

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

(21) **PI0620498-8 A2**

(22) Data de Depósito: 15/11/2006
(43) Data da Publicação: 16/11/2011
(RPI 2132)



(51) *Int.Cl.:*
C10G 33/04
C23F 11/04
E21B 43/28
B01D 17/04
C09K 8/60

(54) **Título:** PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E DE QUEBRA DE EMULSÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 17/11/2005 US 11/281,532,
30/05/2006 US 11/443,231

(73) **Titular(es):** General Electric Company

(72) **Inventor(es):** Alan E. Goliazewski , Cato R. Mcdaniel, David Birenbaum Engel

(74) **Procurador(es):** Advocacia Pietro Ariboni S/C

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006044370 de
15/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/061722de
31/05/2007

(57) **Resumo:** PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E DE QUEBRA DE EMULSÃO. A invenção é relativa ao uso de uma classe de surfactantes acetilénicos para decompor ou quebrar as emulsões de água em óleo. Os surfactantes são particularmente vantajosos na decomposição das emulsões de óleo cru do tipo encontradas em dessalinizadores, nos recipientes de desidratação do óleo de campo e em dispositivos similares destinados a extrair a salmoura do óleo cru, conforme esta compõe a fase aquosa nos dessalinizadores. Além disto, o surfactante pode ser empregado para separar o óleo das areias oleosas e das matrizes óleo/sólidos similares.

Processos de separação e de quebra de emulsão.**REFERÊNCIA AOS PEDIDOS DE PATENTE RELACIONADOS**

O presente pedido de patente é de tipo "continuação em parte" em relação ao pedido de patente norte americano de número de série 11/281.532, depositado em 17 de novembro de 2005.

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção pertence aos métodos para a decomposição ou quebra de diversas emulsões de óleo em água através do uso de certas classes de surfactantes acetilênicos. Estes surfactantes podem ser usados de forma isolada, ou opcionalmente, estes podem ser usados em conjunto com surfactantes adicionais para a decomposição das emulsões. Em adição, as fases óleo, tal como o betume, podem ser separadas de areais alcatroadas e de matrizes sólidas similares.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Todos os óleos crus contêm impurezas as quais contribuem com a corrosão, na formação de incrustações na troca térmica, na coqueificação do forno, na desativação do catalisador e em outros processos. Estes contaminantes são classificados de forma geral como sais, sedimento de fundo e água (BS + W), sólidos e metais. A quantidade destas impurezas varia dependendo do óleo cru em particular. Em geral, o conteúdo de sais nos óleos crus varia em cerca de 3-200 libras por 1000 barris (ptb) [cerca de 764 a 50.938 Kg/m³].

A água nativa presente nos óleos crus inclui predominantemente cloreto de sódio com quantidades menores de cloreto de magnésio e de cloreto de cálcio presentes. Com a hidrólise térmica, os sais de cloreto se tornam a fonte do HCl altamente corrosivo, o qual extremamente prejudicial para os pratos das torres das refinarias e para outros equipamentos. Em adição, os sais de carbonato e de sulfato podem estar presentes no óleo cru em quantidades suficientes para promover a escamação do trocador de calor do óleo cru.

Outros sólidos, além dos sais, são igualmente danosos. Por exemplo, a areia, a argila, as cinzas voláteis, o lodo da perfuração, a ferrugem, os sulfetos de ferro, os metais e as películas oxidas podem estar presentes e podem causar incrustações, ligações, abrasão, erosão e a contaminação por produtos residuais. Como um contribuinte dos resíduos e para a poluição, os sedimentos da estabilização das emulsões na forma de sólidos umedecidos com óleo e podem carregar quantidades significativas de óleo para dentro do sistema de recuperação dos resíduos.

Os metais no óleo cru podem ser compostos inorgânicos ou organometálicos os quais consistem de combinações dos hidrocarbonetos com arsênico, vanádio, níquel, cobre, ferro e outros metais. Estes metais promovem a incrustação e podem causar o envenenamento dos catalisadores nos processos seguintes da refinaria,

tais como nos métodos de craqueamento catalítico, e estes também podem contaminar os produtos finais. A maioria dos metais é carregada com os materiais de fundo nos processos das refinarias. Quando os fundos são alimentados, por exemplo, nas unidades de coque, a contaminação do produto final coque é muito indesejável. Por exemplo, na
5 produção de eletrodos de alto grau a partir do coque, a contaminação do coque pelo ferro pode levar a degradação do eletrodo e a falhas nos processos, tais como aqueles empregados na indústria do cloro-álcali.

A dessalinização, como o próprio nome indica, é um processo o qual é adaptado (mas não exclusivamente) para a remoção dos sais
10 inorgânicos primários do óleo cru antes da refinação. A etapa de dessalinização é realizada através da adição e da mistura ou da emulsificação do óleo cru com um pequeno percentual em volume de água fresca, de modo unir a salmoura e o sal. Na dessalinização do óleo cru, a emulsão de água em óleo (W/O) é intencionalmente formada com a água sendo admitida em uma quantidade da ordem de cerca de 3-10%
15 em volume com base no óleo cru. A água é adicionada ao óleo cru e intimamente misturada de modo a transferir as impurezas do óleo cru para a fase aquosa. A separação das fases ocorre devido a aglutinação das pequenas gotículas de água em gotas progressivamente maiores e através da eventual separação gravitacional do óleo e da fase aquosa de fundo.

São adicionados os agentes desemulsificantes, usualmente
20 a montante do dessalinizador, e estes apresentam diversos propósitos tais como auxiliar para que se forme a máxima mistura entre as fases do óleo e da água, desidratar o óleo cru, promover a separação da fase aquosa, melhorar a extração do sal ou melhorar a extração dos sólidos e para gerar um efluente de água livre de óleo. Os agentes
25 desemulsificantes conhecidos incluem os sais orgânicos solúveis em água, os glicerídeos sulfonados, os óleos sulfonados, os óleos de fundição sulfonados, as resinas de fenol formaldeído etoxiladas, os polióis, os óxidos de polialquilenos, as aminas etoxiladas, uma diversidade de materiais de poliéster, e diversos outros compostos disponíveis no mercado.

Os dessalinizadores são usualmente dotados de eletrodos
30 para formar um campo elétrico no dessalinizador. Este serve para polarizar as moléculas dispersas na água. As moléculas do dipolo assim formadas exercem uma força de atração entre os pólos com cargas opostas, com o aumento da força de atração aumentado a velocidade de aglutinação das gotículas de água de dez a cem vezes. As
35 gotas de água também se movem mais rapidamente no campo elétrico, assim promovendo colisões aleatórias as quais aumentam ainda mais a aglutinação.

Através da separação das fases nas emulsões de água em
óleo, o óleo cru é usualmente removido a partir do topo do dessalinizador e enviado para

a torre de fracionamento das unidades de óleo cru ou para outros processos de refinamento. A fase aquosa pode passar através de trocadores de calor, ou similares, e por fim é descarregada como um efluente.

Além da necessidade de agentes efetivos de quebra da emulsão para a decomposição das emulsões água/óleo nos dessalinizadores e similares, as emulsões água/óleo são também usualmente empregadas em certos processos de desemulsificação de betume. As emulsões encontradas podem ser do tipo de óleo em água, sendo que a densidade dos materiais de hidrocarbonetos é maior que aquela da água. Nestes casos, a fase hidrocarbônica pode ser obtida a partir do fundo do equipamento usado para a separação.

As emulsões também são formadas durante a produção do óleo cru. A água está associada com a formação geológica e também será retirada a partir do poço de petróleo. Além disto, na formação também podem ser injetados vapor ou água para melhorar as operações de extração do óleo o que irá adicionar água no fluxo de petróleo produzido. A turbulência gerada pelos pontos de choque na cabeça do poço ou durante a extração adiciona uma força mecânica suficiente para criar uma emulsão a partir da mistura de água e óleo. Esta água precisa ser separada do óleo produzido, uma vez que os oleodutos e os outros sistemas de captura e de transporte apresentam restrições para a quantidade máxima de água que pode estar associada com o petróleo. Os agentes de quebra de emulsão são utilizados para aumentar a velocidade de separação do óleo e da água durante a produção. Têm sido empregados diversos tipos de equipamentos para realizar esta separação, tais como os equipamentos de desidratação e os equipamentos térmicos.

