



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

(21) PI 0715286-8 A2



* B R P I 0 7 1 5 2 8 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 21/09/2007

(43) Data da Publicação: 11/06/2013
(RPI 2214)

(51) Int.Cl.:

B01D 19/04

(54) Título: COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA RESOLVER UMA EMULSÃO DE ÁGUA-EM-ÓLEO E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UM DESEMULSIFICANTE RETICULADO COM SILOXANO

(30) Prioridade Unionista: 22/09/2006 US 11/534,408, 20/09/2007 US 11/858,602

(73) Titular(es): NALCO COMPANY

(72) Inventor(es): AUSTEN K. FLATT

(74) Procurador(es): David do Nascimento Advogados Associados

(86) Pedido Internacional: PCT US2007079177 de 21/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/036910 de 27/03/2008

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA RESOLVER UMA EMULSÃO DE ÁGUA-EM-ÓLEO E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UM DESEMULSIFICANTE RETICULADO COM SILOXANO. Trata-se de uma composição que compreende um ou mais desemulsificantes reticulados com siloxano em que os ditos desemulsificantes reticulados com o siloxano são preparados através da reação de um ou mais alcóxilatos de resina de alquilfenol-formaldeído, um ou mais polialquilenos glicóis, ou uma mistura destes, com até aproximadamente 1, 0 equivalente molar de um ou mais agentes de reticulação à base de silício da fórmula $R_1R_2R_3R_4Si$, em que R_1 , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 e R_7 são selecionados independentemente de H, C1, alquila C_1-C_4 e alcóxi C_1-C_4 ; R_4 é selecionado de H, C1, alquila C_1-C_4 , alcóxi C_1-C_4 e um grupo da fórmula $L_1SiR_5R_6R_7$; L_1 está ausente ou é selecionado de -O-, arileno e alquilenos C_1-C_2 , opcionalmente interrompidos por um ou mais -O- ou -N (R_8); e R_8 é o H ou alquila C_1-C_4 , e um método de utilização da composição de desemulsificantes para resolver emulsões de água-em-óleo.

COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA RESOLVER UMA EMULSÃO DE
ÁGUA-EM-ÓLEO E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UM DESEMULSIFICANTE
RETICULADO COM SILOXANO

CAMPO TÉCNICO

5 A presente invenção refere-se a composições e
métodos de resolução de emulsões de água-em-óleo. Mais
particularmente, a presente invenção se refere a composições
de desemulsificantes que compreendem alcóxilatos de resina de
alquilfenol-formaldeído reticulada com siloxano e/ou
10 polialquileno glicóis, e à utilização das composições para
resolver emulsões de água-em-óleo, particularmente emulsões
de água em óleo bruto.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

15 O óleo bruto produzido das formações geológicas
pode conter várias quantidades de água. A água e o óleo bruto
são naturalmente não-miscíveis. No entanto, quando os
compostos ativos interfaciais naturais estão presentes, estes
compostos podem agregar na interface do óleo e da água e
fazer com que a água forme gotas dentro da fase de óleo
20 bruta. Durante a elevação do óleo bruto através das
tubulações da produção, o óleo e a água encontram uma energia
de mistura aumentada do fluxo rápido através de afogadores e
curvaturas. Esta energia de mistura adicional pode
emulsificar o óleo e a água. Este sistema de duas fases de
25 óleo externo e água interna é geralmente indicado como
emulsão de óleo bruto. Esta emulsão pode ser bastante
estável. No entanto, a presença da água no óleo bruto pode
interferir nas operações de refino, induzir a corrosão,
aumentar a capacidade térmica e reduzir a capacidade de
30 manipulação dos encanamentos e do equipamento de refino.
Portanto, o óleo bruto que deve ser transportado do campo
petrolífero deve estar praticamente livre de água e tem
normalmente um limite de teor máximo de água de

aproximadamente três por cento, dependendo do tipo de empresa de petróleo e óleo bruto.

A água emulsificada também pode conter várias quantidades de sais. Estes sais são prejudiciais aos processos de refino do óleo bruto devido à corrosão potencial na refinaria. No refino de óleo bruto, as técnicas de dessalinização compreendem a mistura deliberada do óleo bruto de entrada com uma "água de lavar" fresca para extrair os sais solúveis em água e os sólidos hidrofílicos da mesma.

A desidratação primária do óleo bruto ocorre em sistemas de separação do óleo e da água de campo petrolífero, tais como "de água livre" e "separadores de fase". Bastante freqüentemente, estes sistemas não são adequados para a separação eficiente devido a fatores tais como a produção excessiva, mudanças inesperadas da produção e subdesenhos do sistema. Nestes casos, os produtos químicos que decompõem emulsões são adicionados aos processos de produção para ajudar e promover as separações rápidas do óleo e da água.

