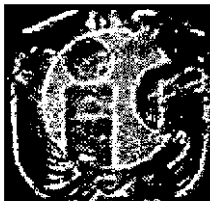




No. 11-133890-00000-0000

Fecha: 2011-10-10 14:03:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 281



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

República de Colombia
Ministerio de Comercio, Industria y Turismo

PROPIEDAD INDUSTRIAL

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD DE

PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO: EXTRACCION DE HIDROCARBUROS A PARTIR DE
MATERIALES QUE LOS CONTIENEN Y/O
PROCESAMIENTO DE MATERIALES QUE CONTIENEN
HIDROCARBUROS

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: C10G 1/04, C09K 8/60, C23F
11/173, C23G 1/24

71. SOLICITANTE: GREEN SOURCE ENERGY LLC

DOMICILIO: 6 Waterford Circle, The Woodlands, Texas
77381-6613, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C., _____



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-133890- -00000-0000

Fecha: 2011-10-10 14:03:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 281

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTES
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

①

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I

☐ Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: GREEN SOURCE ENERGY LLC

Dirección: 6 Waterford Circle
The Woodlands, Texas 77381-6613
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Domicilio: The Woodlands, Texas
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Lugar de Constitución: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Número Cual

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CALLE 94A No. 7A-09

Teléfono: 7560770 Fax: 7550158

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐
Cual

Número 39'779.654 TPA 70.819

④

INVENTOR (ES) (72)

LIANG-TSENG FAN
830 Lee Street
Manhattan, Kansas 66502
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

JULIUS MICHAEL TOLLAS
6 Waterford Circle
The Woodlands, Texas 77381
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

MOHAMMAD REZA SHAFIE
1426 McCain Lane, Apt. 241
Manhattan, Kansas 66502
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

WILLIAM ARTHUR FITZHUGH LEE
1006 Bellview Road
McLean, Virginia 22102
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2009/037112

Fecha 13/03/2009

Publicación Internacional No. WO 2010/104516 A1

Fecha 16/09/2010

⑥

Título (54)

EXTRACCION DE HIDROCARBUROS A PARTIR DE MATERIALES QUE LOS CONTIENEN
Y/O PROCESAMIENTO DE MATERIALES QUE CONTIENEN HIDROCARBUROS

⑦

Clasificación Internacional (51) C10G 1/04, C09K 8/60, C23F 11/173, C23G 1/24

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☐ NO ☒

⑨

Comprobantes de pago Nos. 11-0098926 y 11-0098927

Fecha Octubre 7 de 2011

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10

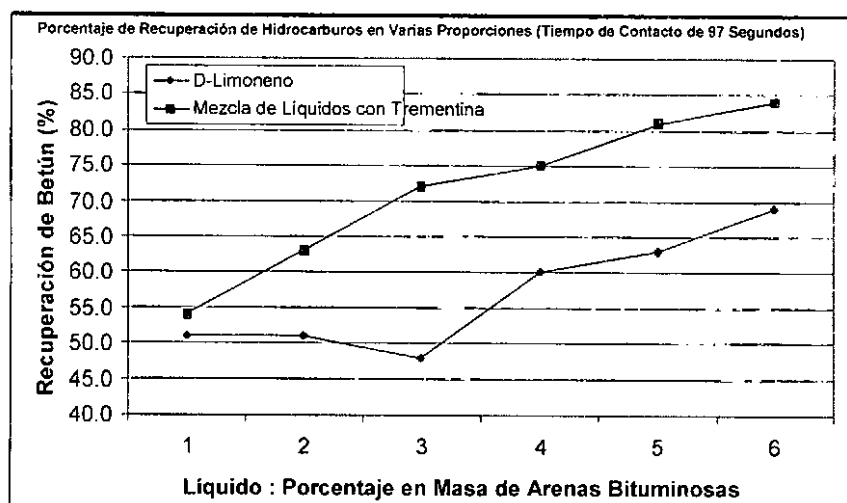
Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
☒ Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
☐ Declaraciones.
☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
☒ Arte final 12x12
☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
☒ Otros **Tarjeta Propietario y Extracto para la Publicación**

11

FIGURA CARACTERISTICA:

Figura 6



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA:

C.C. No. 39.779.654 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

10 OCT. 2011

000003

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0098926

Bogotá D.C., Octubre 07 de 2011 - 14:00:18

RECIBIDO DE : CASTELLANOS Y Y CO

NI 800.174.641

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	418957265	07/10/2011	16.561.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
			\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-133890- -00000-0000

Fecha: 2011-10-10 14:03:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 281

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: Info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Octubre 7 de 2011 - 14:00:26

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0098927
		Bogotá D.C., Octubre 07 de 2011 - 14:00:18

RECIBIDO DE : CASTELLANOS Y Y CO	NI 800.174.641
----------------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	418957265	07/10/2011	16.561.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
52 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00	1.404.000.00
			\$1.404.000.00

SON: **UN MILL&OACUTE;N CUATROCIENTOS CUATRO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-133890- -00000-0000
Fecha: 2011-10-10 14:03:48 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 281

COLOMBIA

PODER

El (los)

de GREEN SOURCE ENERGY LLC

domiciliados en 6 Waterford Circle, The Woodlands, Texas
77381-6613, Estados Unidos de AméricaNombran por el presente a XIMENA CASTELLANOS A. y/o
MARGARITA CASTELLANOS A. abogadas con oficinas en la
Calle 94A No. 7A-09, Bogotá-Colombia paray para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad
industrial y con este fin autorizamos a dichos apoderados para
que nos representen ante cualesquiera autoridades o personas
de los órdenes administrativo, contencioso-administrativo y
judicial en todo lo relacionado con los siguientes actos y
gestiones:

- a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos
industriales; registro de marcas de fábrica, de servicio,
colectivas o defensivas y de denominaciones de origen,
depósito de nombres y enseñas comerciales; su
renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de
nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de
licencias de uso de esos derechos;
- b) Para la obtención de registros sanitarios;
- c) Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad,
medidas cautelares y en general los juicios civiles,
penales, administrativos o contencioso-administrativos
que promovamos o se nos promuevan.

Pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados
sustituir éste mandato, transigir, desistir, recibir, cancelar,
renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados
judiciales y extrajudiciales.Finalmente, este poder ratifica la validez de todos los actos y
solicitudes que, a nombre de la poderdante hubieren realizado
los apoderados en relación con las facultades anteriormente
enumeradas, antes de la suscripción del presente poderDado y firmado hoy 24 de Junio de 2010
en Travis County - Texas - EE.UU.por GREEN SOURCE ENERGY LLC
(Firma ilegible)

(El notario debe suscribir el documento en la página siguiente)

(Se requiere legalización consular o mediante apostilla)

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned

of GREEN SOURCE ENERGY LLC

domiciled at 6 Waterford Circle, The Woodlands, Texas
77381-6613, United States of Americahereby grant(s) Power of Attorney to XIMENA
CASTELLANOS A. and for MARGARITA CASTELLANOS A.
attorneys residing at Calle 94A No. 7A-09, Bogotá-Colombia,
toand to obtain the protection of my (our) Industrial Property, for
which purpose we authorize the said attorneys to represent us
before any authorities, or persons, specially those,
administrative, contentious and judicial, in all matters
concerning the following:

- a) Obtainment of patents, models and designs, registration
of trademarks, service, collective and defensive marks,
and of designations of origin; the deposit of trade names
and ensigns; its renewal, extension, recordal of
assignments, change of name or domicile, voluntary
cancellation, and the registration of licenses of use of the
above rights;
- b) For the obtainment of Sanitary registrations;
- c) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement,
granting of licenses; and in general the civil, criminal and
administrative suits related to those rights; actions and
suits instituted by us or against us;

In all the above matters they may substitute this power of
attorney, compromise, desist, cancel, receive, renounce,
accept notifications and appoint attorneys in fact, in or out of
court.Finally, this power of attorney ratifies the validity of all acts
and applications made by the representatives in the name of
the signatory of this power of attorney, with regard to the
faculties above given, before the execution of the present
power of attorney.

Given and signed this June 24, 2010

in Travis County, Texas

by W.A. Fierhock, USA
W.A. Fierhock, LLC, its CEO
(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization or apostille is required)

CASTELLANOS & CO.

ABOGADOS COLOMBIA

Calle 94A No. 7A-09 - P.O. Box 8349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 810 74 201 - Fax (571) 810 07 06 - e-mail: info@castellanosco.comComo Notario Veintiseis del Circuito de
Bogotá, hago constar que esta copia
coincide con original que se ha presentado
Bogotá D.C. - Colombia.

- 1 OCT 2011

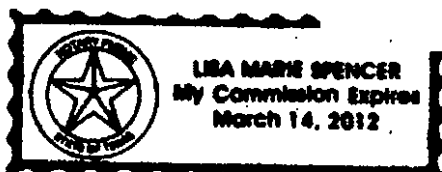
GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

11/3 COLOMBIA JC

State of Texas
County of Travis

Before me, Lisa Spencer-Notary Public, on this day personally appeared William Arthur Fitchugh Lee, known to me through Banking Relationship/Driver's License to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument Power of Attorney for Green Source Energy LLC and acknowledged to me that she executed the same for the purpose and consideration therein expressed.

Given under my hand and seal of office this 24th day of June, 2010.



L. Spencer

Notary Public's Signature

*I hereby certify that this is
an original document.*

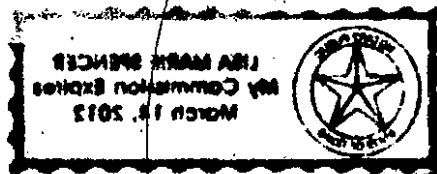
Como Notario Veintiseis del Estado de
Bogotá, hago constar que esta copia
coincide con original que se ha presentado
Bogotá D.C. - Colombia.

- 7 OCT 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

I, Stephen McKellan, hereby
certify that this is the original document.
District of Columbia: Subscribed and Sworn to before
me this 25th day of AUGUST, 2010
CHARNET W. DEBEDE Notary Public, D.C.
My commission expires April 14, 2014



Como Notario Veintiseis del Circulo de
Bogotá, hago constar que esta copia
coincide con original que se ha presentado
Bogotá D.C. - Colombia.

-7 OCT 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS



The State of Texas

Secretary of State

Not for use within the United States of America.

This Apostille only certifies the signature, the capacity of the signer and the seal or stamp it bears.
It does not certify the content of the document for which it was issued.

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document has been signed by LISA MARIE SPENCER
3. acting in the capacity of Notary Public, State of Texas
4. and bears the seal/stamp of LISA MARIE SPENCER, Notary Public, State of Texas, Commission Expires: 03-14-12

CERTIFIED

5. at Austin, Texas
7. by the Secretary of State of Texas
8. Certificate No. N-773151
9. Seal

6. on November 16, 2010

Como Notario Veintiseis del Circulo de Bogotá, hago constar que esta copia coincide con original que se ha presentado Bogotá D.C. - Colombia.

10. Signature:

-7 OCT 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

Hope Andrade

Hope Andrade ,
Secretary of State
ST/d



-----TRADUCCION OFICIAL No. 10-1201-----

De un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación lleva el sello y firma de la Traductora e Intérprete Oficial, Res. 2755/68 y 01144/97 de Minjusticia.-----

(Anexos a un documento de Poder otorgado por Green Source Energy LLC)

Estado de Texas

Condado de Travis

Ante mí, Lisa Spencer Notario Público compareció hoy personalmente William Arthur Fitzhugh Lee, a quien conozco a través de relaciones bancarias/licencia de conducción como la persona cuyo nombre está suscrito en el anterior instrumento de Poder para Green Source Energy LLC y reconoció ante mí que ella otorgó el mismo para los fines y consideración allí expresados.

Dado bajo mi firma y sello de oficio hoy día 24 de Junio de 2010.

(fdo) ilegible

Firma del Notario Público

(Sello) LISA MARIE SPENCER – Mi comisión vence en Marzo 14, 2012

Certifico por el presente que este es un documento original

(al dorso): Stephen McKethen, certifico por medio del presente que este es un documento original.

Stephen McKethen firmante, Distrito de Columbia, suscrito y jurado ante mí hoy día 25 de Agosto de 2010.

(fdo) ilegible, Notario Público, D. C.

Como Notario Veintiseis del Circuito de Bogotá, hago constar que esta copia coincide con original que se ha presentado a Bogotá D.C. - Colombia.

7 OCT 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

CHERNET W. DEBELIE, Notario Público, D.C.

Mi comisión vence Abril 14, 2014.

ESTADO DE TEXAS

SECRETARIO DE ESTADO

No es para uso dentro de Estados Unidos de América

Esta apostilla sólo certifica la firma, el carácter del firmante y el sello o estampilla que lleva. No certifica el contenido del documento para el cual se está usando.

APOSTILLA

(Convención de La Haya de Octubre 5, 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por: LISA MARIE SPENCER

3. actuando en su carácter de: Notario Público, Estado de Texas

4. lleva el sello de Lisa Marie Spencer, Notario Público, Estado de Texas, la comisión vence : 03-14-12.

CERTIFICADO

5. en Austin, Texas

6. el día 16 de Noviembre de 2010

7. por el Secretario de Estado de Texas

8. Certificado No. N-773151

9. Sello

10. Firma:

(fdo) ilegible

Hope Andrade

Como Notario Veintiseis del Circolo de Bogotá, hago constar que esta copia coincide con original que se ha presentado Bogotá D.C. - Colombia.

-7 OCT 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

COPIA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPENA LAS FUNCIONES INDICADAS

039751

DEL TEXTO

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

2010 DIC -3 A 10:16

RELACIONES EXTERIORES

MARIA DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Secretario de Estado

(sello)

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, a la cual me remito,

Bogotá, D. C., Diciembre 1, 2010



MARIA DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
R.S. 02756/68 Y 01144/97 - MINJUSTICIA

RE-DE-COLOMBIA
Como Notario Veintiseis del Distrito de
Bogotá, hago constar que esta copia
coincide con original que se ha presentado
Bogotá D.C. - Colombia.

-7 OCT 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

Delaware

PAGE 1

The First State

I, JEFFREY W. BULLOCK, SECRETARY OF STATE OF THE STATE OF DELAWARE, DO HEREBY CERTIFY THE ATTACHED ARE TRUE AND CORRECT COPIES OF ALL DOCUMENTS ON FILE OF "GREEN SOURCE ENERGY LLC" AS RECEIVED AND FILED IN THIS OFFICE.

THE FOLLOWING DOCUMENTS HAVE BEEN CERTIFIED:

CERTIFICATE OF FORMATION, FILED THE FIFTEENTH DAY OF NOVEMBER, A.D. 2007, AT 5:12 O'CLOCK P.M.

AND I DO HEREBY FURTHER CERTIFY THAT THE AFORESAID CERTIFICATES ARE THE ONLY CERTIFICATES ON RECORD OF THE AFORESAID LIMITED LIABILITY COMPANY, "GREEN SOURCE ENERGY LLC".



4458427 81

101056593

You may verify this certificate of
at corp.delaware.gov/authver.shtml

Como Notario Veintiséis del Circuito de Bogotá, hago constar que esta copia coincide con original que se ha presentado Bogotá D.C. - Colombia.

-7 OCT 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISÉIS

Jeffrey W. Bullock, Secretary of State
AUTHENTICATION: 8330780

DATE: 11-04-10

State of Delaware
 Secretary of State
 Division of Corporations
 Delivered 05:30 PM 11/15/2007
 FILED 05:12 PM 11/15/2007
 SRV 071229519 - 4458427 FILE

CERTIFICATE OF FORMATION

OF

GREEN SOURCE ENERGY LLC

1. Name. The name of the limited liability company is Green Source Energy LLC (the "LLC").

2. Address. The address of the LLC's registered office in the State of Delaware is 2711 Centerville Road, Suite 400, Wilmington, Delaware 19808. The name of the LLC's Registered Agent at such address is Corporation Service Company.

IN WITNESS WHEREOF, the undersigned hereby affirms under the penalties of perjury that the facts stated herein are true as of the 15th day of November, 2007.

John P. Beals

Como Notario Veintiseis del Circuito de Bogotá, hego constar que esta copia coincide con original que se ha presentado Bogotá D.C. - Colombia.

-7 OCT 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
 NOTARIO VEINTISEIS

EN BLANCO
 NOTARIA VEINTISEIS

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document:
has been signed by Jeffrey W. Bullock
3. acting in the capacity of Secretary of State of Delaware
4. bears the seal/stamp of Office of Secretary of State

Certified

5. at Dover, Delaware
6. the fourth day of November, A.D. 2010
7. by Secretary of State, Delaware Department of State
8. No. 0427209
9. Seal/Stamp:



10. Signature

Secretary of State

Como Notario Veintiseis del Circuito en
Bogotá, hego constar que este copia
coincide con original que se ha presentado
Bogotá D.C. - Colombia.

-7 OCT 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

-----TRADUCCION OFICIAL No. 10-1203-----

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación lleva el sello de la Traductora e Interpreté Oficial, Res. 2755/68 y 01144/97 de Minjusticia, al igual que la presente.-----

DELAWARE

EL PRIMER ESTADO

YO, JEFFREY W. BULLOCK, SECRETARIO DE ESTADO DEL ESTADO DE DELAWARE, CERTIFICO POR MEDIO DEL PRESENTE QUE LAS ADJUNTAS SON COPIAS FIELES Y CORRECTAS DE TODOS LOS DOCUMENTOS REGISTRADOS DE "GREEN SOURCE ENERGY LLC" SEGÚN LO RECIBIDO Y PRESENTADO EN ESTA OFICINA.

LOS SIGUIENTES DOCUMENTOS HAN SIDO CERTIFICADOS:

CERTIFICADO DE CONSTITUCIÓN PRESENTADO EL DIA QUINCE DE NOVIEMBRE AÑO DE 2007, A LAS 5:12 P.M.

Y POR MEDIO DEL PRESENTE CERTIFICO ADEMAS QUE LOS CERTIFICADOS MENCIONADOS SON LOS UNICOS CERTIFICADOS REGISTRADOS DE LA MENCIONADA COMPAÑIA "GREEN SOURCE ENERGY LLC".

(FDO) ILEGIBLE

Jeffrey W. Bullock, Secretario de Estado

Autenticación: 8330780

Fecha: 11-14-10

(Sello en oblea dorada)

Yo, Gustavo Samper Rodríguez, Notario Veintiseis del Estado de Bogotá D.C., hago constar que esta copia coincide con el original que se ha presentado.

- 7 OCT 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

1

CERTIFICADO DE CONSTITUCION DE

GREEN SOURCE ENERGY LLC

I. Nombre: El nombre de la compañía de responsabilidad limitada es
Green Source Energy LLC (la LLC).

II. Dirección: La dirección de su oficina registrada en el Estado de
Delaware es 2711 Centerville Road, Suite 400, Wilmington,
Delaware 19808. El nombre del agente registrado de la LLC en
tal dirección es Corporation Service Company.

EN FE DE LO CUAL, el suscrito afirma por medio del presente
bajo penalidad por perjurio que los hechos indicados aquí son
verdaderos al día 1 de Noviembre de 2007.

Por: (fdo) ilegible

John P. Beals

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por Jeffrey W. Bullock

3. actuando en su carácter de Secretario de Estado

4. lleva el sello del Secretario de Estado del Estado de Delaware

Certificado

5. En Dover, Delaware

Como Notario Veintiseis del Circuito de
Bogotá, hago constar que esta copia
coincide con original que se ha presentado
Bogotá D.C. - Colombia.

7 OCT 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

MARIA DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
R.S. 02755/68 Y 01144/97 - MINJUSTICIA
RE. DE COLOMBIA

6. el día cuatro de Noviembre, año de 2010 .
7. por el Secretario de Estado, Departamento de Estado de Delaware
- 8 No. 0427209

9. Sello

10. Firma:

(fdo) ilegible

Secretario de Estado

(Sello en obleada dorada)

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, á la cual me remito,

Bogotá, D. C., Diciembre 2, 2010.

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

039752

Maria Dora Duque
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2010 DIC -3 A 10:171

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

Maria Dora Duque

MARIA DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
R.S. 02755/68 Y 01144/97 - MINJUSTICIA
RE. DE COLOMBIA

Como Notario Veintiseis del Estado de
Bogotá, D.C. consto que esta copia
corresponde con original que se me presentó
Bogotá D.C. - Colombia.

-7-083 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
16 September 2010 (16.09.2010)(10) International Publication Number
WO 2010/104516 A1

(51) International Patent Classification:

C10G 1/04 (2006.01) C23F 11/173 (2006.01)
C09K 8/60 (2006.01) C23G 1/24 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2009/037112

(22) International Filing Date:

13 March 2009 (13.03.2009)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(71) Applicant (for all designated States except US): **GREEN SOURCE ENERGY LLC** [US/US]; 6 Waterford Circle, The Woodlands, TX 77381-6613 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **FAN, Liang-tseng** [US/US]; 830 Lee Street, Manhattan, KS 66502 (US). **SHAFIE, Mohammad, Reza** [IR/US]; 1426 McCain Lane, Apartment 241, Manhattan, KS 66502 (US). **TOLLAS, Julius, Michael** [US/US]; 6 Waterford Circle, The Woodlands, TX 77381 (US). **LEE, William, Arthur Fitzhugh** [US/US]; 1006 Bellview Road, McLean, VA 22102 (US).(74) Agents: **REPPER, George, R et al.**; Rothwell, Figg, Ernst & Manbeck, P.C., 1425 K Street, NW, Suite 800, Washington, DC 20005 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

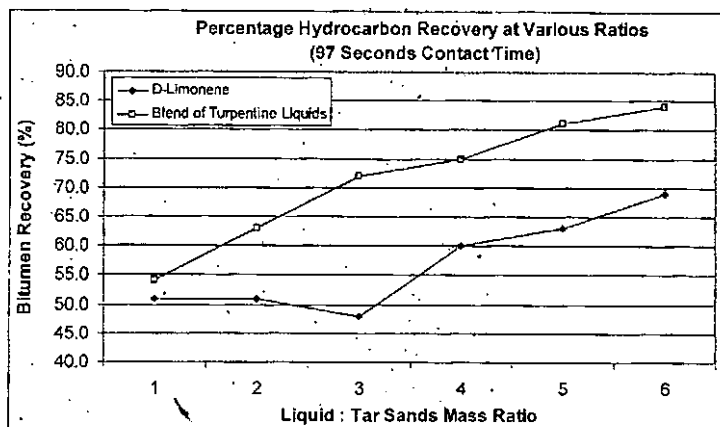
Published:

— with international search report (Art. 21(3))

— with amended claims (Art. 19(1))

(54) Title: EXTRACTION OF HYDROCARBONS FROM HYDROCARBON-CONTAINING MATERIALS AND/OR PROCESSING OF HYDROCARBON-CONTAINING MATERIALS

Figure 6



(57) Abstract: A method of extracting hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing material includes the steps of providing a first liquid comprising a turpentine liquid; contacting the hydrocarbon-containing material with the turpentine liquid to form an extraction mixture; extracting the hydrocarbon material into the turpentine liquid; and separating the extracted hydrocarbon material from a residual material not extracted.

EXTRACTION OF HYDROCARBONS FROM HYDROCARBON-CONTAINING MATERIALS AND/OR PROCESSING OF HYDROCARBON-CONTAINING MATERIALS

FIELD OF THE INVENTION

[001] The present invention relates to the field of extraction of hydrocarbons from hydrocarbon-containing materials.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[002] The liquefaction, solubilization and/or extraction of fossil fuels, also called hydrocarbon-containing organic matter, in solid, semi-solid, highly viscous or viscous form (individually and jointly referred to as fossil fuels hereafter) have proven to be extremely challenging and difficult. As used herein, such fossil fuels include, but are not limited to, hydrocarbon-containing organic matter within coal, oil shale, tar sands and oil sands (hereinafter jointly called tar sands), as well as crude oil, heavy or extra heavy crude oil, natural gas and petroleum gas, crude bitumen, kerogen, natural asphalt and/or asphaltene. The difficulty can in part be attributed to the fact that these fossil fuels include complex organic polymers linked by oxygen and sulfur bonds, which are often imbedded in the matrices of inorganic compounds. A need exists to produce additional liquid hydrocarbon feed stock for the manufacture of liquid and gaseous fuels as well as for the production of various chemicals, pharmaceuticals and engineered materials as the demand and consumption for hydrocarbon based materials increases.

[003] Various technologies or processes have been developed to liquefy, solubilize and/or extract the fossil fuels. None of the prior art liquefaction, solubilization and extraction technologies or processes, however, has proven to be commercially viable on a large scale for all types of fossil fuels. This is due to the fact that all of the prior art technologies and processes for

the liquefaction, solubilization or extraction of hydrocarbons developed to date are expensive to deploy and operate. Additionally, the prior art processes and technologies for the liquefaction, solubilization and/or extraction of hydrocarbons may be difficult to scale up, operate and/or control because of one or more of the following reasons: (1) operating at an inordinately elevated pressure; (2) operating at a very high temperature; (3) the need for expensive processing vessels and equipment that require the external supply of hydrogen under extreme conditions; (4) being subjected to a mixture, or composition, of two or more reagents, catalysts and/or promoters, which are frequently highly toxic and are neither renewable nor recyclable; (5) requiring to supply a special form of energy, e.g., microwave radiation; (6) long process times for partial liquefaction, solubilization or extraction; (7) requiring extraordinarily fine particles with a size of about 200 mesh (0.074 mm), which is profoundly difficult and costly to manufacture and handle; and (8) being incapable of recovering and recycling the necessary reagents, catalysts and/or promoters. Thus, there exists a need to provide additional techniques and processes for the increased recovery of hydrocarbon materials.

[004] In the past, small-scale experiments have shown that d-limonene solutions can act as solvents for hydrocarbon-containing materials. However, d-limonene is only partially successful in solubilizing hydrocarbon-containing materials. Further, because d-limonene is extracted from citrus rinds, it is available only in limited quantities and at high cost compared with other solvents.

[005] Other solvents used in the past include alkaline solutions and alcohol-water mixtures. These compositions are only marginally useful for solubilizing hydrocarbon-containing materials due to the low solubility of hydrocarbons in aqueous solutions.

[006] Other prior art methods utilize toluene and/or xylene to re-liquefy paraffin and thick oil to a less viscous material. Such methods re-liquefy the paraffins using one or more volatile, very dangerous, cancer causing chemicals. These products potentially pollute the ground water and must be handled with extreme caution as indicated on each chemical's Material Safety Data Sheet. The paraffin and thick oil revert to their original state once these products have revolatilized causing deposits in flow lines or storage tank "dropout".

[007] "Sour" hydrocarbon-containing materials contain greater than about 0.5% sulfur by weight. "Sour" gas contains greater than 4 ppm H_2S and other sulfonated gaseous matter. This sulfur can exist in the form of free elemental sulfur, hydrogen sulfide gas, and various other sulfur compounds, including but not limited to, sulfide, disulfides, mercaptans, thiophenes, benzothiophenes, and the like. Each crude material or gas may have different amounts or different types of sulfur compounds, but typically the proportion, complexity and stability of the sulfur compounds are greatest in heavier crude oil fractions. Hydrogen sulfide gas is a health hazard because it is poisonous. Further, hydrogen sulfide can react with water to form sulfuric acid, which can corrode equipment, pipelines, storage tanks, and the like. Thus, it is important that those sulfur-containing hydrocarbon-containing materials that are reactive be modified to reduce the corrosive effects and to avoid the health risks associated with untreated sulfur-containing hydrocarbon-containing materials.

[008] For primary drilling operations, it would be advantageous to employ a process that would enhance solubilization and encourage movement of additional or trapped hydrocarbon-containing organic matter that could then be recovered allowing existing pressure gradients to force the hydrocarbon-containing organic matter through the borehole. In particular, it would be

useful to solubilize heavier hydrocarbons that usually remain in the reservoir through primary drilling operations.

[009] For secondary and tertiary or enhanced oil recovery operations, it would be advantageous to employ a process that would enhance solubilization of oil to recover hydrocarbon-containing organic matter in the reservoir in a manner that is cost effective and that does not damage the reservoir. While effective methods and compositions exist for tertiary operations, current methods suffer due to expense of operations in comparison to the value of the produced hydrocarbon-containing organic matter.

SUMMARY OF INVENTION

[0010] In accordance with one embodiment of the present invention, a method of extracting hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing material, includes the steps of providing a first liquid including a turpentine liquid and contacting the hydrocarbon-containing material with the turpentine liquid such that an extraction mixture is formed, as well as residual material. The extraction mixture contains at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter and the turpentine liquid. The residual material includes non-soluble material from the hydrocarbon-containing material. The residual material can also include a reduced portion of the hydrocarbon-containing organic matter in the circumstance where all such hydrocarbon-containing material has not been solubilized by the turpentine liquid and moved into the extraction mixture. The residual material is then separated from the extraction mixture. The extraction mixture is further separated into a first portion and a second portion. The first portion of the extraction mixture includes a hydrocarbon product stream that includes at least a

portion of the hydrocarbon-containing organic matter extracted from the hydrocarbon-containing material. The second portion of the extraction mixture includes at least a portion of the turpentine liquid. In one embodiment, at least a portion of the turpentine liquid is recycled to the hydrocarbon-extracting liquid.

[0011] In another embodiment, substantially all hydrocarbon-containing organic matter is extracted into the extraction mixture. In such embodiment, the residual materials are essentially oil-free and can be further used or disposed without impact to the environment.

[0012] In another embodiment, the present invention provides a method for reducing the rate of or inhibiting the corrosion of a corrodible surface or material. During transportation, drilling, downhole operations, exploration, hydrocarbon production, storage, or handling of hydrocarbon-containing material, for example by pipelines, tankers, casings, fishing tools, or drill bits, the metal surfaces that contact sulfur-containing compounds in the hydrocarbon containing materials may corrode. By reducing the corrosion rate of the corrodible surfaces, significant cost savings are realized.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0013] Figure 1 is a schematic for one embodiment of an apparatus for the recovery of hydrocarbons from tar sands.

[0014] Figure 2 is a schematic for one embodiment of an apparatus for the recovery of hydrocarbons from oil shale.

[0015] Figure 3 is a schematic for one embodiment of an apparatus for the recovery of hydrocarbons from coal.

[0016] Figure 4 is a schematic for the enhanced recovery of hydrocarbons from a subsurface reservoir.

[0017] Figure 5 shows a time course of percentage of bitumen recovery vs. contact time with various liquids (d-limonene, blend of turpentine liquids, and water) up to 30 seconds.

[0018] Figure 6 shows the amount of bitumen recovered over a range of Liquid to Tar Sands ratios from 1:1 to 6:1 after a 97 second contact time for the blend of turpentine liquids and d-limonene.

[0019] Figure 7 shows the amount of bitumen recovered over a range of Liquid to Tar Sands ratios from 1:1 to 6:1 after a 5 minute contact time.

[0020] Figure 8 shows the amount of bitumen recovered over a range of Liquid to Tar Sands ratios from 1:1 to 3:1 after a 15 minute contact time.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0021] In one aspect, the present invention relates to a readily deployed composition for the extraction, liquefaction and/or solubilization of fossil fuels from coal, oil shale, tar sands and the like, as well as from reservoirs.

[0022] According to one embodiment, a method is provided including the steps of liquefying, solubilizing and/or extracting hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing material, such as for example, coal, oil shale, tar sands, or a reservoir containing heavy crude oil, crude oil, natural gas (which frequently coexists with crude oils and other said fossil fuels), or a combination thereof. Hydrocarbon-containing organic matter includes, but is

not limited to, heavy crude oil, crude oil, natural gas, petroleum gas, and the like. Hydrocarbon-containing organic matter can be solid, semi-solid, liquid, sludge, viscous liquid, liquid or gaseous form. Other materials that are suitable hydrocarbon-containing materials for treatment using the method of this invention include liquids and solids that include hydrocarbon-containing materials as well as a residual material. Exemplary hydrocarbon-containing materials can also include oil tank bottoms, oil pit or pond sludge and slurry mix, discarded foods, manure, sewage sludge or municipal garbage. Liquefying, solubilizing and/or extracting the hydrocarbon-containing organic matter includes the step of providing a hydrocarbon-extracting liquid, contacting the hydrocarbon-containing material with the hydrocarbon-extracting liquid so as to extract at least a portion of said hydrocarbon-containing organic matter from said hydrocarbon-containing material into said hydrocarbon-extracting liquid to create an extraction mixture that includes the hydrocarbon-containing organic matter that has been removed from the hydrocarbon-containing material and the hydrocarbon-extracting liquid, and separating the extracted organic matter in the hydrocarbon-extracting liquid from any residual material not extracted. The hydrocarbon-extracting liquid can include an amount of a turpentine liquid, such as for example, terpineol. Turpentine derived from natural sources generally includes an amount of terpene. In one embodiment, the turpentine liquid includes α -terpineol.

[0023] Another embodiment of the invention comprises contacting the hydrocarbon-containing material with a turpentine liquid mixture hereinafter referred to as the blend of turpentine liquids. The blend of turpentine liquids includes α -terpineol, β -terpineol, β -pinene, and p-cymene. In one embodiment, the multi-component turpentine liquid includes at least about 30% α -terpineol, and at least about 15% β -terpineol. In another embodiment, the blend of turpentine liquids includes about 40-60% α -terpineol, about 30-40% β -terpineol, about 5-20% β -pinene, and about 0-10% p-

cymene. In another embodiment, the blend of turpentine liquids includes about 50% α -terpineol, about 35% β -terpineol, about 10% β -pinene, and about 5% p-cymene. In an alternative embodiment, a blend of turpentine liquids includes about 40-60% α -terpineol, about 30-40% α -pinene, about 5-20% β -pinene, and about 0-10% p-cymene. In another embodiment, a blend of turpentine liquids includes about 50% α -terpineol, about 35% α -pinene, about 10% β -pinene, and about 5% p-cymene.

[0024] In certain embodiments, the ratio of turpentine liquid to hydrocarbon-containing material is in a range of about 1:2 and 6:1 by weight, or in a range of about 1:2 and 4:1 by weight. In another embodiment the ratio of turpentine liquid to hydrocarbon-containing material is in a range of about 1:1 and 3:1 by weight. In embodiments relating to reservoir recovery, the ratio can be greater than or equal to about 3:1, and in other embodiments relating to reservoir recovery the ratio can be greater than or equal to about 4:1. For purposes of extraction from a reservoir, pore volume is used to determine an estimated measure of the hydrocarbon-containing material. In other aspects of this invention, such as in the use of tar sands and coal and oil shale, volume of the hydrocarbon-containing material can be more directly estimated.

[0025] In certain embodiments, the minimum organic matter contained in the hydrocarbon-containing material is greater than or equal to about 1% by weight, in other embodiments greater than or equal to about 10% by weight, and in still further embodiments greater than or equal to about 14% by weight of the hydrocarbon-containing material.

[0026] Tar sands, coal, oil shale, natural gas, kerogen, bitumen, asphalt, as used herein, can contain as little as about 1% naturally occurring hydrocarbon-containing organic matter. The methods and liquids described are operable to extract up to about 100% of the hydrocarbon-

containing organic matter from hydrocarbon-containing materials containing very low to very high amounts of hydrocarbons (i.e., material that includes as little as about 1% by weight hydrocarbon material to material that includes up to, about 100% by weight hydrocarbon material).

[0027] In one embodiment of the invention, a liquefaction, solubilization or extraction reagent of choice for the hydrocarbon-containing matter is a natural, synthetic or mineral turpentine, which can include α -terpineol, or be α -terpineol itself.

[0028] In certain embodiments, the liquefaction, solubilization and/or extraction of fossil fuels or hydrocarbon-containing organic matter can be carried out at a temperature within the range of about 2°C to about 300°C. In certain embodiments, the organic matter or material is contacted with a turpentine liquid at a temperature of less than about 300°C, or less than about 60°C. In other embodiments, the liquefaction, solubilization and/or extraction temperatures can be within the range of about 20°C to about 200°C. The pressure under which the liquefaction, solubilization and/or extraction of fossil fuels is to be carried out may typically be within the range of about 1.0×10^4 Pascals (0.1 atm) to about 5.0×10^6 Pascals (50.0 atm). In certain embodiments, the process can be conducted at a pressure between about 5.0×10^4 Pascals (0.5 atm) to about 8.0×10^5 Pascals (8.0 atm). In certain other embodiments, the fossil fuels or hydrocarbon-containing organic matter to be liquefied, solubilized and/or extracted by immersion in, or contact with, one or more turpentine liquid can be in the form of particles, pieces, chunks or blocks of fossil fuels whose sizes are within the range of about 0.74 mm to about 10 mm into the interior portion of a liquefaction, solubilization or extraction vessel (hereafter also referred to as the reactor or contacting vessel interchangeably) that contains one

or more of the said liquefaction, solubilization and/or extraction reagents. In certain embodiments, the sizes of the particles, pieces, chunks or blocks of fossil fuels are within the range of about 0.149 mm (100 mesh) to about 20 mm. In certain embodiments, the particles, pieces, chunks or blocks of fossil fuels are agitated by passing the liquefaction, solubilization and/or extraction reagent or reagents in the form of liquid through the particles, pieces, chunks or blocks by boiling the reagent or reagents. In certain embodiments, the duration of liquefaction, solubilization and/or extraction is from about 1 minute to about 90 minutes. The fossil fuels can be partially or fully liquefied, solubilized and/or extracted; the degree of liquefaction, solubilization and/or extraction can be effected by controlling the operating conditions, such as temperature, pressure, intensity of agitation and duration of operation, and/or adjusting the type, relative amount and concentration of the liquefaction, solubilization or extraction reagent or reagents in the reactor.

[0029] The basis of one aspect of the present invention is the unexpected discovery that when about 500 grams of the reagent, α -terpineol, were added to about 250 grams of a sample of coal having a particle diameter of less than about 25mm from the Pittsburgh seam in Washington County of Pennsylvania in a tray, the reagent's color turned pitch black almost immediately, and remained so after several hours. This indicated that the color change was not due to the suspension of the coal particles, but rather was indicative of the extraction of hydrocarbon-containing organic matter from the coal. Subsequently, this 2:1 mixture of α -terpineol and the coal sample was transferred from the tray to a capped and tightly sealed jar and was maintained under the ambient conditions of about 20°C and slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm) for about 25 days. The conversion, (i.e., the degree of liquefaction), of the coal sample was determined to be about 71 wt. % after filtering, washing with ethanol, drying, and weighing.

This 71 wt. % conversion corresponds to nearly all the solubilizable bitumen (organic matter) present in the coal sample whose proximate analyses are 2.00 wt. % of as-received moisture, 9.25 wt. % of dry ash, 38.63 wt. % of dry volatile matter, and 50.12 wt. % of dry fixed carbon. A series of subsequent experiments with coal, as well as oil shale and tar sands under various operating conditions, has shown that the family of reagents that includes natural and/or synthetic turpentine containing pinenes, and alcohols of pinene, i.e., terpeneols, are inordinately effective in liquefying, solubilizing and/or extracting kerogen (organic matter), bitumen (organic matter) and/or asphaltene (organic matter) in the fossil fuels, including coal, oil shale, tar sands, heavy crude oil and/or crude oil, without requiring the aid of any catalyst or alkaline metals. These reagents, except mineral turpentine that is derived from petroleum, are renewable and "green," i.e., low in toxicity, and relatively inexpensive, as compared to all other known liquefaction, solubilization and/or extraction reagents for the fossil fuels, such as tetraline, xylene, anthracene, and various solutions or mixtures of these reagents with other compounds. Even mineral turpentine derived from petroleum, although not renewable, is relatively low in toxicity, inexpensive, and recyclable. It was also found that any of the said liquefaction, solubilization and/or extraction reagents penetrates or diffuses into the particles, pieces, blocks or chunks of fossil fuels through their pores at appreciable rates, thus causing these particles, pieces, chunks or blocks to subsequently release the liquefiable, solubilizable or extractable fraction in them often almost nearly completely even under the far milder conditions, e.g., ambient temperature and pressure, than those required by the recent inventions pertaining to the liquefaction, solubilization and/or extraction of the fossil fuels, such as coal, oil shale, tar sands, crude oil and heavy crude oil.

[0030] An aspect of the present invention provides a method of liquefying, solubilizing and/or extracting the fossil fuels or hydrocarbon-containing organic matter from hydrocarbon-containing material, such as coal, oil shale and tar sands, wherein a portion of solid or semi-solid fossil fuels is contacted with a turpentine liquid in an extraction mixture, which can be in an absence of an alkali metal, catalyst, hydrogen (H₂) and/or carbon monoxide (CO). While hydrogen and CO can be useful as a mixing agent, one embodiment of the invention includes the process and the composition in the absence of hydrogen and CO.

[0031] In certain embodiments, the turpentine liquid is selected from natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, polymers thereof, and mixtures thereof. In certain other embodiments, the turpentine liquid is selected from geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, and mixtures thereof. In other embodiments, the turpentine liquid is selected from anethole, camphene; p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof.

[0032] The present invention avoids the environmental, economic, and practical disadvantages that have plagued prior extraction systems. To date, solvents comprising various surfactants, surface active agents, alkaline or acidic solutions, salts, volatile organic compounds, and alcohols have been used with varying degrees of success. However, each of these known solvent formulations may have certain drawbacks that one or more embodiments of the current invention

overcome. In one embodiment, the renewable and "green" extraction liquids of the present invention are naturally derived and substantially surfactant-free. In another embodiment, the extraction liquids are surfactant-free. Further, the use of the extraction liquids of the present invention for extracting hydrocarbon-containing organic matter from naturally occurring geological formations avoids the economic and environmental costs associated with other known liquefaction, solubilization and/or extraction reagents for fossil fuels.

[0033] In certain embodiments, an aspect of the present invention provides a method for extracting hydrocarbon-containing materials using a substantially surfactant-free non-aqueous liquid comprising a turpentine liquid. Non-aqueous solvents have the advantage of less leakage into the environment, increased extraction of hydrocarbons, avoidance of sulfuric acid formation upon contacting hydrogen sulfide gases and other reactive sulfur compounds trapped within hydrocarbon containing materials, corrosion inhibition, viscosity reduction, and capillary effect elimination.

[0034] According to an aspect, solid or semi-solid fossil fuels or other hydrocarbon-containing materials, such as coal, oil shale, tar sands and heavy crude oil, or for example oil tank bottoms, oil pit or pond sludge, discarded foods, manure, sewage sludge or municipal garbage, may be provided in any size that facilitates contact with a turpentine liquid. The fossil fuels or hydrocarbon-containing materials can be provided as particles, pieces, chunks, or blocks, for example, large fragments or pieces of coal or oil shale. According to a certain aspect of the invention, the fossil fuel or hydrocarbon-containing material is provided as particles. According to a certain aspect of the invention, the particles of fossil fuel or hydrocarbon-containing materials have an average particle size of from about 0.01 mm to about 100 mm. In certain other

embodiments, the particles of fossil fuel have an average particle size from about 4 mm to about 25 mm.

[0035] According to an aspect of the present invention, a second liquid can be added to the turpentine liquid. According to a certain aspect of the invention, the second liquid can be selected from lower aliphatic alcohols, alkanes, aromatics, aliphatic amines, aromatic amines, carbon bisulfide and mixtures thereof. Exemplary mixtures include solvents manufactured in petroleum refining, such as decant oil, light cycle oil and naphtha, or solvents manufactured in dry distilling coal and fractionating liquefied coal.

[0036] As used herein, lower aliphatic alcohols refers to primary, secondary and tertiary monohydric and polyhydric alcohols of between 2 and 12 carbon atoms. As used herein, alkanes refers to straight chain and branched chain alkanes of between 5 and 22 carbon atoms. As used herein, aromatics refers to monocyclic, heterocyclic and polycyclic compounds. As used herein, aliphatic amines refers to primary, secondary and tertiary amines having alkyl substituents of between 1 and 15 carbon atoms. In certain embodiments, benzene, naphthalene, toluene or combinations thereof are used. In another embodiment, the lower aliphatic alcohols noted above can be used. In one embodiment the solvent is selected from ethanol, propanol, isopropanol, butanol, pentane, heptane, hexane, benzene, toluene, xylene, naphthalene, anthracene, tetraline, triethylamine, aniline, carbon bisulfide, and mixtures thereof, at a temperature and pressure operable to maintain the solvent in liquid form.