As emulsões que se tornam difíceis de quebrar ou de decompor como resultado das operações de refino, dos tanques de lavagem, das interfaces e outros, em geral são chamadas de "resíduos" [slop]. Estes resíduos não podem ser diretamente descarregados devido aos problemas ambientais de forma que estes são importantes em relação à separação ou decomposição eficiente dos constituintes de emulsão em oleaginosos (óleo) ou fase orgânica e na fase aquosa combinada (isto é) de não oleaginosos e lodo. A fase óleo pode ser usada como fluido do processo para a refinação e em outros processos ou pode ser reciclada para uso abaixo do furo [down hole]. A fase lodo/água pode ser enviada para um outro processo de separação de modo a separar a água para descarga, ou outro uso, e o lodo para uma possível reciclagem para as operações abaixo do furo. Em adição, e em alguns casos, o lodo da perfuração de fato vaza da formação para o óleo cru que está sendo extraído de modo a formar uma emulsão de lodo de perfuração indesejável que contém óleo cru, água e algumas vezes lama como componentes.

Deste modo, existe a necessidade na arte de se conseguir

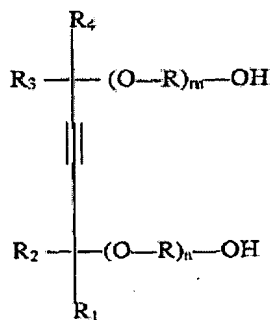
tratamentos de desemulsificação efetivos para decompor ou quebrar as emulsões de água e óleo, em particular as emulsões de óleo cru encontradas nos dispositivos de dessalinização, as emulsões de betume e de água, e as emulsões do lodo de perfuração. As emulsões também podem ser encontradas nos equipamentos de tratamento térmico, nos dispositivos de retirada à força livres de água, nos dispositivos de separação com pratos inclinados, nos dispositivos de separação da água, nos ciclones de água e nas centrífugas.

SÍNTESE DA INVENÇÃO

A invenção é relativa ao uso de uma classe de surfactantes acetilênicos para decompor ou quebrar as emulsões de água em óleo. Os surfactantes são particularmente vantajosos na decomposição das emulsões de óleo cru do tipo encontradas em dessalinizadores, nos recipientes de desidratação do óleo de campo e em dispositivos similares destinados a extrair a salmoura do óleo cru conforme esta compõe a fase aquosa nos dessalinizadores. Apesar da invenção ser de particular vantagem na quebra ou decomposição das emulsões óleo/água, esta também pode ser satisfatoriamente empregada na decomposição das emulsões de tipo água/óleo.

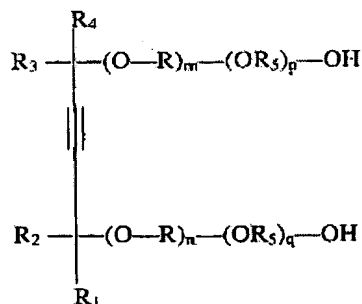
Mais especificamente, o surfactante acetilênico é um membro ou membros dos grupos representados pelas fórmulas Ia e Ib, sendo que a fórmula Ia é

Ia



e sendo que a fórmula Ib é

Ib



sendo que nas fórmulas Ia e Ib R é $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-})$; R_5 é $-(\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH-})$ ou $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})$; R_1 e R_4 são alquilas de cadeia linear ou ramificada apresentando de cerca de 3 a 10 átomos de carbono ou um grupo arila; R_2 e R_3 são H, uma cadeia alquila apresentando de 1 a 5 átomos de carbono ou um grupo arila, e m , n , p e q são números dentro da faixa de cerca de 0 a cerca de 30.

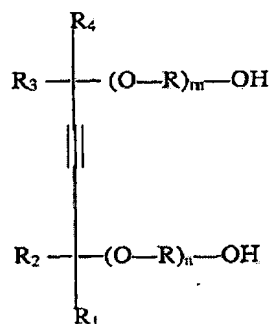
DESCRIÇÃO DETALHADA DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO DE EXEMPLO

Apesar da presente invenção ser primariamente descrita em conjunto com a decomposição da emulsão de óleo cru/água em um dessalinizador convencional, ou similar, ou em um recipiente de desidratação, os peritos na arte irão perceber que, em sentido amplo, a invenção pode ser aplicada para a decomposição de uma ampla gama de emulsões de óleo e água. Por exemplo, podem ser todas tratadas, de acordo com a invenção, as emulsões encontradas no armazenamento e no processamento de diversos meios hidrocarbônicos líquidos, incluindo resíduos de vácuo [*vacuum residia*], óleos solventes não asfálticos, óleo combustível, gasolina, diesel combustível, xisto, carvão liquefeito, areai alcatroada, betume, etc.

Os surfactantes acetilênicos Ia e Ib podem ser adicionados tanto na fase óleo quanto na fase aquosa, ou na própria emulsão. De qualquer forma, o surfactante Ia, Ib deve ser posto em contato com a emulsão de modo a promover a sua mistura com esta, de forma a realizar a sua função pretendida como um agente de quebra da emulsão. Isto significa que o surfactante pode ser adicionado tanto na fase hidrocarbônica, na fase aquosa, ou na própria emulsão formada. Em qualquer destas condições, o surfactante entra em contato com a emulsão. Em uma forma de realização de exemplo da invenção, o surfactante Ia, Ib é intimamente e vigorosamente misturado com a água de lavagem que é alimentada no dessalinizador de modo a ser misturado e posto em contato com a emulsão.

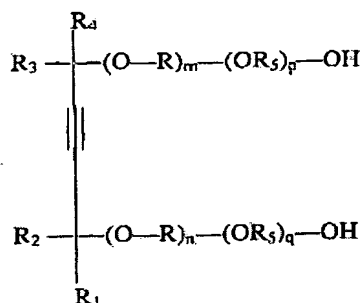
Tal como descrito, estes surfactantes com função acetilênica apresentam a fórmula Ia ou Ib, sendo que Ia é

Ia



e sendo que a fórmula Ib é

Ib



sendo que nas fórmulas Ia e Ib R é $-(CH_2-CH_2)-$; R_5 é $-(CH_2(CH_3)CH)-$ ou $-(CH_2-CH_2-CH_2)-$; R_1 e R_4 são alquilas de cadeia linear ou ramificada apresentando de cerca de 3 a 10 átomos de carbono ou um grupo arila; R_2 e R_3 são H, uma cadeia alquila apresentando de 1 a 5 átomos de carbono ou um grupo arila, e m , n , p e q são números dentro da faixa de cerca de 0 a cerca de 30.

Os surfactantes das classes Ia e Ib são disponibilizados no mercado pela Air Products Inc., Allentown, Pensilvânia, sob as diversas marcas comerciais "Sulfonyl", "Dynol" e Envirogem" e estão descritos na literatura como sendo surfactantes não iônicos baseados na química do diol acetilênico. Os produtos disponíveis incluem as versões etoxiladas e etoxiladas/propoxiladas dos diois. Os produtos disponíveis no mercado incluem:

- (1) 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7 diol (TMDD-5)
 - (2) 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8 diol (TMDD-6)
 - (3) (TMDD-5) - 1,3 moles de etoxilato
 - (4) (TMDD-5) - 3,5 moles de etoxilato
 - (5) (TMDD-5) - 5,1 moles de etoxilato
 - (6) (TMDD-5) - 10,0 moles de etoxilato
 - (7) (TMDD-5) - 30,0 moles de etoxilato
 - (8) (TMDD-6) - 4,0 moles de etoxilato
 - (9) (TMDD-5) - 5 moles de etoxilato / 2 moles de propoxilato;
- $m+n$ na fórmula Ib = 5 e p e q = 2.

