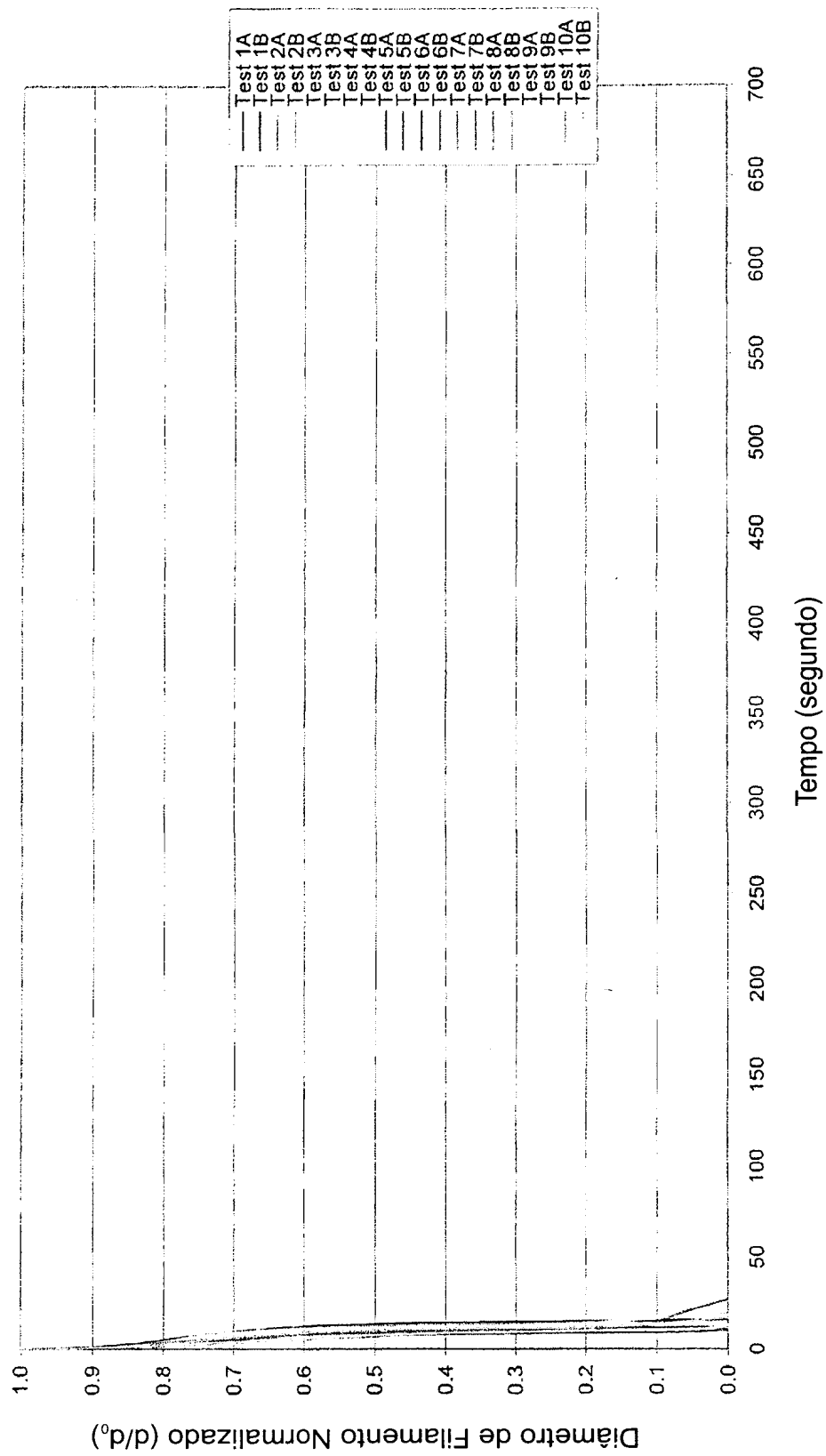


FIG. 1

Perfil de Diâmetro de Filamento de Quebra de Capilaridade Normalizado para Óleo Cru
Pesado de San Joaquin Valley Não-tratado com 500 ppmw de Poli(2-etilhexil metacrilato)