[0037] In certain embodiments, the ratio of turpentine liquid to any other turpentine-miscible solvent contained in said fluid is greater than or equal to about 1:1, in certain embodiments

greater than or equal to about 9:4. In certain embodiments, the ratio is greater than or equal to about 3:1. In yet other embodiments, the ratio is greater than or equal to about 4:1.

[0038] According to an aspect of the present invention, the fossil fuel and the turpentine liquid are contacted at a temperature of from about 2°C to about 300°C. In certain embodiments, the fossil fuel is contacted by the turpentine liquid at a temperature of less than about 200°C.

[0039] According to a further aspect of the present invention, the fossil fuel and the turpentine liquid are contacted at a pressure of from about 1.0×10^4 Pascals (0.1 atm) to about 5.0×10^6 Pascals (50 atm). According to an aspect, the method is executed at a pressure of from about 0.5 atm to about 8 atm.

[0040] According to an aspect of the present invention, the method further includes providing an extraction vessel within which the solid or semi-solid fossil fuel is contacted with the turpentine liquid. According to an aspect, agitation means can be provided whereby the fossil fuel and the turpentine liquid contained within the reactor or extractor vessel are mixed and agitated.

[0041] According to an aspect of the present invention, the fossil fuel and turpentine liquid can be incubated in a holding tank, a pipeline, or other appropriate vessel so as to prolong their contact time. According to a further aspect, the degree of liquefaction, solubilization and/or extraction is controlled by the length of time the solid or semi-solid fossil fuel is in contact with the turpentine liquid and/or the temperature of the mixture of the fossil fuel and turpentine liquid.

[0042] According to an aspect of the present invention, the fossil fuel is contacted with a heterogeneous liquid including a turpentine liquid and boiling water as an agitator. The bubbling action of boiling water causes agitation thereby increasing the contact surface between the fossil

fuel and the turpentine liquid. Thus, as a result, a higher degree of extraction is observed. After extraction, the hydrocarbon-containing turpentine liquid may be separated from water using the difference in liquid densities, e.g. in a settling tank, decanter, or other separation means known in the art.

[0043] In certain embodiments, the ratio of turpentine fluid to water is greater than or equal to about 1:1 by volume, to avoid slurry formation, which may render separation of the extracted organic matter in the turpentine liquid-containing fluid difficult.

[0044] According to an aspect of the present invention, the fossil fuel is contacted by the turpentine liquid in the presence of an energy input selected from thermal energy in excess of about 300°C, pressure in excess of 50 atm, microwave energy, ultrasonic energy, ionizing radiation energy, mechanical shear-forces, and mixtures thereof.

[0045] According to an aspect of the present invention, a liquefaction or solubilization catalyst is provided to the mixture of fossil fuel and turpentine liquid.

[0046] According to an aspect of the present invention, the reaction or solubilization mixture is supplemented by the addition of a compound selected from hydrogen, carbon monoxide, water, metal oxides, metals, and mixtures thereof.

[0047] According to an aspect of the present invention, a microorganism is included in the reaction or solubilization mixture. Select chemical bonds, for example, sulfur cross-links and oxygen cross-links, in the hydrocarbons of fossil fuels and other hydrocarbon-containing materials are broken by biotreatment with bacillus-type thermophilic and chemolithotrophic microorganisms selected from naturally occurring isolates derived from hot sulfur springs. The

breaking of these select chemical bonds facilitates the solubilization of hydrocarbons in fossil fuels and other hydrocarbon-containing materials.

[0048] In accordance with one embodiment of the present invention, a method is provided for extracting hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing material comprising a viscous liquid, liquid or gaseous fossil fuel material. The method provides a first liquid that includes a turpentine liquid. The turpentine liquid is contacted with the hydrocarbon-containing material in-situ in an underground formation containing said fossil fuel material, thereby forming an extraction mixture so as to extract hydrocarbon-containing organic matter into said turpentine liquid and form an extraction liquid. The extraction liquid is removed from said formation, wherein the extraction liquid includes the turpentine liquid containing the extracted hydrocarbon-containing organic matter. The extracted hydrocarbon-containing organic matter is separated from a residual material not extracted. The method can further include separating said extracted hydrocarbon-containing organic material from the turpentine liquid. The viscous liquid, liquid or gaseous fossil fuel material can be heavy crude oil, crude oil, natural gas, or a combination thereof. The underground formation may be a crude oil reservoir or a natural gas reservoir, for example.

[0049] The present invention can be deployed readily in-situ to liquefy and/or solubilize directly the fossil fuels in underground formations, and extract the resulting liquid products from such formations.

[0050] An exemplary extraction reagent of the present invention may be a fluid, e.g. a liquid, which may have a very strong physicochemical affinity with bituminous organic matter, including bitumen, kerogen and/or tar, in coal, oil shale and tar sands. When the extraction

reagent of the present invention and bituminous organic matter comprising mainly hydrocarbons come into direct contact with each other, the organic matter is extracted into the extraction reagent of the present invention, thereby liquefying the organic matter. Upon contact, the hydrocarbons and the extraction reagent of the present invention rapidly form a homogeneous solution, i.e., a one-phase liquid.

[0051] It is possible to take advantage of the physicochemical affinity between the extraction reagent of the present invention and the bituminous matter for enhancing oil recovery from oil reservoirs under in-situ conditions. The prior art in-situ recovery techniques applied to-date in oil reservoirs resort mostly to the so-called frontal displacement method. This process is strictly controlled by the characteristics of the multi-phase fluid flow in a porous medium. This tends to leave a large portion, often exceeding about 40% of the original oil, unrecovered from the formation, even for the "good" low viscosity oil reservoirs. The extraction reagent of the present invention enhances oil recovery by overcoming the complex behavior of prior multi-phase flow techniques prevailing under in-situ conditions.

[0052] The present invention provides an improved method for increasing flowability and extraction of viscous or immobile hydrocarbon containing materials by contacting a hydrocarbon-containing material with a turpentine liquid, which decreases the viscosity of the hydrocarbon-containing material. Flow is also enhanced by the non-aqueous nature of the turpentine liquid due to elimination of the capillary effect associated with aqueous solutions. Contacting can take place in situ or ex situ.

[0053] The present invention takes advantage of the very strong physico-chemical affinity of the turpentine liquid.

[0054] One method of the present invention injects an extraction reagent of the present invention into an oil or natural gas reservoir through an injection well.

[0055] Oil is extracted into the extraction reagent of the present invention when the two come into contact in an oil reservoir, thereby yielding a homogeneous solution, i.e., a one-phase liquid. The extraction reagent of the present invention does not simply displace the oil as it travels from the injection well to a production well in fluid communication with an underground formation. Rather, extraction of previously trapped oil into the extraction reagent of the present invention continues until the extraction reagent is completely exhausted in forming the homogeneous solution with oil. Thereafter, this homogeneous solution that includes the extracted hydrocarbons then simply flows through the pores of the reservoir as a one-phase liquid, eventually reaching a production well.

[0056] The following examples illustrate three specific embodiments of in-situ methods for oil recovery of the present invention.

[0057] In a first in-situ embodiment, between about three (3.0) to seven (7.0) pore volumes of an extraction reagent of the present invention are injected into an oil reservoir that has previously been water-flooded to the residual oil saturation while producing about 51% of the original oil in the reservoir. The subsequent injection of the extraction reagent can unexpectedly produce about an additional 41% of the original oil in the reservoir. This embodiment of the method was experimentally validated, as described in Example 22 herein below.

[0058] In a second in-situ embodiment, between about two (2.0) to five (5.0) pore volumes of an extraction reagent of the present invention are injected into an oil reservoir. At the outset, injection of the extraction reagent causes only oil to be produced until about one-third (0.3) to

three-quarter (0.75) of pore volume of the extraction reagent of the present invention is injected; thereafter, the extraction reagent of the present invention into which oil has been extracted, is produced. The majority of the oil present can be recovered upon injecting between about one and a half (1.5) to three and a half (3.5) total pore volumes of the reagent. The method unexpectedly recovers about 90% of the original oil in the reservoir. This embodiment of the method also is experimentally validated, as described in Example 22 herein below.

[0059] In a third in-situ embodiment, an extraction reagent of the present invention is injected to improve the oil recovery from oil reservoirs containing very viscous oil, e.g., the reservoirs of the "Orinoco Oil Belt" in Venezuela. The recovery factor for extra heavy oil with prior art recovery methods is low, typically ranging from about 10% to about 15% of the original oil in such reservoirs. The unexpected increase in the recovery efficiency from these reservoirs with injection of the turpentine liquid extraction reagent of the present invention can be further enhanced by adopting horizontal wells for both production and injection wells, and periodic steam soaking of these wells.

[0060] Ultimate recovery of natural gas from a large gas reservoir can be increased with the injection of an extraction reagent of the present invention into a reservoir. The gas production from such a reservoir often creates dangerously large-scale subsidence on the surfaces of the gas field, e.g., the "Groeningen" field in the Netherlands. As such, it is frequently necessary that the reservoir pressure be maintained by water injection. Water injected into the reservoir can trap up to about 30% of the gas in-situ at high pressure due to the two-phase flow of water and gas through the reservoir with a low permeability. With the injection of an extraction reagent of the present invention, however, the trapped gas in the reservoir is extracted into the reagent and

flows to the production wells. By separating the reagent and gas at the surface, the gas is recovered and the reagent is recycled for reuse.

[0061] The extraction methods of the present invention can be implemented after one or more of the known methods for facilitating oil production, e.g., CO₂ or natural gas injection and surfactant addition, are executed.

[0062] Still other aspects and advantages of the present invention will become easily apparent by those skilled in the art from this description, wherein certain embodiments of the invention are shown and described simply by way of illustration of the best mode contemplated of carrying out the invention. As will be realized, the invention is capable of other and different embodiments, and its several details are capable of modifications in various obvious respects, without departing from the invention. Accordingly, the description is to be regarded as illustrative in nature and not as restrictive.

EXEMPLARY EMBODIMENTS FOR CARRYING OUT THE INVENTION

[0063] Coal

[0064] In certain embodiments, anthracite or bituminous coal can be ground to sizes ranging from about 0.841 mm (20 mesh) to about 0.149 mm (100 mesh), and subsequently be solubilized and/or extracted, i.e., liquefied, by immersing in a turpentine liquid under a pressure within the range of about 1.0×10^5 Pascals (1 atm) to about 2.0×10^5 Pascals (2.0 atm). In certain other embodiments, the turpentine liquid can be natural, synthetic or mineral turpentine that includes up to about 50-70 volume % of α -terpineol, about 20-40 volume % of β -terpineol, and about 10

volume % of other components. As defined herein, the term "other components" can include natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, and mixtures thereof. In other embodiments, the turpentine liquid can include at least one compound selected from geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, and mixtures thereof. In yet other embodiments, the turpentine liquid can include at least one compound selected from anethole, camphene, p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, cintronellal, menthone, and/or mixtures thereof. In certain embodiments, the bed of ground anthracite or bituminous coal can be agitated by passing said turpentine liquid at a temperature in the range between 80°C and about 130°C, or possibly up to the boiling point of said turpentine liquid. In certain other embodiments, the duration of solubilization and/or extraction, i.e., liquefaction, can be within about 10 minutes to about 40 minutes. In certain embodiments, the contact time for the extraction of hydrocarbon-containing organic matter from coal is less than about 5 minutes.

[0065] In some embodiments, lignite, brown coal, or any other low-rank coals can be ground to sizes ranging from about 0.419 mm (40 mesh) to about 0.074 mm (200 mesh), and subsequently be solubilized and/or extracted, i.e., liquefied, by immersing in a turpentine liquid under a pressure within the range of about 1.0×10^5 Pascals (1 atm) to about 2.0×10^5 Pascals (2.0 atm). In certain other embodiments, the turpentine liquid can be natural, synthetic or mineral turpentine that includes about 70-90 volume % of α -terpineol, about 5-25 volume % of β -terpineol, and

about 5 volume % of other components. In other embodiments, the bed of ground lignite, brown coal, or any other low-rank coals can be agitated by passing said turpentine liquid at a temperature in the range between about 80°C and about 130°C, or possibly up to the boiling point of said turpentine liquid. In certain other embodiments, the solubilization and/or extraction, i.e., liquefaction, can be within about 20 minutes to about 60 minutes. In certain embodiments, the contact time for the extraction of hydrocarbon-containing organic matter from coal is less than about 5 minutes.

[0066] Oil Shale

[0067] In certain embodiments, oil shale can be ground to sizes ranging from about 0.419 mm (40 mesh) to 0.074 mm (200 mesh), and subsequently be solubilized and/or extracted, i.e., liquefied, by immersing in a turpentine liquid under a pressure within the range of about 1.0×10^5 Pascals (1 atm) to about 2.0×10^5 Pascals (2.0 atm). In other embodiments, the turpentine liquid can be natural, synthetic or mineral turpentine that includes about 70-90 volume % of α -terpineol, about 5-25 volume % of β -terpineol, and about 5 volume % of other components. In certain other embodiments, the bed of ground oil shale can be agitated by passing said turpentine liquid at a temperature in the range between about 80°C and about 130°C, or possibly up to the boiling point of said turpentine liquid. In other embodiments, the solubilization and/or extraction, i.e., liquefaction, can be within about 30 minutes to about 60 minutes. In certain embodiments, the contact time for the extraction of hydrocarbon-containing organic matter from oil shale is less than 5 minutes.

[0068] Tar sands

[0069] In certain embodiments, tar sands can be broken up to sizes ranging from about 25.4 mm (1 mesh) to 4.76 mm (4 mesh), and subsequently be solubilized and/or extracted, i.e., liquefied, by immersing in a turpentine liquid under a pressure within the range of about 1.0×10^5 Pascals (1 atm) to about 2.0×10^5 Pascals (2.0 atm). In other embodiments, the turpentine liquid can be natural, synthetic or mineral that includes containing about 40-60 volume % of α -terpineol, about 30-50 volume % of β -terpineol, about 5 volume % of α and/or β -pinene and about 5 volume % of other components. In another embodiment, a bed of ground-oil shale can be agitated by passing said turpentine liquid at a temperature in the range between about 60°C and about 90°C, or possibly up to the boiling point of said turpentine liquid. In other embodiments, the solubilization and/or extraction, i.e., liquefaction, can be within about 10 minutes to about 30 minutes. In certain embodiments, the contact time for the extraction of hydrocarbon-containing organic matter from tar sands is less than 5 minutes.

[0070] Crude oil

[0071] In certain embodiments, light and medium crude oil can be produced in situ, i.e., removed from an underground reservoir, for primary, secondary or tertiary recovery, by injecting about one (1.0) to about five (5.0) pore volumes of a turpentine liquid. In other embodiments, between about two (2.0) and about four (4.0) pore volumes of a turpentine liquid can be injected. In certain embodiments, the turpentine liquid can be natural, synthetic or mineral turpentine that includes about 40-70 volume % of α -terpineol, about 30-40 volume % of β -terpineol, about 10 volume % of α and/or β -pinene and about 10 volume % of other components. In certain embodiments, the injection of a turpentine liquid can be followed by waterflooding with about one (1.0) to about three (3.0) pore volumes of water.

[0072] In certain embodiments, heavy and extra heavy crude oil can be produced in situ, i.e., removed from an underground reservoir, for primary, secondary or tertiary recovery, by injecting about one (1.0) to about five (5.0) pore volumes of a turpentine liquid. In other embodiments, between about two (2.0) and about four (4.0) pore volumes of a turpentine liquid can be injected. In certain embodiments, the turpentine liquid can be natural, synthetic or mineral turpentine that includes about 50-70 volume % of α -terpineol, about 20-35 volume % of β -terpineol, about 10 volume % of α and/or β -pinene and about 5 volume % of other components. In other embodiments, the method can be used in conjunction with steam injection prior to, during, or after injection of the hydrocarbon-extracting liquids.

[0073] Referring to Figure 1, an apparatus for the recovery of hydrocarbon-containing organic matter from tar sands is provided. Apparatus 100 includes turpentine liquid supply 102, which can optionally be coupled to a pump 104, to supply a turpentine liquid to contacting vessel or extraction vessel 110. In certain embodiments, the turpentine liquid supply can include means for heating the turpentine liquid. In certain embodiments, the contacting vessel can be an inclined rotary filter or trommel. Tar sands sample 106 is provided to conveyor 108 or like feeding apparatus for supplying the tar sands to an inlet of contacting vessel 110. Optionally, conveyor 108 can include a filter screen or like separating apparatus to prevent large particles from being introduced into the process. Contacting vessel 110 includes at least one inlet for turpentine liquid to be introduced and contacted with the tar sands. Contacting vessel 110 can include a plurality of trays or fins 114 designed to retain the tar sands in the contacting vessel for a specified amount of time, and to increase or control contact between the tar sands particles and the turpentine liquid. In certain embodiments, the contacting vessel can be an inclined rotary filter. An extraction mixture that includes the extracting liquid and hydrocarbon-containing

organic matter extracted from the tar sands is removed from contacting vessel 110 via outlet 116, which can include filter 118 to prevent the removal of solids with the extraction mixture that includes the extracted hydrocarbon-containing organic matter. Pump 120 can be coupled to outlet 116 to assist with supplying the extraction mixture to holding tank 122. Line 124 can be coupled to holding tank 112 for supplying the extraction mixture for further processing. After extraction of the hydrocarbon-containing organic matter, inorganic solids and other materials not soluble in the turpentine liquid can be removed from the contacting vessel via second conveyor 126. Turpentine liquids operable for the recovery of hydrocarbons from tar sands utilizing apparatus 100 can include, but are not limited to, liquids that include α -terpineol and β -terpineol.

[0074] Referring now to Figure 2, apparatus 200 is provided for the recovery of hydrocarbon-containing organic matter from oil shale and other sedimentary rock formations that include recoverable hydrocarbon materials. Oil shale sample 202 is supplied to grinder or crusher 204 to reduce the size of the oil shale. In one embodiment, grinder or crusher 204 reduces the oil shale to between about 0.074 and 0.42 mm in diameter. Crushed oil shale may optionally be supplied to a filter to ensure uniform and/or conforming particle size. First conveyor 206 provides particles from grinder or crusher 204 to contacting vessel 208. Contacting vessel 208 is coupled to turpentine liquid supply 210, which may optionally be coupled to a pump, and which supplies a turpentine liquid to at least one inlet 212 coupled to contacting vessel 208. In certain embodiments, the turpentine liquid supply can include means for heating the turpentine liquid. Contacting vessel 208 can include a plurality of trays or fins 214 designed to retain the tar sands in the contacting vessel for a specified amount of time, and to increase or control contact between the tar sands particles and the turpentine liquid. In certain embodiments, the contacting vessel can be an inclined rotary filter or trommel. An extraction mixture stream that includes the

turpentine liquid and recovered hydrocarbon-containing organic matter from the oil shale is collected via outlet 216 and supplied to holding tank 220. Pump 218 is optionally coupled to outlet 216 to assist with the supply of the extraction mixture stream to holding tank 220. The extraction mixture stream can be coupled to line 222 for supplying the extraction mixture stream to further processing. Second conveyor 224 assists with the removal of inorganic or insoluble materials from contacting vessel 208. Turpentine liquids operable for the recovery of hydrocarbons from oil shale utilizing apparatus 200 can include, but are not limited to, α -terpineol and β -terpineol.

[0075] Referring now to Figure 3, apparatus 300 is provided for the recovery of hydrocarbon-containing organic matter from coal. Coal sample 302 is supplied to grinder or crusher 304 to reduce the size of the coal. In one embodiment, grinder or crusher 304 reduces the coal to between about 0.01 and 1 mm in diameter, depending upon the quality of the coal sample. In certain embodiments, the grinder or crusher 304 can be a wet grinder. Crushed coal may optionally be supplied to a filter to ensure uniform and/or conforming particle size. Crushed coal is supplied to first contacting vessel 306. First contacting vessel 306 is also coupled to a turpentine liquid supply 308, which may optionally be coupled to pump 310, and which supplies the turpentine liquid to first contacting vessel 306. In certain embodiments, the turpentine liquid supply can include means for heating the turpentine liquid. First contacting vessel 306 includes mixing means 312 designed to agitate and improve or control contact between the solid coal particles and the turpentine liquid. An extraction mixture stream that includes the turpentine liquid and recovered hydrocarbon-containing organic matter from the oil shale is collected via first contacting vessel outlet 313 and supplied to second contacting vessel 316. Pump 314 is optionally coupled to outlet 313 to assist with the supply of the extraction mixture stream to the

second contacting vessel 316. Second contacting vessel 316 can include a series of trays or fins 318 designed to increase or control separation of the solids and turpentine liquids. Optionally, the second contacting vessel 316 can be an inclined rotary filter or trommel. The extraction mixture stream can be collected from second contacting vessel outlet 320, which may optionally be coupled to pump 322, to assist with supply of the extraction mixture stream to holding tank 324. Liquid coal and any turpentine liquid present in holding tank 324 can be supplied to a liquid coal refinery or other processing step via line 326. Conveyor 328 can be coupled to second contacting vessel 316 for removal and recovery of the solids as a by-product of the process. Turpentine liquids operable for the recovery of hydrocarbons from coal utilizing apparatus 300 can include, but are not limited to, α -terpineol and β -terpineol. The apparatus 300 can also be used to process high and low grade oil shale.

[0076] Referring now to Figure 4, process 400 is provided for the enhanced recovery of hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing subsurface formation. Hydrocarbon-containing reservoir 404 is shown positioned below the surface 402. Producer well 406 is already in operation. Injection well 408 is provided for the injection of a turpentine liquid via line 410. The turpentine liquid facilitates the liquefaction, solubilization and/or extraction of hydrocarbon-containing organic matter present in the reservoir, as well as providing the driving force to push the hydrocarbon-containing organic matter in the formation toward the producer well. A hydrocarbon product stream that includes injected turpentine liquid is collected via line 412. Turpentine liquids operable for the recovery of hydrocarbons from a hydrocarbon-containing subsurface formation utilizing apparatus 400 can include, but are not limited to, α -terpineol and β -terpineol.

[0077] In certain embodiments, the turpentine liquid for increasing production from an oil well is provided that includes at least about 30% by volume of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, or mixtures thereof. In other embodiments, the turpentine liquid includes at least about 30% by volume geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, or mixtures thereof. In yet other embodiments, the turpentine liquid includes at least about 30% by volume anethole, camphene, p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydrocitronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, or mixtures thereof.

[0078] In certain embodiments, the turpentine liquid includes at least about 40% by volume α -terpineol. In other embodiments, the turpentine liquid includes at least about 25% by volume β -terpineol. In yet other embodiments, the turpentine liquid includes at least about 40% by volume α -terpineol and at least about 25% by volume β -terpineol. In other embodiments, the turpentine liquid includes at least about 50% α -terpineol, and in certain embodiments also includes β -terpineol. In certain embodiments, the turpentine liquid includes at least about 20% by volume of β -terpineol. In certain embodiments, the turpentine liquid includes between about 50 and 70% by volume of α -terpineol and between about 10 and 40% by volume of β -terpineol.

[0079] In another aspect, a process for increasing production from a sub-surface hydrocarbon-containing reservoir undergoing enhanced recovery operations is provided that includes injecting a turpentine liquid into the reservoir through an injection well to stimulate production of the

hydrocarbon-containing material. The turpentine liquid can include at least one compound selected from natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, and mixtures thereof. In other embodiments, the turpentine liquid can include at least one compound selected from geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, and mixtures thereof. In yet other embodiments, the turpentine liquid can include at least one compound selected from anethole, camphene, p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof. A hydrocarbon-containing organic matter production stream that includes the turpentine liquid and recovered hydrocarbons is recovered from a producer well associated with the hydrocarbon-containing reservoir. The hydrocarbon-containing organic matter production stream can be separated into a recovered hydrocarbons stream and a turpentine liquid for recycle. In certain embodiments, the method can further include the step of injecting the turpentine liquid recycle stream into the injection well.

[0080] In another aspect, a method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from hydrocarbon-containing coal rich sub-surface formation is provided. The method includes the steps of extracting the hydrocarbon-containing organic matter by a process consisting essentially of the steps of obtaining coal sample that includes a recoverable hydrocarbon-containing organic matter and grinding the coal to produce crushed coal. The crushed coal is filtered and fed to a contacting vessel that includes at least one inlet for supplying a hydrocarbon extracting liquid to

the contacting vessel. The crushed coal is contacted with a substantially surfactant-free non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene; p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof, such that an extraction mixture is formed and a residual material is formed. The extraction mixture includes at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter in the turpentine liquid, and the residual material includes at least a portion of non-soluble material from the coal that is not soluble in the turpentine liquids. The residual material is separated from the extraction mixture, and the hydrocarbon-containing material organic matter is separated from the turpentine liquid to produce a hydrocarbon product stream and a turpentine liquid stream, wherein the hydrocarbon product stream includes at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter from the coal. At least a portion of the turpentine liquid stream is recycled to the contacting step.

[0081] In another aspect, a method for increasing production from a hydrocarbon-containing sub-surface hydrocarbon formation undergoing enhanced recovery operations is provided. The method includes the steps of injecting a turpentine liquid into the formation through an injection well. In certain embodiments, the turpentine liquid includes at least about 40% by volume α -

terpineol and at least about 10% by volume β -terpineol. The turpentine liquid solubilizes, extracts and/or displaces the hydrocarbon-containing materials from the formation, which are subsequently recovered from the formation with the turpentine liquid through a producer well. In certain embodiments, the method further includes separating the hydrocarbons from the turpentine liquid. In yet other embodiments, the method further includes recycling the turpentine liquid to the injection well. In certain embodiments, α -terpineol is present in an amount between about 40 and 70% by volume. In certain other embodiments, α -terpineol is present in an amount of at least about 70% by volume. In yet other embodiments, β -terpineol is present in an amount between about 10 and 40% by volume. In other embodiments, the turpentine liquid further includes up to about 10% by volume γ -terpineol. In other embodiments, the turpentine liquid can include up to about 25% by volume of an organic solvent selected from methanol, ethanol, propanol, toluene and xylenes. The method is useful for the recovery of hydrocarbon-containing organic matter during primary, secondary and tertiary recovery operations, including after secondary recovery operations that include waterflooding.

[0082] In another aspect, a turpentine liquid for the recovery of hydrocarbon-containing organic matter from tar sands is provided. In one embodiment, the turpentine liquid includes at least about 30% by volume α -terpineol and at least about 25% by volume β -terpineol. In another embodiment, the turpentine liquid includes between about 30 and 70% by volume α -terpineol, between about 25 and 55% by volume β -terpineol, up to about 10% by volume α -terpene, and up to about 10% by volume β -terpene.

[0083] In another aspect, a turpentine liquid for recovering hydrocarbon-containing organic matter from high grade coal sources, such as for example, anthracite or bituminous coal, is provided. In one embodiment, the turpentine liquid includes at least about 45% by volume α -

terpineol and at least about 15% by volume β -terpineol. In another embodiment, the turpentine liquid includes between about 45 and 80% by volume α -terpineol, between about 15 and 45% by volume β -terpineol, up to about 10% by volume α -terpene, and up to about 10% by volume β -terpene.

[0084] In another aspect, a turpentine liquid for recovering hydrocarbon-containing organic matter from low grade coal sources is provided. In one embodiment, the turpentine liquid includes at least about 60% by volume α -terpineol and up to about 30% by volume β -terpineol. In another embodiment, the turpentine liquid includes between about 60 and 95% by volume α -terpineol, up to about 30% by volume β -terpineol, up to about 5% by volume α -terpene, and up to about 5% by volume β -terpene.

[0085] In another aspect, a turpentine liquid for recovering hydrocarbon-containing organic matter from oil shale is provided. As used herein, oil shale generally refers to any sedimentary rock that contains bituminous materials. In one embodiment, the turpentine liquid includes at least about 60% by volume α -terpineol and up to about 30% by volume β -terpineol. In another embodiment, the turpentine liquid includes between about 60 and 95% by volume α -terpineol, up to about 30% by volume β -terpineol, up to about 5% by volume α -terpene, and up to about 5% by volume β -terpene.

[0086] In another aspect, a turpentine liquid is provided for recovering hydrocarbon-containing organic matter from light and medium crude oil. In one embodiment, the turpentine liquid includes at least between about 40 and 70% by volume α -terpineol and at least between about 30 and 40% by volume β -terpineol. In yet another embodiment, the turpentine liquid includes

between about 40 and 70% by volume α -terpineol, between about 30 and 40% by volume β -terpineol, up to about 10% by volume α -terpene, and up to about 10% by volume β -terpene.

[0087] In another aspect, a turpentine liquid is provided for recovering hydrocarbon-containing organic matter from heavy and extra heavy crude oil. In one embodiment, the turpentine liquid includes at least between about 50 and 70% by volume α -terpineol and at least between about 30 and 40% by volume β -terpineol. In another embodiment, the turpentine liquid includes between about 50 and 70% by volume α -terpineol, between about 30 and 40% by volume β -terpineol, up to about 10% by volume α -terpene, and up to about 10% by volume β -terpene.

[0088] In another aspect, a method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from tar sands is provided. The method includes obtaining a tar sand sample, such as for example, by mining a formation rich in tar sands to provide a tar sands sample, wherein the tar sands sample includes a recoverable hydrocarbon-containing organic matter and residual inorganic or insoluble material. The tar sands sample is supplied to a contacting vessel, wherein the contacting vessel includes at least one inlet for supplying a hydrocarbon-extracting liquid that consists essentially of a turpentine liquid for recovery of hydrocarbons from the tar sands. The tar sands sample is contacted with a hydrocarbon-extracting liquid and agitated to extract the hydrocarbon-containing organic matter from the tar sands to produce a residual material and an extraction mixture. The extraction mixture includes the hydrocarbon-extracting liquid and recovered hydrocarbon-containing organic matter, and the residual material which includes at least a portion of the non soluble material. The extraction mixture is separated from the residual material, and is further separated into a hydrocarbon product stream and a hydrocarbon-extracting liquid stream, wherein the hydrocarbon-extracting liquid stream includes at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter extracted from the tar sands. In certain

embodiments, the method further includes the step of recycling the turpentine liquid stream to the contacting vessel. In other embodiments, the extraction mixture can be separated by distillation to produce the hydrocarbon product stream and the turpentine liquid recycle stream.

[0089] In certain embodiments, the turpentine liquid can include α -terpineol. In other embodiments, the turpentine liquid can include at least about 40% by volume α -terpineol and between about 10 and 40% by volume β -terpineol. In certain embodiments, between about 0.5 and 4 equivalents of the turpentine liquid is used to contact the tar sands and recover hydrocarbons. In certain embodiments, between about 0.5 and 2.0 equivalents of the turpentine liquid is used to contact the tar sands and recover hydrocarbons.

[0090] In another aspect, a method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon rich oil shale is provided. The method includes mining a rock formation that includes hydrocarbon-containing organic matter to produce a hydrocarbon containing oil shale that includes a recoverable hydrocarbon material and inorganic or insoluble material. The oil shale is ground to produce comminuted hydrocarbon-containing oil shale. The comminuted hydrocarbon-containing oil shale is then filtered with a filter screen to prevent or control the excessively large particles from being supplied to the extraction process. The comminuted hydrocarbon-containing oil shale is fed to a contacting vessel, wherein the contacting vessel includes at least one inlet for supplying a hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid for recovery of hydrocarbons from the crushed hydrocarbon-containing oil shale. The comminuted hydrocarbon-containing oil shale is contacted with the hydrocarbon-extracting liquid such that an extraction mixture is formed and a residual material is formed, wherein the extraction mixture includes at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter in the hydrocarbon-extracting solvent and the residual material includes at least a portion

of the non-soluble material from the oil shale. The extraction mixture is separated from the residual material. The hydrocarbon-containing organic matter from the hydrocarbon-extracting liquid in the extraction mixture are separated from the turpentine liquid to produce a hydrocarbon product stream that includes at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter and a hydrocarbon-extracting liquid stream. In certain embodiments, the turpentine liquid stream is recycled to the contacting vessel. In other embodiments, the comminuted hydrocarbon-containing oil shale has a mean particle size of less than about 0.4 mm in diameter. In other embodiments of the method for the recovery of hydrocarbon-containing organic matter from oil shale, the turpentine liquid includes at least one compound selected from natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, or mixtures thereof. In other embodiments, the turpentine liquid includes at least one compound selected from geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, and mixtures thereof. In other embodiments, the turpentine liquid includes at least one compound selected from anethole, camphene; p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof. In certain embodiments, the turpentine liquid can include α -terpineol. In other embodiments, the turpentine liquid can include at least about 40% by volume α -terpineol and between about 10 and 40% by volume β -terpineol. In certain embodiments, between 0.5 and 4 equivalents of the turpentine liquid is used to contact the oil shale and recover hydrocarbon-

containing organic matter. In certain embodiments, between 0.5 and 2.0 equivalents of the turpentine liquid is used to contact the oil shale and recover hydrocarbons.

[0091] In another aspect, a method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from a coal rich sub-surface formation is provided. The method includes obtaining a coal, such as for example, by mining the sub-surface formation to produce coal, wherein the coal includes a recoverable hydrocarbon-containing organic matter and inorganic or insoluble material. The coal is ground to produce crushed coal and filtered to provide a sample of uniform or desired size. The crushed coal is fed to a contacting vessel, wherein the contacting vessel includes at least one inlet for supplying a hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid for recovery of hydrocarbons from crushed coal, and contacted with the hydrocarbon-extracting liquid such that an extraction mixture is formed and a residual material is formed, wherein the extraction mixture includes at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter in the hydrocarbon-extracting liquid. The residual mixture includes at least a portion of non-soluble material from the coal. The residual matter is separated from the extraction mixture. Hydrocarbon containing organic matter is separated from the hydrocarbon-containing liquid to produce a hydrocarbon product stream that includes at least a portion of the hydrocarbon containing organic matter from the coal and a hydrocarbon-extracting liquid stream. In certain embodiments, the method further includes recycling the hydrocarbon-extracting liquid stream to the contacting vessel. In yet other embodiments, the liquid coal product stream is supplied to a liquid coal refinery. In certain embodiments, the coal sample includes a low grade coal having a mean particle size of less than about 0.4 mm. In certain embodiments, the coal sample includes a high grade coal having a mean particle size of less than about 1 mm.

[0092] In yet other embodiments of the method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from coal, the turpentine liquid includes at least one compound selected from natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, or mixtures thereof. In other embodiments, the turpentine liquid includes at least one compound selected from geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, and mixtures thereof. In other embodiments, the turpentine liquid includes at least one compound selected from anethole, camphene, p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof. In certain embodiments, the turpentine liquid includes at least 60 about by volume α -terpineol. In certain embodiments, the turpentine liquid includes at least about 45% by volume α -terpineol and at least about 15% by volume β -terpineol. In certain other embodiments, the turpentine liquid includes at least about 60% by volume α -terpineol and up to about 30% by volume β -terpineol. In certain embodiments, between about 0.5 and 4 equivalents of the turpentine liquid is used to contact the coal and recover hydrocarbon-containing organic matter. In certain embodiments, between 0.5 and 2.0 equivalents of the turpentine liquid is used to contact the oil shale and recover hydrocarbon-containing organic matter.

[0093] In another aspect, a method for increasing recovery of hydrocarbon-containing organic matter from a production well is provided, wherein the production well is coupled to a hydrocarbon-containing sub-surface formation that includes hydrocarbon-containing material.

The method includes the steps of extracting the hydrocarbon-containing organic matter by a process that includes the steps of providing an injection well that is in fluid communication with the sub-surface formation. A substantially surfactant-free first liquid is provided that includes a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid that includes terpineol. The hydrocarbon-extracting liquid is injected through the injection well and into the formation, wherein the hydrocarbon-extracting liquid and the hydrocarbon-containing organic matter from the hydrocarbon containing sub-surface formation form an extraction mixture that includes at least a portion of the extraction mixture hydrocarbon-containing organic matter in at least a portion of the turpentine liquid. The extraction mixture is recovered from the formation through the production well, and the extraction mixture to produce a hydrocarbon product stream and a turpentine liquid stream.

[0094] In another aspect, a system for recovering hydrocarbon-containing organic material from tar sands is provided. The tar sands recovery system includes a tank for supplying a turpentine liquid and a contacting vessel, wherein the contacting vessel includes at least one inlet for introducing the turpentine liquid and at least one outlet for recovering an extraction mixture from the contacting vessel. The system also includes a first conveyor for supplying tar sands to the contacting vessel. A holding tank that includes a line connecting the holding tank to the contacting vessel is provided, wherein the line connecting the contacting vessel and the holding tank includes a filter to prevent the passage of solids to the holding tank. The system also includes a second conveyor for the recovery and transport of the solids.

[0095] In one embodiment, the contacting vessel is a rotary inclined filter that includes a series of fins or trays for separating and or controlling the tar sands. In another embodiment, the fins or trays are provided to increase or control the contact time between the tar sands and the turpentine

liquid. In certain embodiments, the turpentine liquid can include α -terpineol. In other embodiments, the turpentine liquid can include between about 30% and about 70% by volume α -terpineol and between about 25% and about 55% by volume β -terpineol.

[0096] In another aspect, a system for recovering hydrocarbon-containing organic matter from oil shale is provided. The system includes a tank for supplying a turpentine liquid and a grinder for comminuting the oil shale to a reduced particle size. A contacting vessel is provided that includes at least one inlet for introducing the turpentine liquid, at least one inlet for receiving crushed oil shale, at least one outlet for recovering solids from the contacting vessel and at least one outlet for recovering an extraction mixture from the contacting vessel. A first conveyor is provided for supplying crushed oil shale to a contacting vessel. The system further includes a holding tank, wherein the holding tank includes a line connecting the holding tank to the contacting vessel, wherein the line includes a filter to prevent the passage of solids to the holding tank; a second conveyor for recovering solids. In certain embodiments, the system further includes a line for supplying a reaction mixture including recovered hydrocarbons and the turpentine liquid to a refinery for further separation and/or processing. In certain embodiments, the turpentine liquid can include α -terpineol. In certain embodiments, the turpentine liquid can include between about 60% and about 95% by volume α -terpineol and up to about 30% by volume β -terpineol. In other embodiments, the turpentine liquid can include between about 70% and about 90% by volume α -terpineol and between about 5% and about 25% by volume β -terpineol.

[0097] In another aspect, a system for recovering hydrocarbon-containing organic matter from coal is provided. The system includes a tank for supplying a turpentine liquid and a grinder for comminuting coal to produced particulate matter of a reduced size. Optionally, the system can

include a filter to restrict the introduction of large particles. A contacting vessel is provided that includes at least one inlet for introducing the turpentine liquid and at least one outlet for recovering solids and liquids from the contacting vessel. The contacting vessel includes also stirring means for thoroughly mixing the turpentine liquid and the comminuted coal. A separator is provided for separating the solids and liquids, wherein the separator includes an inlet, an outlet and a line connecting the inlet of the separator to the outlet of the contacting vessel. The system also includes a holding tank, wherein the holding tank includes a line that connects the holding tank to the separator, wherein the line can include a filter to prevent the passage of solids to the holding tank.

[0098] In certain embodiments, the system further includes a filter for selectively preventing particles having a mean diameter greater than about 1 mm from being introduced to the contacting vessel. In certain other embodiments, the system further includes a line for supplying a liquid coal product to a refinery for further processing. In certain embodiments, the system further includes a first conveyor for supplying crushed coal to the contacting vessel. In other embodiments, the system further includes a second conveyor for removing solids from the separator. In certain embodiments, the turpentine liquid can include α -terpineol. In embodiments directed to the recovery of hydrocarbons from high grade coal, the turpentine liquid can include between about 45% and about 80% by volume α -terpineol and between about 15% and about 45% by volume β -terpineol. In embodiments directed to the recovery of hydrocarbons from low grade coal, the turpentine liquid can include between about 60% and about 95% by volume α -terpineol and between about 0% and about 30% by volume β -terpineol.

[0099] In certain embodiments, the hydrocarbon-extracting liquid can be separated from hydrocarbon-containing organic matter at, adjacent to, or in close proximity to the site of

extraction of the hydrocarbon-containing material, i.e. coal, oil shale, tar sands, crude oil, heavy crude oil, natural gas and petroleum gas, crude bitumen, kerogen, natural asphalt and/or asphaltene.

[00100] In further embodiments, the hydrocarbon-extracting liquid can be partially separated from hydrocarbon-containing organic matter at, adjacent to, or in close proximity to the site of extraction. In such embodiments, a portion of the hydrocarbon-extracting liquid is allowed to remain in the hydrocarbon-containing organic matter, thereby reducing viscosity and preventing corrosion during storage and transport.

[00101] In other embodiments, separation of the hydrocarbon-extracting liquid from hydrocarbon-containing organic matter occurs at a downstream facility which may be distant from the site of extraction, e.g. at a refinery.

[00102] In another aspect, partial or full separation of hydrocarbon-extracting liquids can apply to other methods of hydrocarbon recovery to obtain the advantages provided by the present invention.

[00103] In another aspect, a method for optimizing a turpentine liquid for extraction of hydrocarbon-containing organic matter from hydrocarbon containing matter is provided. Generally, the method includes providing a sample of the hydrocarbon-containing material and analyzing the hydrocarbon material to determine the type of hydrocarbon being extracted. A formulation for extraction of hydrocarbon-containing organic matter from the hydrocarbon material is provided, wherein the formulation is a function of the type of formation, general operating conditions, and the size of the particulate hydrocarbon material. Generally, the formulation includes at least about 40% by volume α -terpineol and at least about 10% by volume

β -terpineol. The amount of α -terpineol and β -terpineol in the formulation is then adjusted based upon the parameters noted above. In general, while the above noted method provides a good starting point for determining the desired formulation for extraction of various hydrocarbon containing materials, for other hydrocarbon-containing materials and under specified operating conditions, either a series of statistically designed experiments or a series of experiments according to an optimization method can be performed to determine the optimum composition of the liquid turpentine.

[00104] As shown in Table 1, the specific formulation for extraction, liquefaction and/or solubilization of hydrocarbon-containing organic matter from tar sands varies based upon the particle size. In certain embodiments, the method for preparing a turpentine liquid for extracting hydrocarbon-containing organic matter from tar sands includes adjusting the amount of α -terpineol and β -terpineol in the formulation as a function of the size of the hydrocarbon rich solid particulate being extracted. In other embodiments, if the hydrocarbon-containing organic particulate matter includes low grade coal or an oil shale, the amount α -terpineol in the turpentine liquid is increased and the amount of β -terpineol in the turpentine liquid is decreased. In other embodiments, if the hydrocarbon-containing organic particulate matter includes tar sands, the amount α -terpineol in the turpentine liquid is decreased and the amount of β -terpineol in the turpentine liquid is increased. In other embodiments, if the hydrocarbon-containing organic particulate matter includes tar sands and the mean diameter of the particulate matter is less than about 4.76 mm, then the amount α -terpineol in the turpentine liquid is decreased and the amount of β -terpineol in the turpentine liquid is increased. In other embodiments, if the hydrocarbon-containing organic particulate matter includes tar sands and the mean diameter of

the particulate matter is greater than about 25 mm (1 mesh), then the amount α -terpineol in the turpentine liquid is decreased and the amount of β -terpineol in the turpentine liquid is increased.

Table 1. Formulations for Extraction of Tar Sands based upon Particle Size

Particle Size (mm diameter)	α -terpineol	β -terpineol	α -/ β -terpene	other
< 5 mm	30-50% vol	35-55% vol	10% vol	5% vol
5 mm – 25 mm	40-60% vol	30-50% vol	10% vol	5% vol
> 25 mm	50-70% vol	25-45% vol	10% vol	5% vol

[00105] Similar to what is shown above with respect to the extraction of tar sands, as shown in Tables 2 and 3, the formulation for extraction, liquefaction and/or solubilization of coal depends on particle size, quality of the coal being extracted, and general operating conditions. In one embodiment of the method for preparing a turpentine liquid for extracting hydrocarbon-containing organic matter, if the hydrocarbon-containing matter includes anthracite, bituminous coal, or other high grade coal and the mean diameter of the particulate matter is less than about 0.1 mm, then the amount of α -terpineol in the turpentine liquid is decreased and the amount of β -terpineol in the turpentine liquid is increased. In other embodiments, if the hydrocarbon rich particulate matter includes anthracite, bituminous coal, or other high grade coal and the mean diameter of the particulate matter is greater than about 1 mm, then the amount of α -terpineol in

the turpentine liquid is decreased and the amount of β -terpineol in the turpentine liquid is increased. In another embodiment, if the hydrocarbon rich particulate matter includes low grade coal and the mean diameter of the particulate matter is less than about 0.07 mm, then the amount of α -terpineol in the turpentine liquid is decreased and the amount of β -terpineol in the turpentine liquid is increased. In another embodiment, if the hydrocarbon rich particulate matter includes low grade coal and the mean diameter of the particulate matter is greater than about 0.4 mm, then the amount of α -terpineol in the turpentine liquid is decreased and the amount of β -terpineol in the turpentine liquid is increased.