Com relação aos surfactantes de diol (isto é, aqueles na fórmula Ia em que m e n são ambos iguais a zero), estes estão, tal como descrito, disponíveis no mercado e podem ser produzidos através das técnicas reportadas nas patentes americanas US 2.250.445; US 2.106.180; e US 2.163.720, todas as quais sendo aqui incorporadas como referência. De acordo com as respectivas descrições, estes diois acetilênicos terciários podem ser formados através da mistura de uma cetona saturada com um hidróxido de metal alcalino, e a mistura resultante é então posta a reagir com o acetileno. Isto resulta na produção do produto monohidróxido de acetileno

e, mais importante, no glicol acetilênico germinado.

Os diois acetilênicos terciários, preferencialmente (TMDD-5) e (TMDD-6) são então usados como os precursores para formar o EO e/ou o EO/PO resultantes de acordo com os procedimentos mostrados por exemplo nas patentes americanas US 6.313.182 e US 6.864.395; ambas senso aqui incorporadas como referência. Tal como supra citado, ambos os derivados EO e EO/PO também estão disponíveis no mercado. Em síntese, os procedimentos reportados nestas patentes envolvem a reação do precursor com as quantidades necessárias do EO e/ou do EO/seguido do PO na presença de um catalisador apropriado incluindo as trialkilaminas e os ácidos de Lewis, em particular o BF_3 . Além disto, as composições podem ser preparadas através da reação do etoxilado de diol acetilênico pré formado com PrO na presença de um catalisador.

De forma similar, os compostos aromáticos podem ser produzidos sendo que alguns ou todos os grupos $\text{R}_1 - \text{R}_4$ podem compreender, de forma independente, um meio arila. Por exemplo, o 2,4-dimetil-7-fenil-5 octina-4,7-diol foi preparado através do seguinte processo:

Em uma solução com 12,6 g (0,1 moles) de 3,4-dimetil-1-hexin-3-ol em 500 ml de dietil éter a 0°C foi adicionada, gota a gota, uma solução de n-BuLi (2,0 M, 110 ml, 0,22 moles) durante um período de 1 hora. A mistura de reação foi agitada por 30 minutos adicionais, tratada com uma solução de acetofenona (12 g, 0,1 moles) em 100 ml de éter e deixada para aquecer até a temperatura ambiente. A solução foi extinta com 600 ml de uma solução da HCl a 0,1 N, e as fases orgânicas separadas. A fase aquosa foi então extraída com éter (3 x 100 ml), e as fases orgânicas combinadas foram lavadas com uma solução saturada de NaHCO_3 (3 x 100 ml), água (2 x 100 ml) e secadas através de peneiras moleculares.

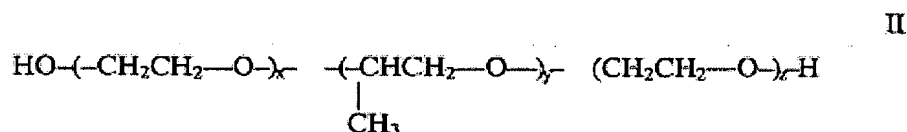
De cerca de 1 a 500 ppm dos surfactantes acetilênicos dos grupos Ia e/ou Ib são adicionados de modo a fazerem contato com a emulsão, com base em um milhão de partes da emulsão. Atualmente, é preferido adicionar o surfactante na água de lavagem que flui para dentro do dessalinizador, no fluxo de óleo cru, ou diretamente na emulsão, de modo a garantir uma mistura suficiente do surfactante com a emulsão.

Além dos surfactantes acetilênicos Ia e Ib, outros surfactantes podem ser adicionados e postos em contato para auxiliar na decomposição da emulsão. Estes surfactantes adicionais II incluem polióis, polímeros EP/PO etoxilados de resinas alquilfenolformaldeído, aminas etoxiladas, poliaminas etoxiladas, alquilfenoletoxilados sulfonatos aromáticos e sulfo succinatos. Estes surfactantes II adicionais também podem ser adicionados nas quantidades necessárias de modo a que o total de surfactante Ia ou Ib e II presente em contato com a emulsão seja de cerca de 1

a cerca de 1000 ppm, com base em um milhão de partes da emulsão.

Nos casos em que os surfactantes I e II são usados em conjunto, estes podem estar presentes dentro da seguinte faixa de peso percentual, com base em 100% em peso da combinação: I:II de cerca de 1-90%:II 99% em peso - 10% em peso.

Uma classe em particular de surfactantes (II) adicionais mostrou uma eficiência melhorada nos testes preliminares quando utilizada em conjunto com o surfactante I. Especificamente, este surfactante (II) é escolhido dentro os polímeros EO/PO que apresentam a fórmula II:



na qual x, y e z são, cada um destes, ao menos 1 e são de tal forma a que se obtenha um composto com um peso molecular de cerca de 500 ou maior.

Os copolímeros de bloco de acordo com a fórmula II de preferência apresentam um peso molecular de cerca de 500 a 30.000 com um peso molecular de cerca de 1.000 - 10.000 sendo mais preferido. Preferidos são aqueles copolímeros de bloco nos quais os meios ou partes EtO combinados compreendem cerca de 20-80 % em peso do surfactante (II). Estes surfactantes (II) preferidos são disponibilizados pela BASF através da designação "Pluronic". Mais preferido é um copolímero de bloco no qual as partes EtO compõem cerca de 40% em peso do copolímero, e o peso molecular total do copolímero de bloco é de cerca de 4.000.

Um tratamento conjunto particularmente preferido é o do la- (TMDD-5) com o copolímero de bloco EO/PÓ II - P-84. O (TMDD-5) está presente em uma quantidade de cerca de 1-50% em peso do tratamento conjunto, mais preferencialmente em uma quantidade de cerca de 1-20% em peso.

A invenção será ora descrita em conjunto com os seguintes exemplos, os quais são ilustrativos de uma gama de formas de realização de exemplo da invenção e que não devem ser usados para limitar o seu escopo.

EXEMPLOS

De modo a verificar a eficiência na quebra da emulsão dos materiais candidatos, estes foram submetidos a testes em um dessalinizador simulado. O dessalinizador simulado compreendia um reservatório de banho de óleo dotado de uma pluralidade de tubos de células de teste dispersos neste. A temperatura do banho de óleo podia ser variada em cerca de 300 °F [cerca de 149 °C] de modo a simular as condições reais de campo. As células de teste foram colocadas em um campo elétrico de modo a se obter um campo elétrico de potencial variável através das emulsões em teste.

Exemplo 1

97 ml de óleo cru junto com 3 ml de água desionizada foram admitidos em cada uma das células de teste junto com os materiais candidatos ao agente de quebra da emulsão. As misturas entre óleo cru/água/tratamento foram homogeneizadas através da mistura de cada um dos tubos das células de teste a 13.000 rpm por 2 segundos. Os tubos das células de teste foram aquecidos a cerca de 250 °F [cerca de 121 °C]. A água separada (isto é, o nível de água) em ml foi observada em cada uma das amostras depois de determinados intervalos de tempo de acordo com a programação. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

Tratamento	ppm	1 min	2 min	4 min	8 min	16 min	32 min	64 min	Soma	I/F
Sem	0	0	0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,8	.4IF
1	0,5	0	0,2	0,4	0,8	1,6	2	2,25	7,25	
1	2	0	0,2	0,8	1,4	2	2,5	2,5	9,4	
1	5	0	0,1	1,4	1,8	2,8	3	3	12,1	
1	10	0	0,1	0,8	1,6	2,4	2,5	3	10,4	
2W157	1	0	0	0,4	0,6	1	1,8	2	5,8	
2W157	5	0	0	1,4	1,6	2	3	3	11	
2W157	10	0	0	1	1,4	2	2,5	2,5	9,4	
Sem	0	0	0,2	0,8	1	1,4	2	2	7,4	.3IF
1	0,5	0	0,2	2,2	3	4	4	5	18,4	
1	2	0	0,1	2,5	4	4,5	5	5	21,1	
1	5	0	0,1	1,8	3	3,5	4	4,5	16,9	
1	10	0	0,2	1,4	2	2,5	3	3,5	12,6	
2W157	1	0	0,2	2	3	3,5	4	4,5	17,2	
2W157	5	0	0,2	2,5	3,5	4,5	5	5	20,7	
2W157	10	0	0,2	2,5	4	4	4,5	4,5	19,7	
Sem	0	0	0,2	1	2	2,5	3	4	12,7	0,3
P-84	5	0	0,4	1,4	2	3	3,5	5	15,3	
2	5	0	0,4	3	3,5	4	4,5	5	20,4	
5	5	0	0,4	3	3,5	3,5	4	5	19,4	0,5
3	5	0	0,4	2,5	3	3,5	4,5	4,5	18,4	
4	5	0	0,2	1,8	3	3,5	3,5	4	16	0,5
Span 80	5	0	0,2	0,8	3	3,5	4	4	15,5	1
2	1	0	0	2	3,5	4	4	5	18,5	

ppm = partes por milhão do tratamento com base em 1 milhão de partes da combinação entre o óleo cru e a água

Tratamento 1 = combinação de a) (TMDD-5) e b) fenol alquila etoxilado

Tratamento 2 = combinação de a) (TMDD-5) e c) copolímero de três blocos [(PEO)₁₉ (PPO)₄₃ (PEO)₁₉], no qual a está presente em uma quantidade de 3% em peso o restante de c.

