

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 065**

51 Int. Cl.:

C10G 31/08 (2006.01)

C10G 33/04 (2006.01)

B01D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2011 E 11161824 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2377910**

54 Título: **Composiciones y procedimiento para romper emulsiones de agua en aceite**

30 Prioridad:

14.04.2010 US 760149

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.09.2014

73 Titular/es:

**GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)
1 River Road
Schenectady, NY 12345, US**

72 Inventor/es:

**MCDANIEL, CATO RUSSELL;
KUKLENZ, KARL y
GINSEL, KURT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 496 065 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones y procedimiento para romper emulsiones de agua en aceite

Campo de la invención

5 La invención se refiere a procedimientos para resolver o romper diversas emulsiones de aceite y agua usando una combinación de resina alcoxilada de alquilfenol-formaldehído y uno o más tensioactivos de polioles de tres bloques de poli(óxidos de alquileno). Esta combinación también puede usarse junto con otros tensioactivos adicionales en la resolución de emulsiones.

Antecedentes de la invención

10 Todos los crudos de petróleo contienen impurezas que contribuyen a la corrosión, incrustaciones en intercambiadores de calor, formación de carbón en hornos, desactivación del catalizador y degradación de productos en refinería y otros procesos. Estos contaminantes se clasifican de forma general como sales, sedimentos del fondo y agua (BS+W), sólidos y metales. La cantidad de estas impurezas varía en función del crudo particular. En general, el contenido en sal del crudo de petróleo varía entre aproximadamente 0,011 - 0,761 kg/m³ (3-200 libras por 1.000 barriles (ptb)).

15 El agua nativa presente en crudos de petróleo incluye predominantemente cloruro de sodio, con presencia de cantidades secundarias de cloruro de magnesio y cloruro de calcio. Después de la hidrólisis térmica, las sales de cloruro son la fuente de HCl muy corrosivo, que daña gravemente bandejas de torres de refinerías y otros equipos. Adicionalmente, puede haber presencia de sales de carbonato y sulfato en el crudo en cantidades suficientes para promover la formación de cascarilla en intercambiadores de precalentamiento del crudo.

20 Los sólidos que no son sales también son perjudiciales. Por ejemplo, puede haber presencia de arena, arcilla, cenizas volcánicas, lodos de perforación, herrumbre, sulfuro de hierro, metales e incrustaciones y pueden causar incrustación, obturación, abrasión, erosión y contaminación del producto residual. Al contribuir a la formación de residuos y a la contaminación, el sedimento estabiliza emulsiones en forma de sólidos humedecidos con petróleo y puede llevar cantidades significativas de petróleo a sistemas de recuperación de residuos.

25 Los metales presentes en el crudo de petróleo pueden ser compuestos inorgánicos u organometálicos que consisten en combinaciones de hidrocarburos con arsénico, vanadio, níquel, cobre, hierro y otros metales. Estos materiales promueven la incrustación y pueden causar el envenenamiento del catalizador en procesos de refinería subsiguientes, tales como procedimientos de craqueo catalíticos, y también pueden contaminar productos terminados. La mayor parte de los metales se llevan como sedimentos a procedimientos de refinería. Cuando se alimentan los sedimentos, por ejemplo, a unidades de coquización, la contaminación del producto final, el coque, es la más indeseable. Por ejemplo, en la producción de electrodos de alta calidad a partir de coque, la contaminación con hierro del coque puede provocar la degradación del electrodo y el fallo de procedimientos, tales como los usados en la industria de cloro-álcali.

35 La desalación es, como su nombre implica, un procedimiento que se adapta (aunque no exclusivamente) a eliminar principalmente sales inorgánicas del crudo antes del refinamiento. La etapa de desalación se proporciona añadiendo y mezclando o emulsionando con el crudo un porcentaje en volumen bajo de agua dulce para ponerla en contacto con la salmuera y la sal. En la desalación de crudo de petróleo, se forma intencionadamente una emulsión de agua en aceite (A/A), siendo el agua admitida del orden de aproximadamente el 3-10 % en volumen en base al crudo de petróleo. Se añade agua al crudo y se mezcla estrechamente para transferir impurezas del crudo a la fase acuosa.

40 La separación de las fases tiene lugar debido a la coalescencia de las gotas pequeñas de agua en gotas progresivamente más grandes y, eventualmente, la separación por gravedad del petróleo y la fase acuosa subyacente.