Table 2. Formulations for Extraction of High Grade Coal based upon Particle Size

Particle Size (mm diameter)	α -terpineol	β -terpineol	α -/ β -terpene	other
< 0.15 mm	45-65% vol	35-45% vol	10% vol	0% vol
0.8 mm- 0.15 mm	50-70% vol	20-40% vol	10% vol	0% vol
> 0.8 mm	60-80% vol	15-35% vol	10% vol	0% vol

Table 3. Formulations for Extraction of Low Grade Coal based upon Particle Size

Particle Size (mm diameter)	α -terpineol	β -terpineol	α -/ β -terpene	other
< 0.07 mm	60-80% vol	10-30% vol	5% vol	0% vol
0.07 mm – 0.4 mm	70-90% vol	5-25% vol	5% vol	0% vol
> 0.4 mm	75-95% vol	0-20% vol	5% vol	0% vol

[00106] Similar to what is shown above with respect to the extraction of tar sands and coal, as shown in Table 4, the formulation for extraction, liquefaction and/or solubilization of oil shale depends on particle size. In one embodiment of the method for preparing a composition for extracting hydrocarbon-containing organic matter, if the hydrocarbon rich particulate matter includes an oil shale and the mean diameter of the particulate matter is less than about 0.074 mm, then the amount of α -terpineol in the turpentine liquid is decreased and the amount of β -terpineol in the turpentine liquid is increased. In another embodiment, if the hydrocarbon rich particulate matter includes oil shale and the mean diameter of the particulate matter is greater than about 0.42 mm, then the amount of α -terpineol in the turpentine liquid is decreased and the amount of β -terpineol in the turpentine liquid is increased.

Table 4. Formulations for Extraction of Oil Shale based upon Particle Size

Particle Size (mm diameter)	α -terpineol	β -terpineol	α -/ β -terpene	other
< 0.07 mm	60-80% vol	10-30% vol	5% vol	0% vol
0.07 mm – 0.4 mm	70-90% vol	5-25% vol	5% vol	0% vol
> 0.4 mm	75-95% vol	0-20% vol	5% vol	0% vol

[00107] The formulation for the extraction of crude oil similarly depends on the type of crude oil being extracted, liquefied, and/or solubilized. As shown in Table 5, the formulation for the extraction, liquefaction and/or solubilization of crude oil is a function of both pore size and the quality of the density of the crude oil being extracted. The method includes providing a turpentine liquid formulation that includes at least about 50% by volume α -terpineol and at least about 20% by volume β -terpineol; adjusting the amount of α -terpineol and β -terpineol in the turpentine liquid formulation based upon the density of the liquid hydrocarbon being extracted. In one embodiment, if the API gravity of the liquid hydrocarbon being extracted is greater than about 22°, then the amount of α -terpineol in the turpentine liquid is decreased and the amount of β -terpineol in the turpentine liquid is increased. In another embodiment, if the API gravity of the liquid hydrocarbon being extracted is less than about 22, then the amount of α -terpineol in the turpentine liquid is increased and the amount of β -terpineol in the turpentine liquid is decreased.

As used herein, light oils have an API of at least about 31°, medium crude oils have an API of between about 22° and about 31°, heavy oil has an API of between about 10° and about 22°, and extra heavy oil has an API of less than about 10°.

Table 5. Formulations for Extraction of Crude Oil based upon API Density

Crude Type	α -terpineol	β -terpineol	α -/ β -terpene	other
Light/medium crude (API greater than 22°)	40-70% vol	30-40% vol	10% vol	10% vol
Heavy/Extra Heavy (API less than 22°)	50-70% vol	20-35% vol	10% vol	5% vol

[00108] In another aspect, a method for preparing a turpentine liquid for enhancing recovery of liquid hydrocarbon-containing organic matter from a sub-surface formation is provided. The method includes providing a formulation comprising at least about 50% by volume α -terpineol and at least about 20% by volume β -terpineol, and adjusting the amount of α -terpineol and β -terpineol in the formulation based upon the geological features of the sub-surface formation.

[00109] In another aspect, a composition for cleaning and/or recovering hydrocarbons from a liquid hydrocarbon-containing vessel is provided, wherein the composition includes at least one compound selected from natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine,

pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, or mixtures thereof. In other embodiments, the composition for cleaning and/or recovering hydrocarbons includes at least one compound selected from geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, and mixtures thereof. In yet other embodiments, the composition for cleaning and/or recovering hydrocarbons includes at least one compound selected from anethole, camphene, p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof. In one embodiment, the composition includes at least one compound from the following: α -pinene, β -pinene, α -terpineol, and β -terpineol. In another embodiment, the composition includes at least about 25% by volume α -terpineol or β -terpineol.

[00110] In another aspect, a method for cleaning and/or recovering hydrocarbons from a liquid hydrocarbon-containing vessel is provided. The method includes contacting the interior of vessel with a hydrocarbon cleaning composition that includes at least one compound selected from α -pinene, β -pinene, α -terpineol, and β -terpineol to create a mixture, wherein the mixture includes the liquid hydrocarbon residue and the hydrocarbon cleaning composition. The mixture is recovered and removed from the vessel. In certain embodiments, the cleaning composition includes at least about 25% by volume of α -terpineol or β -terpineol. In certain other embodiments, the cleaning composition includes at least about 25% by volume of α -terpineol and at least about 25% by volume β -terpineol.

[00111] In one embodiment, the present invention provides a method of extracting hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing material, comprising extracting the hydrocarbon-containing organic matter by a process comprising, consisting essentially of, or consisting of providing a substantially surfactant-free first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid, contacting the hydrocarbon-containing material with the non-aqueous hydrocarbon extracting liquid such that an extraction mixture is formed, the extraction mixture comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the non-aqueous hydrocarbon extracting liquid, and separating the extraction mixture from any residual material containing non-soluble material from the hydrocarbon-containing material that is not soluble in the non-aqueous hydrocarbon extracting liquid.

[00112] In a further embodiment, the hydrocarbon-containing organic matter contacts the hydrocarbon-extracting liquid in situ in an underground formation containing hydrocarbon-containing organic matter, and means are provided for extracting hydrocarbon-containing organic matter from an underground formation.

[00113] In a further embodiment, the extraction mixture can be separated into a first portion and a second portion, the first portion of the extraction mixture comprising a hydrocarbon product comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter, the second portion of the extraction mixture comprising at least a portion of the hydrocarbon-extracting liquid.

[00114] In one embodiment, the amount of organic matter extracted from the hydrocarbon-containing material is at least about 50%. In another embodiment, at least about

70% of organic matter is extracted from the hydrocarbon-containing material. In a further embodiment from about 75-100% of organic matter is extracted from the hydrocarbon-containing material.

[00115] In another embodiment, for example when the material is super heavy crude oil e.g. Venezuelan extra heavy crude, the methods of the present invention are operable to extract at least about 30-35% of the amount of organic matter from the hydrocarbon-containing material.

[00116] In a further embodiment, at least about 80% of hydrocarbons present in a hydrocarbon-containing material and extractable in the non-aqueous hydrocarbon extracting liquid can be extracted into the non-aqueous hydrocarbon extracting liquid within about 5 minutes of contacting. In other embodiments, at least about 80% of hydrocarbons present in a hydrocarbon-containing material and extractable in the non-aqueous hydrocarbon extracting liquid can be extracted into the non-aqueous hydrocarbon extracting liquid within about 3 minutes of contacting.

[00117] In one embodiment, the hydrocarbon-containing material is contacted with hydrocarbon-extracting liquid in a ratio of at least 2:1 of turpentine liquid to hydrocarbon-containing material.

[00118] In certain embodiments with extraction, e.g., from coal, the hydrocarbons being extracted are predominantly from the volatiles portion of the coal, as opposed to fixed carbon in the coal.

[00119] In one embodiment, the hydrocarbon-containing material can be a natural hydrocarbon-containing material from a naturally occurring geological formation. Some

examples of natural hydrocarbon-containing materials are coal, crude oil, tar, tar sands, oil shale, oil sands, natural gas, petroleum gas, crude bitumen, natural kerogen, natural asphalt, and natural asphaltene.

[00120] In one embodiment of the method, the hydrocarbon-containing organic matter is extracted into the hydrocarbon-extracting liquid in an amount that corresponds to an amount of from about 1% to about 100% of the hydrocarbon-containing organic matter originally contained within the natural hydrocarbon-containing material. In certain embodiments, at least about 40 or 50%, in one embodiment at least about 60%, in another embodiment at least about 70%, in yet another embodiment at least about 80%, and in another embodiment at least about 90% of the hydrocarbon-containing organic matter originally contained within the natural hydrocarbon-containing material can be extracted into the hydrocarbon extracting liquid. Extraction of some or all of the hydrocarbon-containing organic matter from the natural hydrocarbon-containing material into the hydrocarbon-extracting liquid can take place from about 3 seconds to 180 minutes of contacting, between from about 97 seconds and 30 minutes, or between from about 15 and 30 minutes, in one embodiment within less than about 10 minutes, in another embodiment within less than about 5 minutes, in another embodiment within from 3 seconds to about 3 minutes at a contacting temperature in a range of from about 10 to 400°C, in one embodiment less than 100°C, in another embodiment in a range of from about 20-30°C at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to the natural hydrocarbon-containing material of from about 10% to about 600%. In another embodiment the weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to the natural hydrocarbon-containing material is from about 1:1 to 2:1.

[00121] In one embodiment, hydrocarbon-containing organic matter from coal is extracted into the hydrocarbon-extracting liquid in an amount that corresponds to an amount of from about

60 to 100% of the hydrocarbon-containing organic matter originally contained within the coal sample and/or total carbon of at least from about 30% to 90% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within the coal sample within about 3 seconds to 3 minutes of contacting at a contacting temperature in a range of from about 80 to 100°C at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to the coal of from about 1:1 to 2:1.

[00122] In another embodiment, hydrocarbon-containing organic matter from tar sands is extracted into the hydrocarbon-extracting liquid in an amount that corresponds to an amount of from about 85 to 100% of the hydrocarbon-containing organic matter originally contained within the tar sands sample within about 3 seconds to 3 minutes of contacting at a contacting temperature in a range of from about 30 to 60°C at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to the tar sands of from about 1:1 to 2:1.

[00123] In another embodiment, hydrocarbon-containing organic matter from oil shale is extracted into the hydrocarbon-extracting liquid in an amount that corresponds to an amount of from about 50 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within the oil shale sample within about 3 seconds to 3 minutes of contacting at a contacting temperature in a range of from about 100 to 130°C at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to the oil shale of from about 1:1 to 2:1.

[00124] In another embodiment, crude oil in an underground formation is contacted with hydrocarbon-extracting liquid in situ in the underground formation. During contacting, hydrocarbon-containing organic matter from the crude oil extracted into the hydrocarbon-

extracting liquid in an amount that corresponds to an amount of from about 80 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within the crude oil sample within about 3 seconds to 3 minutes of contacting at a ratio of from about 1:1 to 1:2 of the hydrocarbon-extracting liquid to total pore volume of the underground formation.

[00125] In another embodiment, hydrocarbon-containing organic matter from natural gas is extracted into the hydrocarbon-extracting liquid in an amount that corresponds to an amount of from about 50 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within the natural gas sample within from about 3 seconds to 60 minutes of contacting at a contacting temperature in a range of from about 10 to 300°C at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to said hydrocarbon-containing material of from about 0.1 to 600%.

[00126] In another embodiment, the present invention provides a method for modifying sulfur compounds in a sulfur-containing hydrocarbon-containing material from a natural geological formation by contacting or mixing the hydrocarbon-containing material with the hydrocarbon-extracting liquid such that the interaction of the turpentine liquid with sulfur in the hydrocarbon-containing material is operable to modify the hydrocarbon-containing material e.g. by inhibiting the corrosive and toxic effects of a reactive sulfur species. Further, this embodiment of the invention can be applied to sweetening a gas. Sweetening is accomplished through use of a sweetening module of a gas processing plant and may include trays, packing, or the like.

[00127] Sulfur-containing hydrocarbon-containing materials can include, but are not limited to, natural gas, petroleum gas, crude oil, tar sands, oil shale, and coal. The sulfur may be

present as elemental sulfur, hydrogen sulfide, sulfides, disulfides, mercaptans, thiophenes, benzothiophenes, and the like.

[00128] In a further embodiment, sulfur-containing hydrocarbon containing materials in a gaseous form, such as natural gas or petroleum gas, can be bubbled through the hydrocarbon-extracting liquid to sweeten the gas.

[00129] In one embodiment, the present invention provides a method of reducing the corrosion of a corrodible surface. During transportation, drilling, downhole operations, exploration, hydrocarbon production, storage, handling, or production of hydrocarbon-containing material, for example by pipelines, tankers, casings, fishing tools, or drill bits, the metal surfaces that contact sulfur-containing compounds in the hydrocarbon containing materials may corrode. The present invention provides a method for significantly reducing corrosion by the addition of a corrosion-reducing liquid to a hydrocarbon-containing material. Uniform and pitting corrosion can be inhibited by the methods of the present invention. When a hydrocarbon-containing material is mixed with the corrosivity-reducing liquid thereby forming a mixture, the corrosion rate of the corrodible surfaces contacted with the mixture is substantially reduced as compared to corrosion of these surfaces when contacted with hydrocarbon-containing material in the absence of the corrosion-reducing liquid. In one embodiment, the corrosivity-reducing liquid does not produce a stable sulfonated component. In another embodiment, sulfur does not accumulate in the turpentine extraction liquid.

[00130] In some embodiments, the mixture comprises at least from about 0.0001 to 0.002% by volume of the corrosivity-reducing liquid. In another embodiment, the mixture

comprises at least from about 0.0005% by volume of the corrosivity-reducing liquid. In a further embodiment, the mixture comprises at least from about 0.001% by volume of the corrosivity-reducing liquid. In a further embodiment, the mixture comprises at least from about 0.0015% by volume of the corrosivity-reducing liquid. In a further embodiment, the mixture comprises at least from about 0.001% to 0.002% by volume of the corrosivity-reducing liquid. In another embodiment, the mixture comprises at least from about 0.01% to 10% by volume of the corrosivity-reducing liquid. In a further embodiment, the mixture comprises at least from about 0.1% to 5% by volume of the corrosivity-reducing liquid. In yet another embodiment, the mixture comprises at least from about 0.5% to 2% by volume of the corrosivity-reducing liquid. In a further embodiment, the mixture comprises at least from about 1% by volume of the corrosivity-reducing liquid.

[00131] In a further embodiment, the rate of corrosion is reduced by at least about 2-fold as compared to corrosion of the surface when contacted with a hydrocarbon-containing material in an absence of the corrosivity-reducing liquid.

[00132] In another embodiment the rate of corrosion is reduced by at least about 3-fold. In a further embodiment, the rate of corrosion is reduced by at least about 4-fold as compared to corrosion of the surface when contacted with a hydrocarbon-containing material in an absence of the corrosivity-reducing liquid.

[00133] In one embodiment, the corrosivity-reducing liquid includes α -terpineol, β -terpineol, β -pinene, and p-cymene. In another embodiment the corrosivity-reducing liquid includes about 40% to about 60% α -terpineol, about 30% to about 40% β -terpineol, about 5% to

about 20% β -pinene, and about 0 to about 10% p-cymene. In a further embodiment, the corrosivity-reducing liquid comprises a blend of turpentine liquids.

[00134] In certain embodiments, the hydrocarbon-containing material treated with corrosivity-reducing liquid is crude oil, heavy crude oil, tar sands, oil sands, oil shale, natural gas, petroleum gas, or a combination thereof.

[00135] In another embodiment, the present invention provides a method of preparing a hydrocarbon-containing gas by contacting a hydrocarbon-containing material with a substantially surfactant-free first liquid that includes a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid, wherein the non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid includes a turpentine liquid, forming a mixture, wherein the mixture comprises at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid, and heating the mixture to form a gas containing the hydrocarbon-extracting material and hydrocarbons extracted from the hydrocarbon-containing material.

[00136] In certain embodiments, the hydrocarbon-containing material is crude oil, heavy crude oil, tar sands, oil sands, oil shale, natural gas, petroleum gas, or a combination thereof.

[00137] The present invention provides a method for increasing recovery of hydrocarbon-containing organic matter from a production well coupled to a hydrocarbon-containing sub-surface formation containing hydrocarbon-containing material. The method includes: providing an injection well in fluid communication with the sub-surface formation, injecting a substantially surfactant-free first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid, e.g. terpineol, into the formation to form an extraction mixture comprising at least a portion of the extraction mixture hydrocarbon-containing organic matter in

at least a portion of the turpentine liquid, recovering the extraction mixture from the formation through the production well, and separating the extraction mixture to produce a hydrocarbon product stream and a turpentine liquid stream. The hydrocarbon-extracting liquid can be recycled for reinjection.

[00138] The present invention provides a method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from tar sands. The method involves obtaining tar sands comprising recoverable hydrocarbon-containing organic matter, providing a substantially surfactant-free first liquid comprising a hydrocarbon-extracting liquid comprising a turpentine liquid comprising at least one of α -terpineol or β -terpineol, supplying the tar sands sample to a contacting vessel, contacting the tar sands sample with the hydrocarbon-extracting liquid in a contacting vessel and agitating the tar sands sample with the hydrocarbon-extracting liquid such that an extraction mixture is formed and a residual material is formed. separating the extraction mixture from the residual material, separating the extraction mixture into a hydrocarbon product stream and a hydrocarbon-extracting liquid stream, and recycling at least a portion of the hydrocarbon-extracting liquid stream to the contacting step. The extraction mixture includes at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter in the hydrocarbon-extracting liquid and the residual material includes at least a portion of non-soluble material from the tar sands that is not soluble in the hydrocarbon-extracting liquid and the hydrocarbon product stream includes at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter from the tar sands.

[00139] The present invention provides a method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from comminuted hydrocarbon-containing oil shale. The method involves contacting the comminuted hydrocarbon-containing oil shale with a substantially surfactant-free first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a

turpentine liquid selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene; p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene; alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, cintronellal, menthone, and mixtures thereof, filtering the comminuted hydrocarbon-containing oil shale, feeding the crushed hydrocarbon-containing oil shale to a contacting vessel, contacting the comminuted hydrocarbon-containing oil shale with the hydrocarbon-extracting liquid such that an extraction mixture is formed and a residual material is formed, separating the extraction mixture from the residual material, separating the hydrocarbon-containing organic matter from the hydrocarbon-extracting liquid in the extraction mixture to produce a hydrocarbon product stream and a hydrocarbon-extracting liquid stream, the hydrocarbon product stream comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter from the comminuted hydrocarbon containing oil shale, and recycling at least a portion of the hydrocarbon-extracting liquid stream to the contacting step. The extraction mixture comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter in the hydrocarbon-extracting liquid, the residual material comprising at least a portion of non-soluble material from the oil shale that is not soluble in the hydrocarbon-extracting liquid

[00140] The present invention provides a method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from hydrocarbon-containing coal rich sub-surface formation. The method

involves obtaining and grinding coal comprising a recoverable hydrocarbon-containing organic matter to produce crushed coal, filtering the crushed coal, feeding the crushed coal to a contacting vessel, said contacting vessel which has at least one inlet for supplying a hydrocarbon-extracting liquid to the contacting vessel, contacting the crushed coal with a substantially surfactant-free non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene; p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof such that an extraction mixture is formed and a residual material is formed, the extraction mixture comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter in the hydrocarbon-extracting liquid, the residual material comprising at least a portion of non-soluble material from the coal that is not soluble in the hydrocarbon-extracting liquid, separating the residual material from the extraction mixture, separating the hydrocarbon-containing organic matter from the hydrocarbon-extracting liquid to produce a hydrocarbon product stream and a hydrocarbon-extracting liquid stream, the hydrocarbon product stream comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter from the coal, and recycling at least a portion of the hydrocarbon-extracting liquid stream to the contacting step, wherein said first liquid contains no water or essentially no water.

EXAMPLES

[00141] Example 1. In this example, coal from the Pittsburgh seam in Washington County, Pennsylvania was liquefied with reagent α -terpineol. The coal sample was obtained from the Coal Bank at Pennsylvania State University, which provided the following proximate analyses for it; 2.00 wt. % of as-received moisture, 9.25 wt. % of dry ash, 38.63 wt. % of dry volatile matter, and 50.12 wt. % of dry fixed carbon. The particle size of coal sample was about 60 mesh. About 60 grams of α -terpineol was gently added to about 30 grams of the coal sample placed in an extraction vessel, thus giving rise to the reagent-to-sample ratio of 2 to 1. The capped, but not tightly sealed, extraction vessel containing the resultant mixture of α -terpineol and coal was maintained at the constant temperature of about 96°C and continually agitated. Without boiling the α -terpineol, the pressure in the extraction vessel remained at the ambient pressure of slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm). After about 30 minutes, the mixture was filtered and the coal particles retained on the filter were washed with ethanol and dried to a constant weight. On the basis of weight loss, the conversion, i.e., the extent of liquefaction, of the coal sample was determined to be about 68 wt. %.

[00142] Example 2. This example is identical to Example 1 in all aspects except two. After maintaining the temperature at about 96°C, for about 30 minutes, as done in Example 1, the extraction vessel containing the coal sample and α -terpineol was maintained at a temperature at about 135°C for an additional period of about 30 minutes. The pressure in the extraction vessel remained at the ambient pressure of slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm). The

conversion, i.e., the degree of liquefaction, of the coal sample was determined to be about 70 wt. %.

[00143] Example 3. The coal sample used was from the same source with the same proximate analyses as those used in the preceding two examples. About 31 grams of α -terpineol were added to about 31 grams of the coal sample in an extraction vessel. The mixture was maintained at about 96°C and an ambient pressure of slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm) for about 30 minutes. The conversion, i.e., the degree of liquefaction, of the coal sample attained was determined to be about 71 wt. % by weighing the sample after filtering, washing, and drying as done in the preceding two examples.

[00144] Example 4. This example is identical to Example 3, except that about 30 wt. % of α -terpineol was replaced with hexane, providing a reagent that includes 70 wt.% α -terpineol and 30 wt. % hexane. This reduced the conversion, i.e., the degree of liquefaction to about 1.3 wt. %.

[00145] Example 5. The source and proximate analyses of coal sample and experimental conditions in terms of temperature, pressure and reagent-to-sample ratio for this example were the same as those of Example 3. The duration of the extraction, however, was reduced from about 30 minutes to about 20 minutes. Additionally, about 30 wt. % of the α -terpineol was replaced with 1-butanol, providing a reagent that includes 70 wt.% α -terpineol and 30 wt. % 1-butanol. The amount of coal liquefied was only about 0.30 gram, corresponding to conversion of about 1.0 wt. %.

[00146] Example 6. This example is the same as Example 3 in terms of the source and proximate analyses of coal sample and temperature, pressure and duration of the extraction. The

amount of the coal sample used was, however, about 25 grams and the reagent comprised about 24 grams (80 wt. %) of α -terpineol and about 6 grams (20 wt. %) of xylenes, providing a reagent that includes 70 wt.% α -terpineol and 30 wt. % xylenes. The coal liquefied was about 10.0 grams, corresponding to conversion of about 40 wt. %.

[00147] Example 7. In this example, coal from the Wyodak seam in Campbell County, Wyoming was liquefied with reagent α -terpineol. The coal sample was obtained from the Coal Bank at Pennsylvania State University, which provided the following proximate analyses for it; 26.30 wt. % of as-received moisture, 7.57 wt. % of dry ash, 44.86 wt. % of dry volatile matter, and 47.57 wt. % of dry fixed carbon. The coal sample's particle size was about 20 mesh. About 60 grams of α -terpineol was gently added to about 30 grams of the coal sample placed in an extraction vessel, a reagent-to-sample ratio of about 2 to 1. The capped, but not tightly sealed, extraction vessel containing the resultant mixture of α -terpineol and coal was maintained at a constant temperature of about 96°C and continually agitated. Without boiling of the α -terpineol, the pressure in the extraction vessel remained at the ambient pressure of slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm). After about 30 minutes, the mixture in the extraction vessel was filtered and the coal particles retained on the filter were washed with ethanol and dried to a constant weight. On the basis of weight loss, the conversion, i.e., the degree of liquefaction, of the coal sample was determined to be 75 wt. %.

[00148] Example 8. The experiment in this example was carried out under the conditions identical to those of the preceding example except one. About 15 grams of α -terpineol were added, instead of about 60 grams, as done in the preceding example, to about 30 grams of the coal sample, thus attaining the reagent-to-coal ratio of 0.5 to 1. The conversion, i.e., the degree

of liquefaction, of the coal sample attained decreased from about 75 wt. %, attained in the preceding example, to about 69 wt. %.

[00149] Example 9. In this example, about 3 grams of oil shale from the Green-river region of Colorado was solubilized with about 9 grams of α -terpineol, thus giving rise to the reagent-to-sample ratio of 3 to 1, to extract kerogen (organic matter) and/or bitumen (organic matter) from it. The organic carbon content, including both volatile and fixed carbon, was determined to be about 22.66 wt. % by a certified analysis company. Two experiments with the oil-shale samples, having the particle size of 60 mesh, were carried out under the ambient temperature and pressure of about 25°C and slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm), respectively. The weight losses of the samples were determined by weighing after filtering, washing with ethanol, and drying. These losses were about 9 wt. % after about 30 minutes and about 17 wt. % after about 45 minutes. From these weight losses, the conversion, i.e., the degree of extraction of organic matter, i.e., kerogen and/or bitumen, was estimated to be about 40 wt. % for the former and was about 75 wt. % for the latter.

[00150] Example 10. This example duplicated the preceding example with the exception that a single experiment, lasting about 15 minutes, was carried out at the temperature of about 96°C, instead of about 25°C. The weight loss of the oil shale sample was about 12 wt. %, corresponding to the conversion, i.e., the degree of extraction, of kerogen (organic matter) of about 53 wt. %

[00151] Example 11. In this example, bitumen (organic matter) in tar sands from Alberta, Canada, was solubilized and extracted with commercial grade synthetic turpentine. The tar-sands sample was obtained from Alberta Research Council, which provided the following

proximate analyses for it; 84.4 wt. % of dry solids, 11.6 wt. % of dry bitumen, and 4.0 wt. % of as-received moisture. About 30 grams of synthetic turpentine were gently added to about 15 grams of the tar-sands sample in a capped, but not tightly sealed, extraction vessel, utilizing a reagent-to-sample ratio of about 2 to 1 by weight. This extraction vessel, containing the resultant mixture of synthetic turpentine and tar sands, was maintained at a constant temperature of about 96°C and continually agitated. Without boiling of the synthetic turpentine, the pressure in the extraction vessel remained at the ambient pressure of slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm). After about 20 minutes, the mixture in the extraction vessel was filtered and the solids (tar sands) retained on the filter were washed with ethanol and dried to a constant weight. On the basis of weight loss, the conversion, i.e., the degree of extraction, of bitumen from the tar-sands sample was determined to be about 100 wt. %.

[00152] Example 12. In this example, about 60 grams of the tar-sands sample from the same source with the same proximate analyses as those of the preceding example were extracted by about 60 grams of α -terpineol, instead of commercial-grade synthetic turpentine, which includes α -terpineol. The resultant reagent-to-sample ratio was 1 to 1 instead of 2 to 1 as in the preceding example. The experiment lasted about 30 minutes at the temperature of about 96°C under the ambient pressure of slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm). The conversion, i.e., the extent of extraction, of bitumen (organic matter) in the tar-sands sample was determined to be about 100 wt. %.

[00153] Example 13. In this example, about 60 grams of the tar-sands sample from the same source with the same proximate analyses as those of the preceding two examples were extracted by about 60 grams of synthetic turpentine, which is of the commercial grade. The resultant reagent-to-sample ratio, therefore, was about 1 to 1. The experiment was carried out for

about 30 minutes at the temperature of about 96°C under the ambient pressure of slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm). The conversion, i.e., the degree of extraction, of bitumen (organic matter) in the tar-sands sample was determined to be about 70 wt. %.

[00154] Example 14. The experiment in this example duplicated that in Example 8 in all aspects except that the reagent-to-sample ratio was reduced from about 2 to 1 to about 0.5 to 1: About 60 grams to the tar-sands sample was extracted by about 30 grams of synthetic turpentine, which is of the commercial grade. The conversion, i.e., the degree of extraction, of bitumen (organic matter) decreased from about 100 wt. % attained in Example 9 to about 70 wt. %.

[00155] Example 15. The experiment in this example repeated that of the preceding example with α -terpineol instead of the commercial-grade synthetic turpentine. The conversion, i.e., the degree of extraction, of bitumen (organic matter) in the tar-sands sample was about 70 wt. % as in the preceding example.

[00156] Example 16. The experiment in this example was carried out under the ambient pressure of slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm) with the tar-sands sample from the same source with the same proximate analyses as those in the preceding examples with tar sands. About 60 grams of commercial-grade synthetic turpentine was added to about 60 grams of the tar-sands sample, thus giving rise to the reagent-to-sample ratio of about 1 to 1. The temperature of the sample and commercial-grade synthetic turpentine was maintained at about 65°C for about 30 minutes followed by cooling to about 15°C within about 5 minutes. Subsequently, the tar-sands sample was filtered, washed, dried and weighed. On the basis of weight loss, the conversion, i.e., the degree of extraction, of bitumen (organic matter) in the tar-sands sample was determined to be about 70 wt. %.

[00157] Example 17. The experiment in this example repeated that of the preceding example with α -terpineol instead of commercial grade synthetic turpentine. The conversion, i.e., the degree of extraction, of bitumen (organic matter) increased to about 90 wt. % from about 70 wt. % of the preceding examples.

[00158] Example 18. In this example, a tar-sands sample, weighing about 30 grams, from the same source with the same proximate analyses as those in Examples 11 through 17, was extracted with a liquid that included about 20 grams (80 wt. %) of α -terpineol and about 5 grams (20 wt. %) of toluene at the temperature of about 96°C under the ambient pressure of slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm). The duration of the experiment (reaction or extraction time) was about 30 minutes. The weigh loss of the sample was about 10.2 grams. From this weigh loss, the conversion, i.e., the degree of extraction, of bitumen (organic matter) was estimated to be about 33 wt. %.

[00159] Example 19. Three tar-sands samples, all from the same source with the same proximate analyses as those used in all preceding examples with tar sands were extracted by reagents comprising various amounts of α -terpineol and ethanol at the temperature of about 15°C under the ambient pressure of slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm). The duration of each experiment (reaction or extraction time) was about 15 minutes for each tar-sands sample. The first sample was extracted with a mixture comprising about 0 gram (0 wt. %) of α -terpineol and about 15 grams (100 wt. %) of ethanol, i.e., with pure ethanol. The second sample was extracted with a mixture comprising about 7.5 grams (50 wt. %) of α -terpineol and about 7.5 grams (50 wt. %) of ethanol. The third sample was extracted with a mixture comprising about 12 grams (80 wt. %) of α -terpineol and about 3 grams (20 wt. %) of ethanol. The weight losses and the estimated conversions, i.e., the degrees of extraction, of bitumen (organic matter) in the

three samples were about 0.2 gram (1.0 wt. %), 0.6 gram (3.0 wt. %) and 0.9 gram (4.5 wt. %), for the first, second and third sample, respectively.

[00160] Example 20. Irregular-shaped pellets of commercial-grade asphalt whose average size was about 15 mm were solubilized and extracted with α -terpineol and at the ambient temperature of about 22°C under the ambient pressure of slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm). The first sample weighing about 20 grams was solubilized and extracted with about 40 grams of α -terpineol, and the second sample also weighing about 20 grams was solubilized and extracted with about 20 grams of α -terpineol. The hydrocarbons in both samples were completely extracted after 30 minutes. These experiments were carried out to simulate the solubilization and extraction of heavy crude oil, which tends to be rich in asphaltenes like asphalt.

[00161] Example 21. In this example, bitumen (organic matter) in tar-sands from the same source with the same proximate analyses as those used in all previous examples with tar sands was solubilized and extracted with two varieties of vegetable oils, soybean oil and corn oil. The vegetable oils are completely miscible with turpentine liquid. In the first experiment, a tar-sands sample weighing about 15 grams was blended and agitated continually with about 30 grams of soybean oil for about 20 minutes at the temperature of about 96°C under the ambient pressure of slightly less than about 1.01×10^5 Pascals (1 atm). The weight loss was about 0.5 gram from which the conversion, i.e., the degree of extraction, of bitumen in the sample was estimated to be about 3.3 wt. %. In the second experiment, a tar-sands sample weighing about 30 grams was blended and agitated continually with about 60 grams of corn oil for about 30 minutes at the temperature of about 175°C under the ambient pressure of slightly less than about

1.01×10^5 Pascals (1 atm). The weight loss was about 4.8 grams from which the conversion, i.e., the degree of extraction, of bitumen in the sample was estimated to be about 12 wt. %.

[00162] Example 22. Two tests were performed on Berea sandstone plug core samples to determine the effect of reagent injection on oil recovery from core. The first test was designed to determine the increment oil recovery due to α -terpineol injection after a field had already undergone waterflooding to the limit. The selected core contained 9.01 mL of laboratory oil simulating crude oil. The waterflooding with aqueous solution containing 3.0% of potassium chloride produced 4.6 mL of oil. Five (5) pore volumes of α -terpineol injection produced additional 3.61 mL of oil, thereby leaving the core with less than 8.0% of oil remaining in the original volume. The second test was designed to represent the increased recovery that could be expected from a virgin reservoir with α -terpineol injection. The selected core contained 8.85 mL of laboratory oil simulating crude oil. Oil production began after approximately 0.5 pore volumes of α -terpineol injection, and continued until 3.5 pore volumes of α -terpineol had been injected; however, the majority of the oil was recovered after only 2.5 pore volumes of α -terpineol injection. A total of 7.94 mL of laboratory oil was recovered, thereby leaving the core with less than 7.5% of oil remaining in the original volume.

[00163] In one experiment, various ratios of a turpentine liquid to tar sands sample were tested. The turpentine liquid for each of the experiments provided below had the same formulation, wherein the composition included about 60% by volume α -terpineol, about 20% by volume β -terpineol, and about 20% by volume γ -terpineol. The tar sands were a different mix of ores from Alberta, Canada, having a bitumen content of approximately 12% by weight and a water content of between about 4-5% by weight. The experiments were all performed at various temperatures as listed in Table 6.

[00164] As shown in Table 6 below, recovery of hydrocarbons from tar sands across all ratios provided below (i.e., ratios of turpentine liquid to tar sands ranging from about 1:2 to about 2:1) resulted in good recovery of hydrocarbons and little discernible difference. With respect to the temperature at which the extraction is carried out, it is believed that the optimum temperature for the extraction, solubilization and/or liquefaction of hydrocarbons from tar sands is about 65°C. As shown in the table, at about 130°C, the amount of hydrocarbons recovered from the tar sands is reduced. It is noted however, that for certain solids from which it is particularly difficult to recover hydrocarbons, increasing the temperature of the extraction solvent can increase the amount of hydrocarbons that are recovered. Finally, it is shown that exposure time had very little effect on the amount of materials that were extracted. This is likely because the shortest extraction time was about 20 minutes, which is believed to be more than adequate for the extraction of the hydrocarbons from tar sands.

Table 6

Tar Sands Weight, g	Extractable HC weight, g	Weight of extraction solvent	Ratio of tar sands to solvent	Amount of HC extracted, g	Percent HC extracted	Temp, °C	Exposure Time, minutes
15	2.0	30.0	1:2	3.2	161	96	20
60	7.8	120.0	1:2	5.4	69	96	30
60	7.8	31.6	2:1	9.6	123	96	30

Tar Sands Weight, g	Extractable HC weight, g	Weight of extraction solvent	Ratio of tar sands to solvent	Amount of HC extracted, g	Percent HC extracted	Temp, °C	Exposure Time, minutes
60	7.8	60.0	1:1	7.6	97	65	30
60	7.8	60.0	1:1	4.0	51	130	30
60	7.8	60.0	1:1	6.3	80	65	30

[00165] Additional experiments were conducted using alternative solvents, namely ethanol and corn oil, which was compared with the composition that included about 60% by volume α -terpineol, about 20% by volume β -terpineol, and about 20% by volume γ -terpineol. As noted in Table 7 provided below, the performance of ethanol and corn oil were unexpectedly substantially lower than the composition that included about 60% by volume α -terpineol, about 20% by volume β -terpineol, and about 20% by volume γ -terpineol. For example, whereas the terpeneol composition achieved complete or nearly complete extraction of extractable hydrocarbons, ethanol yielded only about 10% of the recoverable hydrocarbons and heated corn oil yielded only about 33% of the recoverable hydrocarbons.

Table 7

Chemical	Tar Sands Weight, g	Extractable HC weight, g	Weight of extraction solvent	Ratio of tar sands to solvent	Amount of HC extracted, g	Percent HC extracted	Temp, °C	Exposure Time, minutes
Ethanol	15	2.0	15.0	1:1	0.2	10	15	15
Corn oil	30	3.9	60.0	2:1	1.3	33	175	30
60/20/20 terpineol	60	7.8	60.0	1:1	7.6	97	65	30
60/20/20 terpineol	60	7.8	31.6	2:1	9.6	123	96	30

[00166] As shown in Table 8 below, the performance of various turpentine liquid formulations, including turpentine liquid formulations that include only α -terpineol and α -terpineol in combination with various known organic solvents, are provided. The first three compositions presented in the table include α -terpineol, β -terpineol, and γ -terpineol. For example, the first same includes about 60% by volume α -terpineol, about 30% by volume β -terpineol, and about 10% by volume γ -terpineol. The results unexpectedly show that as the concentration of the α -terpineol increases, performance of the turpentine liquid increases to the point that when the turpentine liquid includes approximately 70% α -terpineol, full extraction of the hydrocarbon material from the tar sands sample is achieved.

[00167] The second set of data is presented for extraction of hydrocarbon bearing tar sands with pure α -terpineol. As shown, extraction of greater than 100% is achieved, likely due to inconsistencies in the hydrocarbon content of the samples. However, the results generally demonstrate the unexpected result that α -terpineol is capable of extracting substantially all of the recoverable hydrocarbon from a tar sands sample.

[00168] The data provided in Table 8 illustrates the effectiveness of mixed systems of α -terpineol and known organic solvents. As shown, substantially complete recovery of recoverable hydrocarbons is achieved with a composition that includes about a 1:1 ratio of α -terpineol to ethanol. This is unexpected as pure ethanol only removed about 10% of the total recoverable hydrocarbons. Additionally, mixed systems that include either a 1:1 or a 3:1 ratio of α -terpineol to toluene still resulted in the recovery of about 77% and 92% of the total recoverable hydrocarbons. This was an unexpected result.

Table 8

Chemical comp.	Tar Sands wt., g	Extractable HC wt., g	Wt. of solvent	Ratio of tar sands to solvent	Amount of HC extracted, g	Percent HC extracted	Temp, °C	Exposure Time, minutes
60/30/10 terpineol	60	2.0	60.0	1:1	7.1	91	96	30
40/30/20 terpineol	60	7.8	60.0	1:1	4.7	60	96	30

WO 2010/104516

PCT/US2009/037112

Chemical comp.	Tar Sands wt., g	Extractable HC wt., g	Wt. of solvent	Ratio of tar sands to solvent	Amount of HC extracted, g	Percent HC extracted	Temp, °C	Exposure Time, minutes
70/20/10 terpeneol	60	7.8	60.0	1:1	7.9	101	96	30
100/0/0 terpeneol	60	7.8	60.0	1:1	10.0	128	96	30
100/0/0 terpeneol	60	7.8	120.0	1:2	8.7	111	96	30
100/0/0 terpeneol	60	7.8	31.0	2:1	9.6	123	96	30
50% α -terpeneol/ 50% ethanol	15	2.0	15.0	1:1	8.1	103	65	30
80% α -terpeneol/ 20% ethanol	15	2.0	15.0	1:1	1.2	62	15	15
75% α -terpeneol/ 25% toluene	30	3.9	25.0	1:0.8	1.8	92	15	15

Chemical comp.	Tar Sands wt., g	Extractable HC wt., g	Wt. of solvent	Ratio of tar sands to solvent	Amount of HC extracted, g	Percent HC extracted	Temp, °C	Exposure Time, minutes
50% α -terpineol/ 50% toluene	30	3.9	26.0	1:0.9	3.0	77	96	30
50% α -terpineol/ 50% xylenes	30	3.9	26.0	1:0.9	2.4	61	96	30

[00169] Example 23. Approximately 30g tar sands samples were sprayed with each of the following liquids: d-limonene, a blend of turpentine liquids, and water as a control. Temperature was maintained at about 18°C. The percent of bitumen recovered was measured after a contact time of about 5, 10, 15, 20, 25, and 30 seconds. The blend of turpentine liquids was a more effective extractor than d-limonene, whereas water was ineffective (see FIG. 5).

[00170] Example 24. Approximately 15g tar sands samples were sprayed with d-limonene or a blend of turpentine liquids and left in contact with the liquid for 97 seconds. The ratio of liquid to tar sands ranged from approximately 1:1 to approximately 6:1. From 54% recovery at 1:1 to 84% recovery at 6:1 ratios, the blend of turpentine liquids extracted more bitumen than the limonene across the range of mixing ratios (see FIG. 6).

[00171] Example 25. The effectiveness of a number of turpentine liquid species and combinations for extracting hydrocarbon was measured relative to the ability of each liquid to recover bitumen from a tar sands sample. In each test, an approximately 15g tar sands sample was treated at about 18°C with one of the following turpentine liquids: α -terpineol, β -terpineol, β -pinene, α -pinene p-cymene, d-limonene, and a blend of turpentine liquids. The percent of bitumen recovered was measured after contact times of about 5 (FIG. 7) and about 15 (FIG. 8) minutes. The data show that all of the liquids extracted a substantial amount of the bitumen from the tar sands. The blend of turpentine liquids was the most effective extractor across the range of liquid to material ratios, recovering nearly all of the bitumen content within about 5 minutes of contact (see FIG 7).

[00172] Example 26. The amount of SAE 40 (a medium-weight crude oil) that could be extracted by a blend of turpentine liquids was compared against n-butanol, cyclohexanol, and 1-heptanol. At 35°C, it was found that the amount of SAE 40 extracted into 100 ml of a blend of turpentine liquids consisting of about 50% α -terpineol, about 35% β -terpineol, about 10% β -pinene, and about 5% p-cymene was approximately 8.14-, 6.67-, and 7.46-fold more than the amount of SAE 40 that was extracted into 100 ml n-butanol, 100 ml cyclohexanol, and 100 ml 1-heptanol, respectively. Each of the alkaline solutions contained 150 ml of 97% sodium metasilicate.

[00173] Example 27. Approximately 15g and 30g samples of paraffin wax, and approximately 100g samples of asphaltines were extracted into 100% α -terpineol and 100% of a blend of turpentine liquids at about 60°C for about 15 minutes. Table 9 shows the percentage of hydrocarbon solids that were extracted into the turpentine liquids.

[00174] Comparative Example. In a comparative example, the use of a liquid consisting of about 1/3 terpenoids (limonene, pinene), about 1/3 heavy petroleum distillates, and about 1/3 light petroleum distillates to liquefy paraffin waxes and asphaltenes was compared against α -terpineol and the multi-component turpentine system using the same method as described in Example 27. A comparison of the percentage of paraffin wax and asphaltines extracted is shown in Table 9.

Table 9

Solvent	% extracted		% extracted	
	15g paraffin wax	30g paraffin wax	100g asphaltine (1)	100g asphaltine (2)
1/3 β -Pinene, 1/3 heavy crude, 1/3 light crude	60	60	42	47
Alpha α -terpineol	100	100	100	100
Blend of turpentine liquids	93.3	90	100	100

[00175] Example 28. Table 10 shows the decrease in viscosity of oils of different weights after contact with turpentine liquids. Measurements were taken within 20 seconds at a temperature of about 21 °C. The largest percentage drop in viscosity is obtained by contacting heavier oils with a blend of turpentine liquids.