Tratamento 3 = (TMDD-5) - 1,3 moles de etoxilato

Tratamento 4 = (TMDD-5) - 3,5 moles de etoxilato

Tratamento 5 = (TMDD-5) - etoxilato - surfinol DF-37 - Air Products

2W157 = agente de quebra de emulsão - disponibilizado pela GE Betz

P-84 = copolímero de três blocos [(PEO)₁₉ (PPO)₄₃ (PEO)₁₉]

Span 80 = oleato de sorbitan

Exemplo 2

Foi realizada uma outra série de testes utilizando o dispositivo simulador de dessalinizador descrito no Exemplo 1. Nesta série de testes, 95 ml do óleo cru e 5 ml de água desionizada mais o tratamento foram adicionados nas células de teste. Os resultados estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2

Tratamento	ppm	1 min	2 min	4 min	8 min	16 min	32 min	Soma
Sem	0	0	0,2	1,4	2	2,5	4,5	10,6
2W157	5	0	2	3	4,5	5	5	19,5
6	5	0	0,4	2	2,5	2,5	3	10,4
P-84	5	0	1	2,5	3	4	5	15,5
2	5	0	2,5	4,5	4,8	5	5	21,8

Tratamento 3 = (TMDD-5) -

Exemplo 3

Foi realizada uma outra série de testes para verificar os materiais candidatos para a quebra das emulsões de betume. Estes testes eram similares àqueles reportados no Exemplo 1 com as exceções indicadas na tabela e pelo fato de que não foi aplicado um campo elétrico nas emulsões em teste. Os resultados estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3

Relação entre a emulsão de betume e o diluente de 80% : 20%

Condições : Mistura a 10.000 rpm por três segundos

Grades desligadas

Quantidade de emulsão restante após

Tratamento	ppm	1 min	2 min	4 min	8 min	16 min	32 min	soma	Diluyente + mL de óleo recuperado
Sem	0	80	80	80	80	80	80	480	0
2W157	500	50	50	50	50	50	50	300	180
7	500	45	48	48	50	50	50	291	189
8	500	80	80	80	60	70	65	435	45
9	500	53	53	54	52	54	54	320	160
10	500	80	80	80	60	70	63	433	47
11	500	50	50	50	50	55	58	313	167
12	500	45	47	47	47	47	47	280	200

Sem tratamento, a emulsão de betume não foi decomposta de forma alguma nas condições usadas.

Tratamento 7 = combinação de a) (TMDD-5) e b) copolímero de bloco PEO/PPO, PEO = 40 % molar; peso molecular $\approx$ 4.000; a) está presente em uma quantidade de 5% em peso; restante de b)

Tratamento 8 combinação de a) (TMDD-5) e b) copolímero de bloco PEO/PPO, PEO = 30 % molar; peso molecular $\approx$ 4.000; a) está presente em uma quantidade de 5% em peso; restante de b)

Tratamento 9 = combinação de a) (TMDD-5) e b) copolímero de bloco PEO/PPO, PEO = 40 % molar; peso molecular $\approx$ 4.000; a) está presente em uma quantidade de 10% em peso; restante de b)

Tratamento 10 combinação de a) (TMDD-5) e b) copolímero de bloco PEO/PPO, PEO = 30 % molar; peso molecular $\approx$ 4.000; a) está presente em uma quantidade de 10% em peso; restante de b)

Tratamento 11 = combinação de a) (TMDD-5) e b) copolímero de bloco PEO/PPO, PEO = 50 % molar; peso molecular $\approx$ 5.000; a) está presente em uma quantidade de 20% em peso; restante de b)

Tratamento 12 combinação de a) (TMDD-5) e b) copolímero de bloco PEO/PPO, PEO = 40 % molar; peso molecular $\approx$ 4.000; a) está presente em uma quantidade de 20% em peso; restante de b)

Exemplo 4

De modo a demonstrar ainda mais a eficiência dos aditivos de tratamento da invenção na separação do betume dos minérios de areias de óleo, 10 g do minério de areia oleosa foram dispostos em frascos de 50 ml. Os frascos foram aquecidos a 195 °F [cerca de 91 °C] por 1 hora. 30 ml de água desionizada com 0,4 g/l de NaOH foram adicionados em cada um dos frascos e então os tratamentos desejados

foram adicionados em uma solução de HAN (solução a 2%) nos frascos. Cada um dos frascos foi agitado manualmente por cerca de 3-4 segundos e então aquecido a 125 °F [cerca de 52 °C] com agitação mecânica por 1 hora. Os frascos foram deixados para assentar e então 1 ml do sobrenadante de cada um dos frascos foi removido e adicionado em 10 ml de uma mistura de xileno/acetona (1:1). Estas amostras foram então avaliadas por espectroscopia a 410 nm. Este comprimento de onda foi escolhido como um dos quais a absorção do óleo pode ser prontamente detectada. O aumento da absorção nas amostras de teste é indicativo da melhoria na separação do betume da fase aquosa a partir do minério. Os resultados são mostrados na Tabela 4, como segue.

Tabela 4

Exemplo	Aditivo	Ppm do Aditivo	uL*	410 nm Abs
4-A	Sem	0	550 HAN	0,305
4-B	P104/A104	275	500/50	0,321
4-C	P84/P104/A104	275	450/50/50	0,291
4-D	DTG62/P104/A104	275	450/50/50	0,302
4-E	Span40/P104/A104	275	450/50/50	0,281
4-F	Sem	0	550HAN	0,311
4-G	P104/A104	275	500/50	0,277
4-H	P84/P104/A104	275	450/50/50	0,291
4-I	DTG62/P104/A104	275	450/50/50	0,297
4-J	Span40/P104/A104	275	450/50/50	0,292
4-K	A104	275	550	0,501
4-L	A104	275	550	0,426

*todas a 2% AS (resistência ativa)

ppm baseado em um milhão de partes da fase aquosa

Síntese

Tratamento	Média 410 nm abs
Sem	0,308
P104/A104	0,299
P84/P104/A104	0,291
DTG 62/P104/A104	0,288
Span40/P104/A104	0,2865
A104	0,4635

P104 = copolímero de blocos PEO/PPO; PEO presente com 40% molar/ peso molecular ≈ 3.000

A104 = TMDD-5

P84 = veja o Ex 1

DTG 62 = glicerina etoxilada

Span 40 = monopalmitato de sorbitan

Exemplo 5

Foram realizados experimentos adicionais utilizando o

procedimento indicado no Exemplo 4. Os resultados são reportados na Tabela 5.