Os produtos químicos normalmente utilizados para decompor as emulsões incluem alcoxilatos de resina de alquilfenol e formaldeído (AFRA), polialquileno glicóis (PAG), sulfonatos orgânicos, e outros ainda. Estes compostos, no entanto, não podem propiciar o desempenho satisfatório em todos os casos. Conseqüentemente, há uma necessidade contínua quanto a novos produtos químicos e processos econômicos e eficazes para resolver as emulsões em suas partes componentes de óleo e água ou salmoura.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

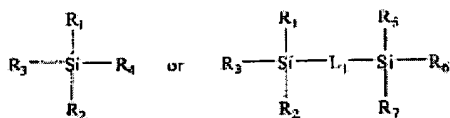
A presente invenção é uma composição que compreende um ou mais desemulsificantes reticulados com siloxano em que os ditos desemulsificantes reticulados com siloxano são preparados através da reação de um ou mais alcoxilatos de resina de alquilfenol-formaldeído, um ou mais polialquileno

glicóis, ou uma mistura destes, com até aproximadamente 1,0
equivalente molar de um ou mais agentes de reticulação à base
de silício da fórmula $R_1R_2R_3R_4Si$, em que R_1 ; R_2 ; R_3 ; R_5 ; R_6 e R_7
são selecionados independentemente de H, Cl, alquila C_1-C_4 e
5 alcóxi C_1-C_4 ; R_4 é selecionado de H, Cl, alquila C_1-C_4 , alcóxi
 C_1-C_4 e um grupo da fórmula $L_1SiR_5R_6R_7$; L_1 está ausente ou
é selecionado de -O-, arileno e alquilenos C_1-C_{12} ,
opcionalmente interrompidos por um ou por mais -O- ou -N(R_8);
e R_8 é o H ou alquila C_1-C_4 .

10 Os desemulsificantes reticulados com siloxano da
presente invenção podem melhorar o desempenho dos
desemulsificantes atualmente utilizados ao prover uma
separação mais rápida da água bem como sedimentos básicos
mais baixos e água (BS&W) no transporte de óleo bruto.

15 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Os desemulsificantes reticulados com siloxano da
presente invenção são preparados ao reagir um ou mais
alcoxilatos de resina de alquilfenol-formaldeído, um ou mais
polialquilenos glicóis, ou uma mistura destes, com até o
20 aproximadamente um equivalente molar de um agente de
reticulação contendo silício da fórmula



onde R_1-R_7 são selecionados independentemente de H, Cl,
alquila C_1-C_4 e alcóxi C_1-C_4 e L_1 está ausente ou é
selecionado de -O-, arileno e alquilenos C_1-C_{12} , opcionalmente
interrompido por um ou mais -O- ou -N(R_8)-; e R_8 é H ou
25 alquila C_1-C_4 . Os agentes de reticulação contendo silício,
tal como aqui descrito, são comercialmente disponíveis junto
a uma multiplicidade de vendedores, incluindo a Aldrich,

Milwaukee, WI.

Tal como aqui empregado, o termo "alquila" significa um grupo monovalente derivado de um hidrocarboneto saturado de cadeia linear ou ramificada pela remoção de um
5 único átomo de hidrogênio. Os grupos alquila representativos incluem metila, etila, n e isopropila, n-, sec-, iso- e ter-butila, e outros ainda.

"Alcóxi" e "alcoxila" significam um grupo alquila, tal como definido acima, unido à porção molecular paterna
10 através de um átomo de oxigênio. Os grupos alcóxi representativos incluem metóxi, etóxi, propóxi, butóxi, e outros ainda.

"Alquilenos" significa um grupo divalente derivado de um hidrocarboneto saturado de cadeia linear ou ramificada
15 pela remoção de dois átomos do hidrogênio, por exemplo, metileno, 1,2-etileno, 1,1-etileno, 1,3-propileno, 2,2-dimetilpropileno, e outros ainda.

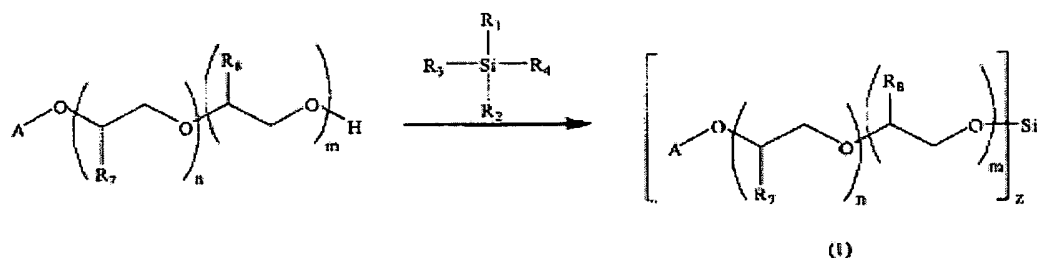
"Arla" significa um grupo divalente derivado de radicais carbocíclicos aromáticos substituídos e não-
20 substituídos e radicais aromáticos heterocíclicos substituídos e não-substituídos que compreendem cinco a aproximadamente catorze átomos de anel pela remoção de dois átomos de hidrogênio. Os radicais aromáticos carbocíclicos e heterocíclicos representativos incluem, mas sem ficar a eles
25 limitados, fenila, 1-naftila ou 2-naftila, fluorenila, piridila, quinolila, tienila, tiazolila, pirimidila, indolila, e outros ainda. O arileno pode ser substituído por um ou mais alquila C₁-C₄, alcóxi C₁-C₄ ou halogênios, ou uma combinação destes.

30 "Halogênio" significa Br, Cl, F e I.

A formação de desemulsificantes reticulados com siloxano (1) é mostrada no esquema 1, abaixo, onde R₇ e R₈ são independentemente H ou CH₃, n e m podem ser qualquer

número inteiro positivo baseado no grau de alcoxilação do
desemulsificante, R_1 - R_4 são aqui definidos, A é a porção
alquilfenol-formaldeído ou polialquileno glicol do
desemulsificante, e z é 1-4. No desemulsificante reticulado
5 com siloxano da fórmula (1), as três ligações restantes para
o átomo de silício (não mostrado) podem ser resíduos de
desemulsificante adicionais (isto é $z = 2-4$) ou grupos R_1 - R_4
não reagidos.