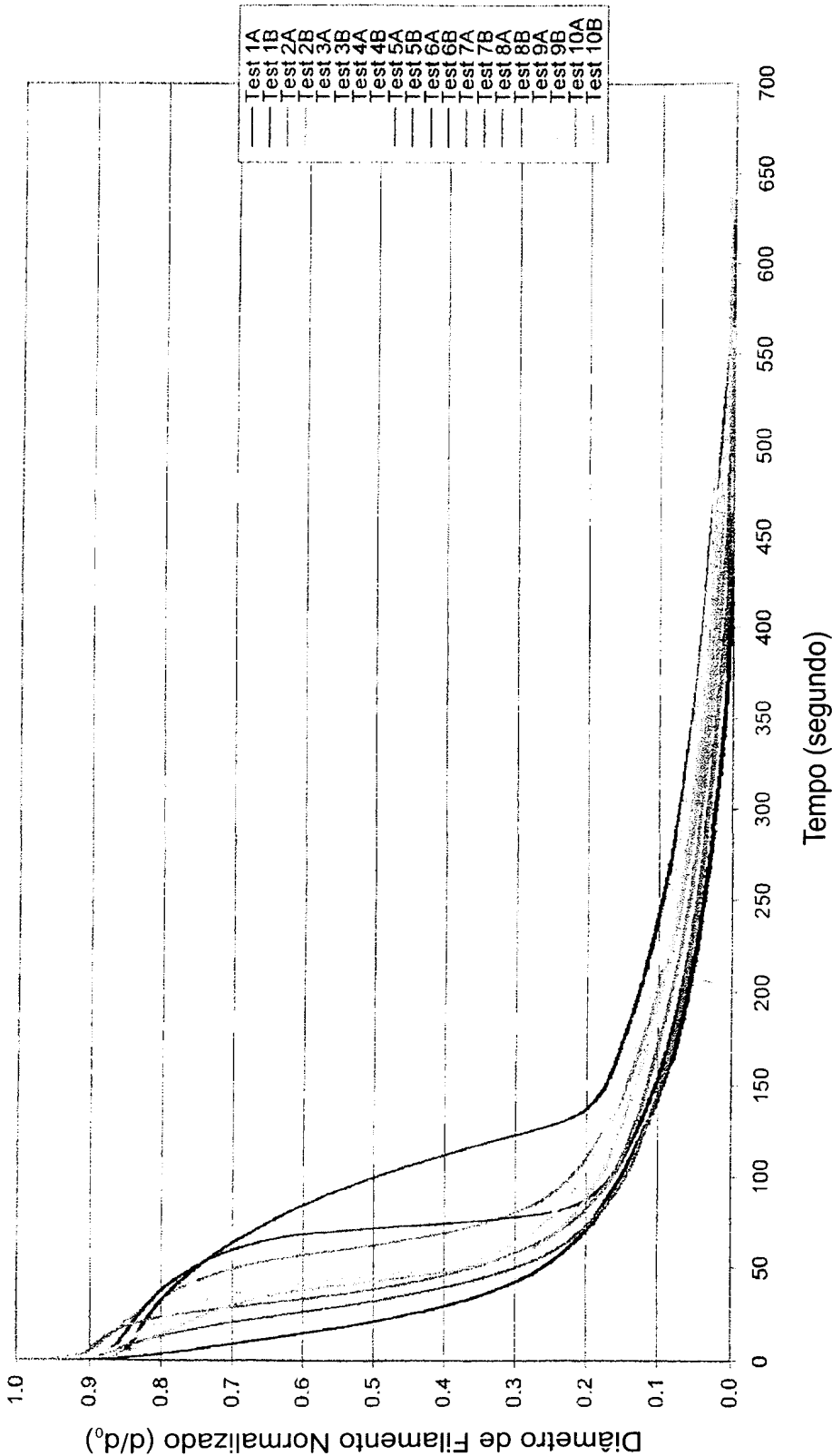


FIG. 2

Perfil de Diâmetro de Filamento de Quebra de Capilaridade Normalizado para Óleo
Cru Pesado de San Joaquin Valley Não-tratado com 500 ppmw de Poli(1-deceno)