Tabela 5

Exemplo	Aditivo	ppm	uL*	410 nm Abs
5A	Sem	0	550 HAN	0,651
5B	P84	275 ppm	550	0,66
5C	A104	275 ppm	550	0,77
5D	P84/A104	275 ppm	500/50	0,67
5E	Sem	0	550 HAN	0,11
5F	P84	275 ppm	550	0,5478
5G	A104	275 ppm	550	0,893
5H	P84/104	275 ppm	500/50	0,7

Síntese

Tratamento	Média 410 nm Abs
Sem	0,3805
P84	0,6039
A104	0,8315
P84/A104	0,685

*todas a 2% AS (resistência ativa)

5

Exemplo 6

O procedimento do Exemplo 4 foi novamente repetido. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6

Exemplo	Aditivo	ppm	uL*	410 nm Abs
6A	Sem	0	550 HAN	0,251
6B	A104	100	550	0,241
6C	A104	275	550	,0414
6D	A104	550	500/50	0,367
6E	Sem	0	550 HAN	0,254
6F	A104	100	550	0,212
6G	A104	275	550	0,383
6H	A104	550	500/50	0,288

Síntese

Tratamento	Média 410 nm Abs
Sem	0,2525
A104 (100 ppm)	0,2265
A104 (275 ppm)	0,3985
A104 (550 ppm)	0,3275

Tal como demonstrado em relação aos exemplos 3-6, os compostos hidroxil acetilênicos são eficazes para auxiliar na separação do betume das areias oleosas [oil sands]. As areias oleosas, também chamadas por areias alcatroadas, são encontradas em diversos países através do mundo. A formação primária se encontra na província de Alberta, no Canadá, na qual as areias alcatroadas são formadas basicamente de areias e de óleo cru. As areais de óleo também são chamadas de “minério” e tem aproximadamente 90% de areia, alguma água e 10 de óleo cru. O óleo cru é um óleo cru extra pesado e pode ser caracterizado como uma mistura viscosa de hidrocarbonetos, de ocorrência natural, a qual em geral é mais pesada que o pentano. Este óleo cru, ou petróleo, contém compostos de enxofre e não irá fluir através do poço em seu estado natural. Desta forma, é mais difícil refinar e em geral tem menor qualidade que os demais óleos crus. O óleo cru em geral é referido como “alcatrão” [tar] ou “betume”.

Atualmente, são empregados dois processos distintos para extrair este óleo cru pesado ou betume. No método de mineração, a areia oleosa superficial é transportada e lavada em grandes recipientes. A areia oleosa (também chamadas de minério) é então combinada com água, NaOH e ar em um vaso de separação primária (PSV) no qual o óleo cru pesado fica como o sobrenadante na forma de uma espuma ou pasta com a areia e a argila na forma de sedimentos no fundo. Em alguns casos, a espuma ou pasta é então alimentada em um segundo tanque para uma outra mistura e agitação com água. A maior parte da areia e da argila é removida com a espuma ou pasta contendo o betume sendo separada de cima e diluída com nafta (HAN) de modo a dissolver o óleo. A etapa de adição da nafta pode ser seguida de centrifugação para remover ainda mais a areia e a argila e então a nafta é separada do óleo por destilação. O óleo cru pesado é processado através de um craqueamento térmico e hidrotratado com diversos destilados sendo recombinaados de modo a formar o “óleo cru sintético” o qual é enviado para as refinarias para um processamento complementar.

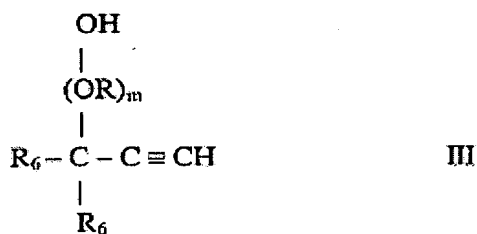
O segundo método de extração do betume a partir das areias alcatroadas é o método de “dreno por gravidade assistido com vapor” (SAGD). Este método contrasta com o da mineração pelo fato de que o SAGD não é uma operação superficial. Ao contrário, o SAGD envolve operações subterrâneas e consiste de um par de poços perfurados na formação, distantes cerca de 5 metros um em relação ao outro. O vapor é injetado na formação através do poço de topo. O vapor amolece o alcatrão como betume e possibilita que este seja drenado na forma de uma emulsão através do poço inferior na formação, a partir da qual este é bombeado para a superfície. A emulsão pode então ser lavada com mais água e tratada, neste ponto, de uma forma similar ao óleo cru recuperado através das operações de

mineração do betume, tal como através da adição de soluções causticas/água e da dissolução em nafta ou em um solvente similar. Tal como aqui empregado, "subterrâneo" se refere tanto aos sistemas abaixo do solo quanto àqueles que operam ao nível do mar e nos quais a superfície da terra é penetrada.

Em qualquer dos casos, obviamente é desejável aumentar a quantidade de betume atualmente recuperada do óleo ou da areia alcatroada. Nós percebemos que os surfactantes acetilênicos hidroxilados, quando postos em contato com a areia oleosa, normalmente no ponto do processo no qual a areia oleosa é posta em contato com a água, aumenta a quantidade de óleo que é fracionado ou separado da fase aquosa, assim aumentando a recuperação do óleo cru.

Nas operações de mineração do tipo supra descrito, nós descobrimos que a adição dos surfactantes acetilênicos hidroxilados na fase aquosa, conforme a areia alcatroada é lavada com água, o NaOH e o ar no recipiente de separação primária resultam em um aumento da recuperação do betume na fase aquosa ou na espuma que é formada. Apesar deste ser a forma preferencial de separação para a adição do tratamento, o tratamento pode ser adicionado como outras etapas no processo. O critério importante é o de que o aditivo seja posto em contato com as areias oleosas e que as areias sejam simultaneamente ou em seguida postas em contato com a água de forma que o óleo cru possa ser separado da areia e da argila.

Em relação aos compostos acetilênicos hidroxilados que podem ser usados para melhorar a separação do óleo das areias. Estes podem basicamente ser representados pela fórmula Ia e Ib supra indicadas com TMDD-5 e as suas versões alcoxiladas, isto é, etoxiladas e propoxiladas sendo as preferidas. Em adição, outros surfactantes acetilênicos hidroxilados podem ser citados como exemplos. Estes podem ser representados pela fórmula



na qual cada grupo R_6 é selecionado, de forma independente, e pode ser H, alquila C1-C10 ou um grupo arila; R é tal como supra definido e m é como supra definido. Dentro deste agrupamento (III), o 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol (DMHO) é o preferido.

No processo SAGD, o tratamento é preferencialmente adicionado no vapor que é injetado no poço superior, apesar de que o tratamento também pode ser adicionado em diversos outros locais do processo. O uso de surfactantes voláteis alimentados junto ao vapor nas operações de tipo SAGD permite

que os surfactantes sejam continuamente reabastecidos durante a vida útil do poço, de forma que estes possam ser continuamente reabastecidos durante a vida útil do poço. Desta forma, estes surfactantes voláteis do vapor permanecem com concentrações efetivas por longos períodos de tempo. Os surfactantes não voláteis ou com peso molecular alto não podem ser alimentados desta forma uma vez que estes não seriam volatilizados no vapor e não seriam transportados para o óleo ou betume resultante da formação na terra.

Em particular, o TMDD-5 e o DMHO apresentam as seguintes propriedades que os tornam particularmente apropriados para a injeção no vapor do SAGD ou no preenchimento com vapor na recuperação de óleo melhorada:

1. Eles são voláteis no vapor nas condições de pressão e de temperatura encontradas no SAGD e nas operações de preenchimento com vapor.
2. Eles realizam a desemulsificação das emulsões de água e óleo. Assim, eles não geram problemas de emulsificação nas operações a jusante. De fato, esta alimentação inicial do desemulsificante, o quanto antes dentro do processo, poderia eliminar este problema.
3. Eles obtêm uma remoção melhorada do betume do minério de areia oleosa.
4. Eles reduzem a tensão superficial na água de forma significativa com baixas concentrações e não são perdidos nas superfícies como outros surfactantes (baixa solicitação do sistema) o qual permite a eles melhorar a penetração do vapor e da água na formação / minério.
5. Eles também são inibidores de corrosão.

Existem diversas situações nas quais podem ser usados surfactantes voláteis para melhorar a recuperação do petróleo ou do betume. Em todas estas aplicações, o surfactante prove a uma redução da tensão superficial de modo a permitir tanto a penetração na formação quanto a liberação do óleo da areia ou do material da formação produtora.