Table 10

Type of Oil	Viscosity Reducing Liquid (weight % ratio to oil)	Viscosity	% viscosity decrease
SAE 40	None	718-750	N/A
SAE 40	α -terpineol (10%)	697-699	7% (mean)
SAE 40	α -terpineol (15%)	569-620	21% (mean)
SAE 40	Blend of turpentine liquids (10%)	297	60%
SAE 40	Blend of turpentine liquids (15%)	245	67%
SAE 30	None	156	N/A
SAE 30	Blend of turpentine liquids (10%)	109	30%
SAE 30	Blend of turpentine liquids (15%)	88	44%
SAE 10	None	49	N/A
SAE 10	Blend of turpentine liquids (10%)	35	29%

[00176] Example 29. Corrosion Test. API X-65 carbon steel coupons (METAL SAMPLES COMPANY, Munford, Alabama, USA) were exposed to ASTM substitute seawater with 500 ppm Na_2S , pH adjusted to about 4.8 using acetic acid, under continuous flow for two weeks. A control sample contained only a baseline solution of the seawater in the absence of corrosion inhibitor. Samples I, II, and III contained about 0.0005%, 0.001%, and 0.0015% by volume of a blend of turpentine liquids. The corrosion rates recorded directly coincide with the

amount of crevice attack observed on each test coupon. Sample III, consisting of about 0.0015% by volume of a blend of turpentine liquids produced the lowest average corrosion rate (see Table 11) and no pitting corrosion.

Table 11

Inhibitor	Initial weight of coupon (g)		Final weight of coupon (g)		Average corrosion rate (mpy)
	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	
Baseline solution only	16.1143	16.3113	16.1066	16.3037	0.36
5% Blend of turpentine liquids	16.5291	16.7320	16.5247	16.7260	0.24
10% Blend of turpentine liquids	17.0128	17.0229	17.0066	17.0172	0.28
15% Blend of turpentine liquids	17.1076	16.4431	17.1056	16.4412	0.09

[00177] Example 30. The extracting ability of a surfactant free blend of turpentine liquids was compared to d-limonene containing 0, 3, 9, and 12 % surfactant (Surfonic N-95 from Huntsman). The surfactant free blend of turpentine liquids and d-limonene with surfactant were contacted with 30 g of Super Pave Asphalt (weight of aggregate: 92.9%, weight of asphalt: 6.6%, weight of polymer: 0.5%) for two minutes, at a 1:1 ratio of liquid to asphalt at 45 °C. The amount of asphalt recovery for the surfactant free blend of turpentine liquids was 8.3%, while the d-limonene recovered only 4%, 6.3%, 5.3%, and 5.7% asphalt at 0, 3, 9, and 12% surfactant,

respectively. The surfactant-free blend of turpentine liquids extracted more hydrocarbon-containing organic matter from asphalt than d-limonene with or without surfactant.

[00178] The results for the extraction of hydrocarbon-containing organic matter from hydrocarbon-containing material described in the specification, and especially in the Examples above, were unexpected.

[00179] As measured herein, the recovery, i.e., yield, in certain samples exceeds 100% because certain hydrocarbon-containing materials, e.g. tar sands, comprise heterogeneous and impure mixtures of exceedingly viscous liquid and relatively coarse solid particles, irregular in shape and varying in size. Thus, recovery measurements based on the average value of hydrocarbon matter in the hydrocarbon-containing materials at times exceed 100% due to these naturally variable factors. Further, some experimental errors are inherent to any experiment.

[00180] As used herein, the terms about and approximately should be interpreted to include any values which are within 5% of the recited value. Furthermore, recitation of the term about and approximately with respect to a range of values should be interpreted to include both the upper and lower end of the recited range. As used herein, the terms first, second, third and the like should be interpreted to uniquely identify elements and do not imply or restrict to any particular sequencing of elements or steps.

[00181] While the invention has been shown or described in only some of its embodiments, it should be apparent to those skilled in the art that it is not so limited, but is susceptible to various changes without departing from the scope of the invention.

CLAIMS:

1. A method of extracting hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing material, comprising the steps of extracting the hydrocarbon-containing organic matter by a process consisting essentially of:

providing a substantially surfactant-free first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene, p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof;

contacting the hydrocarbon-containing material with said hydrocarbon-extracting liquid such that an extraction mixture is formed, the extraction mixture comprising at least a portion of said hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid; and

separating the extraction mixture from any residual material containing non-soluble material from the hydrocarbon-containing material that is not soluble in the hydrocarbon-extracting liquid.

2. The method of claim 1, further comprising the step of:

providing means for contacting said hydrocarbon-containing organic matter and said turpentine liquid in situ in an underground formation containing said

hydrocarbon-containing organic matter, and means for extracting said hydrocarbon-containing organic matter from said underground formation.

3. The method of claim 1, further comprising the step of:

separating the extraction mixture into a first portion and a second portion, the first portion of the extraction mixture comprising a hydrocarbon product comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter, the second portion of the extraction mixture comprising at least a portion of the turpentine liquid.

4. The method of claim 3, further comprising the step of:

recycling at least a portion of the turpentine liquid to the hydrocarbon-extracting liquid for use in the contacting step.

5. The method of claim 3, wherein the extraction is performed at a site, and the separation is performed at or adjacent to the site of extraction.

6. The method of claim 3, wherein the extraction is performed at a site, and the separation is performed at a downstream facility distant from the site of extraction.

7. The method of claim 3, wherein the extraction is performed at a site, and the hydrocarbon-extracting liquid is partially separated from hydrocarbon-containing organic matter at or adjacent to the site of extraction.

8. The method of claim 2, wherein the hydrocarbon-containing material is in an underground formation and the contacting of the hydrocarbon-containing material with said turpentine liquid occurs in situ in the underground formation; and further comprising the step of:

recovering the extraction mixture through a production well in fluid communication with the underground formation, wherein the residual material remains in situ in the underground formation.

9. The method of claim 8 further comprising the step of injecting a hydrocarbon-extracting liquid stream into the underground formation for further extraction of hydrocarbon material.
10. The method of claim 1 wherein the turpentine liquid comprises at least about 30% by volume α -terpineol and at least about 15% β -terpineol.
11. The method of claim 1 wherein the turpentine liquid comprises at least about 50% by volume α -terpineol and at least about 20% by volume β -terpineol.
12. The method of claim 1 wherein the turpentine further comprises at least one of α -terpene, β -terpene or γ -terpene.
13. The method of claim 1 wherein the turpentine liquid comprises α -terpineol and β -terpineol, wherein the ratio of α -terpineol to β -terpineol is at least about 1.3:1.
14. The method of claim 1 wherein the turpentine liquid comprises α -terpineol and β -terpineol, wherein the ratio of α -terpineol to β -terpineol is at least about 2:1.
15. The method of claim 1, wherein the turpentine liquid consists essentially of a mixture of α -terpineol, β -terpineol, α -terpene, and β -terpene.
16. The method of claim 1, wherein the turpentine liquid consists essentially of a mixture of α -terpineol, and β -terpineol.
17. The method of claim 1, wherein the first liquid consists essentially of a mixture of α -terpineol, β -terpineol, α -terpene, and β -terpene.
18. The method of claim 1, wherein the amount of organic matter extracted from the hydrocarbon-containing material is at least about 50%.
19. The method of claim 18, wherein the amount of organic matter extracted from the hydrocarbon-containing material is at least about 70%.
20. The method of claim 19, wherein the amount of organic matter extracted from the hydrocarbon-containing material is at least about 75%.

21. The method of claim 20, wherein the amount of organic matter extracted from the hydrocarbon-containing material is at least about 90%.
22. The method of claim 21, wherein the amount of organic matter extracted from the hydrocarbon-containing material is about 100%.
23. The method of claim 1, wherein at least about 80% of hydrocarbons present in said hydrocarbon-containing material extractable into said turpentine liquid, are extracted into said turpentine liquid within about 5 minutes of contacting said hydrocarbon-containing material with said first liquid.
24. The method of claim 1, wherein the amount of said turpentine liquid to any other turpentine-miscible solvent contained in said first liquid is at least about 1:1.
25. The method of claim 24, wherein the amount of said turpentine liquid to any other turpentine-miscible solvent contained in said first liquid is at least about 9:4.
26. The method of claim 25, wherein the amount of said turpentine liquid to any other turpentine-miscible solvent contained in said first liquid is at least about 3:1.
27. The method of claim 26, wherein the amount of said turpentine liquid to any other turpentine-miscible solvent contained in said first liquid is at least about 4:1.
28. The method of claim 1, wherein said first liquid consists essentially of said turpentine liquid.
29. The method of claim 1, wherein the hydrocarbon-containing material is contacted with said turpentine liquid in a ratio of at least about 2:1 of said turpentine liquid to said hydrocarbon-containing material.
30. The method of claim 1, wherein the hydrocarbon-containing material is a natural hydrocarbon-containing material from a naturally occurring geological formation containing at least one of coal, crude oil, extra heavy crude oil, tar, tar sands, oil shale, oil sands, natural gas, crude bitumen, natural kerogen, natural asphalt, or natural asphaltene.

31. The method of claim 30, wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 30 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 180 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 10 to 400°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to the natural hydrocarbon-containing material of from about 10% to 600%.
32. The method of claim 30, wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 75 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 3 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 20 to 30°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to the natural hydrocarbon-containing material of from about 1:1 to 2:1.
33. The method of claim 30, wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 85 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 3 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 20 to 30°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to the natural hydrocarbon-containing material of from about 1:1 to 2:1.
34. The method of claim 31, wherein said hydrocarbon-containing material is coal, and wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 60 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within

said natural hydrocarbon-containing material extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 3 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 80 to 100°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to said hydrocarbon-containing material of from about 1:1 to 2:1.

35. The method of claim 31, wherein said hydrocarbon-containing material is tar sands, and wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 85 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 3 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 30 to 60°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to said hydrocarbon-containing material of from about 1:1 to 2:1.
36. The method of claim 31, wherein said hydrocarbon-containing material is oil shale, and wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 50 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 3 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 100 to 130°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to said hydrocarbon-containing material of from about 1:1 to 2:1.
37. The method of claim 30, wherein said hydrocarbon-containing material is crude oil in an underground formation and the contacting of the crude oil with the hydrocarbon-extracting liquid occurs in situ in the underground formation, and wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 80 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural

hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 3 minutes of said contacting, at a ratio of from about 1:1 to 1:2 of the hydrocarbon-extracting liquid to total pore volume of the underground formation .

38. The method of claim 30, wherein said hydrocarbon-containing material is extra heavy crude oil in an underground formation and the contacting of the crude oil with the hydrocarbon-extracting liquid occurs in situ in the underground formation, and wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 25 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 60 minutes of said contacting, at a ratio of from about 1:1 to 1:2 of the hydrocarbon-extracting liquid to total pore volume of the underground formation .
39. The method of claim 31, wherein said hydrocarbon-containing material is natural gas or petroleum gas, and wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 50 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 60 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 10 to 300°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to said hydrocarbon-containing material of from about 0.1 to 600% .
40. The method of claim 1 for extracting hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing material, said hydrocarbon material comprising tar sands,

wherein the contacting of the hydrocarbon-containing material with said hydrocarbon-extracting liquid comprises the step of supplying the tar sands to an

interior portion of an extraction vessel and supplying the hydrocarbon-extracting liquid to the interior portion of the extraction vessel for a period of time operable to extract a substantial portion of the hydrocarbon-containing organic matter from the hydrocarbon-containing material.

41. The method of claim 1 for extracting hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing material, said hydrocarbon material comprising oil shale, the method further comprising the step of:

grinding the hydrocarbon-containing organic matter to form a plurality of particles, the particles defining an average diameter size in the range of 4 mm to 25 mm such that the plurality of particles is contacting the hydrocarbon-extracting liquid.

42. The method of claim 1 for extracting hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing material, said hydrocarbon material comprising coal, the method further comprising the step of:

grinding the hydrocarbon-containing organic matter to form a plurality of particles, the particles defining an average diameter size in the range of 0.01 mm to 1 mm such that the plurality of particles is contacting the hydrocarbon-extracting liquid.

43. A method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from tar sands, the method comprising the steps of extracting the hydrocarbon-containing organic matter by a process consisting essentially of:

obtaining tar sands comprising recoverable hydrocarbon-containing organic matter;

providing a substantially surfactant-free first liquid comprising a hydrocarbon-extracting liquid comprising a turpentine liquid comprising at least one of α -terpineol or β -terpineol;

supplying the tar sands sample to a contacting vessel, said contacting vessel comprising at least one inlet for supplying the hydrocarbon-extracting liquid;

contacting the tar sands sample with the hydrocarbon-extracting liquid in a contacting vessel and agitating the tar sands sample with the hydrocarbon-extracting liquid such that an extraction mixture is formed and a residual material is formed, the extraction mixture comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter in the hydrocarbon-extracting liquid, the residual material comprising at least a portion of non-soluble material from the tar sands that is not soluble in the hydrocarbon-extracting liquid;

separating the extraction mixture from the residual material;

separating the extraction mixture into a hydrocarbon product stream and a hydrocarbon-extracting liquid stream, the hydrocarbon product stream comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter from the tar sands; and

recycling at least a portion of the hydrocarbon-extracting liquid stream to the contacting step.

44. A method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from comminuted hydrocarbon-containing oil shale, the method comprising the steps of extracting the hydrocarbon-containing organic matter by a process consisting essentially of:

providing the comminuted hydrocarbon-containing oil shale;

providing a substantially surfactant-free first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate,

citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene; p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof;

filtering the comminuted hydrocarbon-containing oil shale;

feeding the crushed hydrocarbon-containing oil shale to a contacting vessel, the contacting vessel comprising at least one inlet for supplying the hydrocarbon-extracting liquid to the contacting vessel;

contacting the comminuted hydrocarbon-containing oil shale with the hydrocarbon-extracting liquid such that an extraction mixture is formed and a residual material is formed, the extraction mixture comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter in the hydrocarbon-extracting liquid, the residual material comprising at least a portion of non-soluble material from the oil shale that is not soluble in the hydrocarbon-extracting liquid

separating the extraction mixture from the residual material;

separating the hydrocarbon-containing organic matter from the hydrocarbon-extracting liquid in the extraction mixture to produce a hydrocarbon product stream and a hydrocarbon-extracting liquid stream, the hydrocarbon product stream comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter from the comminuted hydrocarbon containing oil shale; and

recycling at least a portion of the hydrocarbon-extracting liquid stream to the contacting step.

45. A method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from hydrocarbon-containing coal rich sub-surface formation, the method comprising the steps of extracting the hydrocarbon-containing organic matter by a process consisting essentially of:

obtaining coal, said coal comprising a recoverable hydrocarbon-containing organic matter;

grinding the coal to produce crushed coal ;

filtering the crushed coal ;

feeding the crushed coal to a contacting vessel, said contacting vessel comprising at least one inlet for supplying a hydrocarbon-extracting liquid to the contacting vessel;

contacting the crushed coal with a substantially surfactant-free non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene; p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof such that an extraction mixture is formed and a residual material is formed, the extraction mixture comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter in the hydrocarbon-extracting liquid, the residual material comprising at least a portion of non-soluble material from the coal that is not soluble in the hydrocarbon-extracting liquid;

separating the residual material from the extraction mixture;

separating the hydrocarbon-containing organic matter from the hydrocarbon-extracting liquid to produce a hydrocarbon product stream and a hydrocarbon-

extracting liquid stream, the hydrocarbon product stream comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter from the coal ; and

recycling at least a portion of the hydrocarbon-extracting liquid stream to the contacting step, wherein said first liquid contains no water or essentially no water.

46. A method for increasing recovery of hydrocarbon-containing organic matter from a production well coupled to a hydrocarbon-containing sub-surface formation, the subsurface formation comprising hydrocarbon-containing material, the method comprising the steps of extracting the hydrocarbon-containing organic matter by a process consisting essentially of:

providing an injection well, said injection being in fluid communication with the sub-surface formation;

providing a substantially surfactant-free first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid comprising terpeneol;

injecting the hydrocarbon-extracting liquid through the injection well and into the formation, wherein the hydrocarbon-extracting liquid and the hydrocarbon-containing organic matter from the hydrocarbon containing sub-surface formation form an extraction mixture comprising at least a portion of the extraction mixture hydrocarbon-containing organic matter in at least a portion of the hydrocarbon-extracting liquid;

recovering the extraction mixture from the formation through the production well; and

separating the extraction mixture to produce a hydrocarbon product stream and a hydrocarbon-extracting liquid stream.

47. A method of modifying sulfur compounds in a sulfur-containing hydrocarbon-containing material from a natural geological formation comprising the steps of:

providing a substantially surfactant-free first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene; p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydrocitronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof, and

contacting the hydrocarbon-containing material with said hydrocarbon-extracting liquid so as to interact with sulfur in said hydrocarbon-containing material and thereby modify said hydrocarbon-containing material;

wherein said sulfur-containing hydrocarbon-containing material is selected from the group consisting of natural gas, petroleum gas, crude oil, tar sands, oil shale, and coal.

48. The method of claim 46, wherein said contacting comprises mixing.

49. The method of claim 46, wherein said natural gas or petroleum gas is bubbled through said turpentine liquid.

50. A method of reducing corrosion of a corrodible surface of transportation, storage, or handling equipment for hydrocarbon-containing material, comprising the steps of

forming a mixture of a hydrocarbon-containing material with a corrosivity-reducing amount of a non-aqueous corrosivity-reducing liquid consisting essentially of a turpentine liquid selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -

terpynyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene, p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, cintronellal, menthone, and mixtures thereof;

contacting said corrodible surface with said mixture, wherein the corrosion rate of said surface is substantially reduced as compared to corrosion of said surface when contacted with said hydrocarbon-containing material in an absence of said corrosivity-reducing liquid.

51. The method of claim 49, wherein said mixture comprises greater than about 0.0005% of said corrosivity-reducing liquid.
52. The method of claim 50, wherein said mixture comprises greater than about 0.001% of said corrosivity-reducing liquid.
53. The method of claim 51, wherein said mixture comprises about 0.0015% of said corrosivity-reducing liquid.
54. The method of claim 49, wherein said corrosivity-reducing liquid is in an amount that corresponds to an amount of at least about 0.001% to 0.002% of said hydrocarbon-containing material.
55. The method of claim 49, wherein the rate of said corrosion is reduced by at least about 2-fold as compared to corrosion of said surface when contacted with said hydrocarbon-containing material in an absence of said corrosivity-reducing liquid.
56. The method of claim 49, wherein the rate of said corrosion is reduced by at least about 3-fold as compared to corrosion of said surface when contacted with said hydrocarbon-containing material in an absence of said corrosivity-reducing liquid.
57. The method of claim 49, wherein the rate of said corrosion is reduced by at least about 4-fold as compared to corrosion of said surface when contacted with said hydrocarbon-containing material in an absence of said corrosivity-reducing liquid.

58. The method of claim 49, wherein said corrosivity-reducing liquid comprises α -terpineol, β -terpineol, β -pinene, and p-cymene.

59. The method of claim 49, wherein said corrosivity-reducing liquid comprises

about 40 to 60% α -terpineol,

about 30 to 40% β -terpineol,

about 5 to 20% β -pinene, and

about 0 to 10% p-cymene.

60. The method of claim 49, wherein said hydrocarbon-containing material is selected from the group consisting of crude oil, heavy crude oil, tar sands, oil sands, oil shale, natural gas, petroleum gas, and combinations thereof.

61. A method of preparing a hydrocarbon-containing gas, comprising the steps of:

contacting a hydrocarbon-containing material with a substantially surfactant-free first liquid to form a mixture, the first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid material selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene; p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof,

forming a mixture, wherein said mixture comprises at least a portion of said hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid; and

heating the mixture to form a gas containing the turpentine material and hydrocarbons from said hydrocarbon-containing material.

62. The method of claim 60, wherein said hydrocarbon-containing material is selected from the group consisting of crude oil, heavy crude oil, tar sands, oil sands, oil shale, natural gas, petroleum gas, and combinations thereof.

AMENDED CLAIMS

received by the International Bureau on 13 July 2010 (13.07.10)

1. A method of extracting hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing material, comprising the steps of extracting the hydrocarbon-containing organic matter by a process consisting essentially of:

providing a substantially surfactant-free first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene, p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof;

contacting the hydrocarbon-containing material with said hydrocarbon-extracting liquid such that an extraction mixture is formed, the extraction mixture comprising at least a portion of said hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid; and

separating the extraction mixture from any residual material containing non-soluble material from the hydrocarbon-containing material that is not soluble in the hydrocarbon-extracting liquid.

2. The method of claim 1, further comprising the step of:

providing means for contacting said hydrocarbon-containing organic matter and said turpentine liquid in situ in an underground formation containing said

hydrocarbon-containing organic matter, and means for extracting said hydrocarbon-containing organic matter from said underground formation.

3. The method of claim 1, further comprising the step of:

separating the extraction mixture into a first portion and a second portion, the first portion of the extraction mixture comprising a hydrocarbon product comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter, the second portion of the extraction mixture comprising at least a portion of the turpentine liquid.

4. The method of claim 3, further comprising the step of:

recycling at least a portion of the turpentine liquid to the hydrocarbon-extracting liquid for use in the contacting step.

5. The method of claim 3, wherein the extraction is performed at a site, and the separation is performed at or adjacent to the site of extraction.

6. The method of claim 3, wherein the extraction is performed at a site, and the separation is performed at a downstream facility distant from the site of extraction.

7. The method of claim 3, wherein the extraction is performed at a site, and the hydrocarbon-extracting liquid is partially separated from hydrocarbon-containing organic matter at or adjacent to the site of extraction.

8. The method of claim 2, wherein the hydrocarbon-containing material is in an underground formation and the contacting of the hydrocarbon-containing material with said turpentine liquid occurs in situ in the underground formation; and further comprising the step of:

recovering the extraction mixture through a production well in fluid communication with the underground formation, wherein the residual material remains in situ in the underground formation.

9. The method of claim 8 further comprising the step of injecting a hydrocarbon-extracting liquid stream into the underground formation for further extraction of hydrocarbon material.
10. The method of claim 1 wherein the turpentine liquid comprises at least about 30% by volume α -terpineol and at least about 15% β -terpineol.
11. The method of claim 1 wherein the turpentine liquid comprises at least about 50% by volume α -terpineol and at least about 20% by volume β -terpineol.
12. The method of claim 1 wherein the turpentine further comprises at least one of α -terpene, β -terpene or γ -terpene.
13. The method of claim 1 wherein the turpentine liquid comprises α -terpineol and β -terpineol, wherein the ratio of α -terpineol to β -terpineol is at least about 1.3:1.
14. The method of claim 1 wherein the turpentine liquid comprises α -terpineol and β -terpineol, wherein the ratio of α -terpineol to β -terpineol is at least about 2:1.
15. The method of claim 1, wherein the turpentine liquid consists essentially of a mixture of α -terpineol, β -terpineol, α -terpene, and β -terpene.
16. The method of claim 1, wherein the turpentine liquid consists essentially of a mixture of α -terpineol, and β -terpineol.
17. The method of claim 1, wherein the first liquid consists essentially of a mixture of α -terpineol, β -terpineol, α -terpene, and β -terpene.
18. The method of claim 1, wherein the amount of organic matter extracted from the hydrocarbon-containing material is at least about 50%.
19. The method of claim 18, wherein the amount of organic matter extracted from the hydrocarbon-containing material is at least about 70%.
20. The method of claim 19, wherein the amount of organic matter extracted from the hydrocarbon-containing material is at least about 75%.

21. The method of claim 20, wherein the amount of organic matter extracted from the hydrocarbon-containing material is at least about 90%.
22. The method of claim 21, wherein the amount of organic matter extracted from the hydrocarbon-containing material is about 100%.
23. The method of claim 1, wherein at least about 80% of hydrocarbons present in said hydrocarbon-containing material extractable into said turpentine liquid, are extracted into said turpentine liquid within about 5 minutes of contacting said hydrocarbon-containing material with said first liquid.
24. The method of claim 1, wherein the amount of said turpentine liquid to any other turpentine-miscible solvent contained in said first liquid is at least about 1:1.
25. The method of claim 24, wherein the amount of said turpentine liquid to any other turpentine-miscible solvent contained in said first liquid is at least about 9:4.
26. The method of claim 25, wherein the amount of said turpentine liquid to any other turpentine-miscible solvent contained in said first liquid is at least about 3:1.
27. The method of claim 26, wherein the amount of said turpentine liquid to any other turpentine-miscible solvent contained in said first liquid is at least about 4:1.
28. The method of claim 1, wherein said first liquid consists essentially of said turpentine liquid.
29. The method of claim 1, wherein the hydrocarbon-containing material is contacted with said turpentine liquid in a ratio of at least about 2:1 of said turpentine liquid to said hydrocarbon-containing material.
30. The method of claim 1, wherein the hydrocarbon-containing material is a natural hydrocarbon-containing material from a naturally occurring geological formation containing at least one of coal, crude oil, extra heavy crude oil, tar, tar sands, oil shale, oil sands, natural gas, crude bitumen, natural kerogen, natural asphalt, or natural asphaltene.

31. The method of claim 30, wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 30 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 180 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 10 to 400°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to the natural hydrocarbon-containing material of from about 10% to 600%.
32. The method of claim 30, wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 75 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 3 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 20 to 30°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to the natural hydrocarbon-containing material of from about 1:1 to 2:1.
33. The method of claim 30, wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 85 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 3 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 20 to 30°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to the natural hydrocarbon-containing material of from about 1:1 to 2:1.
34. The method of claim 31, wherein said hydrocarbon-containing material is coal, and wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 60 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within

- said natural hydrocarbon-containing material extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 3 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 80 to 100°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to said hydrocarbon-containing material of from about 1:1 to 2:1.
35. The method of claim 31, wherein said hydrocarbon-containing material is tar sands, and wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 85 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 3 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 30 to 60°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to said hydrocarbon-containing material of from about 1:1 to 2:1.
36. The method of claim 31, wherein said hydrocarbon-containing material is oil shale, and wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 50 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 3 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 100 to 130°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to said hydrocarbon-containing material of from about 1:1 to 2:1.
37. The method of claim 30, wherein said hydrocarbon-containing material is crude oil in an underground formation and the contacting of the crude oil with the hydrocarbon-extracting liquid occurs in situ in the underground formation, and wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 80 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural

hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 3 minutes of said contacting, at a ratio of from about 1:1 to 1:2 of the hydrocarbon-extracting liquid to total pore volume of the underground formation .

38. The method of claim 30, wherein said hydrocarbon-containing material is extra heavy crude oil in an underground formation and the contacting of the crude oil with the hydrocarbon-extracting liquid occurs in situ in the underground formation, and wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 25 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 60 minutes of said contacting, at a ratio of from about 1:1 to 1:2 of the hydrocarbon-extracting liquid to total pore volume of the underground formation .
39. The method of claim 31, wherein said hydrocarbon-containing material is natural gas or petroleum gas, and wherein during said contacting, the hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid is in an amount that corresponds to an amount of from about 50 to 100% of hydrocarbon-containing organic matter originally contained within said natural hydrocarbon-containing material, extracted into the hydrocarbon-extracting liquid within from about 3 seconds to 60 minutes of said contacting, at a contacting temperature in a range of from about 10 to 300°C, at a weight ratio of hydrocarbon-extracting liquid to said hydrocarbon-containing material of from about 0.1 to 600%.
40. The method of claim 1 for extracting hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing material, said hydrocarbon material comprising tar sands,

wherein the contacting of the hydrocarbon-containing material with said hydrocarbon-extracting liquid comprises the step of supplying the tar sands to an

interior portion of an extraction vessel and supplying the hydrocarbon-extracting liquid to the interior portion of the extraction vessel for a period of time operable to extract a substantial portion of the hydrocarbon-containing organic matter from the hydrocarbon-containing material.

41. The method of claim 1 for extracting hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing material, said hydrocarbon material comprising oil shale, the method further comprising the step of:

grinding the hydrocarbon-containing organic matter to form a plurality of particles, the particles defining an average diameter size in the range of 4 mm to 25 mm such that the plurality of particles is contacting the hydrocarbon-extracting liquid.

42. The method of claim 1 for extracting hydrocarbon-containing organic matter from a hydrocarbon-containing material, said hydrocarbon material comprising coal, the method further comprising the step of:

grinding the hydrocarbon-containing organic matter to form a plurality of particles, the particles defining an average diameter size in the range of 0.01 mm to 1 mm such that the plurality of particles is contacting the hydrocarbon-extracting liquid.

43. A method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from tar sands, the method comprising the steps of extracting the hydrocarbon-containing organic matter by a process consisting essentially of:

obtaining tar sands comprising recoverable hydrocarbon-containing organic matter;

providing a substantially surfactant-free first liquid comprising a hydrocarbon-extracting liquid comprising a turpentine liquid comprising at least one of α -terpineol or β -terpineol;

supplying the tar sands sample to a contacting vessel, said contacting vessel comprising at least one inlet for supplying the hydrocarbon-extracting liquid;

contacting the tar sands sample with the hydrocarbon-extracting liquid in a contacting vessel and agitating the tar sands sample with the hydrocarbon-extracting liquid such that an extraction mixture is formed and a residual material is formed, the extraction mixture comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter in the hydrocarbon-extracting liquid, the residual material comprising at least a portion of non-soluble material from the tar sands that is not soluble in the hydrocarbon-extracting liquid;

separating the extraction mixture from the residual material;

separating the extraction mixture into a hydrocarbon product stream and a hydrocarbon-extracting liquid stream, the hydrocarbon product stream comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter from the tar sands; and

recycling at least a portion of the hydrocarbon-extracting liquid stream to the contacting step.

44. A method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from comminuted hydrocarbon-containing oil shale, the method comprising the steps of extracting the hydrocarbon-containing organic matter by a process consisting essentially of:

providing the comminuted hydrocarbon-containing oil shale;

providing a substantially surfactant-free first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate,

citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene; p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, cintronellal, menthone, and mixtures thereof;

filtering the comminuted hydrocarbon-containing oil shale;

feeding the crushed hydrocarbon-containing oil shale to a contacting vessel, the contacting vessel comprising at least one inlet for supplying the hydrocarbon-extracting liquid to the contacting vessel;

contacting the comminuted hydrocarbon-containing oil shale with the hydrocarbon-extracting liquid such that an extraction mixture is formed and a residual material is formed, the extraction mixture comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter in the hydrocarbon-extracting liquid, the residual material comprising at least a portion of non-soluble material from the oil shale that is not soluble in the hydrocarbon-extracting liquid

separating the extraction mixture from the residual material;

separating the hydrocarbon-containing organic matter from the hydrocarbon-extracting liquid in the extraction mixture to produce a hydrocarbon product stream and a hydrocarbon-extracting liquid stream, the hydrocarbon product stream comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter from the comminuted hydrocarbon containing oil shale; and

recycling at least a portion of the hydrocarbon-extracting liquid stream to the contacting step.

45. A method for recovering hydrocarbon-containing organic matter from hydrocarbon-containing coal rich sub-surface formation, the method comprising the steps of extracting the hydrocarbon-containing organic matter by a process consisting essentially of:

obtaining coal, said coal comprising a recoverable hydrocarbon-containing organic matter;

grinding the coal to produce crushed coal ;

filtering the crushed coal ;

feeding the crushed coal to a contacting vessel, said contacting vessel comprising at least one inlet for supplying a hydrocarbon-extracting liquid to the contacting vessel;

contacting the crushed coal with a substantially surfactant-free non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene; p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof such that an extraction mixture is formed and a residual material is formed, the extraction mixture comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter in the hydrocarbon-extracting liquid, the residual material comprising at least a portion of non-soluble material from the coal that is not soluble in the hydrocarbon-extracting liquid;

separating the residual material from the extraction mixture;

separating the hydrocarbon-containing organic matter from the hydrocarbon-extracting liquid to produce a hydrocarbon product stream and a hydrocarbon-

extracting liquid stream, the hydrocarbon product stream comprising at least a portion of the hydrocarbon-containing organic matter from the coal ; and

recycling at least a portion of the hydrocarbon-extracting liquid stream to the contacting step, wherein said first liquid contains no water or essentially no water.

46. A method for increasing recovery of hydrocarbon-containing organic matter from a production well coupled to a hydrocarbon-containing sub-surface formation, the subsurface formation comprising hydrocarbon-containing material, the method comprising the steps of extracting the hydrocarbon-containing organic matter by a process consisting essentially of:

providing an injection well, said injection being in fluid communication with the sub-surface formation;

providing a substantially surfactant-free first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid comprising terpineol;

injecting the hydrocarbon-extracting liquid through the injection well and into the formation, wherein the hydrocarbon-extracting liquid and the hydrocarbon-containing organic matter from the hydrocarbon containing sub-surface formation form an extraction mixture comprising at least a portion of the extraction mixture hydrocarbon-containing organic matter in at least a portion of the hydrocarbon-extracting liquid;

recovering the extraction mixture from the formation through the production well; and

separating the extraction mixture to produce a hydrocarbon product stream and a hydrocarbon-extracting liquid stream.

47. A method of modifying sulfur compounds in a sulfur-containing hydrocarbon-containing material from a natural geological formation comprising the steps of:

providing a substantially surfactant-free first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene; p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydrocitronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof, and

contacting the hydrocarbon-containing material with said hydrocarbon-extracting liquid so as to interact with sulfur in said hydrocarbon-containing material and thereby modify said hydrocarbon-containing material;

wherein said sulfur-containing hydrocarbon-containing material is selected from the group consisting of natural gas, petroleum gas, crude oil, tar sands, oil shale, and coal.

48. The method of claim 46, wherein said contacting comprises mixing.

49. The method of claim 46, wherein said hydrocarbon-containing material contains natural gas or petroleum gas, and wherein said natural gas or petroleum gas is bubbled through said turpentine liquid.

50. A method of reducing corrosion of a corrodible surface of transportation, storage, or handling equipment for hydrocarbon-containing material, comprising the steps of

forming a mixture of a hydrocarbon-containing material with a corrosivity-reducing amount of a non-aqueous corrosivity-reducing liquid consisting essentially of a turpentine liquid selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane

hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene; p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, cintronellal, menthone, and mixtures thereof;

contacting said corrodible surface with said mixture, wherein the corrosion rate of said surface is substantially reduced as compared to corrosion of said surface when contacted with said hydrocarbon-containing material in an absence of said corrosivity-reducing liquid.

51. The method of claim 49, wherein said mixture comprises greater than about 0.0005% of said corrosivity-reducing liquid.
52. The method of claim 50, wherein said mixture comprises greater than about 0.001% of said corrosivity-reducing liquid.
53. The method of claim 51, wherein said mixture comprises about 0.0015% of said corrosivity-reducing liquid.
54. The method of claim 49, wherein said corrosivity-reducing liquid is in an amount that corresponds to an amount of at least about 0.001% to 0.002% of said hydrocarbon-containing material.
55. The method of claim 49, wherein the rate of said corrosion is reduced by at least about 2-fold as compared to corrosion of said surface when contacted with said hydrocarbon-containing material in an absence of said corrosivity-reducing liquid.
56. The method of claim 49, wherein the rate of said corrosion is reduced by at least about 3-fold as compared to corrosion of said surface when contacted with said hydrocarbon-containing material in an absence of said corrosivity-reducing liquid.
57. The method of claim 49, wherein the rate of said corrosion is reduced by at least about 4-fold as compared to corrosion of said surface when contacted with said hydrocarbon-containing material in an absence of said corrosivity-reducing liquid.

58. The method of claim 49, wherein said corrosivity-reducing liquid comprises α -terpineol, β -terpineol, β -pinene, and p-cymene.

59. The method of claim 49, wherein said corrosivity-reducing liquid comprises

about 40 to 60% α -terpineol,

about 30 to 40% β -terpineol,

about 5 to 20% β -pinene, and

about 0 to 10% p-cymene.

60. The method of claim 49, wherein said hydrocarbon-containing material is selected from the group consisting of crude oil, heavy crude oil, tar sands, oil sands, oil shale, natural gas, petroleum gas, and combinations thereof.

61. A method of preparing a hydrocarbon-containing gas, comprising the steps of:

contacting a hydrocarbon-containing material with a substantially surfactant-free first liquid to form a mixture, the first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid material selected from the group consisting of natural turpentine, synthetic turpentine, mineral turpentine, pine oil, α -pinene, β -pinene, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, terpene resins, α -terpene, β -terpene, γ -terpene, geraniol, 3-carene, dipentene (p-mentha-1,8-diene), nopol, pinane, 2-pinane hydroperoxide, terpin hydrate, 2-pinanol, dihydromyrcenol, isoborneol, p-menthan-8-ol, α -terpinyl acetate, citronellol, p-menthan-8-yl acetate, 7-hydroxydihydrocitronellal, menthol, anethole, camphene, p-cymene, anisaldehyde, 3,7-dimethyl-1,6-octadiene, isobornyl acetate, ocimene, alloocimene, alloocimene alcohols, 2-methoxy-2,6-dimethyl-7,8-epoxyoctane, camphor, citral, 7-methoxydihydro-citronellal, 10-camphorsulphonic acid, citronellal, menthone, and mixtures thereof,

forming a mixture, wherein said mixture comprises at least a portion of said hydrocarbon-containing organic matter extracted into the hydrocarbon-extracting liquid; and

heating the mixture to form a gas containing the turpentine material and hydrocarbons from said hydrocarbon-containing material.

62. The method of claim 60, wherein said hydrocarbon-containing material is selected from the group consisting of crude oil, heavy crude oil, tar sands, oil sands, oil shale, natural gas, petroleum gas, and combinations thereof.