Esquema 1



10 Se agente de reticulação contendo silício em
demasia for utilizado na reação aqui descrita, a composição
resultante se transforma em um gel em consequência da
reticulação excessiva. Conseqüentemente, a quantidade de
composto de siloxano utilizada pode ser determinada
15 empiricamente como a quantidade requerida para propiciar as
características desemulsificantes desejadas à composição
enquanto evita simultaneamente a transformação da composição
em um gel.

A reação pode ser realizada ao combinar os
20 alcoxilatos de resina de alquilfenol-formaldeído ou os
polialquileno glicóis com uma quantidade catalítica de ácido
em um solvente apropriado, seguida pela adição do agente de
reticulação contendo silício e pelo aquecimento até uma
temperatura de aproximadamente 125°C por aproximadamente três
25 horas. Durante a reação, a mistura é removida com gás
nitrogênio para remover o etanol.

O ácido sulfúrico é geralmente utilizado como catalisador para esta reação a $< 0,1\%$ em peso, embora outros pudessem ser utilizados.

Os solventes apropriados incluem solventes alifáticos tais como querosene e diesel e solventes aromáticos tais como o xileno, o tolueno e a nafta aromática leve ou pesada. Os solventes aromáticos são os preferidos.

Os siloxanos resultantes compreendem uma mistura de mono-, di-, tri- ou tetra-siloxanos tal como mostrado no Esquema 1 onde a proporção destes componentes depende das condições da reação. Além disso, a espécie reticulada pode existir dependendo da quantidade dos componentes da reação.

Conseqüentemente, em uma realização, a presente invenção refere-se a um método de preparação de um desemulsificante reticulado com siloxano, o qual compreende a reação de um ou mais alcóxidos de resina de alquilfenol-formaldeído, um ou mais polialquilenos glicólicos, ou uma mistura destes, com até aproximadamente 1,0 equivalente molar de um ou de mais agentes de reticulação contendo silício da fórmula $R_1R_2R_3R_4Si$, em que R_1, R_2, R_3, R_5, R_6 e R_7 são selecionados independentemente de H, Cl, alquila C_1-C_4 e alcóxi C_1-C_4 ; R_4 é selecionado de H, Cl, alquila C_1-C_4 , alcóxi C_1-C_4 e um grupo da fórmula $L_1SiR_5R_6R_7$; L_1 está ausente ou é selecionado de -O-, arileno e alquilenos C_1-C_{12} , opcionalmente interrompidos por um ou por mais -O- ou -N(R_8); e R_8 é o H ou alquila C_1-C_4 .

Em uma outra realização, o agente de reticulação é selecionado dos compostos da fórmula $SiH_4, SiCl_4, Si(R_5)_4, Si(OR_6)_4, (R_6O)_3Si-O-Si(OR_6)_3, (R_6O)_3Si-Si(OR_6)_3, (R_6O)_3Si-C_6H_4-Si(OR_6)_3, (R_6O)_3Si-(CH_2)_p-Si(OR_6)_3, (R_6O)_3Si-(CH_2)_p-NH-(CH_2)_q-Si(OR_6)_3$, onde R_5 e R_6 são alquila C_1-C_4 , x é 1-12 e p e q são independentemente 1-4.

Em uma outra realização, o agente de reticulação contendo silício é um composto da fórmula $(CH_3CH_2)_3Si-(CH_2)_3-$

$\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, e $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.

Em uma outra realização, o alcoxilato de resina de alquilfenol-formaldeído ou o polialquilenoglicol é reagido com aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5 equivalente molar do agente de reticulação contendo silício.

"Alcoxilato de resina de alquilfenol-formaldeído" significa o produto da reação de uma ou mais resinas de alquilfenol-formaldeído tal como aqui descrito com aproximadamente 10 a aproximadamente 500 equivalentes molares de óxido de etileno e/ou óxido de propileno sob calor e pressão na presença de um catalisador ácido, básico ou metálico. Um catalisador preferido é o hidróxido de potássio. A reação é preferivelmente executada a uma temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 180°C e a uma pressão de aproximadamente 80 libras por polegada quadrada. A reação pode ser executada pura ou em um solvente apropriado tal como xileno, tolueno, nafta aromática leve ou pesada, e outros ainda.

Nos casos onde a resina de alquilfenol-formaldeído é reagida com o óxido de etileno e o óxido de propileno, o óxido de etileno e o óxido de propileno podem ser adicionados na forma randômica ou de bloco.

A adição randômica do óxido de etileno e do óxido de propileno envolve ambos os componentes sendo adicionados à resina simultaneamente, de uma maneira tal que a taxa de adição à resina é controlada por suas quantidades relativas e velocidades da reação. Um alcoxilato preparado pela adição randômica do óxido de etileno e do óxido de propileno ou pela adição de uma mistura de óxido de propileno e de óxido de etileno é aqui indicada como um "copolímero misto".

No caso da adição de bloco, o óxido de etileno ou o óxido de propileno são adicionados primeiramente à resina e colocados para reagir. O outro componente é então adicionado

e colocado para reagir. Um alcoxilato preparado pela adição do bloco de óxido de etileno e do óxido de propileno é aqui indicado como um "copolímero de bloco".

Em uma realização, os alcoxilatos de resina de
5 alquilfenol-formaldeído são selecionados de alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído, alcoxilato de resina de butilfenol-formaldeído, alcoxilato de resina de amilfenol-formaldeído, e alcoxilato de resina de doedecilfenol-formaldeído e as misturas destes. Em uma realização, o
10 alcoxilato de resina de alquilfenol-formaldeído é o alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído.