45 Se añaden agentes de desemulsionantes, habitualmente, antes del recipiente de separación, y tienen una diversidad de fines tales como ayudar a proporcionar un mezclado máximo de las fases oleosa y acuosa, deshidratar el crudo de petróleo, proporcionar una separación de agua más rápida, una mejor extracción de sal o mejorar la extracción de sólidos y generar agua efluente exenta de petróleo. Los agentes desemulsionantes conocidos incluyen sales orgánicas hidrosolubles, glicéridos sulfonados, aceites sulfonados, aceites de ricino acetilados, resinas de fenol-formaldehído etoxiladas, polioles, óxidos de polialquileno, aminas etoxiladas, una diversidad de materiales de poliéster y muchos otros compuestos comercialmente disponibles.

50 Los desaladores en refinerías están también provistos, comúnmente, de electrodos para impartir un campo eléctrico en el desalador. Esto sirve para polarizar las moléculas de agua dispersadas. Las moléculas dipolo formadas de este modo ejercen una fuerza de atracción entre polos cargados con la fuerza de atracción aumentada que aumenta la velocidad de coalescencia de las gotas de agua de diez a cien veces. Las gotas de agua también se mueven rápidamente en el campo eléctrico, promoviendo de este modo las colisiones aleatorias que potencian

55 adicionalmente la coalescencia.

Después de la separación de las fases de las emulsiones A/A, el crudo se extrae comúnmente de la parte superior del desalador y se envía a la torre fraccionadora en unidades de crudo u otros procesos de refinería. La fase acuosa

puede hacerse pasar a través de intercambiadores de calor o similares y, en último lugar, se descarga como efluente.

Además de la necesidad de rompedores de emulsión en la resolución de emulsiones A/A en desaladores y similares, las emulsiones A/A se usan comúnmente en determinados procesos de demulsificación de betún. Las emulsiones encontradas pueden ser del tipo de aceite en agua, en las que la densidad de los materiales hidrocarburos es superior a la del agua. En estos casos, la fase de hidrocarburo puede extraerse desde el fondo del recipiente usado para la separación.

Las emulsiones también se forman durante la producción de crudo de petróleo. El agua está asociada con la formación geológica y se producirá conjuntamente a partir del pozo de petróleo. Además, puede añadirse agua o vapor a la formación en operaciones de recuperación de petróleo mejoradas que contribuirán con agua a la corriente de petróleo producida. La turbulencia aplicada mediante puntos de estrangulamiento en la cabeza del pozo o en la producción añade una fuerza mecánica suficiente para crear una emulsión a partir de la mezcla de petróleo/agua. Se precisa separar este agua del petróleo producido, ya que las tuberías y otros sistemas de recogida o transporte tienen especificaciones de cantidades máximas de agua que pueden estar asociadas con el petróleo. El agua puede provocar problemas de corrosión en la tubería. Los rompedores de emulsión se aplican para acelerar la separación del petróleo y el agua durante la producción. Se han usado diversos tipos de equipos para efectuar esta separación tales como deshidratadores o aparatos de tratamiento térmico.

La emulsión que es difícil de romper o resolver como resultado de trabajos de reelaboración en refinerías, lavados en tanque, interfases y otros se denomina frecuentemente "lavaza". Esta "lavaza" no puede descargarse directamente debido a problemas ambientales, de modo que ha adquirido importancia, por lo tanto, resolver o separar eficazmente los constituyentes de la emulsión en una fase oleaginosa (petróleo) y una fase combinada de lodo/productos no oleaginosos, es decir, acuosa. La fase de petróleo puede usarse como fluido de procedimiento para refinerías u otro procedimiento o reciclado para uso en fondo de pozo. La fase de lodo/agua puede enviarse a procedimientos de separación posteriores para separar el agua para su vertido u otro uso y el lodo para un posible reciclado a operaciones de fondo de pozo. Adicionalmente, en algunos casos, el lodo de perforación realmente se derrama desde la formación al crudo de petróleo que se está extrayendo para formar una emulsión de lodo de perforación que contiene crudo de petróleo, agua y, algunas veces, arcilla como componentes.

El documento US 4 209 422 divulga un procedimiento para romper emulsiones usando para-t-amil-fenol-formaldehído alcoxilado.

En consecuencia, existe la necesidad en la técnica de proporcionar tratamientos de demulsificación eficaces para resolver o romper emulsiones de agua y aceite, en particular emulsiones de petróleo bruto encontradas en aparatos desaladores, emulsiones de agua y betún y emulsiones de lodos de perforación. Las emulsiones también pueden encontrarse en aparatos de tratamiento térmico, aparatos de extracción de agua libre, aparatos de separación de placas inclinadas, aparatos de separación de agua, hidrociclones y centrifugadoras.