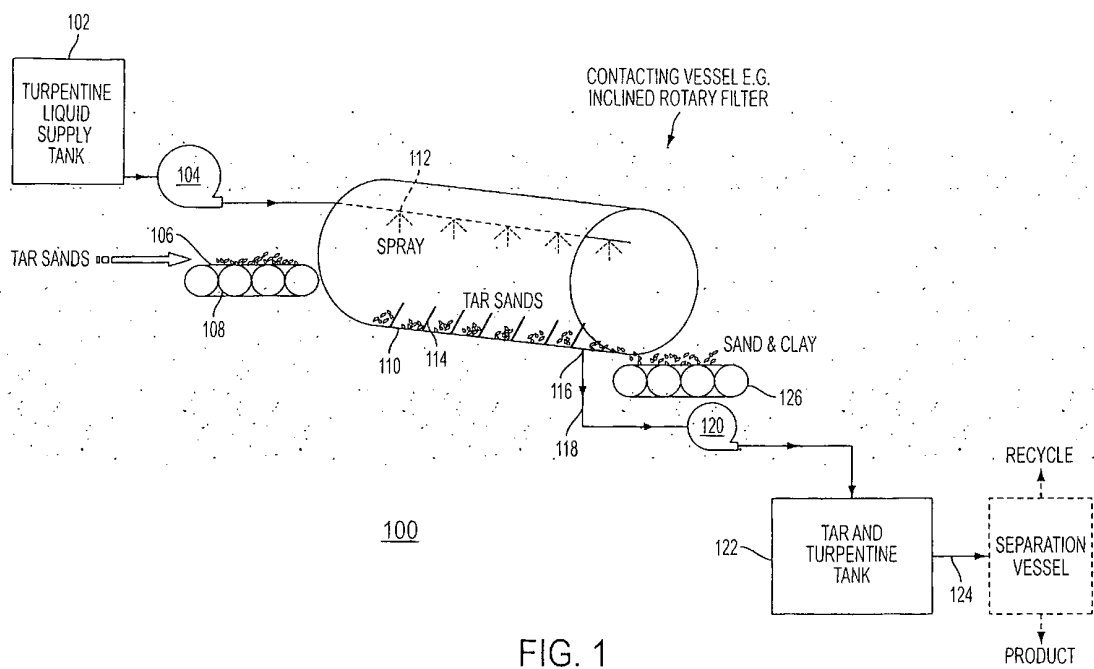
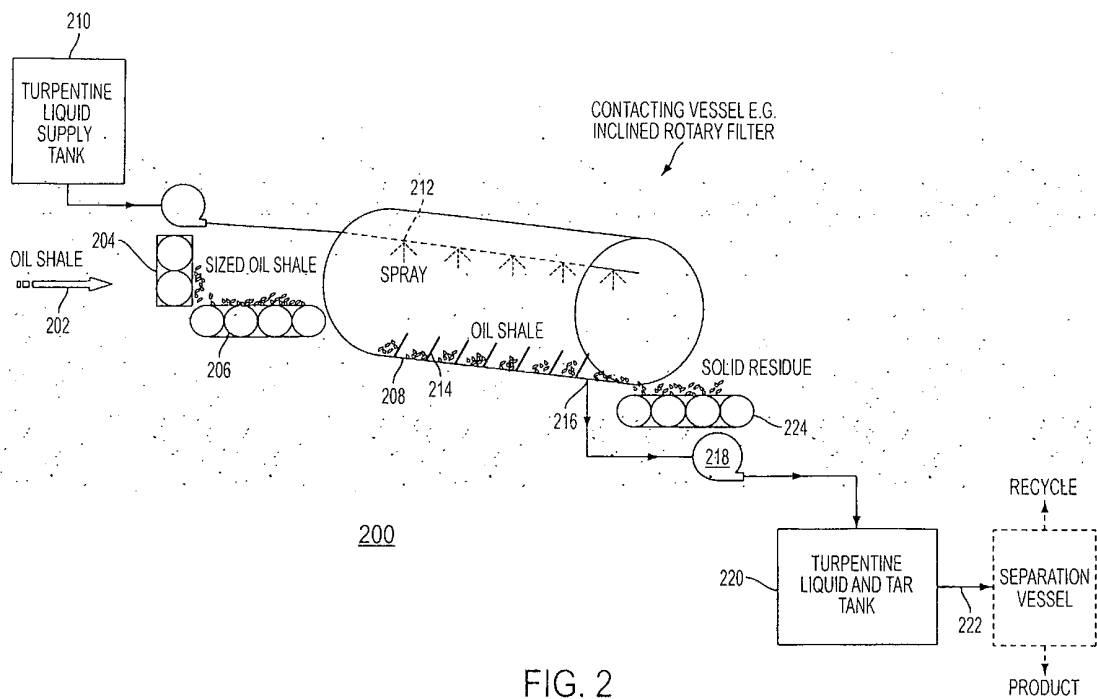
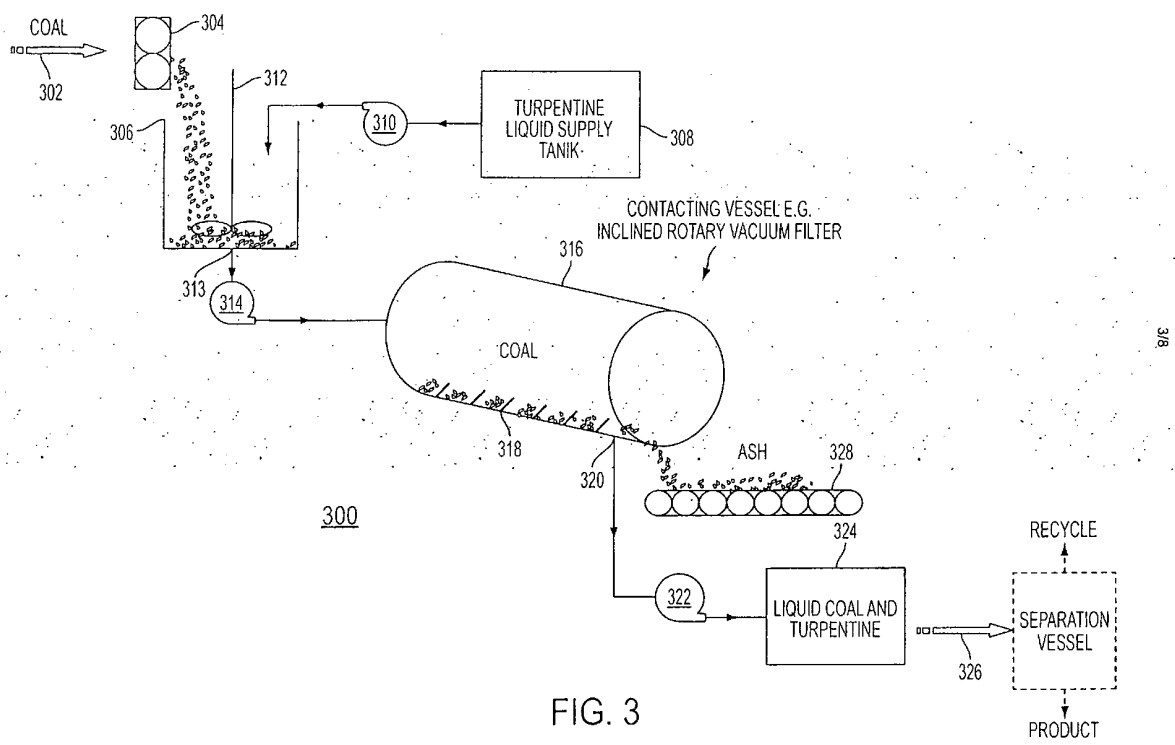
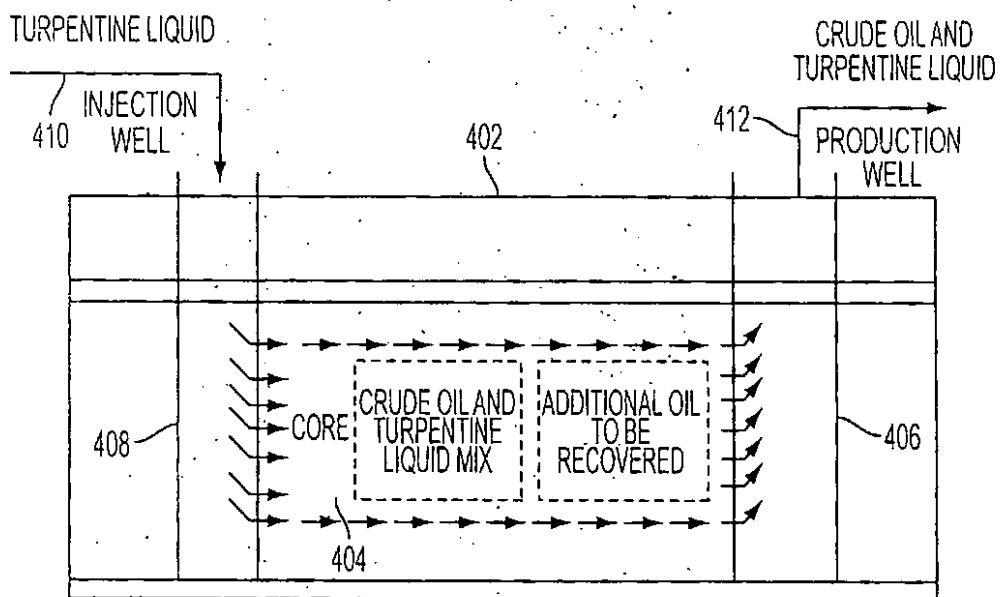


FIG. 1







400

FIG. 4

Figure 5

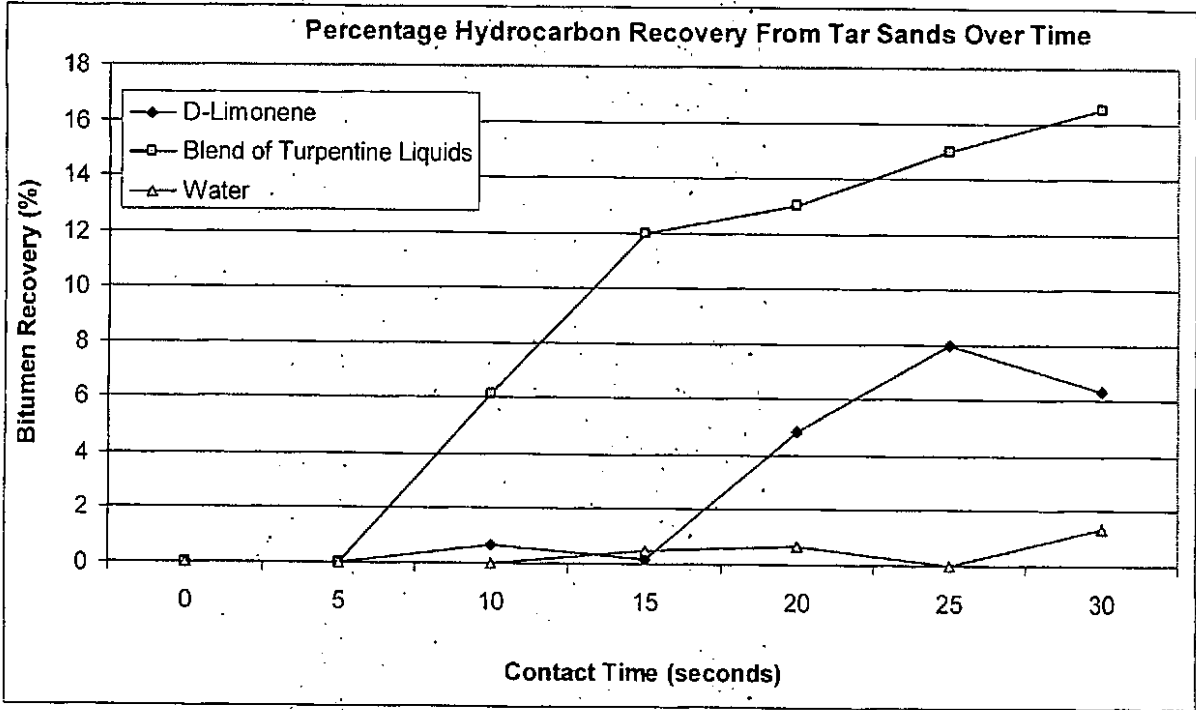


Figure 6

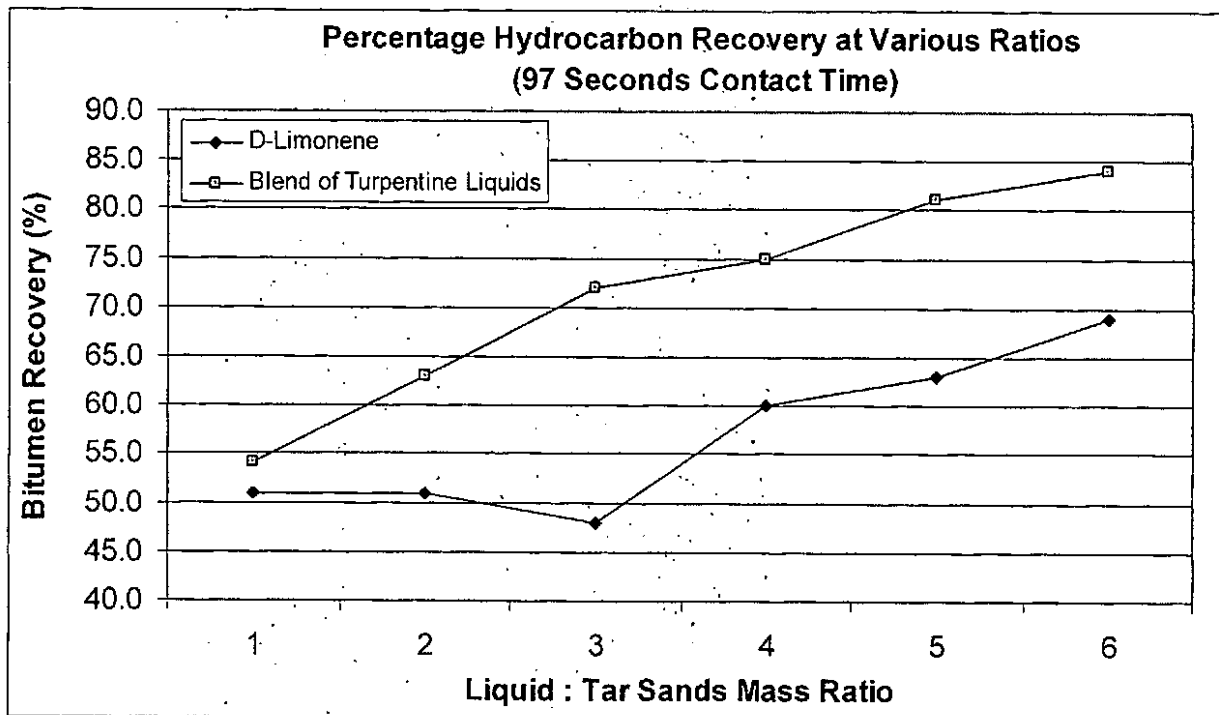


Figure 7

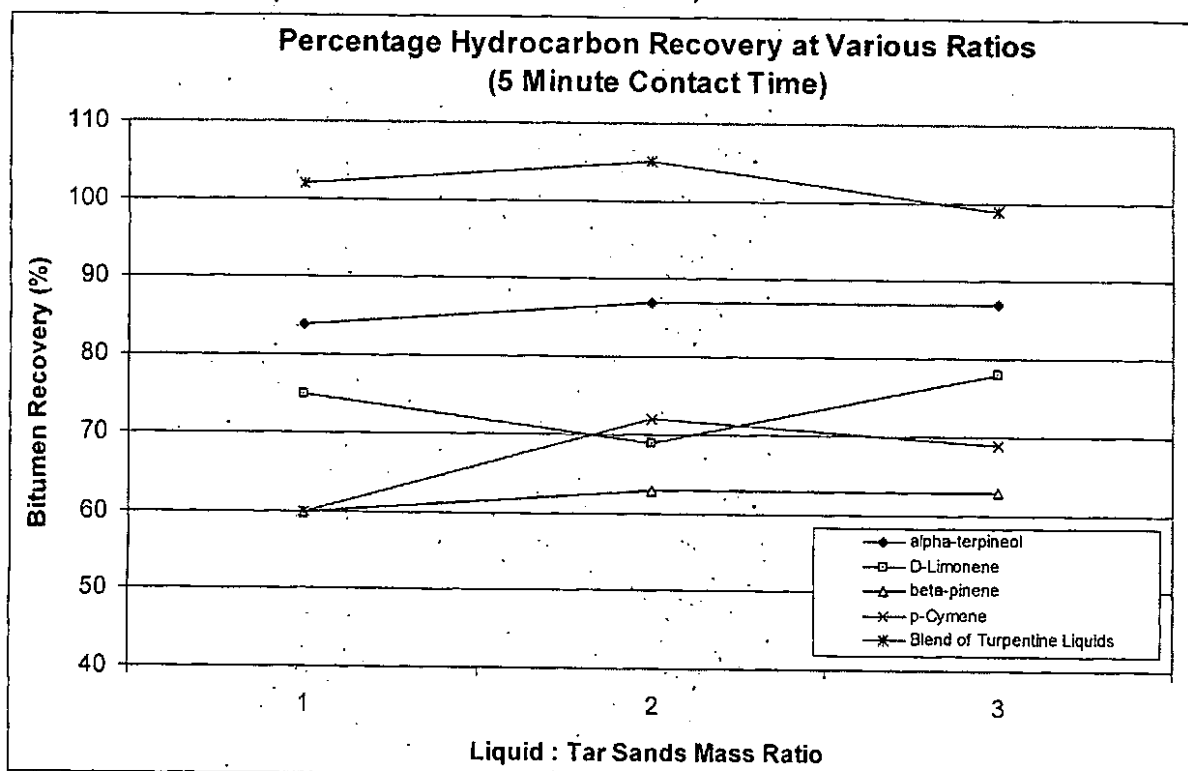
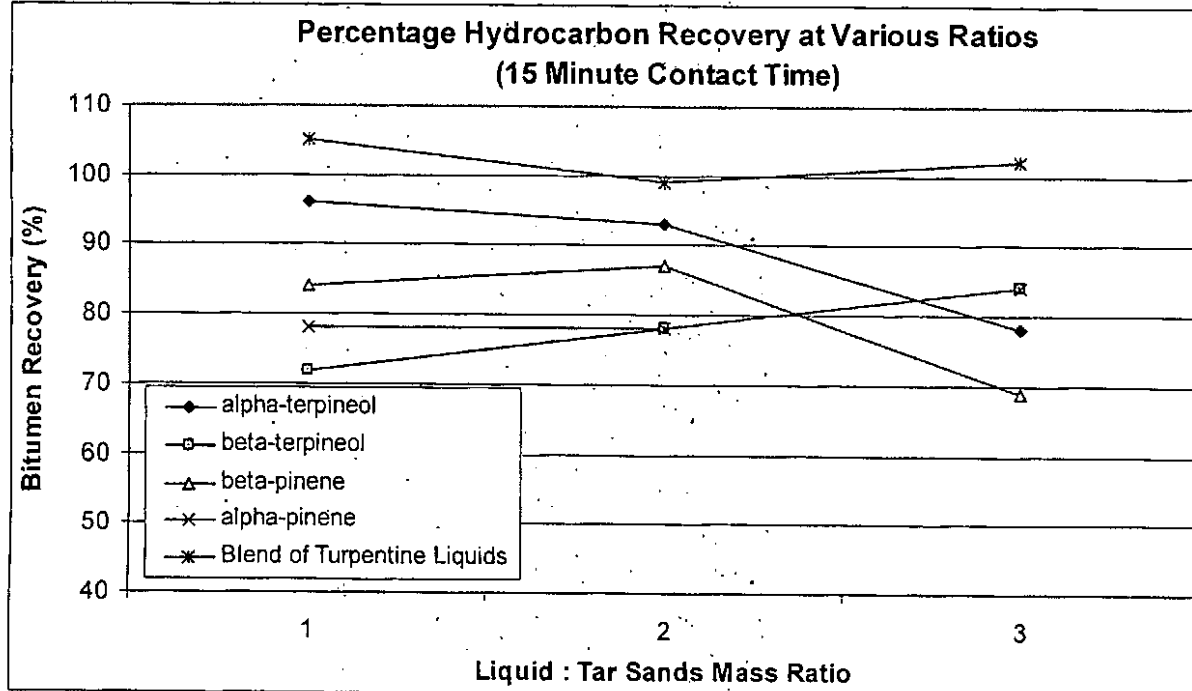


Figure 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2009/037112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10G1/04 C09K8/60 C23F11/173 C23G1/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G C09K C23F C23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/02249 A (HEBERT SHIRLEY A [US]) 10 January 2002 (2002-01-10) page 5, lines 17-22 page 7, line 23 - page 8, line 3 the whole document	1
A		2-46, 48, 49

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 2009

Date of mailing of the international search report

19/03/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cagnoli, Michele

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2009/037112

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 374 023 A (DAVIS BRUCE W) 15 February 1983 (1983-02-15) column 1, lines 42-50, 54-59 column 1, line 60 - column 2, line 16 column 2, lines 21-28, 39-66 column 3, lines 19-22	1, 3, 4, 12, 23, 30, 41, 44
Y	the whole document	2, 5-11, 13-22, 24-29, 31-40, 43, 45, 46, 48, 49
X	US 3 061 097 A (ROGER DERING) 30 October 1962 (1962-10-30)	1, 3, 4, 12, 23, 30, 41, 44
Y	the whole document	2, 5-11, 13-22, 24-29, 31-40, 43, 45, 46, 48, 49
X	US 5 811 607 A (RICHARDT ANTHONY D [US] ET AL) 22 September 1998 (1998-09-22) the whole document	1, 3, 4, 12, 23, 30, 41, 44
X	US 5 328 518 A (HAMILTON C RICHARD [US] ET AL) 12 July 1994 (1994-07-12)	1
A	the whole document	2-46, 48, 49
A	WO 2006/039772 A (EARTH ENERGY RESOURCES INC [CA]; OPHUS KEVIN [CA]) 20 April 2006 (2006-04-20) the whole document	1-46, 48, 49
Y	US 5 634 984 A (VAN SLYKE DONALD C [US]) 3 June 1997 (1997-06-03) column 2, line 13 - column 4, line 16; figure 3; examples	2, 5-11, 13-22, 24-29, 31-40, 43, 45, 46, 48, 49
E	US 2009/250381 A1 (FAN LIANG-TSENG [US] ET AL) 8 October 2009 (2009-10-08) the whole document	1-46, 48, 49

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/037112

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2009/038728 A (GREEN SOURCE ENERGY LLC [US]; FAN LIANG-TSENG [US]; SHAFIE MOHAMMAD RE) 26 March 2009 (2009-03-26) the whole document	1-46, 48, 49
E	US 2009/078612 A1 (FAN LIANG-TSENG [US] ET AL) 26 March 2009 (2009-03-26) the whole document	1-46, 48, 49

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2009/037112

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1 and 2 to 46, 48, 49

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1 and 2 to 46, 48,49

Independent claim 1 is directed to a method for extracting hydrocarbon-containing matter from a hydrocarbon-containing material by contacting the hydrocarbon-containing material with a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid. Any residual matter is then separated from the extraction mixture.

Claims 2 to 46 and 48 to 49 depend on claim 1 even if they are not formulated as dependent claims, because they include all the technical features of claim 1. They are therefore directed to further embodiments of the method of claim 1.

2. claim: 47

Independent claim 47 is directed to a method for modifying sulfur compounds in a sulfur-containing hydrocarbon-containing material from a natural geological formation by contacting the hydrocarbon-containing material with a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid and thereby modifying said hydrocarbon-containing material.

3. claim: 50 and 51 to 60

Independent claim 50 is directed towards a method for reducing corrosion of a corrodible surface of transportation, storage or handling equipment for hydrocarbon by forming a mixture of a hydrocarbon-containing material with a non-aqueous corrosivity reducing liquid consisting essentially of a turpentine liquid.

4. claim:

Independent claim 61 is directed towards a method for preparing a hydrocarbon containing gas by contacting a hydrocarbon-containing material with a surfactant free first liquid comprising a non-aqueous hydrocarbon-extracting liquid consisting essentially of a turpentine liquid and forming thereby a mixture of hydrocarbon-containing material and the first liquid. The mixture is then heated to form a gas containing the turpentine material and hydrocarbons from said hydrocarbon-containing material.

Claim 62 is formulated as dependent on claim 60, As its subject-matter is the same as the one of claim 60, it is assumed that claim 62 depends on claim 61 and that therefore it is directed to further embodiments of the method of claim 61.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/037112

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0202249	A	10-01-2002	AU	7309801 A	14-01-2002
US 4374023	A	15-02-1983	CA	1195637 A1	22-10-1985
US 3061097	A	30-10-1962	NONE		
US 5811607	A	22-09-1998	NONE		
US 5328518	A	12-07-1994	NONE		
WO 2006039772	A	20-04-2006	CA US	2578873 A1 2008169222 A1	20-04-2006 17-07-2008
US 5634984	A	03-06-1997	NONE		
US 2009250381	A1	08-10-2009	NONE		
WO 2009038728	A	26-03-2009	CL US	28192008 A1 2009078415 A1	24-10-2008 26-03-2009
US 2009078612	A1	26-03-2009	NONE		

EXTRACCIÓN DE HIDROCARBUROS A PARTIR DE MATERIALES QUE LOS CONTIENEN Y/O PROCESAMIENTO DE MATERIALES QUE CONTIENEN HIDROCARBUROS

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere al campo de extracción de hidrocarburos a partir de materiales que los contienen.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La licuefacción, solubilización y/o extracción de combustibles fósiles, también llamados materia orgánica que contiene hidrocarburos, en forma sólida, 10 semi-sólida, viscosa o altamente viscosa (denominados de aquí en adelante combustibles fósiles en forma individual y conjunta), ha demostrado ser extremadamente difícil y problemática. Como se utiliza en la presente, estos combustibles fósiles incluyen, aunque sin limitación, materia orgánica que contiene hidrocarburos en carbón, pizarra bituminosa, arenas bituminosas y 15 arenas petrolíferas (de aquí en más denominadas en conjunto arenas bituminosas), así como también petróleo crudo, petróleo crudo pesado, gas natural y gas de petróleo, betún crudo, kerógeno, asfalto natural y/o asfalteno. La dificultad puede atribuirse en parte al hecho de que estos combustibles fósiles incluyen polímeros orgánicos complejos ligados por uniones oxígeno y azufre que 20 suelen estar embebidas en las matrices de compuestos inorgánicos. Existe la necesidad de producir una provisión adicional de hidrocarburos líquidos para la elaboración de combustibles líquidos y gaseosos, así como también para la producción de diversos materiales químicos, farmacéuticos y de ingeniería ya que la demanda y consumo de los materiales basados en hidrocarburos aumenta.

25 Se han desarrollado diversas tecnologías o procesos para licuar, solubilizar y/o extraer combustibles fósiles. No obstante, ninguna de las tecnologías o procesos de licuefacción, solubilización y extracción del arte previo ha

demostrado ser comercialmente viable a gran escala para todos los tipos de combustibles fósiles. Esto se debe al hecho de que todas las tecnologías y procesos del arte previo para la licuefacción, solubilización o extracción de hidrocarburos desarrollados a la fecha son caros en su implementación y operación. Además, el aumento de escala, operación y/o control de los procesos y tecnologías del arte previo para la licuefacción, solubilización y/o extracción de hidrocarburos pueden ser difíciles debido a uno o más de los siguientes motivos: (1) operan a una presión extremadamente elevada; (2) operan a muy alta temperatura; (3) se necesitan recipientes de procesamiento y equipos caros que requieren la provisión externa de hidrógeno bajo condiciones extremas; (4) son sometidos a una mezcla o composición de dos o más reactivos, catalizadores y/o promotores, que frecuentemente son altamente tóxicos y no son renovables ni reciclables; (5) requieren el suministro de una forma especial de energía, por ejemplo, radiación de microondas; (6) tiempos de proceso prolongados para la licuefacción, solubilización o extracción parciales; (7) requieren partículas extraordinariamente finas con un tamaño de alrededor 200 mesh (0,074 mm) las cuales son profundamente difíciles y costosas de fabricar y de manejar; y (8) los reactivos, catalizadores y/o promotores necesarios no pueden recuperarse y reciclarse. De este modo, existe la necesidad de proporcionar técnicas y procesos adicionales para aumentar la recuperación de materiales con hidrocarburos.

En el pasado, los experimentos a pequeña escala han demostrado que las soluciones d-limoneno pueden actuar como solventes para materiales que contienen hidrocarburos. Sin embargo, el d-limoneno sólo es parcialmente exitoso en la solubilización de materiales que contienen hidrocarburos. Además, debido a que el d-limoneno se extrae de las cáscaras de los cítricos, el mismo está disponible solamente en cantidades limitadas y a alto costo en comparación con otros solventes.

Otros solventes utilizados en el pasado incluyen soluciones alcalinas y mezclas de agua-alcohol. Estas composiciones son sólo ligeramente útiles para la solubilización de aterales que contienen hidrocarburos debido a la baja solubilidad en soluciones acuosas.

- 5 Otros métodos del arte previo utilizan tolueno y/o xileno para re-licuar parafina y petróleo pesado a un material menos viscoso. Dichos métodos re-licuan las parafinas utilizando uno o más productos químicos más volátiles, muy peligrosos que causan cáncer. Estos productos potencialmente contaminan el agua subterránea y deben manejarse con extrema precaución según lo indicado
- 10 en la Hoja de Datos de Seguridad del Material de cada producto Químico. La parafina y el aceite pesado vuelven a su estado original una vez que estos productos se han re-volatizados causando depósitos en la líneas de flujo o "separación" de tanques de almacenaje.

- Los materiales que contienen hidrocarburos "agrios" contienen más que el
- 15 0,5% de azufre en peso. El gas agrio contiene más de 4ppm H_2S y otras materias gaseosas sulfonadas. Este azufre puede existir en la forma de azufre elemental libre, gas sulfuro de hidrógeno, y varios otros compuestos de azufre, aunque sin limitación, sulfuros, disulfuros, mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos, y similares. Cada material crudo o gas puede tener diferentes cantidades o diferentes tipos de
- 20 compuestos de azufre, pero típicamente la proporción, complejidad y estabilidad de los compuestos de azufre son mayores en las fracciones de petróleo crudo. El gas sulfuro de hidrógeno es un peligro para la salud debido a que es venenoso. Además, el sulfuro de hidrógeno puede reaccionar con agua para formar ácido sulfúrico, el cual puede corroer el equipo, tuberías, tanques de almacenaje y
- 25 similares. Por ello, es importante que aquellos materiales que contienen hidrocarburos que son reactivos se modifiquen para reducir los efectos corrosivos

y evitar los riesgos de salud asociados con materiales no tratados que contienen hidrocarburos con azufre.

En las operaciones de perforación primaria, sería ventajoso emplear un proceso que aumente la solubilización y estimule el movimiento de la materia orgánica que contiene hidrocarburos adicional o atrapada que podría recuperarse entonces permitiendo que los gradientes de presión existentes fueren la materia orgánica que contiene hidrocarburos a través de la perforación. En particular, sería útil solubilizar los hidrocarburos más pesados que generalmente permanecen en el depósito mediante operaciones de perforación primaria.

En las operaciones de recuperación de petróleo secundarias y terciarias, sería ventajoso emplear un proceso que aumente la solubilización del petróleo para recuperar la materia orgánica que contiene hidrocarburos del depósito en una manera que sea rentable y que no dañe a este último. Aunque existen métodos y composiciones efectivas para operaciones terciarias, los métodos actuales se caracterizan por el costo de las operaciones comparado con el valor de la materia orgánica que contiene hidrocarburos producida.

RESUMEN DE LA INVENCION

De acuerdo con una realización de la presente invención, un método para extraer materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un material que contiene hidrocarburos, incluye los pasos de proporcionar un primer líquido que comprende un líquido con trementina; poner en contacto un material con hidrocarburos con el líquido con trementina para formar una mezcla de extracción, así como material residual. La mezcla de extracción contiene por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos y el líquido con trementina. El material residual incluye materiales insolubles provenientes del material que contiene hidrocarburos. El material residual puede incluir también una porción reducida de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en

circunstancias en las que todo el material que contiene hidrocarburos no ha sido solubilizado por el líquido con trementina y no se ha transferido a la mezcla de extracción. El material residual se separa entonces de la mezcla de extracción. La mezcla de extracción se separa adicionalmente en una primera porción y una
5 segunda porción. La primera porción de la mezcla de extracción incluye una corriente de producto con hidrocarburos que comprende por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída a partir del material que contiene hidrocarburos. La segunda porción de la mezcla de extracción incluye por lo menos una porción del líquido con trementina. En una realización, al
10 menos una porción del líquido con trementina se recicla al líquido de extracción de hidrocarburos.

En otra realización, sustancialmente toda la materia orgánica que contiene hidrocarburos se extra en la mezcla de extracción. En esta realización, los materiales residuales están esencialmente libres de petróleo y pueden utilizarse
15 adicionalmente o desecharse sin afectar el medio ambiente.

En otra realización, la presente invención prevé un método para reducir la velocidad de o inhibición de la corrosión de una superficie o material corroible. Durante el transporte, perforación, operaciones de fondo, exploración, producción de hidrocarburos, almacenaje, o manejo del material que contiene hidrocarburos,
20 por ejemplo mediante las tuberías, tanques, revestimientos, herramientas de sondeo, o brocas de perforación, los materiales que contienen hidrocarburos que entran en contacto con los compuestos que contienen azufre en los materiales que contienen hidrocarburos pueden corroerse. Al reducir la velocidad de corrosión de las superficies corroibles, se logran importantes ahorros de costo.

25 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: es un esquema de una realización de un aparato para la recuperación de hidrocarburos a partir de arenas bituminosas.

Figura 2: es un esquema de una realización de un aparato para la recuperación de hidrocarburos a partir de pizarra bituminosa.

Figura 3: es un esquema de una realización de un aparato para la recuperación de hidrocarburos a partir de carbón.

5 Figura 4: es un esquema del aumento en la recuperación de hidrocarburos a partir de un depósito subterráneo.

La Figura 5 muestra un curso de tiempo de porcentaje de recuperación de betún vs. tiempo de contacto con los diferentes líquidos (d-limoneno, mezcla de líquidos con trementina, y agua) hasta 3 segundos.

10 La Figura 6 muestra la cantidad de betún recuperado en un rango de relaciones de Líquido y Arenas Bituminosas de 1:1 a 6:1 después de un tiempo de contacto de 97 segundos para la mezcla de líquidos con trementina y d-limonino.

La Figura 7 muestra la cantidad de betún recuperado en un rango de relaciones de Líquido y Arenas Bituminosas de 1:1 a 6:1 después de un tiempo de
15 contacto de 15 minutos.

La Figura 8 muestra la cantidad de betún recuperado en un rango de relaciones de Líquido y Arenas Bituminosas de 1:1 a 3:1 después de un tiempo de contacto de 5 minutos

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 En un aspecto, la presente invención se refiere a una composición fácil de implementar para la licuefacción y/o solubilización directa in situ de combustibles fósiles provenientes de carbón, pizarra bituminosa, arenas bituminosas y similares así como también de depósitos.

De acuerdo con una realización, se provee un método que incluye los
25 pasos de licuefacción, solubilización y/o extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un material que contiene hidrocarburos, como por ejemplo carbón, pizarra bituminosa, arenas bituminosas, o un depósito que

contiene petróleo crudo pesado, petróleo crudo, gas natural (que frecuentemente coexiste con petróleos crudos y otros combustibles fósiles mencionados), o una combinación de los mismos. La materia orgánica que contiene hidrocarburos incluye, aunque sin limitaciones, petróleo crudo pesado, petróleo crudo, gas

5 natural, gas de petróleo y similares. La materia orgánica que contiene hidrocarburos puede estar en forma sólida, semi-sólida, líquida, de lodo, líquida viscosa, líquida o gaseosa. Otros materiales que son materiales que contienen hidrocarburos adecuados para el tratamiento que emplea el método de esta invención incluyen líquidos y sólidos que comprenden materiales que contienen

10 hidrocarburos así como también material residual. Los ejemplos de materiales que contienen hidrocarburos pueden incluir además fondos de tanques de petróleo, fosas de engrase o sedimentos de estanques y mezclas de suspensiones, alimentos desechados, abonos, aguas cloacales, o desechos municipales. La licuefacción, solubilización y/o extracción de la materia orgánica que contiene

15 hidrocarburos comprende el paso de proveer un líquido de extracción de hidrocarburos, poner en contacto el material que contiene hidrocarburos con el líquido de extracción de hidrocarburos de modo de extraer al menos una porción de dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos de dichos materiales que contiene hidrocarburos en dicho líquido de extracción de hidrocarburos para

20 generar una mezcla de extracción que incluye la materia orgánica que contiene hidrocarburos que ha sido extraída del material que contiene hidrocarburos y el líquido de extracción de hidrocarburos, y separar la materia orgánica extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos de cualquier material residual no extraído. El líquido de extracción de hidrocarburos puede incluir una cantidad de

25 líquido con trementina, tal como por ejemplo, terpineol. La trementina que se obtiene de fuentes naturales generalmente incluye una cantidad de terpeno. En una realización, el líquido con trementina incluye α -terpineol.

Otras realización de la invención comprende poner en contacto el material que contiene hidrocarburos con una mezcla de líquido con trementina de aquí en adelante referidos como la mezcla de líquidos con trementina. La mezcla de líquidos con trementina incluye α -terpineol, β -terpineol, β -pineno, y p-cimeno. En una realización, el líquido con trementina de componentes múltiples incluye al menos alrededor de 30% de α -terpineol, y al menos alrededor de 15% de β -terpineol. En otra realización, la mezcla de líquidos con trementina incluye alrededor de 40-60% de α -terpineol, alrededor de 30-40% de β -terpineol, alrededor de 5-20% de β -pineno, y alrededor de 0-10% de p-cimeno. En otra realización, la mezcla de líquidos con trementina incluye alrededor de 50% de α -terpineol, alrededor de 35% de β -terpineol, alrededor de 10% de β -pineno, y alrededor de 5% de p-cimeno. En una realización alternativa, una mezcla de líquidos con trementina incluye alrededor de 40-60% de α -terpineol, alrededor de 30-40% de α -pineno, alrededor de 5-20% de β -pineno, y alrededor de 0-10% de p-cimeno. En otra realización, a una mezcla de líquidos con trementina incluye alrededor de 50% de α -terpineol, alrededor de 35% de α -pineno, alrededor de 10% de β -pineno, y alrededor de 5% de p-cimeno.

En ciertas realizaciones, la relación de líquido con trementina a material que contiene hidrocarburos está en un rango de aproximadamente 1:2 y 6:1 en peso, o en un rango de alrededor de 1:2 y 4:1 en peso. EN otra realización, la proporción de líquido con trementina y material que contiene hidrocarburo está en el rango de alrededor de 1:1 y 3:1 en peso. En realizaciones que se refieren a la recuperación de depósitos, la relación puede ser mayor o igual que alrededor de 3:1, y en otras realizaciones que se refieren a la recuperación de depósitos la relación puede ser mayor o igual que alrededor de 4:1. A los fines de la extracción desde un depósito, se utiliza el volumen de poro para determinar una medición

estimada del material que contiene hidrocarburos. En otros aspectos de esta invención, como en el uso de arenas bituminosas y carbón y pizarra bituminosa, el volumen del material que contiene hidrocarburos puede estimarse en forma más directa.

5 En ciertas realizaciones, la materia orgánica mínima contenida en el material que contiene hidrocarburos es mayor o igual que alrededor de 1% en peso, en otras realizaciones es mayor o igual que alrededor de 10% en peso; y en aún otras realizaciones adicionales es mayor o igual que alrededor de 14% en peso del material que contiene hidrocarburos.

10 Las arenas bituminosas, carbón, pizarra bituminosa, gas natural, kerógeno, betún, asfalto, tal como se utilizan en la presente, pueden contener tan poco como aproximadamente 1% de materia orgánica que contiene hidrocarburos de origen natural factibles que extraigan hasta aproximadamente . Los métodos y líquidos descriptos son factibles que extraigan hasta aproximadamente 100% de la
15 materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de materiales que contienen hidrocarburos que contienen muy bajas a muy altas cantidades de hidrocarburos (i.e., material que incluye tan poco como alrededor de 1% en peso de material con hidrocarburos hasta material que incluye hasta alrededor de 100% en peso de material con hidrocarburos).

20 En una realización de la invención, el reactivo de elección para la licuefacción, solubilización o extracción del material que contiene hidrocarburos es trementina natural, sintética o mineral, que puede incluir α -terpineol, o aún ser α -terpineol solo.

25 En ciertas realizaciones, la licuefacción, solubilización y/o extracción de combustibles fósiles o materia orgánica que contiene hidrocarburos puede llevarse a cabo a una temperatura en el rango de alrededor de 2°C a alrededor de 300 °C. En ciertas realizaciones, la materia orgánica o el material se ponen en

contacto con un líquido con trementina a una temperatura de menos de alrededor de 300°C o menos de alrededor de 60°C. En otras realizaciones las temperaturas de licuefacción, solubilización y/o extracción pueden estar en el rango de alrededor de 20 °C a alrededor de 200 °C. La presión bajo la cual la licuefacción, solubilización y/o extracción de combustibles fósiles se lleva a cabo puede estar comúnmente en el rango de alrededor de $1,0 \times 10^4$ Pascales (0,1 atm) a alrededor de $5,0 \times 10^6$ Pascales (50,0 atm). En ciertas realizaciones, el proceso puede realizarse a una presión entre alrededor de $5,0 \times 10^4$ Pascales (0,5 atm) a alrededor de $8,0 \times 10^5$ Pascales (8,0 atm). En ciertas realizaciones los combustibles fósiles o materia orgánica que contiene hidrocarburos a licuar, solubilizar y/o extraer por inmersión o contacto con uno o más líquidos con trementina pueden estar en forma de partículas, piezas, fragmentos o bloques de combustibles fósiles cuyo tamaño está el rango de alrededor de 0,74 mm a alrededor de 10 mm en la porción interna de un recipiente de licuefacción, solubilización o extracción (de aquí en adelante también referido como el reactor o recipiente de contacto de manera intercambiable) que contienen uno más de dichos reactivos de licuefacción, solubilización y/o extracción. En ciertas realizaciones, los tamaños de las partículas, piezas, fragmentos o bloques de combustibles fósiles están en el rango de alrededor de 0,149 mm (100 mesh) a alrededor de 20 mm. En ciertas realizaciones, partículas, piezas, fragmentos o bloques de combustibles fósiles se agitan pasando el reactivo o reactivos de licuefacción, solubilización y/o extracción en forma de líquido a través de las partículas, piezas, fragmentos o bloques calentando a ebullición el reactivo o reactivos. En ciertas realizaciones, la duración de la licuefacción, solubilización y/o extracción es desde alrededor de 1 minuto a alrededor de 90 minutos. Los combustibles fósiles pueden ser parcialmente o totalmente licuados, solubilizados y/ extraídos; el grado de licuefacción, solubilización y/o extracción puede ser

afectado controlando las condiciones operativas, como temperatura, presión, intensidad de la agitación y duración de la operación, y/o ajustando el tipo, cantidad relativa y concentración del reactivo o reactivos de licuefacción, solubilización o extracción en el reactor.

- 5 El fundamento de un aspecto de la presente invención es el descubrimiento inesperado de que cuando alrededor de 500 g del reactivo, α -terpineol, se agregaron a alrededor de 250 g de una muestra de carbón que posee un diámetro de partículas menor que alrededor de 25 mm del yacimiento de Pittsburg en el Condado de Washington en Pennsylvania en una bandeja, el color del reactivo se
- 10 tornó intensamente negro casi inmediatamente y permaneció así durante varias horas. Esto indicó que el cambio de color no se debía a la suspensión de partículas de carbón. Posteriormente, esta mezcla 2:1 de α -terpineol y la muestra de carbón se transfirió de la bandeja a un recipiente tapado y sellado herméticamente y se mantuvo en condiciones ambientes de alrededor de 20 °C y
- 15 ligeramente menos que alrededor de $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm) por aproximadamente 25 días. La conversión (es decir, el grado de licuefacción) de la muestra de carbón se determinó en alrededor de 71% en peso después de filtrar, lavar con etanol, secar y pesar. Esta conversión de 71% en peso corresponde a casi todo el betún solubilizable (materia orgánica) presente en la muestra de
- 20 carbón cuyo análisis inmediato es 2,00% en peso de humedad en su recepción, 9,25% en peso de cenizas secas, 38,63% en peso de materia volátil seca y 50,12% de carbono fijo seco. Una serie de experimentos ulteriores con el carbón, así como también con pizarra bituminosa y arenas bituminosas bajo diversas condiciones operativas ha mostrado que la familia de reactivos que incluye
- 25 trementinas naturales y/o sintéticas que contienen pinenos y alcoholes de pineno, es decir terpineoles, es extraordinariamente efectiva para licuar, solubilizar y/o extraer kerógeno (materia orgánica), betún (materia orgánica) y/o asfalteno

(materia orgánica) en combustibles fósiles, incluyendo carbón, pizarra bituminosa, arenas bituminosas, petróleo crudo pesado y/o petróleo crudo, sin requerir la ayuda de ningún catalizador o metal alcalino. Estos reactivos, excepto la trementina mineral que deriva del petróleo, son renovables y ecológicos, es decir, presentan baja toxicidad y son relativamente económicos comparado con todos los demás reactivos de licuefacción, solubilización y/o extracción conocidos para combustibles fósiles, como tetralina, xileno, antraceno y diversas soluciones o mezclas de estos reactivos con otros compuestos. Aún la trementina mineral de petróleo, aunque no es renovable, presenta toxicidad relativamente baja, es económica y reciclable. Se encontró además que cualquiera de dichos reactivos de licuefacción, solubilización y/o extracción penetra o difunde en las partículas, piezas, bloques o fragmentos de combustibles fósiles a través de sus poros a velocidades apreciables, causando por consiguiente que estas partículas, piezas, fragmentos o bloques liberen en consecuencia la fracción licuable, solubilizable o extraíble que contienen a menudo casi completamente aún bajo condiciones bastante más moderadas, por ejemplo, temperatura y presión ambientes, que las requeridas por las invenciones recientes relacionadas con la licuefacción, solubilización y/o extracción de combustibles fósiles, como carbón, pizarra bituminosa, arenas bituminosas, petróleo crudo y petróleo crudo pesado.

Un aspecto de la presente invención proporciona un método para licuar, solubilizar y/o extraer combustibles fósiles, como carbón, pizarra bituminosa y arenas bituminosas en el que una porción de combustibles fósiles sólidos o semi-sólidos se pone en contacto con un líquido con trementina en una mezcla de reacción, que puede estar en ausencia de un metal alcalino, catalizador, hidrógeno (H_2) y/o monóxido de carbono (CO). Aunque el hidrógeno y el CO pueden ser útiles como agentes de mezclado, una realización de la invención incluye el proceso y la composición en ausencia de hidrógeno y CO.

En ciertas realizaciones, el líquido con trementina se selecciona entre trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, polímeros de los mismos, y mezclas de los mismos. En otras ciertas realizaciones, el líquido con trementina se selecciona entre geraniol, 3-careno, anetol, dipenten (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinilo, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, y mezclas de los mismos. En otras realizaciones, el líquido con trementina se selecciona entre anetol, canfeno, p-cimeno, anisaldehído, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alocimeno, alcoholes de alocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, canfor, citral, 7-metoxidihidrocitronelal, ácido 10-canforsulfónico, cintronelal, mentona, y mezclas de los mismos.

La presente invención evita las desventajas medioambientales, económicas y prácticas que han plagado a los sistemas de extracción anteriores. A la fecha, los solventes que comprenden varios tensioactivos, agentes activos de superficie, soluciones alcalinas o ácidas, sales, compuestos orgánicos volátiles, y alcoholes se han utilizado con variables grados de éxito. Sin embargo, cada una de estas formulaciones de solventes conocidos pueden tener ciertas desventajas que una o más realizaciones de la actual invención supera. En una realización, los líquidos renovables y de extracción "verdes" de la presente invención se obtienen naturalmente y esencialmente están libres de tensioactivos. Además, el uso de los líquidos de extracción de la presente invención para extraer materia orgánica que contiene hidrocarburos de las formaciones geológicas de origen natural evita los costos económicos y medioambientales asociados con otros reactivos de licuefacción, solubilización y/o extracción para combustibles fósiles.

En ciertas realizaciones, un aspecto de la presente invención proporciona un método para extraer materiales que contienen hidrocarburos utilizando un líquido no acuoso esencialmente libre de tensioactivos que comprende un líquido con trementina. Los solventes no acuosos tienen la ventaja de menos fuga al medioambiente, extracción incrementada de hidrocarburos, evitar la formación de ácido sulfúrico al entrar en contacto con gases de sulfuro de hidrógeno y otros compuestos con azufre reactivo atrapados dentro de los materiales que contienen hidrocarburos, inhibición de la corrosión, reducción de viscosidad, y eliminación del efecto capilar.

De acuerdo con un aspecto, los combustibles fósiles sólidos o semi-sólidos u otros materiales que contienen hidrocarburos, como carbón, pizarra bituminosa, arenas bituminosas y petróleo crudo pesado, o por ejemplo, fondos de tanques de petróleo, fosas de engrase o sedimentos de estanques, alimentos desechados, abonos, aguas cloacales o residuos municipales, pueden proveerse en cualquier tamaño que facilite el contacto con un líquido con trementina. Los combustibles fósiles o los materiales que contienen hidrocarburos pueden proporcionarse como partículas, piezas, fragmentos o bloques, por ejemplo, grandes fragmentos o piezas de carbón o pizarra bituminosa. De acuerdo con cierto aspecto de la invención, el combustible sólido o el material que contiene hidrocarburos se proporciona como partículas. De acuerdo con cierto aspecto de la invención las partículas de combustible fósil o material que contiene hidrocarburos tienen un tamaño de partícula promedio de desde alrededor de 0,01 mm a alrededor de 100 mm. En otras ciertas realizaciones, las partículas de combustible fósil tienen un tamaño de partícula promedio de desde alrededor de 4 mm a alrededor de 25 mm.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, puede agregarse un segundo líquido al líquido con trementina. De acuerdo con cierto aspecto de la

invención, el segundo líquido puede seleccionarse entre alcoholes alifáticos inferiores, alcanos, aromáticos, aminas alifáticas, aminas aromáticas, disulfuro de carbono y mezclas de los mismos. Ejemplos de estas mezclas incluyen los solventes fabricados en la refinación del petróleo, como aceite de decantación, 5 aceite de ciclo liviano y nafta, o los solventes fabricados en la destilación seca del carbón y el fraccionamiento del carbón licuado.