As resinas de alquilfenol-formaldeído são preparadas tipicamente pela condensação catalisada por ácido ou base de um alquilfenol com formaldeído. Os grupos alquila
15 são lineares ou ramificados e contêm aproximadamente de três a aproximadamente dezoito, e preferivelmente de aproximadamente quatro a aproximadamente doze átomos de carbono.

Os catalisadores de ácidos representativos incluem
20 o ácido dodecil benzeno sulfônico (DDBSA), o ácido tolueno sulfônico, o trifluoreto de boro, o ácido oxálico, e outros ainda. Os catalisadores de bases representativos incluem o hidróxido de potássio, o metóxido de sódio, o hidróxido de sódio, e outros ainda. Em uma realização, as resinas de
25 alquilfenol-formaldeído têm um peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 50.000. Em uma outra realização, as resinas de alquilfenol-formaldeído têm um peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000.

As resinas de alquilfenol-formaldeído são
30 intermediários bem conhecidos utilizados na formação de rompedores de emulsões de alcoxilato de alquilfenol-formaldeído. Eles são manufaturados rotineiramente por uma série de empresas, incluindo a Nalco Company, Naperville,

Illinois e a Uniqema, uma divisão da ICI, Cleveland, Inglaterra.

"Polialquileno glicol" significa o produto da reação de um ou mais glicóis C_2-C_{12} com óxido de etileno e/ou
5 óxido de propileno. O óxido de etileno e o óxido de propileno podem ser adicionados na forma randômica ou de bloco tal como descrito acima. O glicol C_2-C_{12} pode ser linear ou ramificado ou cíclico e contém de três a aproximadamente seis grupos hidróxi. Os glicóis representativos incluem o glicerol, o
10 dietileno glicol, o dipropileno glicol, o sorbitol, a sacarose, a glicose, o pentaeritritol, e outros ainda. O dietileno glicol e o dipropileno glicol são os preferidos. Em uma realização, os polialquileno glicóis são selecionados à base de glicol C_2-C_{12} , copolímeros de bloco de
15 polietileno/polipropileno à base de glicol C_2-C_{12} ; copolímeros mistos de polietileno/polipropileno à base de glicol C_2-C_{12} ; e polialquileno glicóis reticulados à base de glicol C_2-C_{12} .

Em uma realização, os polialquileno glicóis têm um peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente
20 100.000. Os polialquileno glicóis são comercialmente disponíveis junto a uma variedade dos fornecedores incluindo a Nalco Company, Naperville, Illinois.

Os polialquileno glicóis e os alcóxilatos de resina de alquilfenol-formaldeído também podem ser reticulados através
25 da reação com um agente que tem pelo menos duas funcionalidades com capacidade de reagir com grupos hidroxila. Os agentes de reticulação representativos incluem epóxidos tais como o bisfenol A-epicloridrina, também conhecida como resina de 4'-4-isopropil-ideno-difenol-
30 epicloridrina, disponível junto à Ashland Chemical Company, Columbo, Ohio, e isocianatos tais como o 2,4-diisocianato de tolueno, disponível junto à Arch Chemical Company, Newtown Square, PA, e outros ainda. Em uma realização, o agente de

reticulação é bisfenol A-epicloridrina.

Os desemulsificantes reticulados com siloxano da presente invenção são eficazes para resolver uma ampla gama de emulsões de hidrocarboneto encontradas na produção de óleo
5 bruto, no refino e no processamento químico. Os hidrocarbonetos típicos incluem óleo bruto, óleo refinado, betume, condensado, o óleo residuais, destilados, combustíveis e as misturas destes. Os desemulsificantes também são úteis para resolver emulsões em butadieno,
10 estireno, ácido acrílico, e outras correntes de processos de monômeros de hidrocarbonetos.

Em uma realização, os desemulsificantes reticulados com siloxano são utilizados para desemulsificar emulsões de água-em-óleo em vários processos de produção e refinaria. Em
15 um processo de dessalinização de refinaria, o petróleo bruto de entrada é misturado deliberadamente com água de lavar para remover os sais dissolvidos e os outros contaminadores. Para extrair a água da emulsão de água-em-óleo bruto resultante, a emulsão é misturada com uma quantidade eficaz de
20 desemulsificantes reticulados com siloxano.

No processo de resolver as emulsões de óleo de petróleo bruto do tipo de água-em-óleo, os desemulsificantes reticulados com siloxano são colocados em contato com ou
levados a agir na emulsão a ser tratado em qualquer um dos
25 vários métodos agora geralmente utilizados na indústria de petróleo para resolver ou decompor as emulsões de óleo de petróleo bruto com um agente químico.

Os desemulsificantes reticulados com siloxano podem ser utilizados sozinhos, em combinação com desemulsificantes
30 reticulados com siloxano adicionais ou em combinação com qualquer um de uma série de desemulsificantes adicionais conhecidos no estado da técnica incluindo alcoóis, ácidos graxos, aminas graxas, glicóis e produtos de condensação de

alquilfenol e formaldeído. Os desemulsificantes reticulados com siloxano também podem ser utilizados em combinação com inibidores da corrosão, redutores da viscosidade e outros tratamentos químicos utilizados na produção de óleo bruto, no refino e no processamento químico.

Em uma aplicação típica, os desemulsificantes reticulados com siloxano e quaisquer produtos químicos adicionais que decompõem a emulsão são misturados tipicamente entre si em um solvente apropriado para a aplicação na emulsão. Os solventes representativos incluem o xileno, o tolueno, a nafta aromática leve ou pesada, e algo do gênero. Cada componente contribui com características de tratamento diferentes quando adicionado à emulsão do óleo bruto devido às suas propriedades químicas singulares.