Dreno por gravidade assistido com vapor Vapor a uma temperatura de até 350 (SAGD); Simulação de vapor cíclico; vapor é °C e 165 bar usado aqui assim como nos métodos Huff e Puff

SADG de baixa pressão

Vapor de 120 a 220 °C e pressão até 30 bar

VAPEX - os surfactantes podem ser adicionados ao diluente se desejado

Vapor de hidrocarboneto (p. ex., propano) ao invés de vapor

Exemplos de surfactantes voláteis:

DMHO bp = 160 °

VOC (carbono orgânico volátil) pelo método EPA 24 (% peso) = 100%

TMDD-5 bp = > 160 °

VOC pelo método EPA 24 (% peso perdido a 110 ° por 1 hora) = 48%

Qualquer surfactante que apresente uma pressão de vapor suficiente ou que seja volátil o suficiente em vapor ou no vapor de hidrocarboneto para se deslocar com o vapor e produzir uma redução significativa na tensão superficial mediante condensação poderia satisfazer as necessidades da invenção.

O sistema Vapex se refere à tecnologia de extração com vapor a qual leva a um aumento na recuperação do óleo pesado convencional a partir de diversos substratos e de formações geológicas abaixo do solo ou de formações geológicas superficiais. Os solventes gasosos são usados para aumentar a recuperação do óleo através da redução da viscosidade do óleo.

A combinação única de propriedades torna os surfactantes voláteis em vapor, tais como compostos hidroxi acetilênicos voláteis em vapor, ideais para injeção dentro do poço com o vapor para a recuperação de betume através do SAGD e também no preenchimento convencional de vapor e surfactante para a recuperação do óleo a partir de diversos substratos e formações geológicas subterrâneas ou de formações superficiais. Obviamente, outros materiais com estas propriedades poderiam ser empregados. Ainda mais, os surfactantes podem ser usados nos processos de extração superficial com fluido que empregam uma diversidade de fluidos supercríticos tal como o CO₂. O uso dos surfactantes nos métodos secundários de recuperação de óleo, tal como na re-injeção de gás e no preenchimento com água, também pode ser citado.

O resultado da aplicação dos surfactantes hidroxi acetilênicos, desta forma, deve ser diversificado, com uma menor quantidade de vapor sendo necessária para a produção de um barril de betume ou de óleo cru; com uma melhor recuperação do minério sendo esperada e da qual irá resultar mais betume produzido a partir da formação. Estes materiais também são auxiliares para a desemulsificação e poderiam agir bem na inibição da formação de emulsão durante a produção. Assim, a invenção inclui a etapa de pré adicionar este tratamento durante a produção de modo a que um resíduo compatível com o processo permaneça no óleo cru produzido e reduza a dosagem que é necessária na posterior decomposição da emulsão ou outras etapas do processamento.

Quando os compostos hidroxilados acetilênicos, ou as versões alcoxiladas destes (Ia, Ib, III) são usadas para auxiliar na separação do betume das areias oleosas e similares, os surfactantes II, tais como aqueles supra mencionados, também podem ser usados como parte do tratamento.

Apesar de ter sido descrita a separação do betume, a partir das areias oleosas, através da mineração e das operações de SAGD, os tratamentos, de acordo com a invenção, podem ser usados para melhorar a separação do óleo a partir

das emulsões de produção do óleo cru e das emulsões de refinaria. Em todas estas formas de realização, o óleo a ser recuperado é encontrado na presença de uma matriz contendo sólidos a qual compreende partículas tais como areia de argila. A adição do tratamento irá auxiliar na separação do óleo da fase aquosa quando a matriz óleo/sólidos é posta em contato com a água de lavagem ou em operações similares baseadas em água. Os tratamentos podem ser empregados em quantidades de cerca de 1 - 1000 ppm de tratamento para cada um milhão de partes da água contida na fase aquosa, tais como na operação de lavagem ou no vapor, tal como nas operações de SAGD ou de preenchimento com vapor. Mais preferencialmente, o tratamento pode ser adicionado em uma quantidade de cerca de 5 - 500 e ainda mais preferencialmente, 100 a 500 ppm.

Outro problema encontrado no campo das emulsões em fase aquosa orgânica ou oleaginosa é o da do clareamento [*dehazing*] do diesel combustível. O clareamento pode ser visto como um método de remoção das gotículas de água suspensas a partir da fase destilada ou de liberação das gotas de água aprisionadas em uma emulsão decantada a partir da fase destilada. Tanto a gasolina quanto os destilados do óleo cru podem se beneficiar deste tratamento. Após ser destilada do óleo cru, a fração diesel em particular, e da mesma forma outras partes fracionadas, podem conter água emulsificada a qual faz com que o líquido normalmente claro fique opaco. Os agentes de desemulsificação são normalmente chamados de "clareadores" ou "desopacisantes". De acordo com mais uma forma de realização da invenção, os compostos hidroxi acetilênicos da invenção, representados pelas fórmulas Ia, Ib ou III, podem ser usados como clareadores ou "desopacisantes" efetivos. Especificamente efetivo para este uso é o 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-,diol (TMDD-5).

A tabela 7 abaixo indica os resultados dos testes através do método ASTM D4176 usado para mostrar o clareamento efetivo do diesel combustível. Como uma comparação, foram testados diversos produtos comerciais e comparados, neste teste, com a performance do TMDD-5.

Tabela 7

Teste de clareamento do diesel combustível

	Produto	Dose Testada	Resultados	Comentários
Diesel combustível - primeiro refino	C-1	Até 300 ppm	Sem melhoria	
	C-2	Até 300 ppm	Sem melhoria	
	C-3	Até 300 ppm	Sem melhoria	
	C-4	Até 200 ppm	Sem melhoria	
	C-4 e C-2	200 ppm = 300	Leve melhora	Opacidade

		ppm		melhorou 1-2 unidades mas a dose não é viável economicamente
	C-5	Até 300 ppm	Sem melhoria	De empresa comercial tratado no tanque e não apto a reduzir a opacidade ou o tempo de decantação no tanque
	TMDD-5	10 ppm ativos	Opacidade reduzida	Após 12 horas, a opacidade foi reduzida de 6 para aprox. 3
				Graduação da opacidade pela ASTM D4176 em 3 horas e comentários
Diesel combustível - segundo refino	C-6	100 ppm	Sem melhoria	6
	C-6 + 104 TMDD-5	90 ppm / 10 ppm	Sem melhoria	6
	C-2	100 ppm	Leve melhora	Melhora da opacidade de 3 unidades em 3 horas
	C-2 e TMDD-5	90 ppm / 10 ppm	Sem melhoria	6
	TMDD-5	50 ppm	Melhora considerável	2 a 3
	TDMM-5	25 ppm	Melhora considerável	2+
	TMDD-5	10 ppm	Passagem	1+

			clara	
--	--	--	-------	--

C1 = resina de poliol e nonil fenol formaldeído

C-2 = poliol reticulado e surfactante aniônico

C-3 = poliol tipo bloco EO/PO

C-4 = mistura da resina de nonil fenol formaldeído

5 C-5 = produto comercial

Desta forma fica claro que o composto hidroxil acetilênico ou os compostos selecionados dos grupos Ia, Ib ou III e as misturas destes podem ser utilizados para melhorar a separação do óleo localizado na presença de uma matriz contendo sólidos, incluindo compostos com areia e/ou argila. A matriz contendo os sólidos pode incluir a areia oleosa e o tratamento pode ser usado em quantidades de 1-1000, 5-500 e/ou 100-500 ppm do tratamento com base na água ou no vapor que é usado para entrar em contato com a matriz de sólidos. Além disto, nos métodos de produção do óleo cru a partir das formações subterrâneas, as quais incluem não apenas as formações abaixo da terra mas também as formações abaixo do oceano, nas quais vapor de hidrocarboneto ou vapor d'água é injetado em uma formação de modo a auxiliar na recuperação do óleo cru, os surfactantes voláteis, de acordo com a invenção, podem ser adicionados ao vapor d'água ou ao vapor em quantidades de cerca de 1 a cerca de 10.000 ppm de surfactante. Um exemplo de um método inclui as operações de dreno por gravidade assistido com vapor para a separação do óleo cru a partir da areia alcatroada e no qual o surfactante volátil compreende um surfactante volátil em vapor. O surfactante volátil em vapor pode ser selecionado dos grupos Ia, Ib e III tais como supra descritos. Além disto, os tratamentos da invenção podem ser empregados para decompor as emulsões incluindo uma fase orgânica e uma fase aquosa. Tais emulsões podem ser formadas, por exemplo, em dispositivos de dessalinização, ou a emulsão pode ser uma emulsão de betume, ou uma emulsão de óleo vertido. Além disto, a emulsão pode compreender água, óleo e materiais sólidos tais como areias de argilas. Ainda, a emulsão pode estar localizada em um dispositivo de formação por espuma, e a emulsão pode estar na forma de uma área de interface com pedras granuladas. Além disto, a emulsão pode compreender um grande conteúdo de sólidos de cerca de 1-1000 ppm de sólidos. Ainda, tais emulsões podem apresentar conteúdos asfálticos de cerca de 1-20%.