Como se utiliza en la presente, alcoholes alifáticos inferiores se refiere a alcoholes monohídricos y polihídricos primarios, secundarios y terciarios de entre 2 a 6 átomos de carbono. Como se utiliza en la presente, alcanos se refiere a 10 alcanos de cadena lineal y ramificada de entre 5 y 22 átomos de carbono. Como se utiliza en la presente, aromáticos se refiere a compuestos monocíclicos, heterocíclicos y policíclicos. Como se utiliza en la presente, aminas alifáticas se refiere a aminas primarias, secundarias y terciarias que tienen sustituyentes alquilo de entre 1 y 15 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, se utilizarán 15 benceno, naftaleno, tolueno o combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, pueden utilizarse los alcoholes alifáticos inferiores descritos anteriormente. En una realización, el solvente se selecciona entre etanol, propanol, isopropanol, butanol, pentano, heptano, hexano, benceno, tolueno, xileno, naftaleno, antraceno, tetralina, anilina, disulfuro de carbono y mezclas de 20 los mismos, a una temperatura y presión operativas para mantener el solvente en forma líquida. En una realización el solvente se selecciona del grupo que consiste de etanol, propanol, isopropanol, butanol, pentano, heptano, hexano, benceno, tolueno, xileno, naftaleno, antraceno, tetralina, trietilamina, anilina, disulfuro de carbono y mezclas de los mismos a una presión y temperatura operativas para 25 mantener el solvente en forma líquida.

En ciertas realizaciones, la relación de líquido con trementina a cualquier otro solvente miscible con trementina contenido en dicho fluido es mayor o igual a

alrededor de 1:1, en ciertas realizaciones es mayor o igual que alrededor de 9:4. En ciertas realizaciones, la relación es mayor o igual que alrededor de 3:1. Aún en otras realizaciones la relación es mayor o igual que alrededor de 4:1.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el combustible fósil y
5 el líquido con trementina se ponen en contacto a una temperatura de alrededor de 2 °C a alrededor de 300 °C. En ciertas realizaciones, el combustible fósil se pone en contacto con el líquido con trementina a una temperatura de menos de 200 °C.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el combustible fósil y el líquido con trementina se ponen en contacto a una presión de alrededor de
10 $1,0 \times 10^4$ Pascales (0,1 atm) a alrededor de $5,0 \times 10^6$ Pascales (50 atm). De acuerdo con un aspecto, el método se lleva a cabo a una presión de desde alrededor de 0,5 atm a alrededor de 8 atm.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el método comprende además proporcionar un recipiente de extracción en el cual el combustible fósil
15 sólido o semi-sólido se pone en contacto con el líquido con trementina. De acuerdo con un aspecto, se proporciona una forma de agitación por medio de la cual el combustible fósil y el líquido con trementina contenidos en el reactor o recipiente de extracción se mezclan y agitan.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el combustible fósil y
20 el líquido con trementina pueden incubarse en un tanque de mantenimiento, una tubería u otro recipiente apropiado de modo de prolongar su tiempo de contacto. De acuerdo con otro aspecto, el grado de licuefacción, solubilización y/o extracción se controlan a través de la duración del tiempo en que el combustible fósil sólido o semi-sólido está en contacto con el líquido con trementina y/o la
25 temperatura de la mezcla del combustible fósil y del líquido con trementina.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el combustible fósil se pone en contacto con un líquido heterogéneo que comprende un líquido con

trementina y agua hirviendo como agitante. La acción de burbujeo del agua hirviendo causa agitación de esa manera aumentando la superficie de contacto entre el combustible fósil y el líquido con trementina. De ese modo, como resultado, se observa un grado de extracción más alto. Después de la extracción, 5 el líquido con trementina que contiene hidrocarburos puede separarse del agua utilizando la diferencia en las densidades de los líquidos, e.g. en un tanque de sedimentación, decantador, u otros medios de separación conocidos en el arte.

En ciertas realizaciones, la relación de fluido que contiene el líquido con trementina con respecto al agua es mayor o igual que alrededor de 1:1 en 10 volumen, para evitar la formación de una suspensión que puede dificultar la separación de la materia orgánica extraída en el fluido que contiene el líquido con trementina.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el combustible fósil se pone en contacto con el líquido con trementina en presencia de un aporte de 15 energía seleccionado entre energía térmica en exceso de alrededor de 300 °C, presión en exceso de 50 atmósferas, energía de microondas, energía ultrasónica, energía de radiación ionizante, fuerzas mecánicas de cizalladura y mezclas de las mismas.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un 20 catalizador de licuefacción o solubilización a la mezcla de combustible fósil y líquido con trementina.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, la mezcla de reacción o solubilización se suplementa mediante la adición de un compuesto seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, monóxido de carbono, agua, óxidos 25 metálicos, metales o mezclas de los mismos.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se incluye un microorganismo en la mezcla de reacción o solubilización. Uniones químicas

seleccionadas, por ejemplo, entrecruzamientos con azufre o entrecruzamientos con oxígeno, en los hidrocarburos de combustibles fósiles y otros materiales que contienen hidrocarburos son degradadas por tratamiento biológico con microorganismos termofílicos y quimiolitótrofos del tipo bacillus seleccionados de
5 aislamientos que existen en la naturaleza provenientes de manantiales de azufre. La degradación de estas uniones químicas seleccionadas facilita la solubilización de los hidrocarburos contenidos en los combustibles fósiles y otros materiales que contienen hidrocarburos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona
10 un método para extraer materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un material que contiene hidrocarburos que comprende un material combustible fósil líquido viscoso, líquido o gaseoso. El método proporciona un primer líquido que comprende un líquido con trementina. El líquido con trementina se pone en contacto con el material que contiene hidrocarburos in situ en una formación
15 subterránea que contiene dicho material combustible fósil, formándose por consiguiente una mezcla de extracción de modo de extraer la materia orgánica que contiene hidrocarburos en dicho líquido con trementina y formar un líquido de extracción. El líquido de extracción se retira de dicha formación; el líquido de extracción comprende el líquido con trementina que contiene la materia orgánica
20 con hidrocarburos extraída. La materia orgánica extraída que contiene hidrocarburos se separa de un material residual no extraído. El método puede comprender además separar dicho material orgánico que contiene hidrocarburos extraído del líquido con trementina. El material combustible fósil líquido viscoso, líquido o gaseoso puede ser petróleo crudo pesado, petróleo crudo, gas natural o
25 una combinación de los mismos. La formación subterránea puede ser, por ejemplo, un depósito de petróleo crudo o un depósito de gas natural.

La presente invención puede implementarse fácilmente in situ para licuar y/o solubilizar directamente los combustibles fósiles en formaciones subterráneas y extraer los productos líquidos resultantes de tales formaciones.

Un reactivo de extracción ejemplar de la presente invención puede ser un líquido, e.g. un líquido, que tiene una afinidad fisicoquímica muy potente por la materia orgánica bituminosa, que incluye betún, kerógeno y/o alquitrán, en carbón, pizarra bituminosa y arenas bituminosas. Cuando el reactivo de extracción de la presente invención y la materia orgánica bituminosa que comprende principalmente hidrocarburos se ponen en contacto directo entre sí, la materia orgánica se extrae en el reactivo de extracción de la presente invención licuando por consiguiente la materia orgánica. En el contacto, los hidrocarburos y el reactivo de extracción de la presente invención forman rápidamente una solución homogénea, es decir, un líquido monofásico.

Es posible aprovechar la afinidad fisicoquímica entre el reactivo de extracción de la presente invención y la de la materia bituminosa para aumentar la recuperación del petróleo a partir de depósitos de petróleo en condiciones in situ. Las técnicas de recuperación in situ del arte previo aplicadas actualmente a depósitos de petróleo recurren en su mayoría al método denominado de desplazamiento frontal. Este proceso está estrictamente controlado por las características de flujo del fluido multifásico en un medio poroso. Esto tiende a dejar una gran parte, que suele ser mayor que alrededor de 40% del petróleo original sin recuperar de la formación, aún en los "buenos" depósitos de petróleo de baja viscosidad. El reactivo de extracción de la presente invención aumenta la recuperación del petróleo solucionando el comportamiento complejo de las técnicas de flujo multifásico anteriores que prevalecen en condiciones in situ.

La presente invención proporciona una método mejorado para aumentar la flujabilidad y extracción de materiales viscosos o inmóviles que contienen

hidrocarburos poniendo en contacto un material que contiene hidrocarburos con un líquido con trementina, que reduce la viscosidad del material que contiene hidrocarburos. El flujo también se aumenta mediante la naturaleza no acuosa del líquido con trementina debido a la eliminación del efecto capilar asociado con las
5 soluciones acuosas. El contacto puede realizarse in situ o ex situ.

La presente invención aprovecha la afinidad fisicoquímica muy potente del líquido con trementina.

Un método de la presente invención inyecta un reactivo de extracción de la presente invención en un depósito de petróleo o gas natural a través de un pozo
10 de inyección.

El petróleo se extrae en el reactivo de extracción de la presente invención cuando los dos se ponen en contacto en un depósito de petróleo, produciéndose por consiguiente una solución homogénea, es decir, un líquido monofásico. El reactivo de extracción de la presente invención no desplaza simplemente al
15 petróleo a medida que se mueve a través del pozo de inyección a un pozo de producción en comunicación fluida con una formación subterránea. Preferiblemente, la extracción del petróleo previamente atrapado en el reactivo de extracción de la presente invención continúa hasta que el reactivo de extracción se haya terminado completamente en la formación de la solución homogénea con
20 petróleo. De allí en más, esta solución homogénea que incluye los hidrocarburos extraídos entonces fluye simplemente a través de los poros del depósito como un líquido monofásico, alcanzando finalmente un pozo de producción.

Los siguientes ejemplos ilustran tres realizaciones específicas de métodos in situ para recuperación de petróleo de la presente invención.

25 En una primera realización in situ, se inyectan entre alrededor de tres (3,0) a siete (7,0) volúmenes de poro de un reactivo de extracción de la presente invención en un depósito de petróleo que haya sido previamente inundado con

agua a la saturación de petróleo residual aunque produce alrededor de 51% del petróleo original del depósito. La posterior inyección del reactivo de extracción puede producir inesperadamente alrededor de 41% adicional del petróleo original del depósito. Esta realización del método se validó experimentalmente, como se describe en el Ejemplo 22 que figura a continuación.

En una segunda realización in situ, se inyecta entre alrededor de dos (2,0) a cinco (5,0) volúmenes de poro de un reactivo de extracción de la presente invención en un depósito de petróleo. A la salida, la inyección del reactivo de extracción hizo que se produjera petróleo solamente hasta alrededor de un tercio (0,3) a tres cuartos (0,75) del volumen de poro del reactivo de extracción de la presente invención inyectado, de allí en más, se produjo reactivo de extracción de la presente invención en el cual se ha extraído petróleo. La mayor parte del petróleo se recuperó con la inyección de solamente alrededor de uno y medio (1,5) a tres y medio (3,5) volúmenes de poro totales del reactivo. El método recupera finalmente alrededor de 90% del petróleo original del depósito. Esta realización del método está también validada experimentalmente como se describe en el Ejemplo 22 que figura a continuación.

En una tercera realización in situ, un reactivo de extracción de la presente invención se inyecta para mejorar la recuperación de petróleo de depósitos de petróleo que contienen petróleo muy viscoso, por ejemplo, los depósitos del "Cinturón Petrolero del Orinoco" en Venezuela. El factor de recuperación para el petróleo extra pesado con los métodos de recuperación del arte previo es bajo, típicamente comprendiendo de alrededor de 10% a alrededor de 15% del petróleo original de estos depósitos. El aumento en la eficiencia de recuperación de estos depósitos con la inyección del reactivo de extracción, líquido con trementina, de la presente invención puede aumentarse más adoptando pozos

horizontales para los pozos de producción e inyección y la saturación periódica con vapor de estos pozos.

La recuperación final de gas natural de un gran depósito de gas puede aumentarse inyectando un reactivo de extracción de la presente invención en el depósito. La producción de gas a partir de tales depósitos suele generar peligrosamente hundimientos en gran escala en la superficie de un yacimiento gasífero, por ejemplo, el yacimiento "Groeningen" en Holanda. Por consiguiente, con frecuencia es necesario mantener la presión del depósito mediante inyección de agua. El agua inyectada en el depósito puede atrapar hasta alrededor de 30% del gas in situ a alta presión debido al flujo bifásico de agua y gas a través del depósito con baja permeabilidad. Con la inyección de un reactivo de extracción de la presente invención, sin embargo, el gas atrapado en el depósito se extrae en el reactivo y fluye hasta el pozo de producción. Separando el reactivo y el gas en la superficie, el gas se recupera y el reactivo se recicla para su reutilización.

Los métodos de extracción de la presente invención pueden implementarse después de uno o más de los métodos conocidos para facilitar la producción de petróleo, por ejemplo, se realiza la inyección de dióxido de carbono o gas natural y la adición de surfactantes.

Aún otros aspectos y ventajas de la presente invención serán obvios para aquellos expertos en el arte a partir de esta descripción, e donde ciertas realizaciones de la invención se muestran y se describen simplemente mediante la ilustración de mejor modo contemplado para realizar la invención. Tal como se observará, la invención puede tener otras o diferentes realizaciones, y sus varios detalles pueden tener modificaciones en varios sentidos obvios, sin alejarse de la invención. De la misma manera, la descripción debe interpretarse como ilustrativa por naturaleza y no restrictiva.

REALIZACIONES EJEMPLIFICADORAS PARA LLEVAR A CABO LA INVENCIÓN

Carbón

En ciertas realizaciones, la antracita o carbón bituminoso puede molerse a
5 tamaños que comprenden de alrededor de 0,841 mm (20 mesh) a alrededor de
0,149 mm (100 mesh), y posteriormente solubilizarse y/o extraerse, es decir,
licuarse por inmersión en un líquido con trementina a una presión en el rango de
alrededor de $1,0 \times 10^5$ Pascales (1. atm) a alrededor de $2,0 \times 10^5$ Pascales (2,0 atm).
En ciertas realizaciones preferidas, el líquido con trementina puede ser trementina
10 natural, sintética o mineral que contiene alrededor de 50-70 % en volumen de α -
terpineol, alrededor de 20-40 % en volumen de β -terpineol, y alrededor de 10 %
en volumen de otros componentes. Según lo definido en la presente, el término
"otros componentes" puede incluir trementina natural, trementina sintética,
trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -
15 terpineol, resinas de terpeno, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, y mezclas de los
mismos. En otras realizaciones, el líquido con trementina puede incluir al menos
un compuesto seleccionado de geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno),
nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol,
dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinil, citronelol, acetato
20 de p-mentan-8-il, 7-hidroxidihidrocitronellal, mentol, y mezclas de los mismos. En
aún otras realizaciones, el líquido con trementina puede incluir al menos un
compuesto seleccionado de anetol, canfeno, p-cimeno, anisaldeido, 3,7-dimetil-
1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de
alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-
25 metoxidihidro-citronelal, ácido 10-calcanforsulfónico, cintronelal, mentona, y/o
mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones preferidas, el lecho de antracita o
carbón bituminoso molido puede ser agitado por el pasaje de dicho líquido con

- trementina a una temperatura en el rango entre 80°C y alrededor de 130°C, o posiblemente hasta el punto de ebullición de dicho líquido con trementina. En otras ciertas realizaciones, la duración de la solubilización y/o extracción, es decir, la licuefacción, puede ser de alrededor de 10 minutos a alrededor de 40 minutos.
- 5 En ciertas realizaciones, el tiempo de contacto para la extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos es menor que aproximadamente 5 minutos.

- En algunas realizaciones, la lignita, carbón marrón, o cualquier otro carbón de bajo rango puede molerse a tamaños que comprenden de alrededor de 0,419 mm (40 mesh) a alrededor de 0,074 mm (200 mesh), y posteriormente
- 10 solubilizarse y/o extraerse, es decir, licuarse por inmersión en un líquido con trementina a una presión en el rango de alrededor de $1,0 \times 10^5$ Pascales (1 atm) a alrededor de $2,0 \times 10^5$ Pascales (2,0 atm). En otras ciertas realizaciones, el líquido con trementina puede ser trementina natural, sintética o mineral que contiene alrededor de 70-90 % en volumen de α -terpineol, alrededor de 5-25 % en volumen
- 15 de β -terpineol, y alrededor de 5 % en volumen de otros componentes. En otras realizaciones, el lecho de lignita, carbón marrón, o cualquier otro carbón de bajo rango molido puede ser agitado por el pasaje de dicho líquido con trementina a una temperatura en el rango entre alrededor de 80°C y alrededor de 130°C, o posiblemente hasta el punto de ebullición de dicho líquido con trementina. En
- 20 otras ciertas realizaciones, la duración de la solubilización y/o extracción, es decir, la licuefacción, puede ser de alrededor de 20 minutos a alrededor de 60 minutos. En ciertas realizaciones, el tiempo de contacto para la extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos proveniente de carbón es menor que aproximadamente 5 minutos.

25 Pizarra bituminosa

En ciertas realizaciones, la pizarra bituminosa puede molerse a tamaños que comprenden de alrededor de 0,419 mm (40 mesh) a 0,074 mm (200 mesh), y

posteriormente solubilizarse y/o extraerse, es decir, licuarse por inmersión en un líquido con trementina a una presión en el rango de alrededor de $1,0 \times 10^5$ Pascales (1 atm) a alrededor de $2,0 \times 10^5$ Pascales (2,0 atm). En ciertas realizaciones preferidas, dicho líquido con trementina puede ser trementina natural, sintética o mineral que contiene alrededor de 70-90 % en volumen de α -terpineol, alrededor de 5-25 % en volumen de β -terpineol, y alrededor de 5 % en volumen de otros componentes. En otras ciertas realizaciones, el lecho de pizarra bituminosa molido puede ser agitado por el pasaje de dicho líquido con trementina a una temperatura en el rango entre alrededor de 80°C y alrededor de 130°C, o posiblemente hasta el punto de ebullición de dicho líquido con trementina. En ciertas realizaciones preferidas, la duración de la solubilización y/o extracción, es decir, la licuefacción, puede ser de alrededor de 30 minutos a alrededor de 60 minutos. En ciertas realizaciones, el tiempo de contacto para la extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos proveniente de pizarra bituminosa es menor que 5 minutos.

Arenas bituminosas

En ciertas realizaciones, las arenas bituminosas puede molerse a tamaños que comprenden de alrededor de 25,4 mm (1 mesh) a 4,76 mm (4 mesh), y posteriormente solubilizarse y/o extraerse, es decir, licuarse por inmersión en un líquido con trementina a una presión en el rango de alrededor de $1,0 \times 10^5$ Pascales (1 atm) a alrededor de $2,0 \times 10^5$ Pascales (2,0 atm). En otras realizaciones, el líquido con trementina puede ser trementina natural, sintética o mineral que contiene alrededor de 40-60 % en volumen de α -terpineol, alrededor de 30-50 % en volumen de β -terpineol, alrededor de 5 % en volumen de α y/o β -pineno y alrededor de 5 % en volumen de otros componentes. En otras realizaciones, el lecho de pizarra bituminosa molido es agitado por el pasaje de dicho líquido con trementina a una temperatura en el rango entre alrededor de

60°C y alrededor de 90°C, o posiblemente hasta el punto de ebullición de dicho líquido con trementina. En otras realizaciones, la duración de la solubilización y/o extracción, es decir, la licuefacción, puede ser de alrededor de 10 minutos a alrededor de 30 minutos. En ciertas realizaciones, el tiempo de contacto para la
5 extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos proveniente de arenas bituminosas es menor que 5 minutos.

Petróleo crudo

En ciertas realizaciones, el petróleo crudo liviano y medio pueden producirse in situ, es decir, retirarse de un depósito subterráneo, para su
10 recuperación primaria, secundaria o terciaria, inyectando alrededor de uno (1,0) a alrededor de dos (2,0) volúmenes de poro de un líquido con trementina. En otras realizaciones, el líquido con trementina puede ser trementina natural, sintética o mineral que contiene alrededor de 40-70 % en volumen de α -terpineol, alrededor de 30-40 % en volumen de β -terpineol, alrededor de 10 % en volumen de α y/o β -
15 pineno y alrededor de 10 % en volumen de otros componentes. En ciertas realizaciones, la inyección de un líquido con trementina puede ser seguida por la inundación con agua con alrededor de uno (1,0) a alrededor de tres (3,0) volúmenes de poro de agua.

En ciertas realizaciones, el petróleo crudo pesado y extra pesado pueden
20 producirse in situ, es decir, retirarse de un depósito subterráneo, para su recuperación primaria, secundaria o terciaria, inyectando alrededor de uno (1,0) a alrededor de cinco (5,0) volúmenes de poro de un líquido con trementina. En otras realizaciones, pueden inyectarse entre alrededor de dos (2,0) a alrededor de cuatro (4,0) volúmenes de poro de un líquido con trementina. En ciertas
25 realizaciones, el líquido con trementina puede ser trementina natural, sintética o mineral que contiene alrededor de 50-70 % en volumen de α -terpineol, alrededor de 20-35 % en volumen de β -terpineol, alrededor de 10 % en volumen de α y/o β -

pineno y alrededor de 5 % en volumen de otros componentes. En otras realizaciones, el método puede usarse en conjunto con una inyección de vapor antes de, durante o después de la inyección de los líquidos de extracción de hidrocarburos.

- 5 Con referencia a la Figura 1, se proporciona un aparato para la recuperación de hidrocarburos a partir de arenas bituminosas. El aparato 100 incluye un suministro de líquido con trementina 102, que puede acoplarse opcionalmente a una bomba 104 para proporcionar líquido con trementina al recipiente de contacto o de extracción 110. En ciertas realizaciones, el suministro
- 10 de líquido con trementina puede incluir medios para calentar el líquido con trementina. En ciertas realizaciones, el recipiente de contacto puede ser un filtro rotatorio inclinado o trommel. La muestra de arenas bituminosas 106 es proporcionada a un transportador 108 o un aparato de alimentación similar para suministrar las arenas bituminosas a una entrada del recipiente de contacto 110.
- 15 Opcionalmente, el transportador 108 puede incluir una malla filtrante o un aparato de separación similar para evitar que se introduzcan partículas grandes durante el proceso. El recipiente de contacto 110 incluye por lo menos una entrada para el líquido con trementina que se introducirá y tomará contacto con las arenas bituminosas. El recipiente de contacto 110 puede incluir numerosas bandejas o
- 20 aletas 114 diseñadas para retener las arenas bituminosas en el recipiente de contacto durante una cantidad de tiempo especificada y aumentar o controlar el contacto entre las partículas de arena bituminosa y el líquido con trementina. En ciertas realizaciones, el recipiente de contacto puede ser un filtro rotatorio inclinado. Una mezcla de extracción que incluye el líquido de extracción y la
- 25 materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída de las arenas bituminosas se retira del recipiente de contacto 110 a través de una salida 116, que puede incluir un filtro 118 para evitar la eliminación de sólidos con la mezcla de

extracción que incluye materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída. Puede acoplarse una bomba 120 a la salida 116 para ayudar con el suministro de líquido a un tanque de mantenimiento 122. Puede acoplarse una línea 124 al tanque de mantenimiento 112 para suministrar la mezcla de extracción para procesamiento adicional. Después de la extracción de la materia orgánica que
5 contiene hidrocarburos, los sólidos inorgánicos y otros materiales insolubles en el líquido con trementina pueden eliminarse del recipiente de contacto a través del segundo transportador 126. Los líquidos con trementina para la recuperación de hidrocarburos a partir de arenas bituminosas que utilizan equipos 100 pueden
10 incluir, aunque sin limitaciones, a líquidos que incluyen α -terpineol y β -terpineol.

Con referencia ahora a la Figura 2, se proporciona un aparato 200 para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos, proveniente de pizarras bituminosas, y otras formaciones rocosas sedimentarias que incluyen materiales con hidrocarburos recuperables. Se suministra una muestra de pizarra
15 bituminosa 202 a un molino o triturador 204 para reducir el tamaño de la misma. En una realización, el molino o triturador 204 reduce la pizarra bituminosa entre alrededor de 0,074 y 0,42 mm de diámetro. La pizarra bituminosa molida puede ser suministrada opcionalmente a un filtro para asegurar la uniformidad y/o la conformidad con el tamaño de partícula. El primer transportador 206 proporciona
20 partículas del molino o triturador 204 al recipiente de contacto 208. El recipiente de contacto 208 está acoplado a una provisión de líquido con trementina 210 que puede opcionalmente ser acoplada a una bomba, y que suministra líquido con trementina a por lo menos una entrada de solvente 212 acoplada al recipiente de contacto 208. En ciertas realizaciones, la provisión de líquido con trementina
25 puede incluir medios para calentar el mismo. El recipiente de contacto 208 puede incluir numerosas bandejas o aletas 214 diseñadas para retener las arenas bituminosas en el recipiente de contacto durante una cantidad de tiempo

especificada y aumentar o controlar el contacto entre las partículas de arenas bituminosas y el líquido con trementina. En ciertas realizaciones, el recipiente de contacto puede ser un filtro rotatorio inclinado o trommel. Una corriente de mezcla de extracción que incluye el líquido con trementina y la materia orgánica que
5 contiene hidrocarburos recuperada de la pizarra bituminosa se recolecta a través de una salida 216 y se suministra a un tanque de mantenimiento 220. La bomba 218 está opcionalmente acoplada a la salida 216 para ayudar con el suministro de la corriente de mezcla de extracción al tanque de mantenimiento 220. La corriente de mezcla de extracción puede acoplarse a la línea 222 para suministrar la misma
10 para procesamiento adicional. El segundo transportador 224 ayuda con la eliminación de materiales inorgánicos o insolubles del recipiente de contacto 208. Los líquidos con trementina operables para la recuperación de hidrocarburos a partir de pizarra bituminosa que utilizan equipos 200 pueden incluir, aunque sin limitaciones, α -terpineol y β -terpineol.

15 Con referencia ahora a la Figura 3, se proporciona un aparato 300 para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de carbón. Una muestra de carbón 302 se suministra a un molino o triturador 304 para reducir el tamaño del carbón. En una realización, el molino o triturador 304 reduce el carbón a un diámetro de entre alrededor de 0,01 y 1 mm, dependiendo de la
20 calidad de la muestra de carbón. En ciertas realizaciones, el molino o triturador 304 puede ser un molino húmedo. El carbón triturado puede opcionalmente ser suministrado a un filtro para asegurar la uniformidad y/o la conformidad con el tamaño de partícula. El carbón triturado se suministra a un primer recipiente de contacto 306. El primer recipiente de contacto 306 está unido también a un
25 suministro de líquido con trementina 308, que opcionalmente puede estar unido a una bomba 310 y que suministra líquido con trementina al primer recipiente de contacto 306. En ciertas realizaciones, la provisión de líquido con trementina

puede incluir medios para calentar el mismo. El primer recipiente de contacto 306 incluye dispositivos de mezclado 312 diseñados para agitar y mejorar o controlar el contacto entre las partículas de carbón sólidas y el líquido con trementina. Una corriente de mezcla de extracción que incluye el líquido con trementina y la materia orgánica que contiene hidrocarburos recuperada a partir de la pizarra bituminosa se recolecta a través de la salida 313 y se suministra a un segundo recipiente de contacto 316. La bomba 314 está opcionalmente acoplada a la salida 313 para ayudar con el suministro de la corriente de mezcla de extracción al segundo recipiente de contacto 316. El segundo recipiente de contacto 316 puede incluir una serie de bandejas o aletas 318 diseñadas para aumentar la separación de los sólidos y el líquido con trementina. Opcionalmente, el segundo recipiente de contacto 316 puede ser un filtro rotatorio inclinado o trommel. Puede recolectarse una corriente de mezcla de extracción de la salida del segundo recipiente de contacto 320, que puede opcionalmente estar acoplada a una bomba 322 para ayudar con el suministro de la corriente de mezcla de extracción al tanque de mantenimiento 324. El carbón líquido y cualquier líquido con trementina presentes en el tanque de mantenimiento 324 pueden suministrarse a una refinería de carbón líquido u otro paso de procesamiento a través de la línea 326. El transportador 328 puede estar acoplado al segundo recipiente de contacto 316 para la eliminación y recuperación de los sólidos como subproductos del proceso. Los líquidos con trementina operables para la recuperación de hidrocarburos a partir de carbón que utilizan equipos 300 pueden incluir, aunque sin limitaciones, α -terpineol y β -terpineol. El aparato 300 puede usarse además para procesar pizarra bituminosa de grados alto y bajo.

Con referencia ahora a la Figura 4, se proporciona un proceso 400 para el aumento de la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de una formación subterránea que contiene hidrocarburos. Se muestra un

depósito que contiene hidrocarburos 404 ubicado bajo la superficie 402. Un pozo de producción 406 ya está en operación. Se proporciona un pozo de inyección 408 para la inyección de un líquido con trementina a través de la línea 410. El líquido con trementina facilita la licuefacción, solubilización y/o extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos presente en el depósito, así como también proporciona la fuerza impulsora para empujar la materia orgánica que contiene hidrocarburos de la formación hacia el pozo de producción. Una corriente de producto con hidrocarburos que incluye el líquido con trementina inyectado se recolecta a través de la línea 412. Los líquidos con trementina operables para la recuperación de hidrocarburos a partir de una formación debajo de la superficie que contiene hidrocarburos que utilizan equipos 400 pueden incluir, aunque sin limitaciones, α -terpineol y β -terpineol.

En ciertas realizaciones, se proporciona el líquido con trementina para aumentar la producción de un pozo petrolífero que incluye por lo menos alrededor de 30% en volumen de trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas terpénicas, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, o mezclas de los mismos. En otras realizaciones, el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 30% en volumen de geraniol, 3-careno, dipenten (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinilo, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, mentona, o mezclas de los mismos. En aún otras realizaciones, el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 30% en volumen de anetol, canfeno, p-cimeno, anisaldehído, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alocimeno, alcoholes de alocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, canfor, citral, 7-metoxidihidrocitronelal, ácido

10-canforsulfónico, cintronelal, 7-hidroxi dihidrocitronelal, mentona, o mezclas de los mismos.

En ciertas realizaciones, el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 40% en volumen de α -terpineol. En otras realizaciones, el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 25% en volumen de β -terpineol. En aún otras realizaciones, el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 40% en volumen de α -terpineol y por lo menos alrededor de 25% en volumen de β -terpineol. En otras realizaciones, el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 50% de α -terpineol, y en ciertas realizaciones incluye también β -terpineol. En ciertas realizaciones, el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 20% en volumen de β -terpineol. En ciertas realizaciones, el líquido con trementina incluye entre alrededor de 50 y 70% en volumen de α -terpineol y entre alrededor de 10 y 40% en volumen de β -terpineol.

En otro aspecto, se proporciona un proceso para aumentar la producción de un depósito de hidrocarburos bajo la superficie sometido a operaciones de optimización de la recuperación que incluye inyectar un líquido con trementina en el depósito a través de un pozo de inyección para estimular la producción de material que contiene hidrocarburos. El líquido con trementina puede incluir por lo menos un compuesto seleccionado entre trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas terpénicas, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, o mezclas de los mismos. En otras realizaciones, el líquido con trementina puede incluir por lo menos un compuesto seleccionado entre geraniol, 3-careno, dipenten (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinilo, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxi dihidrocitronelal, mentol, mentona, o mezclas de los mismos. En aún otras realizaciones, el líquido con trementina puede incluir

por lo menos un compuesto seleccionado entre anetol, canfeno, p-cimeno, anisaldehído, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alocimeno, alcoholes de alocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, canfor, citral, 7-metoxidihidrocitronelal, ácido 10-canforsulfónico, cintronelal, 7-
5 hidroxidihidrocitronelal; mentona, o mezclas de los mismos. Una corriente de producción de materia orgánica que contiene hidrocarburos que incluye el líquido con trementina y los hidrocarburos recuperados se retira del pozo de producción asociado con el depósito de hidrocarburos. La corriente de producción de materia orgánica que contiene hidrocarburos puede ser separada en una corriente de
10 hidrocarburos recuperados y en un líquido con trementina para reciclar. En ciertas realizaciones, el método puede incluir además el paso de inyectar la corriente de reciclado de líquido con trementina en el pozo de inyección.

En otro aspecto, se proporciona un método para recuperar la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de una formación debajo de la
15 superficie rica en carbón que contiene hidrocarburos. El método incluye los pasos de extraer la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un proceso que consiste esencialmente en los pasos de obtener muestra de carbón que incluye una materia orgánica que contiene hidrocarburos recuperables y moler el carbón para producir carbón triturado. El carbón triturado se filtra y se alimenta
20 en un recipiente de contacto que incluye al menos una entrada para suministrar un líquido de extracción de hidrocarburos al recipiente de contacto. El carbón triturado se pone en contacto con un líquido de extracción de hidrocarburos esencialmente libre de tensioactivos no acuosos que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina
25 natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol,

pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinilo, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, anetol, camfeno, p-cimeno, anisaldeido, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes
5 de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidihidro-citronelal, ácido 10- alcanforsulfónico, cintronelal, mentona, y mezclas de los mismos, de modo que se forme la mezcla de extracción y un material residual. La mezcla de extracción incluye al menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en el líquido con trementina, y el
10 material residual incluye al menos una porción de material insoluble a partir de carbón que no es soluble en los líquidos con trementina. El material residual se separa de la mezcla de extracción, y la materia orgánica del material que contiene hidrocarburos se separa del líquido con trementina para producir una corriente de producto con hidrocarburos y una corriente del líquido con trementina, en
15 donde la corriente del producto con hidrocarburos incluye al menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir del carbón. Al menos una porción de la corriente del líquido con trementina se recicla al paso de contacto.

En otro aspecto, se proporciona un método para aumentar la producción de
20 una formación de hidrocarburos bajo la superficie sometida a operaciones de optimización de la recuperación. El método incluye los pasos de inyectar un líquido con trementina en la formación a través de un pozo de inyección. En ciertas realizaciones el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 40% en volumen de α -terpineol y por lo menos alrededor de 10% en volumen de
25 β -terpineol. El líquido con trementina solubiliza, extrae y/o desplaza los materiales que contienen hidrocarburos de la formación que son posteriormente recuperados de la formación con el líquido con trementina a través de un pozo de producción.

En ciertas realizaciones, el método incluye además separar los hidrocarburos del líquido con trementina. En aún otras realizaciones, el método incluye además reciclar el líquido con trementina al pozo de inyección. En ciertas realizaciones, está presente α -terpineol en una cantidad entre alrededor de 40 y 70% en volumen. En ciertas otras ciertas realizaciones, está presente α -terpineol en una cantidad de por lo menos alrededor de 70% en volumen. En aún otras realizaciones, está presente β -terpineol en una cantidad entre alrededor de 10 y 40% en volumen. En otras realizaciones, el líquido con trementina incluye además hasta alrededor de 10% en volumen de γ -terpineol. En otras realizaciones el líquido con trementina puede incluir hasta 25% en volumen de un solvente orgánico seleccionado entre metanol, etanol, propanol, tolueno y xilenos. El método es adecuado para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos durante las operaciones de recuperación primaria, secundaria y terciaria, incluyendo operaciones posteriores a la recuperación secundaria que incluyen inundación con agua.

En otro aspecto, se proporciona un líquido con trementina para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de arenas bituminosas. En una realización, el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 30% en volumen de α -terpineol; y por lo menos alrededor de 25% en volumen de β -terpineol. En otra realización, el líquido con trementina incluye entre alrededor de 30 y 70% en volumen de α -terpineol, entre alrededor de 25 y 55% en volumen de β -terpineol, hasta alrededor de 10% en volumen de α -terpeno, y hasta alrededor de 10% en volumen de β -terpeno.

En otro aspecto, se proporciona un líquido con trementina para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de fuentes de carbón de alto grado, como por ejemplo, antracita o carbón bituminoso. En una realización, el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 45% en

volumen de α -terpineol y por lo menos alrededor de 15% en volumen de β -terpineol. En otra realización, el líquido con trementina incluye entre alrededor de 45 y 80% en volumen de α -terpineol, entre alrededor de 15 y 45% en volumen de β -terpineol, hasta alrededor de 10% en volumen de α -terpeno, y hasta alrededor de 10% en volumen de β -terpeno.

En otro aspecto, se proporciona un líquido con trementina para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de fuentes de carbón de grado bajo. En una realización, el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 60% en volumen de α -terpineol y hasta alrededor de 30% en volumen de β -terpineol. En otra realización, el líquido con trementina incluye entre alrededor de 60 y 95% en volumen de α -terpineol, hasta alrededor de 30% en volumen de β -terpineol, hasta alrededor de 5% en volumen de α -terpeno, y hasta alrededor de 5% en volumen de β -terpeno.

En otro aspecto, se proporciona un líquido con trementina para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de pizarra bituminosa. Como se utiliza en la presente, pizarra bituminosa se refiere generalmente a cualquier roca sedimentaria que contiene materiales bituminosos. En una realización, el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 60% en volumen de α -terpineol y hasta alrededor de 30% en volumen de β -terpineol. En otra realización, el líquido con trementina incluye entre alrededor de 60 y 95% en volumen de α -terpineol, hasta alrededor de 30% en volumen de β -terpineol, hasta alrededor de 5% en volumen de α -terpeno, y hasta alrededor de 5% en volumen de β -terpeno.

En otro aspecto, se proporciona un líquido con trementina para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de petróleo crudo liviano y medio. En una realización, el líquido con trementina incluye por lo menos entre alrededor de 40 y 70% en volumen de α -terpineol y por lo menos

entre alrededor de 30 y 40% en volumen de β -terpineol. En aún otras realizaciones, el líquido con trementina incluye entre alrededor de 40 y 70% en volumen de α -terpineol, entre alrededor de 30 y 40% en volumen de β -terpineol, hasta alrededor de 10% en volumen de α -terpeno, y hasta alrededor de 10% en
5 volumen de β -terpeno.

En otro aspecto, se proporciona un líquido con trementina para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de petróleo crudo pesado y extra pesado. En una realización, el líquido con trementina incluye por lo menos entre alrededor de 50 y 70% en volumen de α -terpineol y por lo
10 menos entre alrededor de 30 y 40% en volumen de β -terpineol. En otra realización, el líquido con trementina incluye entre alrededor de 50 y 70% en volumen de α -terpineol, entre alrededor de 30 y 40% en volumen de β -terpineol, hasta alrededor de 10% en volumen de α -terpeno, y hasta alrededor de 10% en volumen de β -terpeno.

15 En otro aspecto, se proporciona un método para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de arenas bituminosas. El método incluye obtener una muestra de arenas bituminosas, tal como por ejemplo, mediante la explotación minera de una formación rica en arenas bituminosas para proporcionar una muestra de arenas bituminosas, donde la muestra de arena
20 bituminosa incluye materia orgánica que contiene hidrocarburos recuperables y material residual inorgánico o insoluble. La muestra de arenas bituminosas es suministrada a un recipiente de contacto, donde el recipiente de contacto incluye por lo menos una entrada para suministrar un líquido de extracción de hidrocarburos que consiste esencialmente en un líquido con trementina para la
25 recuperación de hidrocarburos para la recuperación de hidrocarburos a partir de las arenas bituminosas. La muestra de arenas bituminosas se pone en contacto con un líquido de extracción de hidrocarburos y se agita para extraer la materia

orgánica que contiene hidrocarburos a partir de las arenas bituminosas a fin de producir material residual y una mezcla de extracción. La mezcla de extracción incluye el líquido de extracción de hidrocarburos y materia orgánica que contiene hidrocarburos recuperados; el material residual que incluye al menos una porción
5 del material insoluble. La mezcla de extracción se separa del material residual, y además se separa de una corriente del producto con hidrocarburos y una corriente de un líquido de extracción de hidrocarburos, en donde la corriente del líquido de extracción de hidrocarburos incluye al menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída a partir de arenas bituminosas. En
10 ciertas realizaciones, el método incluye además el paso de reciclar la corriente de líquido con trementina al recipiente de extracción. En otras realizaciones, la mezcla de extracción puede separarse por destilación para producir la corriente de producto con hidrocarburos y la corriente de reciclado de líquido con trementina.

15 En ciertas realizaciones, el líquido con trementina puede incluir α -terpineol. En otras realizaciones, el líquido con trementina puede incluir por lo menos alrededor de 40% en volumen de α -terpineol y entre alrededor de 10 y 40% en volumen de β -terpineol. En ciertas realizaciones, se emplean entre alrededor de 0,5 y 4 equivalentes del líquido con trementina para poner en contacto con las
20 arenas bituminosas y recuperar hidrocarburos. En ciertas realizaciones, se emplea entre alrededor de 0,5 y 2,0 equivalentes de líquido con trementina para poner en contacto con las arenas bituminosas y recuperar hidrocarburos.

En otro aspecto, se proporciona un método para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de pizarra bituminosa rica en
25 hidrocarburos. El método incluye la explotación minera de una formación rocosa que incluye materia orgánica que contiene hidrocarburos para producir pizarra bituminosa rica en hidrocarburos que incluye material con hidrocarburos

recuperables y material inorgánico o insoluble. La pizarra bituminosa se muele para producir pizarra bituminosa molida que contiene hidrocarburos. La pizarra bituminosa molida que contiene hidrocarburos se filtra luego con una malla filtrante para prevenir o controlar la provisión de partículas excesivamente grandes al proceso de extracción. La pizarra bituminosa molida que contiene hidrocarburos se suministra a un recipiente de contacto, donde el recipiente de contacto incluye por lo menos una entrada para suministrar un líquido de extracción de hidrocarburos que consiste esencialmente en un líquido con trementina para la recuperación de hidrocarburos a partir de la pizarra bituminosa molida que contiene hidrocarburos. La pizarra bituminosa molida que contiene hidrocarburos se pone en contacto con el líquido de extracción de hidrocarburos de modo que se forme una mezcla de extracción y un material residual, en donde la mezcla de extracción incluye al menos una porción de una materia orgánica que contiene hidrocarburos en el solvente de extracción de hidrocarburos y el material residual incluye al menos una porción del material insoluble a partir de pizarra bituminosa. La mezcla de extracción se separa del material residual. La materia orgánica que contiene hidrocarburos del líquido de extracción de hidrocarburos en la mezcla de extracción se separa del líquido con trementina para producir una corriente del producto con hidrocarburos que incluye al menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos y una corriente del líquido de extracción de hidrocarburos. En ciertas realizaciones, la corriente de líquido con trementina se recicla al recipiente de extracción. En otras realizaciones, la pizarra bituminosa molida que contiene hidrocarburos tiene un tamaño de partícula media de menos de alrededor de 0,42 mm de diámetro. En otras realizaciones del método para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de pizarra bituminosa, el líquido con trementina incluye por lo menos un compuesto seleccionado entre trementina natural,

trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas terpénicas, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, o mezclas de los mismos. En otras realizaciones, el líquido con trementina incluye por lo menos un compuesto seleccionado entre geraniol, 3-careno, dipenten (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinilo, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, y mezclas de los mismos. En otras realizaciones, el líquido con trementina incluye por lo menos un compuesto seleccionado entre anetol, canfeno, p-cimeno, anisaldehído, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alocimeno, alcoholes de alocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, canfor, citral, 7-metoxidihidrocitronelal, ácido 10-canforsulfónico, cintronelal, mentona, y mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, el líquido con trementina puede incluir α -terpineol. En otras realizaciones, el líquido con trementina puede incluir por lo menos alrededor de 40% en volumen de terpineol y entre alrededor de 10 y 40% en volumen de β -terpineol. En ciertas realizaciones, se emplean entre 0,5 y 4 equivalentes del líquido con trementina para poner en contacto con la pizarra bituminosa y recuperar materia orgánica que contiene hidrocarburos. En ciertas realizaciones, se emplea entre 0,5 y 2,0 equivalentes de líquido con trementina para poner en contacto con la pizarra bituminosa y recuperar hidrocarburos.