A quantidade de desemulsificantes reticulados com siloxano utilizada depende da emulsão particular de óleo bruto que estiver sendo tratado. Os testes em garrafa tal como aqui descrito podem ser realizados no local a fim de determinar a dose e a formulação ideais. De maneira geral, a quantidade eficaz de desemulsificantes reticulados com siloxano varia de aproximadamente 50 ppm a 500 ppm com base no volume da produção brutoa.

Os desemulsificantes reticulados com siloxano são introduzidos na emulsão de óleo bruto mediante a injeção, abaixo da superfície no próprio poço de petróleo, ao injetar na corrente do processo de óleo bruto na cabeça do poço ou ao injetar na corrente do processo de óleo bruto em um ponto entre a cabeça do poço e o tanque de armazenagem de óleo final. Os desemulsificantes reticulados com siloxano podem ser injetados continuamente ou na forma de batelada. A injeção é preferivelmente efetuada ao utilizar bombas elétricas ou a gás.

A emulsão de óleo bruto tratada é então colocada em

um estado de repouso até ser obtida a separação desejada em camadas distintas de água e de óleo. Uma vez que a separação em camadas distintas de água e de óleo tenha sido efetuada, vários meios conhecidos no estado da técnica podem ser
5 utilizados para retirar a água livre e separar o óleo bruto.

Em um processo típico para a desemulsificação de óleo bruto, um reservatório é empregado para manter a composição da invenção na forma diluída ou não-diluída adjacente ao ponto onde o óleo de petróleo bruto efluente sai
10 do poço. Para fins de conveniência, o reservatório é conectado a uma bomba de proporcionamento com capacidade de injetar por gotejamento o desemulsificante da invenção nos líquidos que saem do poço, os quais passam então através de uma linha de fluxo rumo a um tanque de sedimentação.
15 Geralmente, os fluidos do poço passam para o tanque de sedimentação no fundo do tanque de modo que os fluidos de entrada não perturbem a estratificação das camadas de óleo de petróleo bruto e de água que ocorre durante a desemulsificação.

20 O acima exposto pode ser mais bem compreendido mediante referência aos seguintes exemplos, que são apresentados para finalidades de ilustração e não se prestam a limitar o âmbito da presente invenção.

Exemplo 1

25 Preparação de uma resina do nonilfenol-formaldeído.

Nonilfenol (63,31% em peso) e nafta aromática pesada (27,69% em peso) são carregados em um reator e aquecidos até 140-155°F. Ácido oxálico (0,36% em peso) e 1/3
da quantidade total de formaldeído (2,88% em peso) são então
30 adicionados. A reação exotérmica é mantida a uma temperatura abaixo de 210°F através de resfriamento. Depois que a exotermia é esgotada e a temperatura da reação alcança aproximadamente 160°F, uma segunda porção de formaldeído

(2,88% em peso) é adicionada e a temperatura da reação é mantida entre 160°F e 210°F. Uma terceira porção de formaldeído (2,88% em peso) é adicionada quando a temperatura de reação alcança outra vez aproximadamente 160°F. Depois que
5 todo o formaldeído é adicionado, a mistura de reação é aquecida a 210°F por três horas e a temperatura é aumentada então até aproximadamente 440°F para destilar a água formada na reação de condensação. A reação é interrompida quando o peso molecular desejado de 2.100-2.700 (por meio de GPC) é
10 obtido.

Exemplo 2

Preparação de alcóxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (49,6% de óxido de propileno, 12,3% de óxido de etileno).

A resina de nonilfenol-formaldeído (49,59% em peso,
15 preparada tal como no Exemplo 1) é carregada em um reator seguida por 0,91% de nafta aromática pesada (0,91% em peso). Uma purga de 40 psig de nitrogênio é mantida durante todo o período da reação. Uma solução de catalisador de KOH (0,40% em peso) é adicionada então ao reator. O reator é então
20 aquecido até 150°C e purgado com nitrogênio até que o teor de umidade esteja menor do que aproximadamente 0,05%. Óxido de etileno (36,82% em peso) e óxido de propileno (12,28% em peso) misturados são então adicionados intermitentemente em quantidades pequenas, enquanto é mantida uma temperatura de
25 150-160°C e uma pressão não superior a 70 psig. A reação é exotérmica e o resfriamento é requerido para manter a temperatura e a pressão sob controle. A reação é interrompida quando todo o óxido misturado tiver sido adicionado.

Exemplo 3

30 Preparação de um alcóxilato de resina de nonilfenol-formaldeído reticulada com siloxano (49,6% de óxido de propileno, 12,3% de óxido de etileno).

Alcóxilato de resina de nonilfenol-formaldeído

(99,30% em peso, preparado tal como no Exemplo 2) é adicionado a um reator e diluído com 50% em peso de nafta aromática. O reator é então aquecido até 150°C e purgado com nitrogênio por uma hora para desidratar. A reação é resfriada até 50°C e ácido sulfúrico (0,08% em peso) é adicionado, seguido pela adição de tetraetóxi silano (0,40% em peso). A reação é aquecida até 125°C por três horas e resfriada até a temperatura ambiente. A mistura é diluída com nafta aromática pesada (40% em peso) e removida do frasco.

Exemplo 4

Preparação de polialquileno glicol à base de dipropileno glicol (82% em peso de óxido de propileno, 16% em peso de óxido de etileno).