35 Sumario de la invención

En un aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para resolver una emulsión que incluyen una fase oleosa y una fase acuosa. La emulsión se pone en contacto con una cantidad eficaz de una composición emulsionante que comprende: (1) un alcoxilato de resina de alquil C₅-C₇-fenol-formaldehído y (2) uno o más tensioactivos de polioles de tres bloques de poli(óxidos de alquileo) en la que (1) está presente en una cantidad de aproximadamente el 90-50 % en peso en base al peso combinado de (1) y (2), estando presente el tensioactivo (2) en una cantidad de aproximadamente el 10-50 % en peso en base al peso combinado de (1) y (2).

En otra realización, la composición desemulsionante comprende dos o más tensioactivos de polioles de tres bloques de poli(óxidos de alquileo). Uno de los polioles de tres bloques de poli(óxidos de alquileo) tiene la fórmula (a)



45 en la que Et es etileno, Pr es propileno, cada $x=5$ e $y=70$; en el que M_z es aproximadamente 4.400 y en el que el otro de dichos polioles de tres bloques de poli(óxidos de alquileo) puede tener la fórmula (b)



en la que Et es etileno y Pr es propileno y $a=20$, $b=40$, y en el que M_z es aproximadamente 4.200.

50 En otro aspecto de la invención, el alcoxilato de resina de alquil-fenol-formaldehído es un alcoxilato de resina de amil-formaldehído.

En otra realización ejemplar una composición desemulsionante comprende (1) un alcoxilato de resina de alquil-fenol-formaldehído C₅-C₇ y (2) un tensioactivo de polioles de tres bloques de poli(óxidos de alquileo), estando dispersados o disueltos dichos (1) y (2) en un disolvente orgánico. El alcoxilato de resina de alquil-fenol-formaldehído (1) está presente en una cantidad de aproximadamente el 90-50 % en peso en base al peso

combinado de (1) y (2) y en el que (2) está presente en una cantidad de aproximadamente el 10-50 % en peso en base al peso combinado de (1) y (2).

En otra realización ejemplar, la composición de desemulsionante comprende un alcoxilato de resina de amil-fenol-formaldehído y una combinación de (a)



en la que Et es etileno y Pr es propileno y cada $x=5$, cada $y=70$, y en el que M_z es de aproximadamente 4.400; y (b)



en la que Et es etileno y Pr es propileno y cada $a=20$, cada $b=40$, y en el que M_z es de aproximadamente 4.200.

Descripción detallada de realizaciones ejemplares

10 Aunque la presente invención se describe principalmente en asociación con la resolución de una emulsión de crudo de petróleo/agua en una desaladora convencional o similar o en un recipiente de deshidratación de yacimiento petrolífero, el experto apreciará que en un sentido más amplio, la invención puede aplicarse a la resolución de una diversidad de emulsiones de aceite y agua. Por ejemplo, las emulsiones que se encuentran en el almacenamiento y procesamiento de una diversidad de medios hidrocarburos líquidos que incluyen residuos de vacío, aceites desasfaltados, gasolinas, combustibles diésel, aceite de pizarra, carbón licuado, alquitrán beneficiado, betún, etc.,
15 pueden tratarse todas según la invención.

En un aspecto ejemplar de la invención, se usa un alcoxilato de resina de alquil C_5 - C_7 -fenol-formaldehído como uno de los componentes del desemulsionante. Estas resinas, en una realización, pueden tener pesos moleculares en el orden de aproximadamente 1.000 a 5.000 M_w y pueden incluir etoxilatos y/o propilatos. Estos están comercialmente
20 disponibles y se preparan mediante la condensación catalizada por ácido o base del alquilfenol y el formaldehído requeridos, seguida por la reacción catalizada con base con, por ejemplo, el 25-75 % de óxido de etileno. Las vías de síntesis para la producción de estas resinas de tipo novolac pueden extraerse de la patente de Estados Unidos 4.209.422. En una realización, el etoxilato de resina de amilfenol-formaldehído se usa como un componente de la composición de desemulsionante.