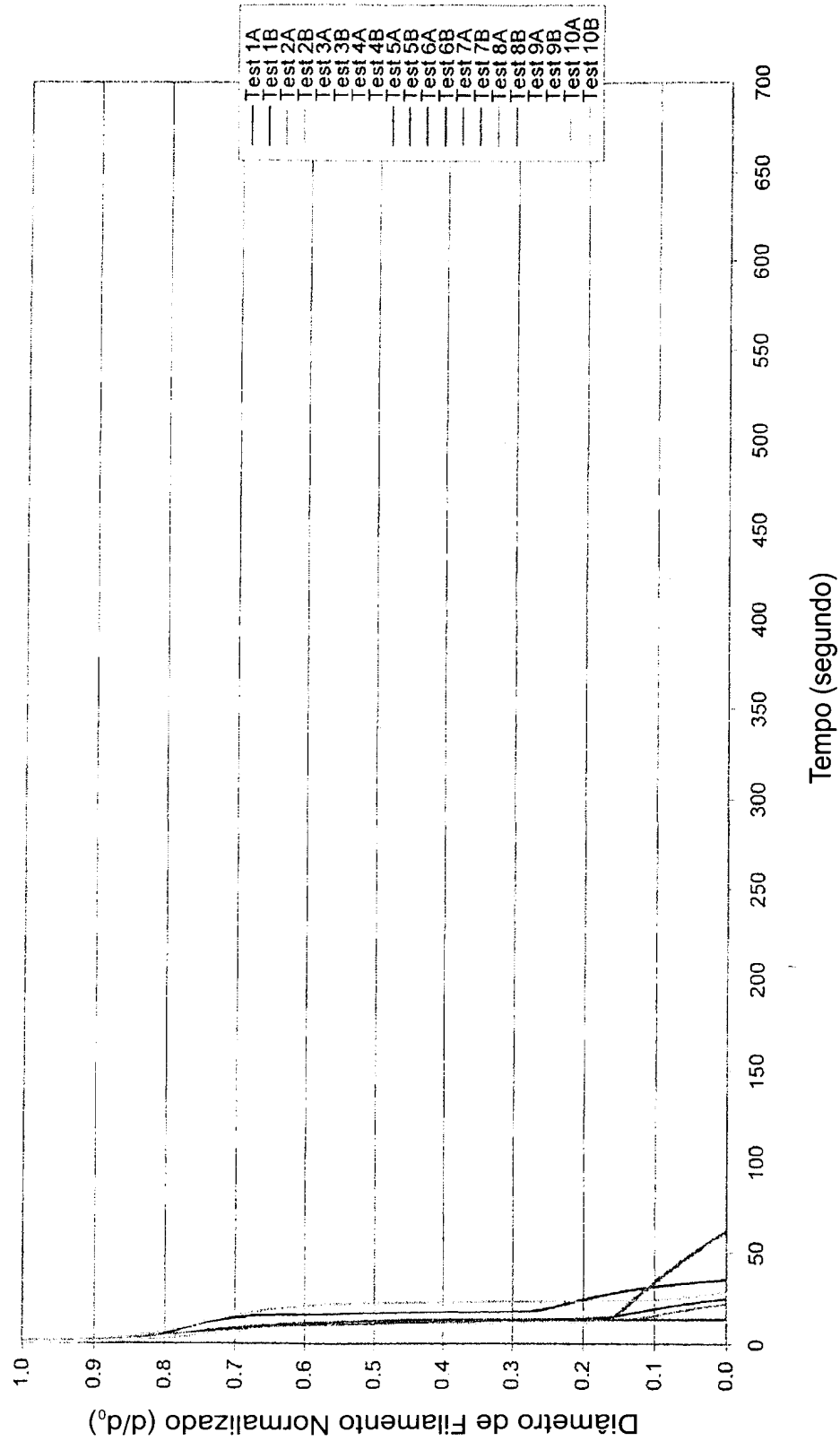


FIG. 3

RESUMO

Patente de Invenção: **"REDUÇÃO DE ARRASTE DE ÓLEOS CRUS ASFALTÊNICOS"**.

A presente invenção refere-se a um sistema para redução de queda de pressão associada com o fluxo turbulento de óleo cru asfáltênico através de um conduto. O óleo cru tem um alto teor de asfaleno, e/ou uma baixa gravidade API. Tal redução na queda de pressão é alcançada pelo tratamento do óleo cru asfáltênico com um polímero de redução de arraste de alto peso molecular que pode ter um parâmetro de solubilidade dentro de cerca de 20 por cento do parâmetro de solubilidade do óleo cru pesado. O polímero de redução de arraste pode também compreender os resíduos de monômeros tendo pelo menos um heteroátomo.