Dipropileno glicol (1,45 % em peso) é carregado em um reator, seguido por um catalisador de KOH (0,52 % em peso de uma solução aquosa de KOH a 45%). A mistura é desidratada através de aquecimento até 300°F com vácuo repetido a -7 psig e a uma pressão de até 2 psig por duas horas. O reator é ajustado então a 260°F e óxido de propileno (82,03% em peso) é adicionado a uma razão controlada para manter uma temperatura de 260-285°F e 40-110 psig. Quando todo o óxido de propileno tiver sido adicionado, a mistura de reação é aquecida até 300°F e óxido de etileno (16,00% em peso) é adicionado a uma razão controlada para manter uma temperatura entre 310°F e 350°F e 40-72 psig. Depois que todo o óxido de etileno tiver sido adicionado, o aquecimento é continuado a 310°F por trinta minutos.

Exemplo 5

Preparação de um polialquileno glicol à base de dipropileno glicol reticulado com siloxano (82% em peso de óxido de propileno, 16% em peso de óxido de etileno).

Polialquileno glicol à base de dipropileno glicol (99,20 % em peso, preparado tal como no Exemplo 4) é

adicionado a um reator e diluído com 50% em peso de nafta aromática pesada. O reator é então aquecido até 150°C e purgado com nitrogênio por uma hora para desidratar. A reação é resfriada até 50°C e ácido sulfúrico (0,08% em peso) é adicionado, seguido pela adição de tetraetóxi silano (0,40% em peso). A reação é aquecida até 125°C por três horas e resfriada até a temperatura ambiente. A mistura é diluída com nafta aromática pesada (40% em peso) e removida do frasco.

Exemplo 6

10 Preparação de um polialquileno glicol à base de dipropileno glicol reticulado com bis-siloxano (82% em peso de óxido de propileno, 16% em peso de óxido de etileno).

Polialquileno glicol à base de dipropileno glicol (99,20 % em peso, preparado tal como no Exemplo 4) é adicionado a um reator e diluído com 50% em peso de nafta aromática pesada. O reator é então aquecido até 150°C e purgado com nitrogênio por uma hora para desidratar. A reação é resfriada até 50°C e ácido sulfúrico (0,08% em peso) é adicionado, seguido pela adição de bis(trietoxisililpropil)amina (0,40% em peso). A reação é aquecida até 125°C por três horas e resfriada até a temperatura ambiente. A mistura é diluída com nafta aromática pesada (40% em peso) e removida do frasco.

Os desemulsificantes representativos preparados de acordo com os métodos aqui descritos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

Desemulsificante	Química
	Alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (47,4% de PO, 38,8% de EO)
2	Produto da reação de alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (47,4% de PO, 38,8% de EO) com 1% de tetraetóxi silano
	Alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (12,3% de PO, 36,8% de EO)
	Produto da reação de alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (12,3% de PO, 36,8% de EO) com 1% de tetraetóxi silano

	Alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (37% de EO)
	Produto da reação de alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (37% de EO) com 1% de tetraóxi silano
	Alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (53,4% de EO)
	Produto da reação de alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (53,4% de EO) com 1% de tetraetóxi silano
	Alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (44,8% de EO)
	Produto da reação de alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (44,8% de EO) com 1,3% de tetraóxi silano
	Alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (44,8% de EO)
12	Produto da reação de alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (44,8% de EO) com 1,3% de tetraóxi silano
	Polialquilenoglicol à base de dipropileno glicol reticulado com diepóxido (PPG 4000) com 27% de PO e 6,3% de EO
	Produto da reação de polialquilenoglicol à base de dipropileno glicol reticulado com diepóxido (PPG 4000) com 27% de PO e 6,3% de EO com 1% de tetraóxi silano
	Alcoxilato de resina de butilfenol-formaldeído (6,7% de PO, 13,3% de EO)
	Produto da reação de alcoxilato de resina de butilfenol-formaldeído (6,7% de PO, 13,3% de EO) com 1% de tetraóxi silano
	Alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (37% de EO)
	Produto da reação de alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (37% de EO) com 1% de tetraóxi silano
	Alcoxilato de resina de Butilfenol-formaldeído (84,4% de PO)
	Produto da reação de alcoxilato de resina de butilfenol-formaldeído (84,4% de PO) com 1% de tetraóxi silano
	Alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (44,8% de EO)
	Produto da reação de alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído (44,8% de EO) com 1,3% de tetraóxi silano
	Polialquilenoglicol à base de dipropileno glicol reticulado com diepóxido (PPG 4000) com 27% de PO e 6,3% de EO
	Produto da reação de polialquilenoglicol à base de dipropileno glicol reticulado com diepóxido (PPG 4000) com 27% de PO e 6,3% de EO com 1% de tetraóxi silano
	Produto da reação de polialquilenoglicol à base de dipropileno glicol reticulado com diepóxido (PPG 4000) com 27% de PO e 6,3% de EO com 0,4% de bis(trietoxisililpropil)amina

Exemplo 6

Teste de desemulsificantes reticulados com siloxano representativos.

Emulsões brutas são coletadas e despejadas em 5 frascos de prescrição de 6 onças até a marca de 100 ml. As composições de tratamento de desemulsificante reticulado com siloxano representativas e as composições de controle não-reticuladas são adicionadas aos frascos e os frascos são agitados para misturar os conteúdos. A agitação é então 10 interrompida, os conteúdos são colocados para sedimentar, e a taxa de separação da água e do óleo é observada e registrada.

No final do período de teste, dependendo do requisito do teste, tanto o óleo do alto, quanto o óleo da interface quanto uma amostra de óleo compósito são removidos do frasco e um teste de centrifugação é realizado na amostra removida para verificar se há sedimentos básicos e água (BS&W - uma medição de emulsão não resolvida).