25 El segundo componente de la composición de desemulsionantes es un tensioactivo de poliol de tres bloques de poli(óxidos de alquileo) y en otra realización ejemplar se usan al menos dos o más de dichos tensioactivos. En otra realización ejemplar, estos tensioactivos son variedades de copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno denominadas "poloámeros". Estos son copolímeros no iónicos compuestos por una cadena hidrófoba central de óxido de polipropileno flaqueada por dos restos de cadena hidrófila de óxido de polietileno. Dichos
30 polímeros están comercialmente disponibles con la denominación comercial "Plutonic" de BASF. Detalles pertenecientes a la preparación de estos copolímeros de tres bloques no iónicos pueden encontrarse en la patente de Estados Unidos 3.740.421 (Schmolka y col.).

Los copolímeros en bloque que pueden usarse como el segundo componente de la composición de desemulsionante preferentemente tienen pesos moleculares de aproximadamente 500 a 30.000 siendo más
35 preferente un peso molecular (M_z) de aproximadamente 1.000-10.000. En otro aspecto de la invención, los restos de EtO comprenden de aproximadamente el 20-80 % en peso en base al 100 % en peso de peso total del tensioactivo.

En una realización de la invención, se usa un par de tensioactivos de poliol de tres bloques de poli(óxidos de alquileo). En este caso, el primer poliol puede tener la fórmula (a)



40 en la que Et es etileno, Pr es propileno, cada $x=5$ y cada $y=70$; en el que M_z es de aproximadamente 4.400 y en el que el otro de dichos polímeros de tres bloques de poli(óxidos de alquileo) puede tener la fórmula (b)



en la que Et es etileno y Pr es propileno y cada $a=20$, cada $b=40$, y en el que M_z es de aproximadamente 4.200.

45 En una realización ejemplar, el (1) alcoxilato de resina de alquil C_5 - C_7 -fenol-formaldehído está presente en la composición de desemulsionante en una cantidad de aproximadamente el 90-50 % (en peso) estando presente el tensioactivo de poliol de tres bloques de poli(óxidos de alquileo) (2) en una cantidad en peso de aproximadamente el 10-50 % en peso, ambos en base al peso combinado de (1) y (2).

En otro aspecto de la invención, los componentes desemulsionantes (1) y (2) están dispersos o disueltos en un disolvente orgánico tal como disolventes aromáticos que incluyen benceno, tolueno, cumeno, xileno y similares y las
50 diversas naftas. En otra realización, se usan las naftas que contienen una concentración de compuestos aromáticos relativamente alta como las naftas aromáticas pesadas. Generalmente, estas soluciones o dispersiones contendrán del 10-80 % en peso (compuestos activos) de los componentes (1) y (2) de la composición de desemulsionante como anteriormente.

De aproximadamente 1-500 ppm de cada uno de (1) y (2) se añaden para ponerlos en contacto con la emulsión en base a un millón de partes de la emulsión. En estas situaciones en las que el tratamiento con desemulsionante se usa para resolver una emulsión en un desalinizador, la composición de (1) y (2) puede añadirse tanto al agua de lavado que fluye al desalinizador, a la corriente de crudo de petróleo o directamente a la emulsión para asegurar un mezclado total de los componentes (1) y (2) con la emulsión.

Además de los componentes (1) y (2), pueden añadirse otros tensioactivos (3) que incluyen aminas etoxiladas, poliaminas etoxiladas, alquilfenoletoxilatos, sulfonatos aromáticos y sulfosuccinatos en cantidades necesarias de modo que el total de (1), (2) y (3) presentes para poner en contacto con la emulsión sea de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.500 ppm en base a un millón de partes de la emulsión.

En resumen, y según una realización ejemplar, se proporciona un rompedor de emulsión de agua en aceite de varios componentes que incluye una mezcla sinérgica de etoxilatos de resina de alquil-fenol-formaldehído (APE) y copolímeros de tres bloques de óxido de etileno y óxido de propileno tal como los tensioactivos de la marca "Pluronic". En una realización especialmente preferente, el 70-80 % del compuesto activo de una resina de amil-novolac etoxilada con un grado aproximado de etoxilación del 40 % y los componentes restantes de la formulación consisten en al menos dos tensioactivos Pluronic. Estas formulaciones se han mostrado como prometedoras en petróleos brutos asfálticos de peso ligero y medio.

Aunque los solicitantes no desean quedar ligado a ninguna teoría particular de operación, se cree que la mezcla de varios componentes descrita anteriormente opera conjuntamente mediante al menos tres mecanismos principales, a saber: 1) reducción de la tensión interfacial dinámica, promoviendo el drenaje de película de Marangoni-Gibbs y la coalescencia de las gotas; 2) acción del agente humectante que ayuda a humedecer sólidos inorgánicos húmedos y reduce la estabilización de emulsiones de Pickering y 3) acción como dispersante para sólidos orgánicos tales como asfaltenos, eliminándoles de la interfase. Adicionalmente, se piensa que los materiales actúan como floculantes orgánicos para promover la sedimentación y la coalescencia.