As emulsões também podem estar localizadas em dispositivo de tratamento térmico, dispositivos de retirada a força livres de água, em dispositivos separadores de pratos inclinados, em dispositivos separadores de água, em hidrociclones ou em centrifugas. A emulsão pode ser uma emulsão com resíduos de perfuração, tal como a emulsão em lama de resíduo de perfuração de óleo invertida, ou a emulsão com resíduos de perfuração pode resultar do vazamento da lama de perfuração no óleo cru produzido. A emulsão também pode ser uma emulsão de óleo residual de

refinaria.

Os tratamentos da invenção também podem ser utilizados para tratar as emulsões quais os combustíveis destilados através do clareamento da emulsão. Um combustível usual destilado que pode ser beneficiado pela invenção é o diesel combustível.

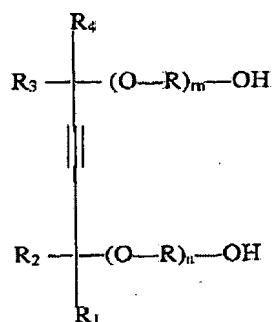
Os surfactantes acetilênicos também podem atuar de forma sinérgica, quando usados em combinação com os sais de amônio quaternários e/ou sais anforéticos.

Apesar da invenção ter sido descrita com relação as formas particulares de realização, fica claro que diversas outras formas e modificações desta são óbvias ao perito na arte. As reivindicações em anexo devem, em geral, serem consubstanciadas de modo a cobrir todas estas formas óbvias e modificações, as quais se encontram dentro do espírito e escopo verdadeiros da presente invenção.

Reivindicações

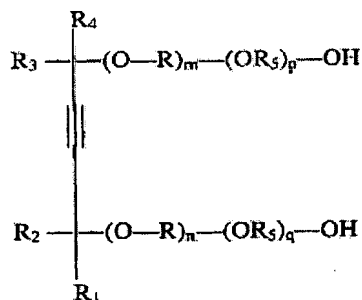
1. Método para melhorar a separação do óleo localizado na presença de uma matriz contendo sólidos, incluindo compostos com areias e/ou argila, compreendendo colocar em contato a dita matriz com uma quantidade efetiva de um tratamento compreendendo um composto surfactante acetilênico ou com os compostos selecionados dentre os grupos Ia, Ib e III, e as misturas destes, sendo que o Grupo I(a) apresenta a fórmula

Ia

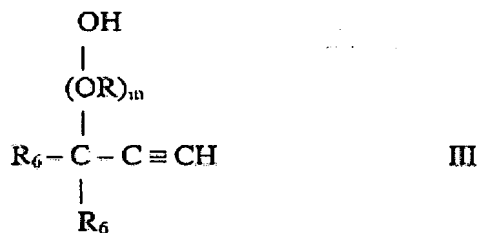


e sendo que o Grupo Ib apresenta a fórmula

Ib



sendo que R é $-(CH_2-CH_2)-$; R_5 é $-(CH_2(CH_3)CH)-$ ou $-(CH_2-CH_2-CH_2)-$; R_1 e R_4 são alquilas de cadeia linear ou ramificada apresentando de cerca de 3 a 10 átomos de carbono ou um grupo arila; R_2 e R_3 são H, uma cadeia alquila apresentando de 1 a 5 átomos de carbono ou um grupo arila, e m , n , p e q são números dentro da faixa de cerca de 0 a cerca de 30, e sendo que o dito Grupo III apresenta a fórmula



na qual R e m são como previamente definidos e cada R₆ é selecionado, de forma independente, dentre H, alquila C₁-C₁₀ ou um grupo arila, o dito método ainda compreendendo colocar em contato a dita matriz contendo os sólidos com água ou vapor.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual a dita matriz contendo sólidos compreende areia oleada e sendo que o dito método compreende colocar em contato a dita areia oleada com o dito tratamento em uma quantidade de 1-1000 ppm de tratamento com base em um milhão de partes da dita água ou vapor.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, no qual a dita areia oleada é lavada com a dita água de modo a formar uma espuma ou pasta e sendo que cerca de 1-1000 ppm de dita tratamento é adicionado em dita água e sendo que o dito tratamento compreende um membro ou membros selecionados entre

a) 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7 diol (TMDD-5)

b) 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8 diol (TMDD-6)

c) 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol (DMHO)

bem como os derivados etoxilados e de óxido de propileno de a), b) e c).

4. Método, de acordo com a reivindicação 2, no qual a dita areia oleosa é submetida a um processo de dreno por gravidade assistido com vapor de modo a melhorar a separação de dito óleo cru e no qual o vapor d'água é injetado em um ponto dentro do furo, o dito tratamento sendo adicionado ao dito vapor d'água em uma quantidade de 1-1000 ppm e sendo que o tratamento compreende um membro ou membros selecionados entre

a) 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7 diol (TMDD-5)

b) 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8 diol (TMDD-6)

c) 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol (DMHO)

bem como os derivados etoxilados e de óxido de propileno de a), b) e c).

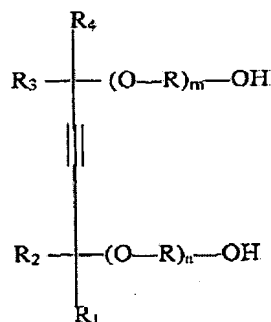
5. Em um método para a produção de óleo cru a partir de uma formação subterrânea, no qual é injetado vapor d'água ou vapor de hidrocarboneto em dita formação para auxiliar na recuperação do dito óleo cru, a melhoria compreendendo adicionar um surfactante volátil em dito vapor d'água ou vapor de hidrocarboneto em uma quantidade de cerca de 1-10.000 ppm do surfactante com base em um milhão de partes de dito vapor.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, no qual o dito método compreende uma operação de dreno por gravidade assistido com vapor para separar o óleo cru da areia alcatroada e sendo que o dito surfactante volátil compreende um surfactante volátil em vapor.

7. Método, de acordo com a reivindicação 5, no qual o dito

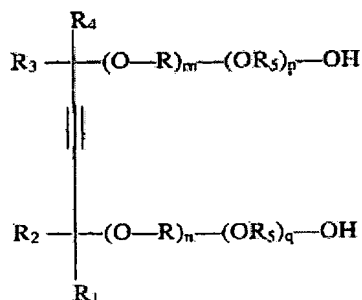
surfactante volátil compreende um composto surfactante acetilênico volátil em vapor ou compostos selecionados dentre os grupos Ia, Ib e III, e as misturas destes, sendo que o Grupo I(a) apresenta a fórmula

Ia

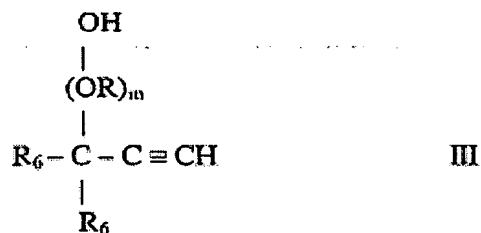


e sendo que o Grupo Ib apresenta a fórmula

Ib



sendo que R é $-(CH_2-CH_2)-$; R_5 é $-(CH_2(CH_3)CH)-$ ou $-(CH_2-CH_2-CH_2)-$; R_1 e R_4 são alquilas de cadeia linear ou ramificada apresentando de cerca de 3 a 10 átomos de carbono ou um grupo arila; R_2 e R_3 são H, uma cadeia alquila apresentando de 1 a 5 átomos de carbono ou um grupo arila, e m , n , p e q são números dentro da faixa de cerca de 0 a cerca de 30, e sendo que o dito Grupo III apresenta a fórmula



na qual R e m são como previamente definidos e cada R_6 é selecionado, de forma independente, dentre H, alquila C_1-C_{10} ou um grupo arila, o dito método ainda compreendendo colocar em contato a dita matriz contendo os sólidos com água ou vapor.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, no qual o dito composto surfactante acetilênico ou compostos são selecionados entre

a) 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7 diol (TMDD-5)

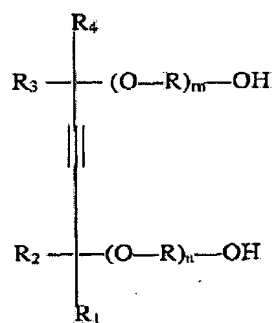
b) 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8 diol (TMDD-6)

c) 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol (DMHO)

bem como os derivados etoxilados e de óxido de propileno de a), b) e c).