Os parâmetros de teste, tais como a temperatura, a agitação e o tempo de sedimentação variam dependendo do sistema real. Estes parâmetros devem ser mantidos os mais próximos possíveis do sistema de tratamento de produção real.

Os dados de teste do frasco de laboratório em uma amostra de óleo bruto de um único poço são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2^{1,2}

Desemulsificante	Dose (ppm)	% de Queda da água (min)								
		15	30	60	150	210	240	% de W	BS	Lama
1	200	12	18	38	50	52	52	30	4	12
2	200	14	18	40	53	55	55	26	4	10
3	200	7	9	10	50	51	52	32,4	1,6	9,5
4	200	9	10	17	55	56	56	29	3	11
5	200	11	22	40	45	48	48	26	0	24
6	200	10	19	30	47	50	50	22	0	24
7	200	7	20	48	49	49	50	27	1	18
8	200	7	26	55	56	57	57	29,5	0,5	10
9	200	8	11	39	58	59	60	18	0	6
10	200	8	11	37	58	60	60	6,2	0,25	6

¹Amostra: água 74; BS 0, Lama 5.

²Duração do teste: três horas; Agitação rápida (agitação mecânica), cinco minutos; 155°F.

Conforme mostrado na Tabela 2, os materiais reticulados com siloxano representativos 12-14 exibiram um desempenho melhorado em comparação aos desemulsificantes não-reticulados.

Os dados de teste do frasco de campo em uma amostra de óleo bruto de três poços de fluxo de óleo queimado são

mostrados na Tabela 3.

Desemulsificante	Dose (ppm)	% de Queda da Água				% de W	BS	Lama
		10 min	30 min	1 h	3 h			
11	400	1	2	3	6	20	432	40
12	400	2	4	10	19	20	33	34
13	400	0	Tr	0	0	46	10	50
14	400	1	1	2	2	30	2	30

¹Amostra: três poços de fluxo de óleo queimado em proporções iguais, água 16; BS 54,4, Lama 40.

²Agitação baixa (agitação mecânica), cinco minutos; 75°F.

Conforme mostrado na Tabela 3, os materiais reticulados com siloxano 12-14 exibiram um desempenho superior em comparação aos materiais não-reticulados 11. Os desemulsificantes reticulados com desempenho superior são mostrados na Tabela 2 (cinza) e comparados com os materiais não-reticulados. O desemulsificante 12 provou fazer cair mais água do que o composto não-reticulado 11, e o desemulsificante 14 era superior na decomposição da emulsão não resolvida.

Os dados de teste de frasco de campo em uma amostra de óleo bruto de um único poço são mostrados na Tabela 4.

Desemulsificante	Dose (ppm)	% de queda da água			Remoção de composto			80 ml de remoção em cinco horas						
		10 m	35 m	1 h	3 h	15 h	Água	Interface	% de W	BS	Lama	% de W	BS	Lama
15	200	5	10	10	20	40	G	P				21	59	65
16	200	1	1	1	1	45	G	-				20	20	62
17	200	50	55	60	60	62	G	R				8	62	54
18	200	52	58	59	60	60	G	R/p				4	66	45
19	200	1	1	5	4	10	G	P				20	76	76
20	200	1	3	5	4	30	G	P				36	24	54
21	200	0	5	7	20	30	R	-				23	63	66
22	200	0	30	35	50	60	Vp	-				15	55	54
23	200	40	75	79	80	81	G	R	6	1	6			
24	200	60	79	80	81	81	G	R	2	4,5	7			

¹Amostra: três poços de fluxo de óleo queimado em proporções iguais, água 13; BS 67, Lama 80.

²Frascos deixados a 70°F por três horas. Em três horas a temperatura é aumentada para 120°F por duas horas. Em três horas os frascos inverteram dez vezes, e cinco minutos mais

tarde foram avaliados quanto à recuperação (agitação elevada, agitação mecânica).

Conforme mostrado na Tabela 4, os desemulsificantes reticulados com siloxano representativos superaram o
5 desempenho dos materiais não-reticulados. Foi verificado que todos os cinco compostos fazem cair mais água e são melhores
secadores do que as suas contrapartes não-reticuladas.

Mudanças podem ser feitas na composição, na
operação e no arranjo do método da presente invenção aqui
10 descrita sem que se desvie do conceito e do âmbito da invenção tal como definido nas seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO, caracterizada pelo fato de compreender um ou mais desemulsificantes reticulados com siloxano em que os ditos desemulsificantes reticulados com siloxano são preparados ao reagir um ou mais alcoxilatos de resina do alquilfenolformaldeído, um ou mais polialquilenoglicóis, ou uma mistura destes, com até aproximadamente 1,0 equivalente molar de um ou mais agentes de reticulação à base de silício da fórmula $R_1R_2R_3R_4Si$, em que R , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 e R_7 são selecionados independentemente de H, Cl, alquila C_1-C_4 e alcóxi C_1-C_4 ; R_4 é selecionado de H, Cl, alquila C_1-C_4 , alcóxi C_1-C_4 e um grupo da fórmula $L_1SiR_5R_6R_7$; L_1 está ausente ou é selecionado de -O-, arileno e alquilenos C_1-C_{12} , opcionalmente interrompidos por um ou por mais -O- ou -N(R_8); e R_8 é o H ou alquila C_1-C_4 .