Como se sabe en la técnica, las operaciones de desalinización se requieren antes de operaciones de refinamiento. En un aspecto de la invención, la composición desemulsionante de la invención opera en el desalinizador para acelerar la coalescencia de emulsiones de agua en aceite y elimina el agua y la sal del aceite de un modo rápido y completo.

En unidades desalinizadoras típicas, tal como se ha descrito anteriormente, la interfase entre los hidrocarburos del crudo de petróleo y las salmueras salinas acuosas recoge materiales sólidos tales como sales inorgánicas insolubles y compuestos orgánicos solubles en una denominada acumulación interfacial de capa de "concentración de fangos". Si esta acumulación interfacial o capa de "concentración de fangos" se hace demasiado grande, la eficacia del desalinizador disminuye y la capacidad de eliminar sales inorgánicas de las emulsiones de crudo de petróleo bruto se ve afectada negativamente. Según un aspecto de la presente invención, la composición de desemulsionante sirve para potenciar la separación de agua y sales de los hidrocarburos del crudo de petróleo, incluidos asfaltenos, y disminuye la capa de concentración de fangos que se forma en la interfase entre la solución de sal y los hidrocarburos del crudo de petróleo.

En base a datos preliminares disponibles actualmente, aparecen dos ventajas significativas de la invención. En primer lugar, las composiciones de desemulsionante y los procedimientos parecen ser más eficaces que muchas formulaciones previas en petróleos de peso ligero y medio. En segundo lugar, las composiciones de desemulsionante y los procedimientos no contienen ningún nonilfenol, etoxilatos de nonilfenol o alcoxilatos de resina de nonilfenol-formaldehído. Estos artículos están controlados o prohibidos en muchos países europeos y en Canadá.

Ejemplos

Con el fin de evaluar la eficacia de rotura de la emulsión de los materiales experimentales, se realizaron ensayos de desaladores simulados. Los desaladores simulados comprenden un depósito en baño de aceite con una pluralidad de tubos de celdas de ensayo dispersados en el mismo. La temperatura del baño de aceite puede variar hasta aproximadamente 149 °C (300 °F) para simular las condiciones de campo reales. Las celdas de ensayo se disponen en un campo eléctrico para impartir un potencial eléctrico a través de las emulsiones de ensayo.

Ejemplo 1

Se admitieron 97 ml de crudo de petróleo en 5 ml de agua desionizada en cada celda de ensayo junto con los materiales rompedores de la emulsión experimentales. Las mezclas de tratamiento de petróleo/agua se homogeneizaron mezclando cada uno de los tubos de celdas de ensayo a 13.000 rpm durante 2 segundos. Los tubos de celdas de ensayo se calentaron a aproximadamente 121 °C (250 °F). Se observó la caída de agua (es decir, el nivel de agua) en ml para cada muestra después de intervalos de tiempo predeterminados según la agenda. Los resultados se muestran en la tabla 1. La eficacia de demulsificación se muestra mediante el aumento de las cantidades de caída de agua y la velocidad de caída del agua.

Tabla 1

Resina novolac (ppm)	Tensioactivo (ppm)	2 min	4 min	8 min	16 min	32 min	Suma de caídas de agua	Promedio de la suma de caídas de agua	Caídas de agua de tratamiento con blanco sustraído	Sinergismo
Blanco	Blanco	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	5,0	5,0		
N-1 (7 ppm)	S-1 (1,5 ppm) y S-2 (1,5 ppm)	2,7	3,4	3,6	3,7	3,8	17,2	17,0	12,0	12,0
N-1 (7 ppm)	S-1 (1,5 ppm) y S-2 (1,5 ppm)	2,8	3,1	3,3	3,6	3,6	3,9	16,7		
N-1 (7 ppm)	Blanco	2,4	2,7	3,1	3,4	3,5	15,1	15,0	10,0	
N-1 (7 ppm)	Blanco	2,1	2,96	3,2	3,3	3,4	14,9			
Blanco	S-1 (1,5 ppm) y S-2 (1,5 ppm)	0,5	0,8	1,1	1,3	1,6	5,3	5,9	0,9	10,0 +0,9 10,9
Blanco	S-1 (1,5 ppm) y S-2 (1,5 ppm)	1,0	1,0	1,5	1,4	1,6	6,5			