En otro aspecto, se proporciona un método para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de una formación subterránea rica en carbón. El método incluye obtener un carbón, tal como por ejemplo, mediante la explotación minera de la formación subterránea para producir carbón, donde el carbón incluye materia orgánica que contiene hidrocarburos recuperables y material inorgánico o insoluble. El carbón se muele para producir carbón molido y se filtra para proporcionar una muestra de tamaño uniforme o deseado. El carbón

molido se suministra a un recipiente de contacto, donde el recipiente de contacto incluye por lo menos una entrada para suministrar un líquido de extracción de hidrocarburos que consiste esencialmente en un líquido con trementina para la recuperación de hidrocarburos a partir de carbón molido, y se pone en contacto

5 con el líquido de extracción de hidrocarburos de modo que se forma una mezcla de extracción y un material residual en donde la mezcla de extracción incluye al menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en el líquido de extracción de hidrocarburos. La mezcla residual incluye al menos una porción del material insoluble a partir de carbón. La mezcla residual se separa de

10 la mezcla de extracción. La materia orgánica que contiene hidrocarburos se separa del líquido que contiene hidrocarburos para producir una corriente del producto con hidrocarburos que incluye al menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de carbón y una corriente del líquido de extracción de hidrocarburos. En ciertas realizaciones, el método incluye

15 además reciclar la corriente de líquido de extracción de hidrocarburos al recipiente de contacto. En aún otras realizaciones, la corriente de producto de carbón líquido es suministrada a una refinería de carbón líquido. En ciertas realizaciones, la muestra de carbón incluye un carbón de grado bajo que tiene un tamaño de partícula medio de menos de alrededor de 0,4 mm. En ciertas realizaciones, la

20 muestra de carbón incluye un carbón de grado alto que tiene un tamaño de partícula medio de menos de alrededor de 1 mm.

En aún otras realizaciones del método para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de carbón, el líquido con trementina incluye por lo menos un compuesto seleccionado entre trementina natural,

25 trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas terpénicas, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, o mezclas de los mismos. En otras realizaciones, el líquido con

trementina incluye por lo menos un compuesto seleccionado entre geraniol, 3-careno, dipenten (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinilo, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, mentona, y mezclas de los mismos. En otras realizaciones, el líquido con

5 trementina incluye por lo menos un compuesto seleccionado entre anetol, canfeno, p-cimeno, anisaldehído, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alocimeno, alcoholes de alocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, canfor, citral, 7-metoxidihidrocitronelal, ácido 10-canforsulfónico, cintronelal, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentona, y mezclas de los mismos. En

10 ciertas realizaciones, el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 60% en volumen de α -terpineol. En ciertas realizaciones, el líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 45% en volumen de α -terpineol y por lo menos alrededor de 15% en volumen de β -terpineol. En ciertas otras realizaciones, el

15 líquido con trementina incluye por lo menos alrededor de 60% en volumen de α -terpineol y hasta alrededor de 30% en volumen de β -terpineol. En ciertas realizaciones, se emplean entre alrededor de 0,5 y 4 equivalentes del líquido con trementina para poner en contacto con carbón y recuperar materia orgánica que contiene hidrocarburos. En ciertas realizaciones, se emplea entre 0,5 y 2,0

20 equivalentes de líquido con trementina para poner en contacto con la pizarra bituminosa y recuperar materia orgánica que contiene hidrocarburos.

En otro aspecto, se proporciona un método para aumentar la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un pozo de producción, en donde el pozo de producción se acopla a la formación debajo de la

25 superficie que contiene hidrocarburos. que incluye material que contiene hidrocarburos. El método incluye los métodos de extracción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un proceso que incluye los pasos

de suministrar un pozo de inyección que está en comunicación fluida con la formación debajo de la superficie. Se proporciona un primer líquido libre de tensioactivos que incluye un líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos que consiste esencialmente en un líquido con trementina que incluye terpineol. El
5 líquido de extracción de hidrocarburos se inyecta a través del pozo de inyección y en la formación, en donde el líquido de extracción de hidrocarburos y la materia orgánica que contiene hidrocarburos de la formación debajo de la superficie que contiene hidrocarburos forma una mezcla de extracción que incluye al menos una
10 extracción en al menos una porción del líquido con trementina. La mezcla de extracción se recupera a partir de la formación a través del pozo de producción, y la mezcla de extracción para producir una corriente de producto con hidrocarburos y una corriente del líquido con trementina.

En otro aspecto, se proporciona un sistema para la recuperación de
15 materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de arenas bituminosas. El sistema de recuperación de arenas bituminosas incluye un tanque para suministrar un líquido con trementina y un recipiente de contacto, donde el recipiente de contacto incluye por lo menos una entrada para introducir el líquido con trementina y por lo menos una salida para recuperar una mezcla de
20 extracción a partir del recipiente de contacto. El sistema incluye además un primer transportador para suministrar arenas bituminosas al recipiente de contacto. Se proporciona un tanque de mantenimiento que incluye una línea que conecta éste al recipiente de contacto, donde la línea que conecta el recipiente de contacto y el tanque de mantenimiento incluye un filtro para prevenir el pasaje de sólidos al
25 tanque de mantenimiento. El sistema incluye además un segundo transportador para la recuperación y transporte de los sólidos.

En una realización, el recipiente de contacto es un filtro rotatorio inclinado que incluye una serie de aletas o bandejas para separar y/o controlar las arenas bituminosas. En otra realización, se proporcionan aletas o bandejas para aumentar o controlar el tiempo de contacto entre las arenas bituminosas y el líquido con trementina. En ciertas realizaciones, el líquido con trementina puede incluir α -terpineol. En otras realizaciones, el líquido con trementina puede incluir entre alrededor de 30% y alrededor de 70% en volumen de α -terpineol y entre alrededor de 25% y alrededor de 55% en volumen de β -terpineol.

En otro aspecto, se proporciona un sistema para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de pizarra bituminosa. El sistema incluye un tanque para suministrar un líquido con trementina y un molino para moler la pizarra bituminosa a un tamaño de partícula reducido. Se proporciona un recipiente de contacto que incluye por lo menos una entrada para introducir el líquido con trementina, por lo menos una entrada para recibir la pizarra bituminosa molida, por lo menos una salida para recuperar sólidos a partir del recipiente de contacto y por lo menos una salida para recuperar una mezcla de extracción a partir del recipiente de contacto. Se proporciona un primer transportador para suministrar pizarra bituminosa molida al recipiente de contacto. El sistema incluye además un tanque de mantenimiento, donde el tanque de mantenimiento incluye una línea que conecta éste al recipiente de contacto, donde la línea incluye un filtro para prevenir el pasaje de sólidos al tanque de mantenimiento; un segundo transportador para recuperar sólidos. En ciertas realizaciones, el sistema incluye además una línea para suministrar una mezcla de reacción que comprende hidrocarburos recuperados y el líquido con trementina a una refinería para su separación y/o procesamiento adicionales. En ciertas realizaciones, el líquido con trementina puede incluir α -terpineol. En ciertas realizaciones, el líquido con trementina puede incluir entre alrededor de 60% y

alrededor de 95% en volumen de α -terpineol y hasta alrededor de 30% en volumen de β -terpineol. En otras realizaciones, el líquido con trementina puede incluir entre alrededor de 70% y alrededor de 90% en volumen de α -terpineol y entre alrededor de 5% y alrededor de 25% en volumen de β -terpineol.

- 5 En otro aspecto, se proporciona un sistema para la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de carbón. El sistema incluye un tanque para suministrar un líquido con trementina y un molino para moler carbón para producir material particulado de tamaño reducido. Opcionalmente, el sistema puede incluir un filtro para restringir la introducción de partículas grandes.
- 10 Se proporciona un recipiente de contacto que incluye por lo menos una entrada para introducir el líquido con trementina y por lo menos una salida para recuperar sólidos y líquidos a partir del recipiente de contacto. El recipiente de contacto incluye además dispositivos de agitación para la mezcla exhaustiva del líquido con trementina y el carbón molido. Se proporciona un separador para separar los
- 15 sólidos y líquidos, donde el separador incluye una entrada, una salida y una línea que conecta la entrada del separador con la salida del recipiente de contacto. El sistema incluye además un tanque de mantenimiento, donde el tanque de mantenimiento incluye una línea que conecta el tanque de mantenimiento al separador, donde la línea incluye un filtro para prevenir el pasaje de sólidos al
- 20 tanque de mantenimiento.

- En ciertas realizaciones, el sistema incluye además un filtro para prevenir selectivamente que las partículas que tienen un diámetro medio mayor que alrededor de 1 mm sean introducidas al recipiente de contacto. En otras ciertas realizaciones, el sistema incluye además una línea para suministrar un producto
- 25 de carbón líquido a una refinería para su procesamiento adicional. En ciertas realizaciones, el sistema incluye además un primer transportador para suministrar carbón molido al recipiente de contacto. En otras realizaciones, el sistema incluye

además un segundo transportador para eliminar sólidos del separador. En ciertas realizaciones, el líquido con trementina puede incluir α -terpineol. En realizaciones dirigidas a la recuperación de hidrocarburos a partir de carbón de alto grado, el líquido con trementina puede incluir entre alrededor de 45% y alrededor de 80% en volumen de α -terpineol y entre alrededor de 15% y alrededor de 45% en volumen de β -terpineol. En realizaciones dirigidas a la recuperación de hidrocarburos a partir de carbón de grado bajo, el líquido con trementina puede incluir entre alrededor de 60% y 95% en volumen de α -terpineol y entre alrededor de 0% y alrededor de 30% en volumen de β -terpineol.

10 En ciertas realizaciones, el líquido de extracción de hidrocarburos puede separarse de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en, adyacente a o en estrecha proximidad al sitio de extracción del material que contiene hidrocarburos, por ejemplo, carbón, pizarra bituminosa, arenas bituminosas, petróleo crudo, petróleo crudo pesado, gas natural y gas de petróleo, betún crudo, kerógeno, asfalto natural y/o asfalteno.

En otras realizaciones, el líquido de extracción de hidrocarburos puede separarse parcialmente de la materia orgánica que contiene hidrocarburos adyacente a o en estrecha proximidad al sitio de extracción. En dichas realizaciones, se permite que una porción del líquido de extracción de hidrocarburos permanezca en la materia orgánica que contiene hidrocarburos para de esa manera reducir la viscosidad y prevenir la corrosión durante el almacenaje y transporte.

20 En otras realizaciones, la separación del líquido de extracción de hidrocarburos de la materia orgánica que contiene hidrocarburos se produce en una instalación corriente abajo que puede estar distante del sitio de extracción, e.g. en una refinería.

En otro aspecto, la separación parcial o total de los líquidos que extraen hidrocarburos puede aplicarse a otros métodos de recuperación de hidrocarburos a fin de obtener las ventajas proporcionadas por la presente invención.

En otro aspecto, se proporcionó un método para optimizar un líquido con
5 trementina para la extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un material que contiene hidrocarburos. Generalmente, el método incluye proporcionar una muestra del material que contiene hidrocarburos y analizar el material con hidrocarburos para determinar el tipo de hidrocarburos a extraer. Se proporciona una formulación para la extracción de materia orgánica que contiene
10 hidrocarburos a partir de material con hidrocarburos, donde la formulación es una función del tipo de formación, condiciones generales de operación, y el tamaño del material particulado con hidrocarburos. Generalmente, la formulación incluye por lo menos alrededor de 40% en volumen de α -terpineol y por lo menos alrededor de 10% en volumen de β -terpineol. La cantidad de α -terpineol y β -
15 terpineol en la formulación se ajustan entonces basándose en los parámetros descritos anteriormente. En general, aunque el método descrito anteriormente proporciona un buen punto de inicio para determinar la formulación deseada para la extracción de diversos materiales que contiene hidrocarburos, para otros materiales que contienen hidrocarburos y bajo condiciones operativas
20 especificadas, pueden realizarse una serie de experimentos diseñados estadísticamente o una serie de experimentos según un método de optimización para determinar la composición óptima del líquido con trementina.

Como se muestra en la Tabla 1, la formulación específica para la extracción, licuefacción y/o solubilización de materia orgánica que contiene
25 hidrocarburos a partir de arenas bituminosas variará basándose en el tamaño de partícula. En ciertas realizaciones, el método para preparar un líquido con trementina para la extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos a

partir de arenas bituminosas incluye ajustar la cantidad de α -terpineol y β -terpineol en la formulación en función del tamaño de las partículas sólidas ricas en hidrocarburos a extraer. En otras realizaciones, si el material orgánico particulado ñeque contiene hidrocarburos incluye carbón de grado bajo o una pizarra bituminosa, la cantidad de α -terpineol en el líquido con trementina aumenta y la cantidad de β -terpineol en el líquido con trementina disminuye. En otras realizaciones, si el material orgánico particulado que contiene hidrocarburos incluye arenas bituminosas, la cantidad de α -terpineol en el líquido con trementina disminuye y la cantidad de β -terpineol en el líquido con trementina aumenta. En otras realizaciones, si el material orgánico particulado que contiene hidrocarburos incluye arenas bituminosas y el diámetro medio del material particulado es menor que alrededor de 4,76 mm, la cantidad de α -terpineol en el líquido con trementina disminuye entonces y la cantidad de β -terpineol en el líquido con trementina aumenta. En otras realizaciones, si el material orgánico particulado que contiene hidrocarburos incluye arenas bituminosas y el diámetro medio del material particulado es mayor que alrededor de 25 mm (1 mesh), la cantidad de α -terpineol en el líquido con trementina disminuye entonces y la cantidad de β -terpineol en el líquido con trementina aumenta.

Tabla 1: Formulaciones para la extracción de arenas bituminosas basándose en el tamaño de partícula

Tamaño de partícula (mm de diámetro)	α -terpineol	β -terpineol	α -/ β -terpeno	otros
< 5 mm	30-50% vol	35-55% vol	10% vol	5% vol
5 mm – 25 mm	40-60% vol	30-50% vol	10% vol	5% vol
> 25 mm	50-70% vol	25-45% vol	10% vol	5% vol

Al igual que como se mostró anteriormente con respecto a la extracción de arenas bituminosas, como se muestra en las Tablas 2 y 3, la formulación para la extracción, licuefacción y/o solubilización del carbón depende del tamaño de partícula y de la calidad del carbón a extraer, y de las condiciones generales de operación. En una realización del método para preparar un líquido con trementina para la extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos, si el material que contiene hidrocarburos incluye antracita, carbón bituminoso u otros carbones de alto grado y el diámetro medio del material particulado es menor que alrededor de 0,1 mm, la cantidad de α -terpineol en el líquido con trementina disminuye entonces y la cantidad de β -terpineol en el líquido con trementina aumenta. En otras realizaciones, si el material particulado rico en hidrocarburos incluye antracita, carbón bituminoso, u otros carbones de alto grado y el diámetro medio del material particulado es mayor que alrededor de 1 mm, la cantidad de α -terpineol en el líquido con trementina disminuye entonces y la cantidad de β -terpineol en el líquido con trementina aumenta. En otra realización, si el material particulado rico en hidrocarburos incluye carbón de grado bajo y el diámetro medio del material particulado es menor que alrededor de 0,074 mm, la cantidad de α -terpineol en el líquido con trementina disminuye y la cantidad de β -terpineol en el líquido con trementina aumenta. En otra realización, si el material particulado rico en hidrocarburos incluye carbón de grado bajo y el diámetro medio del material particulado es mayor que alrededor de 0,4 mm, la cantidad de α -terpineol en el líquido con trementina disminuye entonces y la cantidad de β -terpineol en el líquido con trementina aumenta.

Tabla 2. Formulaciones para la extracción de carbón de grado alto basándose en el tamaño de partícula

Tamaño de partícula (mm de diámetro)	α -terpineol	β -terpineol	α -/ β -terpeno	otros
< 0,15 mm	45-65% vol	35-45% vol	10% vol	0% vol
0,8 mm – 0,15 mm	50-70% vol	20-40% vol	10% vol	0% vol
> 0,8 mm	60-80% vol	15-35% vol	10% vol	0% vol

Tabla 3. Formulaciones para la extracción de carbón de grado bajo basándose en el tamaño de partícula

Tamaño de partícula (mm de diámetro)	α -terpineol	β -terpineol	α -/ β -terpeno	otros
< 0,07 mm)	60-80% vol	10-30% vol	5% vol	0% vol
0,07 mm – 0,4 mm	70-90% vol	5-25% vol	5% vol	0% vol
> 0,4 mm	75-95% vol	0-20% vol	5% vol	0% vol

Al igual que como se mostró anteriormente con respecto a la extracción de arenas bituminosas y carbón, como se muestra en la Tabla 4, la formulación para la extracción, licuefacción y/o solubilización de pizarra bituminosa depende del tamaño de partícula. En una realización del método para preparar una composición para la extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos, si el material particulado rico en hidrocarburos incluye pizarra bituminosa y el diámetro medio del material particulado es menor que alrededor de 0,074 mm, la

cantidad de α -terpineol en el líquido con trementina disminuye entonces y la cantidad de β -terpineol en el líquido con trementina aumenta. En otra realización, si el material particulado rico en hidrocarburos incluye pizarra bituminosa y el diámetro medio del material particulado es mayor que alrededor de 0,42 mm, la cantidad de α -terpineol en el líquido con trementina disminuye entonces y la cantidad de β -terpineol en el líquido con trementina aumenta.

Tabla 4. Formulaciones para la extracción de pizarra bituminosa basándose en el tamaño de partícula

Tamaño de partícula (mm de diámetro)	α -terpineol	β -terpineol	α -/ β -terpeno	otros
< 0,07 mm	60-80% vol	10-30% vol.	5% vol	0% vol
0,07 mm - 0,4 mm	70-90% vol	5-25% vol	5% vol	0% vol
> 0,4 mm	75-95% vol	0-20% vol	5% vol	0% vol

10

La formulación para la extracción de petróleo crudo depende del mismo modo del tipo de petróleo crudo a extraer, licuar y/o solubilizar. Como se muestra en la Tabla 5, la formulación para la extracción, licuefacción y/o solubilización de petróleo crudo es en función del tamaño de partícula y de la calidad de la densidad del petróleo crudo a extraer. El método incluye proporcionar una formulación de líquido con trementina que comprende por lo menos alrededor de 50% en volumen de α -terpineol y por lo menos alrededor de 20% en volumen de β -terpineol; ajustar la cantidad de α -terpineol y β -terpineol en la formulación de líquido con trementina basándose en la densidad del hidrocarburo líquido a extraer. En una realización, si la gravedad API del hidrocarburo líquido a extraer

15

20

es mayor que alrededor de 22°, la cantidad de α -terpineol en el líquido con trementina disminuye entonces y la cantidad de β -terpineol en el líquido con trementina aumenta. En otra realización, si la gravedad API del hidrocarburo líquido a extraer es menor que alrededor de 22, la cantidad de α -terpineol en el

5 líquido con trementina aumenta entonces y la cantidad de β -terpineol en el líquido con trementina disminuye. Como se utiliza en la presente, los petróleos livianos tienen un API de por lo menos alrededor de 31°, los petróleos crudos medios tienen un API de entre alrededor de 22° y alrededor de 31°, el petróleo pesado tiene un API de entre alrededor de 10° y alrededor de 22°, y el petróleo extra

10 pesado tiene un API de menos de alrededor de 10°.

Tabla 5. Formulaciones para la extracción de petróleo crudo basándose en la densidad API

Tipo de crudo	α -terpineol	β -terpineol	α -/ β -terpeno	otros
Crudo liviano/ medio (API mayor que 22°)	40-70% vol	30-40% vol	10% vol	10% vol
Crudo pesado/ extra pesado (API menor que 22°)	50-70% vol	20-35% vol	10% vol	5% vol

15 En otro aspecto, se proporciona un método para la preparación de un líquido con trementina para mejorar la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos líquidos a partir de una formación subterránea. El método incluye preparar una formulación que comprende por lo menos alrededor de 50%

en volumen de α -terpineol y por lo menos alrededor de 20% en volumen de β -terpineol, y ajustar la cantidad de α -terpineol y β -terpineol en la formulación basándose en las características geológicas de la formación subterránea.

En otro aspecto, se proporciona una composición para limpiar y/o recuperar
5 hidrocarburos de recipientes que contienen hidrocarburos líquidos, donde la
composición incluye por lo menos un compuesto seleccionado entre trementina
natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -
pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas terpénicas, α -terpeno, β -
terpeno, γ -terpeno, o mezclas de los mismos. En otras realizaciones, la
10 composición para limpiar y/o recuperar hidrocarburos incluye por lo menos un
compuesto seleccionado entre geraniol, 3-careno, dipenten (p-menta-1,8-dieno),
nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol,
dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinilo, citronelol,
acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, y mezclas de los
15 mismos. En aún otras realizaciones, la composición para limpiar y/o recuperar
hidrocarburos incluye por lo menos un compuesto seleccionado entre anetol,
canfeno, p-cimeno, anisaldehído, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo,
ocimeno, alocimeno, alcoholes de alocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-
epoxioctano, canfor, citral, 7-metoxidihidrocitronelal, ácido 10-canforsulfónico,
20 cintronelal, mentona, y mezclas de los mismos. En una realización, la
composición incluye por lo menos un compuesto de los siguientes: α -pineno, β -
pineno, α -terpineol, β -terpineol. En otra realización, la composición incluye por lo
menos alrededor de 25% en volumen de α -terpineol o β -terpineol.

En otro aspecto, se proporciona un método para limpiar y/o recuperar
25 hidrocarburos de un recipiente que contiene un hidrocarburo líquido. El método
incluye poner en contacto el interior del recipiente con una composición limpiadora
de hidrocarburos que incluye por lo menos un compuesto seleccionado entre α -

pineno, β -pineno, α -terpineol y β -terpineol para generar una mezcla, donde la mezcla incluye el residuo de hidrocarburo líquido y la composición de limpieza de hidrocarburos. La mezcla se recupera y retira del recipiente. En ciertas realizaciones, la composición de limpieza incluye por lo menos alrededor de 25%
5 en volumen de α -terpineol o β -terpineol. En ciertas otras ciertas realizaciones, la composición de limpieza incluye por lo menos alrededor de 25% en volumen de α -terpineol y por lo menos alrededor de 25% en volumen de β -terpineol.

En una realización, la presente invención proporciona un método de extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un material
10 que contiene hidrocarburos, que comprende extraer la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un proceso que comprende, que esencialmente consiste en, o consiste en proporcionar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos que comprende un líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos que esencialmente consiste en un líquido con trementina, que pone en
15 contacto el material que contiene hidrocarburos con el líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos de modo que se forma una mezcla de extracción, la mezcla de extracción que comprende al menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos, y separar la mezcla de extracción de cualquier
20 material residual que contenga material no soluble del material que contiene hidrocarburos que no es soluble en el líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos.

En otra realización, la materia orgánica que contiene hidrocarburos entra en contacto con el líquido de extracción de hidrocarburos in situ en una formación
25 subterránea que contiene materia orgánica que contiene hidrocarburos, y se proporcionan los medios para extraer la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de una formación subterránea.

En otra realización, la mezcla de extracción puede separarse en una primer porción y una segunda porción, la primer porción de la mezcla de extracción que comprende un producto de hidrocarburos que comprende al menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos, la segunda
5 porción de la mezcla de extracción que comprende al menos una porción del líquido de extracción de hidrocarburos.

En una realización, la cantidad de materia orgánica extraída del material que contiene hidrocarburos es al menos alrededor de 50%. En otra realización, al menos alrededor de 70% de la materia orgánica se extrae del material que
10 contiene hidrocarburos. En otra realización a partir de alrededor de 75-100% de la materia orgánica se extrae del material que contiene hidrocarburos.

En otra realización, por ejemplo cuando el material es petróleo crudo super pesado e.g. crudo extra pesado de Venezuela, los métodos de la presente invención son operables para extraer al menos alrededor de 30-35% de la
15 cantidad de materia orgánica a partir del material que contiene hidrocarburos.

En otra realización, al menos alrededor de 80% de los hidrocarburos presentes en un material que contiene hidrocarburos y extraíbles en el líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos puede extraerse en el líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos dentro de alrededor de los 5 minutos de
20 contacto. En otras realizaciones, al menos alrededor de 80% de los hidrocarburos presentes en un material que contiene hidrocarburos y disueltos en el líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos puede extraerse en el líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos dentro de alrededor de los 3 minutos de contacto.

25 En una realización, el material que contiene hidrocarburos se pone en contacto con el líquido de extracción de hidrocarburos en una relación de al menos 2:1 de líquido con trementina y material que contiene hidrocarburos.

En ciertas realizaciones con extracción, e.g., a partir de carbón, los hidrocarburos que se extraen son predominantemente porciones volátiles del carbón, en oposición con el carbono fijado en el carbón.

En una realización, el material que contiene hidrocarburos puede ser un material natural que contiene hidrocarburos a partir de una formación geológica de origen natural. Algunos ejemplos de material natural que contiene hidrocarburos son carbón, petróleo crudo, alquitrán, arenas bituminosas, pizarra bituminosa, arenas petrolíferas, gas natural, gas de petróleo, betún crudo, kerógeno natural, asfalto natural, y asfalteno natural.

En una realización del método, la materia orgánica que contiene hidrocarburos se extrae en el líquido que contiene hidrocarburos en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 1% a alrededor de 100% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenidos dentro del material natural que contiene hidrocarburos. En ciertas realizaciones, al menos alrededor de 40 o 50%, en una realización al menos alrededor de 60%, en otra realización al menos alrededor de 70%, en aún otra realización al menos alrededor de 80%, y en otra realización al menos alrededor de 90% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenidos dentro del material natural que contiene hidrocarburos puede extraerse en el líquido de extracción de hidrocarburos. La extracción de algo de o toda la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir del material natural que contiene hidrocarburos en el líquido de extracción de hidrocarburos puede realizarse dentro de alrededor de los 3 segundos a 180 minutos de contacto, entre alrededor de 97 segundos y 30 minutos, o entre alrededor de 15 y 30 minutos en una realización dentro de menos que alrededor de los 10 minutos, en otra realización dentro de menos que alrededor de los 5 minutos, en otra realización dentro de los 3 segundos a alrededor de los 3 minutos a una temperatura de contacto en un rango de

alrededor de 10 a 400°C, en una realización menos que 100°C, en otra realización en un rango de alrededor de 20-30°C en un porcentaje en peso del líquido de extracción de hidrocarburos respecto del material natural que contiene hidrocarburos de alrededor de 10% a alrededor de 600%. En otra realización el
5 porcentaje en peso del líquido de extracción de hidrocarburos respecto del material natural que contiene hidrocarburos es desde alrededor de 1:1 a 2:1.

En una realización, la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de carbón se extrae en el líquido de extracción de hidrocarburos en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 60 a 100% de la materia
10 orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de la muestra de carbón y/o carbono total de al menos desde alrededor de 30% a 90% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de la muestra de carbón dentro de alrededor de los 3 segundos a 3 minutos de contacto a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 80 a
15 100°C en un porcentaje en peso del líquido de extracción de hidrocarburos respecto del carbón desde alrededor de 1:1 a 2:1.

En otra realización, la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de arenas bituminosas se extrae en el líquido de extracción de hidrocarburos en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 85 a 100% de la
20 materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro la muestra de arenas bituminosas dentro de alrededor de los 3 segundos a 3 minutos de contacto a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 30 a 60°C en un porcentaje en peso del líquido de extracción de hidrocarburos respecto de las arenas bituminosas desde alrededor de 1:1 a 2:1.

25 En otra realización, la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de pizarra bituminosa se extrae en el líquido de extracción de hidrocarburos en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 50 a 100% de la

materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de la muestra de pizarra bituminosa dentro de alrededor de los 3 segundos a 3 minutos de contacto a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 100 a 130°C en un porcentaje en peso del líquido de extracción de hidrocarburos respecto de la pizarra bituminosa desde alrededor de 1:1 a 2:1.

En otra realización, el petróleo crudo en una formación subterránea entra en contacto con el líquido de extracción de hidrocarburos in situ en la formación subterránea. Durante el contacto, la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de petróleo crudo extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 80 a 100% de materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de la muestra de petróleo crudo dentro de alrededor de los 3 segundos a 3 minutos de contacto en una relación desde alrededor de 1:1 a 1:2 del líquido de extracción de hidrocarburos respecto del volumen total de poros de la formación subterránea.

En otra realización, la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de gas natural se extrae en el líquido de extracción de hidrocarburos en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 50 a 100% de materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de la muestra de gas natural dentro de alrededor de los 3 segundos a 60 minutos de contacto a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 10 a 300°C en un porcentaje en peso del líquido de extracción de hidrocarburos respecto de dicho material que contiene hidrocarburos desde alrededor de 0,1 a 600%.

En otra realización, la presente invención proporciona un método para modificar compuestos de azufre en un material que contiene hidrocarburos que contienen azufre a partir de una formación geológica natural mediante el contacto o mezcla del material que contiene hidrocarburos con el líquido de extracción de

hidrocarburos de modo que la interacción del líquido con trementina con azufre en el material que contiene hidrocarburos es operable para modificar el material que contiene hidrocarburos e.g. inhibiendo los efectos corrosivos y tóxicos de una especie de azufre reactivo. Además, esta realización de la invención puede aplicarse al endulzamiento de un gas. El endulzamiento se logra a través del uso de un módulo de endulzamiento de una planta de procesamiento de gas y puede incluir bandejas, envasado, o similares.

Los materiales que contienen hidrocarburos que contienen azufre pueden incluir, aunque sin limitación, gas natural, gas de petróleo, petróleo crudo, arenas bituminosas, pizarra bituminosa, y carbón. El azufre puede estar presente como azufre elemental, sulfuro de hidrógeno, sulfuros, disulfuros, mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos, y similares, etc.

En otra realización, los materiales que contienen hidrocarburos que contienen azufre en forma gaseosa, tales como gas natural o gas de petróleo, puede hacerse bullir a través del de extracción de hidrocarburos para endulzar el gas.

En una realización, la presente invención proporciona un método para reducir la corrosión de una superficie corroible. Durante el transporte, perforación, operaciones en el pozo, exploración, producción de hidrocarburos, almacenaje, manipuleo, o producción del material que contiene hidrocarburos, por ejemplo a través de tuberías, tanques, revestimientos, herramientas de sondeo o brocas de perforación, las superficies metálicas que contactan los compuestos que contienen azufre en los materiales que contienen hidrocarburos pueden corroerse. La presente invención proporciona un método para reducir en forma significativa la corrosión mediante el agregado de un líquido reductor de la corrosión a un material que contiene hidrocarburos. La corrosión uniforme y diseminada puede inhibirse mediante los métodos de la presente invención. Cuando un material que

contiene hidrocarburos se mezcla con el líquido de reducción de la corrosividad — de esta manera formando una mezcla, la velocidad de corrosión de las superficies corroíbles en contacto con la mezcla se reduce sustancialmente en comparación con la corrosión de estas superficies cuando entran en contacto con el material que contiene hidrocarburos en ausencia del líquido reductor de la corrosión. En una realización, el líquido reductor de la corrosividad no produce un componente sulfonado estable. En otra realización, el azufre no se acumula en el líquido de extracción con trementina.

En algunas realizaciones, la mezcla comprende al menos desde alrededor de 0,0001 a 0,002 % en volumen del líquido reductor de la corrosividad. En otra realización, la mezcla comprende al menos desde alrededor de 0,0005% en volumen del líquido reductor de la corrosividad. En otra realización, la mezcla comprende al menos desde alrededor de 0,001% en volumen del líquido reductor de la corrosividad. En otra realización, la mezcla comprende al menos desde alrededor de 0,0015% en volumen del líquido de reducción de la corrosividad. En otra realización, la mezcla comprende al menos desde alrededor de 0,001% a 0,002% en volumen del líquido de reducción de la corrosividad. En otra realización, la mezcla comprende al menos desde alrededor de 0,01% a 10% en volumen del líquido de reducción de la corrosividad. En otra realización, la mezcla comprende al menos desde alrededor de 0,1% a 5% en volumen del líquido de reducción de la corrosividad. En aún otra realización, la mezcla comprende al menos desde alrededor de 0,5% a 2% en volumen del líquido de reducción de la corrosividad. En otra realización, la mezcla comprende al menos desde alrededor de 1% en volumen del líquido de reducción de la corrosividad.

En otra realización, la velocidad de corrosión se reduce en al menos alrededor de 2 veces en comparación con la corrosión de la superficie al entrar en

contacto con un material que contiene hidrocarburos en ausencia del líquido reductor de la corrosividad.

En otra realización la velocidad de corrosión se reduce en al menos alrededor de 3 veces. En otra realización, la velocidad de corrosión se reduce en
5 al menos alrededor de 4 veces en comparación con la corrosión de la superficie al entrar en contacto con un material que contiene hidrocarburos en ausencia del líquido reductor de la corrosividad.

En una realización, el líquido reductor de la corrosividad incluye α -terpineol, β -terpineol, β -pineno, y p-cimeno. En otra realización el líquido reductor de la
10 corrosividad incluye alrededor de 40% a alrededor de 60% de α -terpineol, alrededor de 30% a alrededor de 40% de β -terpineol, alrededor de 5% a alrededor de 20% de β -pineno, y alrededor de 0 a alrededor de 10% de p-cimeno. En otra realización, el líquido reductor de la corrosividad comprende una mezcla de los líquidos con trementina.

15 En ciertas realizaciones, el material que contiene hidrocarburos tratado con líquido reductor de la corrosividad es petróleo crudo, petróleo rudo pesado, arenas bituminosas, arenas petrolíferas, pizarra bituminosa, gas natural, gas de petróleo, o una combinación de los mismos.

En otra realización, la presente invención proporciona un método para
20 preparar un gas que contiene hidrocarburos poniendo en contacto un material que contiene hidrocarburos con un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos que incluye un líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos, en donde el líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos incluye un líquido con trementina, formando una mezcla, en donde la mezcla comprende al menos una
25 porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en un líquido con trementina extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos, y calentando la

mezcla para formar un gas que contenga el material de extracción de hidrocarburos e hidrocarburos extraído del material que contiene hidrocarburos.

En ciertas realizaciones, el material que contiene hidrocarburos es petróleo crudo, petróleo crudo pesado, arenas bituminosas, arenas petrolíferas, pizarra bituminosa, gas natural, gas de petróleo, o una combinación de los mismos.

La presente invención proporciona un método para incrementar la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un pozo de producción acoplado a una formación debajo de la superficie que contiene hidrocarburos que contiene material que contiene hidrocarburos. El método incluye: proporcionar un pozo de inyección en la comunicación del fluido con la formación debajo de la superficie, inyectar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos que comprende un líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos que esencialmente consiste en un líquido con trementina, e.g. terpineol, en la formación para formar una mezcla de extracción que comprende al menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos de la mezcla de extracción en al menos una porción del líquido con trementina, recuperar la mezcla de extracción a partir de la formación a través del pozo de producción, y separar la mezcla de extracción para producir una corriente del producto con hidrocarburos y una corriente del líquido con trementina. El líquido de extracción de hidrocarburos puede reciclarse para la reinyección.

La presente invención proporciona un método para recuperar la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de arenas bituminosas. El método incluye obtener arenas bituminosas que comprenden materia orgánica que contiene hidrocarburos recuperables, suministrar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos que comprendes un líquido de extracción de hidrocarburos que comprende un líquido con trementina que comprende al menos uno de α -terpineol o β -terpineol, suministrar la muestra de arenas bituminosas a un

- recipiente de contacto, poner en contacto la muestra de arenas bituminosas con el líquido de extracción de hidrocarburos en un recipiente de contacto y agitar la muestra de arenas bituminosas con el líquido de extracción de hidrocarburos de modo que se forme una mezcla de extracción y un material residual, separar la
- 5 mezcla de extracción del material residual, separar la mezcla de extracción en una corriente de producto con hidrocarburos y una corriente de un líquido de extracción de hidrocarburos, y reciclar al menos una porción de la corriente del líquido de extracción de hidrocarburos al paso de contacto. La mezcla de extracción incluye al menos una porción de la materia orgánica que contiene
- 10 hidrocarburos en el líquido de extracción de hidrocarburos y el material residual incluye al menos una porción de material insoluble de las arenas bituminosas que no es soluble en el líquido de extracción de hidrocarburos y la corriente de producto con hidrocarburos incluye al menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de las arenas bituminosas.
- 15 La presente invención proporciona un método para recuperar materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de pizarra bituminosa molida que contiene hidrocarburos. EL método incluye poner en contacto la pizarra bituminosa molida que contiene hidrocarburos con un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos que comprende un líquido de extracción de
- 20 hidrocarburos no acuosos que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido
- 25 de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinilo, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, anetol, camfeno, p-cimeno, anisaldeido, 3,7-

dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidihidro-citronelal, ácido 10- alcanforsulfónico, cintronelal, mentona, y mezclas de los mismos, filtrar la pizarra bituminosa molida que contiene

5 hidrocarburos, alimentar pizarra bituminosa triturada que contiene hidrocarburos en un recipiente de contacto, poner en contacto la pizarra bituminosa molida que contiene hidrocarburos con el líquido de extracción de hidrocarburos de modo que se forme una mezcla de extracción y un material residual , separar la mezcla de extracción del material residual, separar la materia orgánica que contiene

10 hidrocarburos del líquido de extracción de hidrocarburos en la mezcla de extracción para producir una corriente de producto con hidrocarburos y una corriente de un líquido de extracción de hidrocarburos, la corriente de producto con hidrocarburos que comprende al menos una porción del materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de pizarra bituminosa molida que contiene

15 hidrocarburos, y reciclar al menos una porción de la corriente del líquido de extracción de hidrocarburos al paso de contacto. La mezcla de extracción que comprende al menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en el líquido de extracción de hidrocarburos, el material residual que comprende al menos una porción de material insoluble a partir de pizarra

20 bituminosa que no es soluble en el líquido de extracción de hidrocarburos

La presente invención proporciona un método para recuperar la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de formación debajo de la superficie tica en carbón que contiene hidrocarburos. El método incluye obtener y moler carbón que comprende una materia orgánica que contiene hidrocarburos

25 recuperables para producir carbón triturado, filtrara el carbón triturado, alimentar el carbón triturado en un recipiente de contacto, dicho recipiente de contacto posee al menos una entrada para suministra un líquido de extracción de

hidrocarburos al recipiente de contacto, poner en contacto el carbón triturado con un líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos esencialmente libre de tensioactivos que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, 5 trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinilo, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, 10 anetol, camfeno, p-cimeno, anisaldeído, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidihidro-citronelal, ácido 10-alcanforsulfónico, cintronelal, mentona, y mezclas de los mismos de modo que se forme una mezcla de extracción y un material residual, la mezcla de extracción 15 que comprende al menos una porción del materia orgánica que contiene hidrocarburos en el líquido de extracción de hidrocarburos, el material residual que comprende al menos una porción de material insoluble a partir de carbón que no es soluble en el líquido de extracción de hidrocarburos, separar el material residual de la mezcla de extracción, separar la materia orgánica que contiene 20 hidrocarburos del líquido de extracción de hidrocarburos para producir una corriente de producto con hidrocarburos y una corriente de un líquido de extracción de hidrocarburos, la corriente de producto con hidrocarburos que comprende al menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de carbón, y reciclar al menos una porción de la corriente 25 del líquido de extracción de hidrocarburos al paso de contacto, en donde dicho primer líquido no contiene agua o esencialmente no contiene agua.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. En este ejemplo, se licuó carbón de la veta de Pittsburgh en el Condado de Washington, Pennsylvania con el reactivo α -terpineol. La muestra de carbón se obtuvo del Banco de Carbón de la Universidad del Estado de Pennsylvania, que brindó el siguiente análisis inmediato; 2,00 % en peso de
5 humedad en la recepción, 9,25 % en peso de cenizas secas, 38,63 % en peso de materia volátil seca, y 50,12 % en peso de carbono fijo seco. El tamaño de partícula de la muestra de carbón era de alrededor de 60 mesh. Se agregaron lentamente alrededor de 60 g de α -terpineol a alrededor de 30 g de la muestra de
10 carbón colocada en un recipiente de extracción, dando lugar de este modo a una relación reactivo:muestra de 2 a 1. El recipiente de extracción tapado aunque no herméticamente que contenía la mezcla resultante de α -terpineol y carbón se mantuvo a una temperatura constante de alrededor de 96°C agitando continuamente. Sin llevar a ebullición el α -terpineol, la presión en el recipiente de
15 extracción permanecía a una presión ambiente ligeramente menor de $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm). Después de alrededor de 30 minutos, se filtró la mezcla y las partículas de carbón retenidas en el filtro se lavaron con etanol y se secaron a peso constante. Tomando como base la pérdida de peso, se determinó que la conversión, es decir el grado de licuefacción, de la muestra de carbón era de
20 alrededor de 68 % en peso.

Ejemplo 2. Este ejemplo es idéntico al Ejemplo 1 en todos los aspectos excepto en dos. Después de mantener una temperatura de aproximadamente 96°C, durante alrededor de 30 minutos como se hizo en el Ejemplo 1, el recipiente de extracción que contenía la muestra de carbón y α -terpineol se mantuvieron a
25 una temperatura de alrededor de 135°C durante un periodo adicional de alrededor de 30 minutos. La presión en el recipiente de extracción permanecía a una presión ambiente ligeramente menor de $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm). Se determinó

que la conversión, es decir el grado de licuefacción de la muestra de carbón era de alrededor de 70 % en peso.

Ejemplo 3. La muestra de carbón utilizada provenía del mismo origen con el mismo análisis inmediato que las empleadas en los dos ejemplos precedentes.

- 5 Se agregaron alrededor de 31 g de α -terpineol a alrededor de 31 g de la muestra de carbón en un recipiente de extracción. La mezcla se mantuvo a alrededor de 96°C y a una presión ambiente ligeramente menor que aproximadamente $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm) durante alrededor de 30 minutos. Se determinó que la conversión, es decir, el grado de licuefacción, de la muestra de carbón obtenida
10 era de alrededor de 71 % en peso pesando la muestra después de filtrar, lavar y secar como se hizo en los dos ejemplos precedentes.

- Ejemplo 4.** Este ejemplo es idéntico al del Ejemplo 3, excepto que se reemplazó alrededor de 30 % en peso de α -terpineol con hexano, proporcionando un reactivo que incluye 70% en peso de α -terpineol y 30% en peso de hexano.
15 Esto redujo la conversión, es decir, el grado de licuefacción, a alrededor de 1,3 % en peso.

- Ejemplo 5.** El origen y análisis inmediato de la muestra de carbón y las condiciones experimentales en cuanto a la temperatura, la presión y la relación reactivo a muestra en este ejemplo fueron similares a los del Ejemplo 3. La
20 duración de la extracción, no obstante, se redujo de alrededor de 30 minutos a alrededor de 20 minutos. Además, alrededor de 30 % en peso de α -terpineol se reemplazó con 1-butanol, proporcionando un reactivo que incluye 70% en peso de α -terpineol y 30% en peso de 1-butanol. La cantidad de carbón licuado fue solamente de alrededor de 0,30 g, correspondiendo a una conversión de
25 alrededor de 1,0 % en peso.

Ejemplo 6. Este ejemplo es similar al Ejemplo 3 en cuanto al origen y análisis inmediato de la muestra de carbón y la temperatura, presión y duración

de la extracción. La cantidad de la muestra de carbón utilizada fue, no obstante, de alrededor de 25 g y el reactivo comprendía alrededor de 24 g (80 % en peso) de α -terpineol y alrededor de 6 g (20 % en peso) de xilenos, proporcionando un reactivo que incluye 70% en peso de α -terpineol y 30% en peso de xilenos. El
5 carbón licuado era de alrededor de 10,0 g, correspondiendo a una conversión de alrededor de 40 % en peso.

Ejemplo 7. En este ejemplo, se licuó carbón de la veta de Wyodak en el Condado de Campbell, Wyoming, con reactivo α -terpineol. La muestra de carbón se obtuvo del Banco de Carbón de la Universidad del Estado de Pennsylvania,
10 que brindó el siguiente análisis inmediato; 26,30 % en peso de humedad en la recepción, 7,57 % en peso de cenizas secas, 44,86 % en peso de materia volátil seca, y 47,57 % en peso de carbono fijo seco. El tamaño de partícula de la muestra de carbón era de alrededor de 20 mesh. Se agregaron lentamente alrededor de 60 g de α -terpineol a alrededor de 30 g de la muestra de carbón
15 colocada en un recipiente de extracción, dando lugar de este modo a una relación reactivo:muestra de alrededor de 2 a 1. El recipiente de extracción tapado aunque no herméticamente que contenía la mezcla resultante de α -terpineol y carbón se mantuvo a una temperatura constante de alrededor de 96°C agitando continuamente. Sin llevar a ebullición el α -terpineol, la presión en el recipiente de
20 extracción permanecía a una presión ambiente ligeramente menor de $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm). Después de alrededor de 30 minutos, se filtró la mezcla del recipiente de extracción y las partículas de carbón retenidas en el filtro se lavaron con etanol y se secaron a peso constante. Tomando como base la pérdida de peso se determinó que la conversión, es decir, el grado de licuefacción de la
25 muestra de carbón era de 75 % en peso.