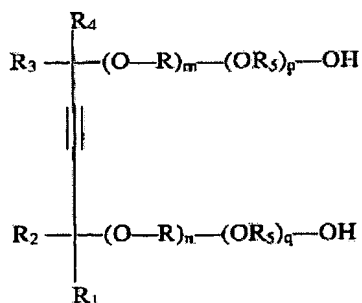
9. Método para decompor uma emulsão a qual inclui uma fase orgânica e uma fase aquosa compreendendo colocar em contato a dita emulsão com uma quantidade efetiva de um composto surfactante acetilênico ou compostos selecionados dentre os grupos Ia, Ib e III, e as misturas destes, sendo que o Grupo I(a) apresenta a fórmula

Ia

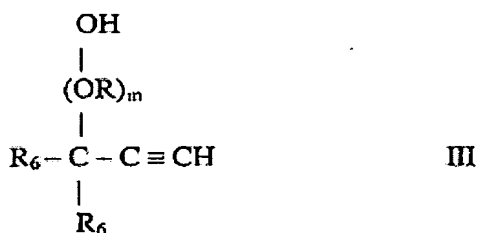


e sendo que o Grupo Ib apresenta a fórmula

Ib



sendo que R é $-(CH_2-CH_2)-$; R_5 é $-(CH_2(CH_3)CH)-$ ou $-(CH_2-CH_2-CH_2)-$; R_1 e R_4 são alquilas de cadeia linear ou ramificada apresentando de cerca de 3 a 10 átomos de carbono ou um grupo arila; R_2 e R_3 são H, uma cadeia alquila apresentando de 1 a 5 átomos de carbono ou um grupo arila, e m , n , p e q são números dentro da faixa de cerca de 0 a cerca de 30, e sendo que o dito Grupo III apresenta a fórmula



na qual R e m são como previamente definidos e cada R₆ é selecionado, de forma independente, dentre H, alquila C₁-C₁₀ ou um grupo arila, o dito método ainda compreendendo colocar em contato a dita matriz contendo os sólidos com água ou vapor.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual a dita emulsão é formada em um dispositivo dessalinizador.

11. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual a dita emulsão é uma emulsão de betume.

12. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual a dita emulsão é uma emulsão de óleo vertido.

13. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual a dita emulsão compreende água, óleo, e sólidos.

14. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual a dita emulsão está localizada em um dispositivo de formação de espuma.

15. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual a dita emulsão é uma camada de interface com granulados.

16. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual a dita emulsão apresenta um alto conteúdo de sólidos de cerca de 1-1000 ppm de sólidos.

17. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual a dita emulsão apresenta um conteúdo asfáltico de cerca de 1-10% em peso.

18. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual a dita emulsão está localizada em um dispositivo de tratamento térmico, em um dispositivo de retirada à força livre de água, em um dispositivo separador de pratos inclinados ou em um dispositivo separador de água.

19. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual a dita emulsão está localizada em um hidro ciclone ou em uma centrífuga.

20. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual a dita emulsão é uma emulsão em lama de perfuração.

21. Método, de acordo com a reivindicação 20, no qual a dita emulsão em lama de perfuração é uma emulsão em lama de resíduo de perfuração de óleo invertida.

22. Método, de acordo com a reivindicação 20, no qual a

dita emulsão em lama de perfuração resulta do vazamento da lama de perfuração no óleo cru produzido.

23. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual a dita emulsão é uma emulsão de óleo em resíduo de refinaria.

24. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual de cerca de 1 a 1000 ppm de dito composto ou compostos surfactantes são adicionados na dita emulsão com base em um milhão de partes da dita emulsão.

25. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual o dito composto ou compostos surfactantes são escolhidos dentre o grupo que consiste de

a) 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7 diol (TMDD-5)

b) 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8 diol (TMDD-6)

c) 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol (DMHO)

bem como os derivados etoxilados e de óxido de propileno de a), b) e c).

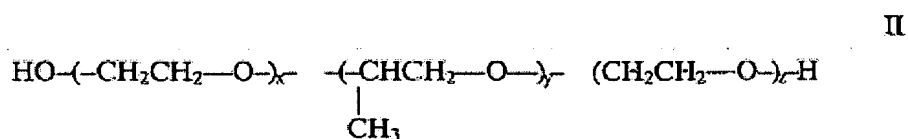
26. Método, de acordo com a reivindicação 25, no qual o dito composto surfactante é a).

27. Método, de acordo com a reivindicação 25, no qual o dito composto surfactante é um etoxilado ou um etoxilado tamponado por oxido de propileno de a).

28. Método, de acordo com a reivindicação 9, ainda compreendendo colocar em contato a dita emulsão com um surfactante (II) adicional.

29. Método, de acordo com a reivindicação 28, no qual o dito surfactante (II) adicional é um membro ou membros do grupo que consiste de polióis, polímeros EP/PO etoxilados, etoxilados de resinas alquilfenol formaldeído, aminas etoxiladas, poliaminas etoxiladas, alquilfenol etoxilados, sulfonatos aromáticos, sulfo succinatos, sais de amônio quaternários, e sais anforéticos.

30. Método, de acordo com a reivindicação 29, no qual o dito surfactante (II) adicional é um poliol de fórmula:



na qual x, y e z são, cada um destes, ao menos 1 e são de tal forma a que se obtenha um composto com um peso molecular de cerca de 500 ou maior.

31. Método, de acordo com a reivindicação 30, no qual o dito surfactante (II) adicional tem um peso molecular de cerca de 500 a cerca de 30.000.

32. Método, de acordo com a reivindicação 31, no qual os ditos meios x e z do dito surfactante (II) adicional compreendem cerca de 20-80% em peso de surfactante adicional.

33. Método, de acordo com a reivindicação 32, no qual os ditos meios x e z compreendem cerca de 40% em peso de dito surfactante adicional e o dito surfactante adicional apresenta um peso molecular de cerca de 4000.

5 34. Método, de acordo com a reivindicação 9, no qual a dita emulsão é um combustível destilado e sendo que a dita decomposição compreende clarear a dita emulsão.

35. Método, de acordo com a reivindicação 34, no qual o dito combustível destilado compreende diesel combustível.

10 36. Método, de acordo com a reivindicação 35, no qual o dito composto ou compostos surfactantes são escolhidos do grupo que consiste de

a) 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7 diol (TMDD-5)

b) 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8 diol (TMDD-6)

c) 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol (DMHO)

bem como os derivados etoxilados e de óxido de propileno de a), b) e c).

Resumo

Processos de separação e de quebra de emulsão.

5 A invenção é relativa ao uso de uma classe de surfactantes acetilênicos para decompor ou quebrar as emulsões de água em óleo. Os surfactantes são particularmente vantajosos na decomposição das emulsões de óleo cru do tipo encontradas em dessalinizadores, nos recipientes de desidratação do óleo de campo e em dispositivos similares destinados a extrair a salmoura do óleo cru, conforme esta compõe a fase aquosa nos dessalinizadores. Além disto, o surfactante pode ser empregado para separar o óleo das areias oleosas e das matrizes óleo/sólidos similares.