N-1 = etoxilato de resina de amilfenol-formaldehído
 S-1 = copolímero de tres bloques de PPO/PEO; peso molecular M_z 4400; 10 % de PEO
 S-2 = copolímero de tres bloques de PPO/PEO; peso molecular M_z 4200; 40 % de PEO

5 Los ejemplos anteriores indican que la combinación de N-1 con la adición de ambos tensioactivos PPO/PEO presenta un efecto sinérgico ya que produce 12,0 ml de caídas de agua corregidos con el blanco. Por el contrario, N-1 solo produce una suma de 10,0 ml de caídas de agua corregida con el blanco y los tensioactivos por sí mismos produjeron una suma de 0,9 ml de caídas de agua corregida con el blanco. Así, la suma de los componentes individuales es de 10,9 ml frente a 12,0 ml para la combinación de N-1 y los tensioactivos.

Aunque la presente invención se ha descrito con respecto a realizaciones particulares de la misma, es evidente que otras muchas formas y modificaciones serán obvias para los expertos en la técnica.

REIVINDICACIONES

5 **1. Un procedimiento para resolver una emulsión que incluye una fase oleosa y una fase acuosa que comprende poner en contacto dicha emulsión con una cantidad eficaz de una composición de desemulsionante que comprende:** (1) un alcoxilato de resina de alquil C₅-C₇-fenol-formaldehído y (2) uno o más tensioactivos de polioles de tres bloques de poli(óxidos de alquileo) en el que (1) está presente en una cantidad del 90-50 % en peso en base al peso combinado de (1) y (2), estando presente dicho tensioactivo (2) en una cantidad del 10-50 % en peso en base al peso combinado de (1) y (2).

10 **2. Procedimiento definido en la reivindicación 1, en el que dicho tensioactivo (2) comprende dos o más tensioactivos de polioles de tres bloques de poli(óxidos de alquileo), en el que uno de dichos polioles de tres bloques de poli(óxidos de alquileo) tiene la fórmula (a)**



en la que Et es etileno, Pr es propileno, cada $x=5$ e $y=70$; en el que M_z es aproximadamente 4.400 y en el que el otro de dichos polioles de tres bloques de poli(óxidos de alquileo) tiene la fórmula (b)



15 en la que Et es etileno y Pr es propileno y cada $a=20$, $b=40$, y en el que M_z es aproximadamente 4.200.

3. Procedimiento definido en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicha resina de alquil C₅-C₇-fenol-formaldehído es un alcoxilato de resina de amil-formaldehído.

20 **4. Procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha emulsión es una emulsión de agua en aceite (A/A) formada en un desalador en la que se añade agua de lavado a la fase oleosa bruta y se mezcla con dicha fase oleosa bruta.**

5. Procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende la alimentación de 1-500 ppm de (1) a dicha emulsión en base a 1 millón de partes de dicha emulsión y la alimentación de 1-500 ppm de (2) a dicha emulsión en base a 1 millón de partes de dicha emulsión.

25 **6. Procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha emulsión es una emulsión bituminosa.**

7. Procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha emulsión se forma en una dispositivo seleccionado del grupo de aparatos de tratamiento térmico, aparatos de separación de agua libre, aparatos de separación de placas inclinadas y un aparato de separación de agua por decantación.

30 **8. Una composición de desemulsionante que comprende: (1) un alcoxilato de resina de alquil C₅-C₇-formaldehído y (2) uno o más tensioactivos de polioles de tres bloques de poli(óxidos de alquileo), estando dispersados o disueltos (1) y (2) en un disolvente orgánico, estando presente dicho (1) en una cantidad del 90-50 % en peso en base al peso combinado de (1) y (2) y estando presente dicho (2) en una cantidad del 10-50 % en peso en base al peso combinado de (1) y (2).**

35 **9. Composición de desemulsionante definida en la reivindicación 8, en la que (1) es un alcoxilato de resina de amil-fenol-formaldehído y (2) es una combinación de a) un poliol de tres bloques de poli(óxidos de alquileo) que tiene la fórmula (a)**



en la que Et es etileno y Pr es propileno y cada $x=5$ e $y=70$, y en el que M_z es de aproximadamente 4.400; y (b)



40 en la que Et es etileno y Pr es propileno y cada $a=20$, $b=40$, y en el que M_z es de aproximadamente 4.200.

10. Composición de desemulsionante definida en la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que dicho disolvente orgánico comprende nafta aromática pesada.