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o agente de reticulação contendo silício é selecionado dos compostos da fórmula SiH_4 , $SiCl_4$, $Si(R_5)_4$, $Si(OR_6)_4$, $(R_6O)_3Si-O-Si(OR_6)_3$, $(R_6O)_3Si-Si(OR_6)_3$, $(R_6O)_3Si-C_6H_4-Si(OR_6)_3$, $(R_6O)_3Si-(CH_2)_x-Si(OR_6)_3$, $-Si(OR_6)_3$, $(R_6O)_3Si-(CH_2)_p-NH-(CH_2)_q-Si(OR_6)_3$, onde R_5 e R_6 são alquila C_1-C_4 , x é 1-12 e p e q são independentemente 1-4.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o alcoxilato de resina de alquilfenol-formaldeído é selecionado do grupo que consiste em alcoxilato de resina de nonilfenol-formaldeído, alcoxilato de resina de butilfenol-formaldeído, alcoxilato de resina de amilfenol-formaldeído e alcoxilato de resina de doodecilfenol-formaldeído, e as misturas destes.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o agente de reticulação contendo silício é selecionado dos compostos da fórmula $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$, $Si(OCH_2CH_3)_4$, e

Si(OCH₃)₄.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o polialquileno glicol é selecionado do grupo que consiste em polietileno glicóis à base de glicol C₂-C₁₂, polipropileno glicóis à base de glicol C₂-C₁₂, copolímeros de bloco de polietileno/polipropileno à base de glicol C₂-C₁₂, copolímeros mistos de polietileno/polipropileno à base de glicol C₂-C₁₂ e polialquileno glicóis reticulados à base de glicol C₂-C₁₂.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o agente de reticulação contendo silício é selecionado dos compostos da fórmula (CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃, Si(OCH₂CH₃)₄, e Si(OCH₃)₄.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o desemulsificante é preparado ao reagir um ou mais alcóxilatos de resina de alquilfenol-formaldeído com aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5 equivalente molar de um ou mais agentes de reticulação selecionados dos compostos da fórmula Si(OCH₂CH₃)₄, Si(OCH₃)₄, e (CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o alcóxilato de resina de alquilfenol-formaldeído é alcóxilato de resina de nonilfenol-formaldeído.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o desemulsificante é preparada ao reagir um ou mais polialquileno glicóis com aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5 equivalente molar de um ou mais agentes de reticulação selecionados dos compostos da fórmula (CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃, Si(OCH₂CH₃)₄, e Si(OCH₃)₄.

10. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 9,

caracterizada pelo fato de que o polialquilenoglicol é polialquilenoglicol à base de dipropilenoglicol.

11. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o desemulsificante é preparado
5 ao reagir uma mistura de um ou mais polialquilenoglicóis e um ou mais alcóxilatos de resina de alquilfenol-formaldeído com aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5 equivalente molar de um ou mais agentes de reticulação selecionados dos compostos da fórmula $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$,
10 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, e $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.

12. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polialquilenoglicol e o alcóxilato de resina de alquilfenolformaldeído são reticulados pela reação com um agente de reticulação que tem
15 pelo menos duas funcionalidades com capacidade de reagir com grupos hidroxila.

13. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o agente de reticulação é bisfenol A-epicloridrina.

20 14. MÉTODO PARA RESOLVER UMA EMULSÃO DE ÁGUA-EM-ÓLEO, caracterizado pelo fato de compreender a adição à emulsão de uma quantidade desemulsificante eficaz da composição de acordo com a reivindicação 1.

15. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a emulsão de água-em-óleo é uma emulsão de óleo bruto.

16. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UM DESEMULSIFICANTE RETICULADO COM SILOXANO, caracterizado pelo fato de compreender a reação de um ou mais alcóxilatos de resina do alquilfenol-formaldeído, um ou mais polialquilenoglicóis, ou
30 uma mistura destes, com até aproximadamente 1,0 equivalente molar de um ou mais $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{Si}$, em que R , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 e R_7 são selecionados independentemente de H, Cl, alquila $\text{C}_1\text{-C}_4$ e

alcóxi C_1-C_4 ; R_4 é selecionado de H, Cl, alquila C_1-C_4 , alcóxi C_1-C_4 e um grupo da fórmula $L_1SiR_5R_6R_7$; L_1 está ausente ou é selecionado de -O-, arileno e alquilenos C_1-C_{12} , opcionalmente interrompidos por um ou por mais -O- ou -N(R_8); e R_8 é o H ou alquila C_1-C_4 .

RESUMO

COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA RESOLVER UMA EMULSÃO DE
ÁGUA-EM-ÓLEO E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UM DESEMULSIFICANTE
RETICULADO COM SILOXANO

5 Trata-se de uma composição que compreende um ou
mais desemulsificantes reticulados com siloxano em que os
ditos desemulsificantes reticulados com siloxano são
preparados através da reação de um ou mais alcóxilatos de
resina de alquilfenol-formaldeído, um ou mais polialquilenos
10 glicóis, ou uma mistura destes, com até aproximadamente 1,0
equivalente molar de um ou mais agentes de reticulação à base
de silício da fórmula $R_1R_2R_3R_4Si$, em que R_1 , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 e R_7
são selecionados independentemente de H, Cl, alquila C_1-C_4 e
alcóxi C_1-C_4 ; R_4 é selecionado de H, Cl, alquila C_1-C_4 , alcóxi
15 C_1-C_4 e um grupo da fórmula $L_1SiR_5R_6R_7$; L_1 está ausente ou é
selecionado de -O-, arileno e alquilenos C_1-C_{12} , opcionalmente
interrompidos por um ou por mais -O- ou -N(R_8); e R_8 é o H ou
alquila C_1-C_4 , e um método de utilização da composição de
desemulsificantes para resolver emulsões de água-em-óleo.