Ejemplo 8. El experimento de este ejemplo se llevó a cabo en condiciones idénticas a las del ejemplo precedente, excepto una. Se agregaron alrededor de

15 g de α -terpineol en lugar de alrededor de 60 g, como se hizo en el ejemplo precedente, a alrededor de 30 g de la muestra de carbón, obteniendo de este modo una relación reactivo:carbón de 0,5 a 1. La conversión obtenida, es decir el grado de licuefacción de la muestra de carbón disminuyó de alrededor de 75 % en peso, obtenido en el ejemplo precedente, a alrededor de 69 % en peso.

Ejemplo 9. En este ejemplo, se solubilizaron alrededor de 3 g de pizarra bituminosa de la región de Green-river, Colorado, con alrededor de 9 g de α -terpineol, dando así lugar a una relación muestra:reactivo de 3 a 1, para extraer kerógeno (materia orgánica) y/o betún (materia orgánica) a partir de la misma. Se determinó que el contenido de carbono orgánico, incluyendo carbono volátil y fijo, era de alrededor de 22,66% en peso mediante una compañía analítica certificada. Se realizaron dos experimentos con las muestras de pizarra bituminosa, que tenían un tamaño de partícula de 60 mesh, a temperatura y presión ambientes de alrededor de 25°C y ligeramente menor que alrededor de $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm), respectivamente. Las pérdidas de peso de las muestras se determinaron pesando después de filtrar, lavar con etanol y secar. Estas pérdidas fueron de alrededor de 9% en peso después de aproximadamente 30 minutos y de alrededor de 17% en peso después de aproximadamente 45 minutos. A partir de estas pérdidas de peso, la conversión, es decir el grado de extracción de kerógeno (materia orgánica) y/o betún (materia orgánica) se estimó en alrededor de 40% en peso para el primero y en alrededor de 75% en peso para el último.

Ejemplo 10. Este ejemplo duplicó el ejemplo precedente con la excepción que se llevó a cabo un solo experimento, que duró alrededor de 15 minutos, a una temperatura de alrededor de 96°C, en lugar de alrededor de 25°C. La pérdida de peso de la muestra de pizarra bituminosa era de alrededor de 12 % en peso, correspondiendo a una conversión, es decir el grado de extracción de kerógeno (materia orgánica) de alrededor de 53 % en peso

- Ejemplo 11.** En este ejemplo, se solubilizó y extrajo betún (materia orgánica) en arenas bituminosas de Alberta, Canadá, con reactivo trementina sintética de grado comercial. La muestra de arenas bituminosas se obtuvo del Concejo de Investigación de Alberta, que brindó el siguiente análisis inmediato;
- 5 84,4 % en peso de sólidos secos, 11,6 % en peso de betún seco, y 4,0 % en peso de humedad en la recepción. Se agregaron lentamente alrededor de 30 g de reactivo trementina sintética a alrededor de 15 g de la muestra de arenas bituminosas en un recipiente de extracción tapado aunque no herméticamente, dando lugar de este modo a una relación reactivo:muestra de alrededor de 2 a 1.
- 10 Este recipiente de extracción, que contenía la mezcla resultante de trementina sintética y arenas bituminosas, se mantuvo a una temperatura constante de alrededor de 96°C agitando continuamente. Sin llevar a ebullición la trementina sintética, la presión en el recipiente de extracción permanecía a una presión ambiente ligeramente menor de $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm). Después de alrededor
- 15 de 20 minutos, se filtró la mezcla del recipiente de extracción y los sólidos (arenas bituminosas) retenidos en el filtro se lavaron con etanol y se secaron a peso constante. Tomando como base la pérdida de peso, se determinó que la conversión, es decir el grado de extracción de betún de la muestra de arenas bituminosas era de alrededor de 100 % en peso.
- 20 **Ejemplo 12.** En este ejemplo, se extrajeron alrededor de 60 g de la muestra de arenas bituminosas del mismo origen y con el mismo análisis inmediato que la correspondiente al ejemplo precedente con alrededor de 60 g de reactivo α -terpineol, en lugar de trementina sintética de grado comercial que incluye α -terpineol. La relación reactivo:muestra resultante fue 1 a 1 en lugar de 2
- 25 a 1 como en el ejemplo precedente. El experimento duró alrededor de 30 minutos a una temperatura de alrededor de 96°C a una presión ambiente ligeramente menor que aproximadamente $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm). Se determinó que la

conversión, es decir el grado de extracción del betún (materia orgánica) en la muestra de arenas bituminosas era de alrededor de 100 % en peso.

Ejemplo 13. En este ejemplo, se extrajeron alrededor de 60 g de la muestra de arenas bituminosas del mismo origen y con el mismo análisis
5 inmediato que las correspondientes a los dos ejemplos precedentes con alrededor de 60 g de trementina sintética, de grado comercial. La relación reactivo:muestra resultante, por consiguiente, era de alrededor de 1 a 1. El experimento se llevó a cabo durante alrededor de 30 minutos a una temperatura de alrededor de 96°C a una presión ambiente ligeramente menor que aproximadamente $1,01 \times 10^5$
10 Pascales (1 atm). Se determinó que la conversión, es decir, el grado de extracción del betún (materia orgánica) en la muestra de arenas bituminosas era de alrededor de 70 % en peso.

Ejemplo 14. El experimento de este ejemplo duplicó al del Ejemplo 8 en todos los aspectos, excepto que la relación reactivo:muestra se redujo de
15 alrededor de 2 a 1 a alrededor de 0,5 a 1. Se extrajo alrededor de 60 g de la muestra de arenas bituminosas con alrededor de 30 g de reactivo trementina sintética, de grado comercial. La conversión, es decir el grado de extracción del betún (materia orgánica) disminuyó de alrededor de 100 % en peso obtenido en el Ejemplo 9 a alrededor de 70 % en peso.

20 **Ejemplo 15.** El experimento (operación) de este ejemplo repitió el del ejemplo precedente con α -terpineol en lugar de la trementina sintética de grado comercial. La conversión, es decir el grado de extracción del betún (materia orgánica) en la muestra de arenas bituminosas era de alrededor de 70 % en peso como en el ejemplo precedente.

25 **Ejemplo 16.** El experimento de este ejemplo se llevó a cabo a una presión ambiente ligeramente menor que aproximadamente $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm) con la muestra de arenas bituminosas del mismo origen y con el mismo análisis

inmediato que las de los ejemplos precedentes con arenas bituminosas. Se agregó alrededor de 60 g de trementina sintética grado comercial a alrededor de 60 g de la muestra de arenas bituminosas, dando lugar de este modo a una relación reactivo:muestra de alrededor de 1 a 1. La temperatura de la muestra y
5 de la trementina sintética grado comercial se mantuvo a alrededor de 65°C durante aproximadamente 30 minutos seguido de enfriamiento a alrededor de 15°C en alrededor de 5 minutos. Posteriormente, la muestra de arenas bituminosas se filtró, lavó, secó y pesó. Tomando como base la pérdida de peso, se determinó que la conversión, es decir el grado de extracción del betún (materia
10 orgánica) en la muestra de arenas bituminosas era de alrededor de 70 % en peso.

Ejemplo 17. El experimento de este ejemplo repitió el del ejemplo precedente con el reactivo α -terpineol en lugar de la trementina sintética de grado comercial. La conversión, es decir el grado de extracción del betún (materia orgánica) aumentó a alrededor de 90 % en peso desde el valor de alrededor de
15 70 % en peso de los ejemplos precedentes.

Ejemplo 18. En este ejemplo, se extrajo una muestra de arenas bituminosas con un peso de alrededor de 30 g, del mismo origen y con el mismo análisis inmediato que las de los Ejemplos 11 a 17, con un líquido que comprende alrededor de 20 g (80 % en peso) de α -terpineol y alrededor de 5 g (20 % en
20 peso) de tolueno a una temperatura de alrededor de 96°C a una presión ambiente ligeramente menor que aproximadamente $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm). La duración del experimento (tiempo de reacción o extracción) era de alrededor de 30 minutos. La pérdida de peso de la muestra era de alrededor de 10,2 g. A partir de esta pérdida de peso, se estimó que la conversión, es decir el grado de extracción
25 del betún (materia orgánica) era de alrededor de 33 % en peso.

Ejemplo 19. Se extrajeron tres muestras de arenas bituminosas, todas del mismo origen y con el mismo análisis inmediato que las usadas en todos los

ejemplos precedentes con arenas bituminosas, con reactivos que comprenden diversas cantidades de α -terpineol y etanol a una temperatura de alrededor de 15°C a una presión ambiente ligeramente menor que aproximadamente $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm). La duración de cada experimento (tiempo de reacción o extracción) era de alrededor de 15 minutos para cada muestra de arenas bituminosas. La primera muestra se extrajo con una mezcla que comprende alrededor de 0 g (0 % en peso) de α -terpineol y alrededor de 15 g (100 % en peso) de etanol, es decir, con etanol puro. La segunda muestra se extrajo con una mezcla que comprende alrededor de 7,5 g (50 % en peso) de α -terpineol y alrededor de 7,5 g (50 % en peso) de etanol. La tercera muestra se extrajo con una mezcla que comprende alrededor de 12 g (80 % en peso) de α -terpineol y alrededor de 3 g (20 % en peso) de etanol. Las pérdidas de peso y las conversiones estimadas, es decir los grados de extracción del betún (materia orgánica) en las tres muestras fueron de alrededor de 0,2 g (1,0 % en peso), 0,6 g (3,0 % en peso) y 0,9 g (4,5 % en peso), para la primera, segunda y tercera muestra, respectivamente.

Ejemplo 20. Pellets de forma irregular de asfalto de grado comercial cuyo tamaño promedio era de alrededor de 15 mm se solubilizaron y extrajeron con α -terpineol y a una temperatura ambiente de alrededor de 22°C a una presión ambiente ligeramente menor que aproximadamente $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm). La primera muestra con un peso de alrededor de 20 g se solubilizó y extrajo con alrededor de 40 g de reactivo α -terpineol; y la segunda muestra también con un peso de alrededor de 20 g se solubilizó y extrajo con alrededor de 20 g de reactivo α -terpineol. Los hidrocarburos en ambas muestras se extrajeron completamente después de 30 minutos. Estos experimentos se llevaron a cabo para simular la solubilización y extracción de petróleo crudo pesado, que tiende a ser rico en asfaltenos como asfalto.

Ejemplo 21. En este ejemplo, se solubilizó y extrajo betún (materia orgánica) en arenas bituminosas del mismo origen y con el mismo análisis inmediato que las usadas en todos los ejemplos previos con arenas bituminosas, con dos variedades de aceites vegetales, aceite de soja y aceite de maíz. Los aceites vegetales son completamente miscibles con el líquido con trementina. En el primer experimento, se mezcló y agitó continuamente una muestra de arenas bituminosas con un peso de alrededor de 15 g, con alrededor de 30 g de aceite de soja durante alrededor de 20 minutos a una temperatura de alrededor de 96°C a una presión ambiente ligeramente menor que aproximadamente $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm). La pérdida de peso era de alrededor de 0,5 g, a partir de la cual la conversión, es decir el grado de extracción del betún en la muestra se estimó en alrededor de 3,3 % en peso. En el segundo experimento, se mezcló y agitó continuamente una muestra de arenas bituminosas con un peso de alrededor de 30 g, con alrededor de 60 g de aceite de maíz durante alrededor de 30 minutos a una temperatura de alrededor de 175°C a una presión ambiente ligeramente menor que aproximadamente $1,01 \times 10^5$ Pascales (1 atm). La pérdida de peso era de alrededor de 4,8 g a partir de la cual la conversión, es decir el grado de extracción del betún (materia orgánica) en la muestra se estimó en alrededor de 12 % en peso.

Ejemplo 22. Se realizaron dos ensayos en muestras de núcleo de taco de arenisca de Berea para determinar el efecto de la inyección de reactivo en la recuperación de petróleo del núcleo. El primer ensayo se diseñó para determinar el incremento en la recuperación de petróleo debido a la inyección del reactivo (α -terpineol) después de haberse ya inundado un yacimiento hasta el límite. El núcleo seleccionado contenía 9,01 ml de petróleo de laboratorio que simulaba petróleo crudo. La inundación con solución acuosa con 3,0% de cloruro de potasio produjo 4,6 ml de petróleo. Cinco (5) volúmenes de poro de inyección de reactivo

(α -terpineol) produjeron 3,61 ml adicionales de petróleo, dejando el núcleo por consiguiente con menos de 8,0% de petróleo remanente en el volumen original. El segundo ensayo se diseñó para representar el aumento en la recuperación que podría esperarse de un depósito virgen con una inyección de α -terpineol. El

5 núcleo seleccionado contenía 8,85 ml de petróleo de laboratorio que simulaba petróleo crudo. La producción de petróleo empezó después de la inyección de aproximadamente 0,5 volúmenes de poro de α -terpineol, y se continuó hasta que se inyectaron 3,5 volúmenes de poro de α -terpineol ; no obstante, la mayor parte del petróleo se recuperó después de inyectar solamente 2,5 volúmenes de poro

10 de α -terpineol. Se recuperó un total de 7,94 ml de aceite de laboratorio, dejando por consiguiente el núcleo con menos de 7,5% de aceite remanente en el volumen original.

En un experimento, se examinaron diferentes proporciones de un líquido con trementina con respecto a una muestra de arena bituminosa. El líquido con

15 trementina para cada uno de los experimentos presentados a continuación tenía la misma formulación, donde la composición incluía alrededor de 60% en volumen de α -terpineol, alrededor de 20% en volumen de β -terpineol, y alrededor de 20% en volumen de γ -terpineol. Las arenas bituminosas eran una mezcla de diferentes menas de Alberta, Canadá, que tenían un contenido de betún de

20 aproximadamente 12% en peso y un contenido de agua de entre 4-5% en peso. Todos los experimentos se realizaron en diferentes temperaturas según lo detallado en la Tabla 6.

Como se muestra en la Tabla 6 a continuación, la recuperación de hidrocarburos a partir de arenas bituminosas en todas las proporciones mostradas

25 a continuación (es decir, un rango de relaciones de líquido con trementina a arenas bituminosas de alrededor de 1:2 a alrededor de 2:1) resultó en una buena recuperación de hidrocarburos y pocas diferencias discernibles. Con respecto a la

temperatura la cual se llevó a cabo la extracción, se considera que la temperatura óptima para la extracción, solubilización y/o licuefacción de hidrocarburos a partir de arenas bituminosas es alrededor de 65°C. Como se muestra en la tabla, a alrededor de 130 °C se produce una reducción en la cantidad de hidrocarburos recuperados a partir de las arenas bituminosas. No obstante, es notable que para ciertos sólidos a partir de los cuales es particularmente difícil recuperar hidrocarburos, el aumento de temperatura puede aumentar la cantidad de hidrocarburos recuperados. Finalmente, se mostró que el tiempo de exposición tenía muy poco efecto sobre la cantidad de materiales que se extrajeron. Esto se debe probablemente a que el tiempo de extracción menor fue de alrededor de 20 minutos, que se considera más que adecuado para la extracción de hidrocarburos a partir de arenas bituminosas.

Tabla 6

Peso de arena bituminosa, g	Peso de HC extraíble, g	Peso de solvente de extracción	Relación de arena bituminosa a solvente	Cantidad de HC extraído, g	Porcentaje de HC extraído	Temperatura, °C	Tiempo de exposición, minutos
15	2,0	30,0	1:2	3,2	161	96	20
60	7,8	120,0	1:2	5,4	69	96	30
60	7,8	31,6	2:1	9,6	123	96	30
60	7,8	60,0	1:1	7,6	97	65	30
60	7,8	60,0	1:1	4,0	51	130	30
60	7,8	60,0	1:1	6,3	80	65	30

Se realizaron experimentos adicionales usando solventes alternativos, a saber etanol y aceite de maíz, que se compararon con la composición que incluía alrededor de 60% en volumen de α -terpineol, alrededor de 20% en volumen de β -terpineol, y alrededor de 20% en volumen de γ -terpineol. Como se muestra en la Tabla 7, presentada a continuación, el rendimiento del etanol y del aceite de maíz fueron sustancial e inesperadamente menores que la composición que incluía alrededor de 60% en volumen de α -terpineol, alrededor de 20% en volumen de β -terpineol, y alrededor de 20% en volumen de γ -terpineol. Por ejemplo, mientras que la composición de terpineol logró una extracción completa o casi completa de los hidrocarburos extraíbles, el etanol rindió solamente alrededor de 10% de los hidrocarburos recuperables y el aceite de maíz calentado rindió solamente alrededor de 33% de los hidrocarburos recuperables.

Tabla 7

Compuesto químico	Peso de arena bituminosa, g	Peso de HC extraíble, g	Peso de solvente de extracción	Relación de arena bituminosa a solvente	Cantidad de HC extraído, g	Porcentaje de HC extraído	Temperatura, °C	Tiempo de exposición, minutos
Etanol	15	2,0	15,0	1:1	0,2	10	15	15
Aceite de maíz	30	3,9	60,0	2:1	1,3	33	175	30
60/20/20 terpineol	60	7,8	60,0	1:1	7,6	97	65	30
60/20/20 terpineol	60	7,8	31,6	2:1	9,6	123	96	30

Como se muestra en la Tabla 8 a continuación, se presentan los rendimientos de diversas formulaciones de solventes de extracción, incluyendo formulaciones de líquido con trementina que incluyen solamente α -terpineol y α -terpineol en combinación con diversos solventes orgánicos conocidos. Las primeras tres composiciones presentadas en la tabla incluyen α -terpineol, β -terpineol y γ -terpineol. Por ejemplo, la primera incluye alrededor de 60% en volumen de α -terpineol, alrededor de 30% en volumen de β -terpineol, y alrededor de 10% en volumen de γ -terpineol. Los resultados muestran inesperadamente que a medida que aumenta la concentración de α -terpineol, se incrementa el rendimiento del líquido con trementina, al punto en que éste incluye aproximadamente 70% α -terpineol, en que se logra la extracción total del material con hidrocarburos a partir de la muestra de arenas bituminosas.

Se presenta un segundo grupo de datos para la extracción de arenas bituminosas que contienen hidrocarburos con α -terpineol puro. Como se mostró, se logra una extracción de más de 100%, probablemente debido a inconcordancias en el contenido de hidrocarburos de las muestras. No obstante, los resultados demuestran generalmente el resultado inesperado de que el α -terpineol puro es capaz de extraer sustancialmente todos los hidrocarburos recuperables a partir de una muestra de arenas bituminosas.

Finalmente, los datos proporcionados en la Tabla 8 ilustran la efectividad de sistemas mixtos de α -terpineol y solventes orgánicos conocidos. Como se demostró, se alcanza una recuperación sustancialmente completa de hidrocarburos recuperables con una composición que incluye una relación de alrededor de 1:1 de α -terpineol a etanol. Esto es inesperado ya que el etanol puro extrajo solamente alrededor de 10% de los hidrocarburos recuperables totales. Además, los sistemas mixtos que incluyen una relación 1:1 o 3:1 de α -terpineol a tolueno aún produjeron una recuperación de alrededor de 77% y 92% de los hidrocarburos recuperables totales. Esto también fue un resultado inesperado.

Tabla 8

Compuesto químico	Peso de arena bituminosa, g	Peso de HC extraíble, g	Peso de solvente	Relación de arena bituminosa a solvente	Cantidad de HC extraído, g	Porcentaje de HC extraído	Temperatura, °C	Tiempo de exposición, minutos
60/30/10 terpineol	60	2,0	60,0	1:1	7,1	91	96	30
40/30/20 terpineol	60	7,8	60,0	1:1	4,7	60	96	30
70/20/10 terpineol	60	7,8	60,0	1:1	7,9	101	96	30
100/0/0 terpineol	60	7,8	60,0	1:1	10,0	128	96	30
100/0/0 terpineol	60	7,8	120,0	1:2	8,7	111	96	30
100/0/0 terpineol	60	7,8	31,0	2:1	9,6	123	96	30
50% α-terpineol / 50% etanol	15	2,0	15,0	1:1	8,1	103	65	30

Compuesto químico	Peso de arena bituminosa, g	Peso de HC extraíble, g	Peso de solvente	Relación de arena bituminosa a solvente	Cantidad de HC extraído, g	Porcentaje de HC extraído	Temperatura, °C	Tiempo de exposición, minutos
80% α -terpineol / 20% etanol	15	2,0	15,0	1:1	1,2	62	15	15
75% α -terpineol / 25% tolueno	30	3,9	25,0	1:0,9	1,8	92	15	15
50% α -terpineol / 50% tolueno	30	3,9	26,0	1:0,9	3,0	77	96	30
50% α -terpineol / 50% xilenos	30	3,9	26,0	1:0,87	2,4	61	96	30

Ejemplo 23. Se pulverizaron aproximadamente 30g de muestras de arenas bituminosas con cada uno de los siguientes líquidos: d-limoneno, una mezcla de

líquidos con trementina, y agua como control. Se mantuvo la temperatura a alrededor de 18°C. El porcentaje de betún recuperado se midió después de un tiempo de contacto de alrededor de 5, 10, 15, 20, 25, y 30 segundos. La mezcla de líquidos con trementina fue un extractor más efectivo que el d-limoneno, mientras que el agua no fue efectiva (véase FIG. 5).

Ejemplo 24. Se pulverizaron aproximadamente 15g de muestras de arenas bituminosas con d-limoneno o una mezcla de líquidos con trementina y se dejó en contacto con el líquido durante 97 segundos. La proporción de líquido respecto de las arenas bituminosas varió de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 6:1. De una recuperación del 54% en proporciones 1:1 hasta una recuperación del 84% en proporciones 6:1, la mezcla de líquidos con trementina extrajo más betún que el limoneno a lo largo del rango de proporciones de mezcla (véase FIG. 6).

Ejemplo 25. Se midió la efectividad de un número de especies y combinaciones del líquido con trementina para extraer hidrocarburos relativa a la capacidad de cada líquido de recuperar betún a partir de una muestra de arenas bituminosas. En cada prueba, una muestra de aproximadamente 15g de arenas bituminosas se trató a alrededor de 18°C con uno de los siguientes líquidos con trementina: α -terpineol, β -terpineol, β -pineno, α -pineno p-cimeno, d-limoneno, y una mezcla de líquidos con trementina. El porcentaje de betún recuperado se midió después de tiempos de contacto de alrededor de 5 (FIG. 7) y alrededor de 15 (FIG. 8) minutos. Los datos muestran que todos los líquidos extrajeron una cantidad considerable del betún a partir de las arenas bituminosas. La mezcla de líquidos con trementina fue el extractor más efectivo a lo largo del rango de las proporciones de líquido respecto del material, recuperando casi todo el contenido de betún dentro de alrededor de los 5 minutos de contacto (véase FIG. 7).

Ejemplo 26. La cantidad de SAE 40 (un petróleo crudo de peso medio) que pudo extraerse mediante una mezcla de líquidos con trementina se comparó

contra n-butanol, ciclohexanol, y 1-heptanol. A 35°C, se descubrió que la cantidad de SAE 40 extraído en 100 ml de una mezcla de líquidos con trementina que consistía en alrededor de 50% de α -terpineol, alrededor de 35% de β -terpineol, alrededor de 10% de β -pineno, y alrededor de 5% de p-cimeno fue
5 aproximadamente de 8,14-, 6,67-, y 7,46 veces mayor que la cantidad de SAE 40 que se extrajo en 100 ml de n-butanol, 100 ml de ciclohexanol, y 100 ml de 1-heptanol, respectivamente. Cada una de las soluciones alcalinas contenía 150 ml de metasilicato de sodio al 97%.

Ejemplo 27. Se extrajeron aproximadamente muestras de 15g y 30g de
10 cera de parafina, y muestras de aproximadamente 100g de asfaltenos en 100% de α -terpineol y 100% de una mezcla de líquidos con trementina a alrededor de 60°C durante alrededor de 15 minutos. La Tabla 9 muestra el porcentaje de sólidos de hidrocarburos que se extrajeron en los líquidos con trementina.

Ejemplo Comparativo. En un ejemplo comparativo, el uso de un líquido
15 que consiste en alrededor de 1/3 terpenoides (limoneno, pineno), alrededor de 1/3 destilados de petróleo pesado, y alrededor de 1/3 destilados de petróleo liviano para licuar ceras de parafina y asfaltenos se comparó contra α -terpineol y el sistema de trementina de componentes múltiples utilizando el mismo método según lo descrito en el Ejemplo 27. En la Tabla 9 se muestra una comparación del
20 porcentaje de cera de parafina y asfaltenos extraídos.

Tabla 9

Solvente	% extraído		% extraído	
	15g cera de parafina	30g cera de parafina	100g asfalteno (1)	100g asfalteno (2)
1/3 β -Pineno, 1/3 crudo pesado, 1/3 crudo	60	60	42	47

liviano				
Alfa terpineol	100	100	100	100
Mezcla de líquidos con trementina	93.3	90	100	100

Ejemplo 28. La Tabla 10 muestra la reducción en viscosidad de los petróleos de diferentes pesos después del contacto con los líquidos con trementina. Las mediciones se tomaron dentro de los 20 segundos a una temperatura de alrededor de 21 °C. La mayor caída en porcentaje en viscosidad se obtiene poniendo en contacto los petróleos más pesados con una mezcla de líquidos con trementina.

Tabla 10

Tipo de Petróleo	Líquido de Reducción de la Viscosidad (% de proporción en peso respecto del petróleo)	Viscosidad	% de disminución de la viscosidad
SAE 40	Ninguno	718-750	N/A
SAE 40	α -terpineol (10%)	697-699	7% (promedio)
SAE 40	α -terpineol (15%)	569-620	21% (promedio)
SAE 40	Mezcla de líquidos con trementina (10%)	297	60%
SAE 40	Mezcla de líquidos con trementina (15%)	245	67%
SAE 30	Ninguno	156	N/A
SAE 30	Mezcla de líquidos con trementina (10%)	109	30%
SAE 30	Mezcla de líquidos con	88	44%

	trementina (15%)		
SAE 10	Ninguno	49	N/A
SAE 10	Mezcla de líquidos con trementina (10%)	35	29%

Ejemplo 29. Prueba de Corrosión. Se expusieron cupones de API X-65 acero al carbón (METAL SAMPLES COMPANY, Munford, Alabama, USA) a agua de mar sustituto ASTM con 500 ppm Na_2S , pH ajustado a alrededor de 4,8 utilizando ácido acético, bajo flujo continuo durante dos semanas. Solamente una muestra de control contenía una solución basal de agua de mar en contenían alrededor de 0,0005%, 0,001%, y 0,0015% en volumen de una mezcla de líquidos con trementina. Las velocidades de corrosión registradas coinciden directamente con al cantidad de ataque de fisura observado en cada cupón de prueba. La muestra III, que consistía de alrededor de 0,0015% en volumen de una mezcla de líquidos con trementina produjo la velocidad de corrosión promedio más baja (véase Tabla 11) y ninguna corrosión diseminada.

Tabla 11

Inhibidor	Peso inicial del cupón (g)		Peso final del cupón (g)		Velocidad de corrosión promedio (mpy)
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2	
Solamente solución basal	16,1143	16,3113	16,1066	16,3037	0,36
5% de mezcla de líquidos con trementina	16,5291	16,7320	16,5247	16,7260	0,24

10% de mezcla de líquidos con trementina	17,0128	17,0229	17,0066	17,0172	0,28
15% de mezcla de líquidos con trementina	17,1076	16,4431	17,1056	16,4412	0,09

Ejemplo 30. La capacidad de extracción de una mezcla de líquidos con trementina libre de tensioactivos se comparó con d-limoneno que contenía 0, 3, 9, y 12 % de tensioactivo (Surfonico N-95 de Huntsman). La mezcla de líquidos con trementina libre de tensioactivos y el d-limoneno con tensioactivo se puso en contacto con 30 g de Asfalto Super Pave (peso del agregado: 92,9%, peso del asfalto: 6,6%, peso del polímero: 0,5%) durante dos minutos, en una proporción de 1:1 de líquido respecto de asfalto a 45 °C. La cantidad de recuperación de asfalto para la mezcla de líquidos con trementina libre de tensioactivos fue de 8,3%, mientras que el d-limoneno recuperado solamente de 4%, 6,3%, 5,3%, y 5,7% de asfalto respecto de 0, 3, 9, y 12% de tensioactivo, respectivamente. La mezcla de líquidos con trementina libre de tensioactivo extrajo más materia orgánica que contiene hidrocarburos del asfalto que el d-limoneno con o sin tensioactivo.

Los resultados de la extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de material con hidrocarburos descrita en la memoria descriptiva, y especialmente en los Ejemplos anteriores, fueron inesperados.

Como se mide en la presente, la recuperación, i.e., rendimiento, en ciertos ejemplos excede el 100% debido a que ciertos materiales que contienen hidrocarburos, e.g. arenas bituminosas, comprenden mezclas heterogéneas e impuras de líquidos excesivamente viscosos y partículas sólidas relativamente

gruesas, irregular en forma y variables en tamaño. Por ello, las mediciones de recuperación basadas en el valor promedio de la materia con hidrocarburos en los materiales que contienen hidrocarburos por momentos excede el 100% debido a estos factores naturalmente variables. Además, algunos errores
5 experimentales son inherentes a cualquier experimento.

Como se utiliza en la presente, debe interpretarse que los términos alrededor y aproximadamente incluyen cualquier valor que esté dentro del 5% del valor enunciado. Además, debe interpretarse que la enunciación de los términos alrededor y aproximadamente con respecto un rango de valores incluye los
10 extremos superior e inferior del rango enunciado. Como se utiliza en la presente, debe interpretarse que los términos primero, segundo, tercero y similares identifican inequívocamente elementos y no implican o restringen ninguna secuencia particular de elementos o pasos.

Aunque la invención se ha mostrado o descrito en solamente algunas de
15 sus realizaciones, será evidente para los expertos en el arte que esto no es limitante, sino que es susceptible de diversos cambios sin apartarse del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método de extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un material que contiene hidrocarburos, que comprende los pasos de extraer la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un
5 proceso que consiste esencialmente en:

proporcionar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivo que comprenda un líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -
10 pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinilo, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, anetol, camfeno; p-
15 cimeno, anisaldeido, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidihidro-citronelal, ácido 10- alcanforsulfónico, cintronelal, mentona, y mezclas de los mismos;

poner en contacto el material que contiene hidrocarburos con dicho
20 líquido de extracción de hidrocarburos de modo que se forme una mezcla de extracción, la mezcla de extracción que comprende al menos una porción de dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos; y

separar la mezcla de extracción de cualquier material residual que
25 contenga material no soluble a partir del material que contiene hidrocarburos que no es soluble en el líquido de extracción de hidrocarburos.

2. El método de la reivindicación 1; que además comprende el paso de:

proporcionar los medios para poner en contacto dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos con dicho líquido con trementina in situ en una formación subterránea que contenga dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos, y los medios para extraer dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de dicha formación subterránea.

3. El método de la reivindicación 1, que además comprende el paso de:

separar la mezcla de extracción en una primer porción y una segunda porción, la primer porción de la mezcla de extracción que comprende un producto con hidrocarburos que comprende al menos una porción de materia orgánica que contiene hidrocarburos, la segunda porción de la mezcla de extracción que comprende al menos una porción de líquido con trementina.

4. El método de la reivindicación 3, que además comprende el paso de:

reciclar al menos una porción del líquido con trementina al líquido de extracción de hidrocarburos para usar en el paso de contacto.

5. El método de la reivindicación 3, en donde la extracción se realiza en un sitio, y la separación se realiza en o adyacente al sitio de extracción.

6. El método de la reivindicación 3, en donde la extracción se realiza en un sitio, y la separación se realiza en una instalación corriente abajo distante del sitio de extracción.

7. El método de la reivindicación 3, en donde la extracción se realiza en un sitio, y el líquido de extracción de hidrocarburos se separa parcialmente de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en o adyacente al centro de extracción.

8. El método de la reivindicación 2, en donde el material que contiene hidrocarburos está en una formación subterránea y el contacto del material que

contiene hidrocarburos con dicho líquido con trementina sucede in situ en la formación subterránea; y que comprende además el paso de:

recuperar la mezcla de extracción a través de un pozo de producción en comunicación fluida con la formación subterránea, donde el material residual
5 permanece in situ en la formación subterránea.

9. El método de la reivindicación 5 que comprende además el paso de inyectar una corriente del líquido de extracción de hidrocarburos en la formación subterránea para extracción adicional del material con hidrocarburos.

10. El método de la reivindicación 1 en el que el líquido con trementina comprende por lo menos alrededor de 30% en volumen de α -terpineol y por lo menos alrededor de 15% de β -terpineol.

11. El método de la reivindicación 1 en el que el líquido con trementina comprende al menos alrededor de 50% en volumen de α -terpineol y por lo menos alrededor de 20% en volumen de β -terpineol.

15 12. El método de la reivindicación 1 en el que la trementina comprende además por lo menos uno de α -terpeno, β -terpeno o γ -terpeno.

13. El método de la reivindicación 1 en el que el líquido con trementina comprende α -terpineol y β -terpineol, en el que la relación de α -terpineol a β -terpineol es por lo menos de alrededor de 1.3:1.

20 14. El método de la reivindicación 1 en el que el líquido con trementina comprende α -terpineol y β -terpineol, en el que la relación de α -terpineol a β -terpineol es por lo menos de alrededor de 2:1.

25 15. El método de la reivindicación 1, en donde el líquido con trementina consiste esencialmente en una mezcla de α -terpineol y β -terpineol, α -terpeno, y β -terpeno.

16. El método de la reivindicación 1, en donde el líquido con trementina consiste esencialmente en una mezcla de α -terpineol, y β -terpineol.

17. El método de la reivindicación 1, en donde el primer líquido consiste esencialmente en una mezcla de α -terpineol, β -terpineol, α -terpeno, y β -terpeno.

5 18. El método de la reivindicación 1, en donde la cantidad de materia orgánica extraída a partir del material que contiene hidrocarburos es al menos alrededor de 50%.

10 19. El método de la reivindicación 18, en donde la cantidad de materia orgánica extraída a partir del material que contiene hidrocarburos es al menos alrededor de 70%.

20. El método de la reivindicación 19, en donde la cantidad de materia orgánica extraída a partir del material que contiene hidrocarburos es al menos alrededor de 75%.

15 21. El método de la reivindicación 20, en donde la cantidad de materia orgánica extraída a partir del material que contiene hidrocarburos es al menos alrededor de 90%.

22. El método de la reivindicación 21, en donde la cantidad de materia orgánica extraída a partir del material que contiene hidrocarburos es alrededor de 100%.

20 23. El método de la reivindicación 1, en donde al menos alrededor de 80% de hidrocarburos presentes en dicho material que contiene hidrocarburos extraíble en dicho líquido con trementina, se extrae en dicho líquido con trementina dentro de alrededor de los 5 minutos de poner en contacto dicho material que contiene hidrocarburos con dicho primer líquido.

24. El método de la reivindicación 1, en donde la cantidad de dicho líquido con trementina respecto de cualquier otro solvente miscible en trementina contenido en dicho primer líquido es al menos alrededor de 1:1.

5 25. El método de la reivindicación 24, en donde la cantidad de dicho líquido con trementina respecto de cualquier otro solvente miscible en trementina contenido en dicho primer líquido es al menos alrededor de 9:4.

26. El método de la reivindicación 25, en donde la cantidad de dicho líquido con trementina respecto de cualquier otro solvente miscible en trementina contenido en dicho primer líquido es al menos alrededor de 3:1.

10 27. El método de la reivindicación 26, en donde la cantidad de dicho líquido con trementina respecto de cualquier otro solvente miscible en trementina contenido en dicho primer líquido es al menos alrededor de 4:1.

28. El método de la reivindicación 1, en donde dicho primer líquido consiste esencialmente en dicho líquido con trementina.

15 29. El método de la reivindicación 1, en donde el material que contiene hidrocarburos se pone en contacto con dicho líquido con trementina en una proporción de al menos alrededor de 2:1 de dicho líquido con trementina respecto de dicho material que contiene hidrocarburos.

20 30. El método de la reivindicación 1, en donde el material que contiene hidrocarburos es un material natural que contiene hidrocarburos a partir de una formación geológica de origen natural que contiene al menos uno de carbón, petróleo crudo, petróleo crudo extra pesado, alquitrán, arenas bituminosas, pizarra bituminosa, arenas petrolíferas, gas natural, betún crudo, kerógeno natural, asfalto natural, o asfalteno natural.

25 31. El método de la reivindicación 30, en donde durante dicho contacto, la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción

de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 30 a 100% de materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de
5 alrededor de los 3 segundos a 180 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 10 a 400°C, en una proporción en peso del líquido que contiene hidrocarburos respecto del material natural que contiene hidrocarburos desde alrededor de 10% a 600%.

32. El método de la reivindicación 30, en donde durante dicho contacto, la
10 materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 75 a 100% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de
15 alrededor de 3 segundos a 3 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 20 a 30°C, en una proporción en peso del líquido que contiene hidrocarburos respecto del material natural que contiene hidrocarburos desde alrededor de 1:1 a 2:1.

33. El método de la reivindicación 30, en donde durante dicho contacto, la
20 materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 85 a 100% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de
25 alrededor de 3 segundos a 3 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 20 a 30°C, en una proporción en peso

del líquido que contiene hidrocarburos respecto del material natural que contiene hidrocarburos desde alrededor de 1:1 a 2:1.

34. El método de la reivindicación 31, en donde dicho material que contiene hidrocarburos es carbón, y en donde durante dicho contacto, la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 60 a 100% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de alrededor de 3 segundos a 3 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 80 a 100°C, en una proporción en peso del líquido que contiene hidrocarburos respecto de dicho material que contiene hidrocarburos desde alrededor de 1:1 a 2:1.

35. El método de la reivindicación 31, en donde dicho material que contiene hidrocarburos es arenas bituminosas, y en donde durante dicho contacto, la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 85 a 100% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de alrededor de los 3 segundos a 3 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 30 a 60°C, en una proporción en peso del líquido que contiene hidrocarburos respecto de dicho material que contiene hidrocarburos desde alrededor de 1:1 a 2:1.

36. El método de la reivindicación 31, en donde dicho material que contiene hidrocarburos es pizarra bituminosa, y en donde durante dicho contacto, la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción

de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 50 a 100% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de
5 alrededor de los 3 segundos a 3 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 100 a 130°C, en una proporción en peso del líquido que contiene hidrocarburos respecto de dicho material que contiene hidrocarburos desde alrededor de 1:1 a 2:1.

37. El método de la reivindicación 30, en donde dicho material que contiene
10 hidrocarburos es petróleo crudo en una formación subterránea y el contacto del petróleo crudo con el líquido que contiene hidrocarburos sucede in situ en la formación subterránea, y en donde durante dicho contacto, la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 80 a
15 100% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de alrededor de los 3 segundos a 3 minutos de dicho contacto, en una proporción desde alrededor de 1:1 a 1:2 del líquido que contiene hidrocarburos respecto del volumen total de poros de la formación
20 subterránea.

38. El método de la reivindicación 30, en donde dicho material que contiene hidrocarburos es petróleo crudo extra pesado en una formación subterránea y el contacto del petróleo crudo con el líquido de extracción de hidrocarburos sucede in situ en la formación subterránea y en donde durante dicho contacto, la materia
25 orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 25 a 100% de materia orgánica que contiene hidrocarburos

originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de alrededor de los 3 segundos a 60 minutos de dicho contacto, en una proporción desde alrededor de 1:1 a 1:2 del líquido de extracción de hidrocarburos respecto
5 del volumen total de poros de la formación subterránea.

39. El método de la reivindicación 31, en donde dicho material que contiene hidrocarburos es gas natural o gas de petróleo, y en donde durante dicho contacto, la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una
10 cantidad de alrededor de 50 a 100% de materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de alrededor de los 3 segundos a 60 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 10 a 300°C, en una
15 proporción en peso del líquido que contiene hidrocarburos respecto de dicho material que contiene hidrocarburos desde alrededor de 0,1 a 600%.

40. El método de la reivindicación 1 para extraer materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un material que contiene hidrocarburos, dicho material con hidrocarburos que comprende arenas bituminosas,
20 en donde el contacto del material que contiene hidrocarburos con dicho líquido que contiene hidrocarburos comprende el paso de proporcionar arenas bituminosas a una porción interna de un recipiente de extracción y proporcionar el líquido que contiene hidrocarburos a la porción interna del recipiente de extracción durante un período de tiempo operable para extraer una porción considerable de
25 la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir del material que contiene hidrocarburos.

41. El método de la reivindicación 1 para extraer materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un material que contiene hidrocarburos, dicho material con hidrocarburos que comprende pizarra bituminosa, el método que además comprende el paso de:

- 5 moler la materia orgánica que contiene hidrocarburos para formar una pluralidad de partículas, las partículas que definen un tamaño de diámetro promedio en el rango de 4 mm a 25 mm de modo que la pluralidad de partículas esté en contacto con el líquido que contiene hidrocarburos.

42. El método de la reivindicación 1 para extraer materia orgánica que
10 contiene hidrocarburos a partir de un material que contiene hidrocarburos, dicho material con hidrocarburos que comprende carbón, el método que comprende además el paso de:

- moler la materia orgánica que contiene hidrocarburos para formar una pluralidad de partículas, las partículas que definen un tamaño de diámetro
15 promedio en el rango de 0,1 mm a 1 mm de modo que la pluralidad de partículas esté en contacto con el líquido que contiene hidrocarburos.

43. Un método para recuperar la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de arenas bituminosas, el método que comprende los pasos de extraer la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un proceso
20 que consiste esencialmente en:

 obtener arenas bituminosas que comprenden materia orgánica que contiene hidrocarburos recuperables;

 proporcionar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos que comprende un líquido de extracción de hidrocarburos que comprende un líquido
25 con trementina que comprende al menos uno de α -terpineol o β -terpineol;

proporcionar la muestra de arenas bituminosas a un recipiente de contacto, dicho recipiente de contacto que comprende al menos una entrada para suministrar el líquido de extracción de hidrocarburos;

5 poner en contacto la muestra de arenas bituminosas con el líquido de extracción de hidrocarburos en un recipiente de contacto y agitar la muestra de arenas bituminosas con el líquido de extracción de hidrocarburos de modo que se forme una mezcla de extracción y un material residual; la mezcla de extracción comprende por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en el líquido de extracción de hidrocarburos; el material residual
10 comprende por lo menos una porción de material insoluble proveniente de las arenas bituminosas que es insoluble en el líquido de extracción de hidrocarburos;;

separar la mezcla de extracción del material residual;

separar la mezcla de extracción en una corriente de producto con hidrocarburos y una corriente de líquido de extracción de hidrocarburos; la
15 corriente de producto con hidrocarburos comprende por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos proveniente de las arenas bituminosas; y

reciclar por lo menos una porción de la corriente del líquido de extracción de hidrocarburos al paso de contacto;

20 44. Un método para recuperar materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de pizarra bituminosa fragmentada que contiene hidrocarburos, el método comprende los pasos de extraer la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un proceso que esencialmente consiste en:

proporcionar la pizarra bituminosa fragmentada que contiene
25 hidrocarburos;

proporcionar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos que comprende un líquido de extracción de hidrocarburos que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol; resinas de terpeno, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinil, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronellal, mentol, anetol, canfeno; p-cimeno, anisaldeído, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidihidro-citronelal, ácido 10-calcanforsulfónico, cintronelal, mentona, y/o mezclas de los mismos.

filtrar la pizarra bituminosa fragmentada que contiene hidrocarburos;

15 suministrar la pizarra bituminosa triturada que contiene hidrocarburos a un recipiente de contacto; el recipiente de contacto comprende por lo menos una entrada para el suministro del líquido de extracción de hidrocarburos al recipiente de contacto;

poner en contacto la pizarra bituminosa fragmentada que contiene

20 hidrocarburos con el líquido de extracción de hidrocarburos de modo que se forme una mezcla de extracción y un material residual; la mezcla de extracción comprende por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en el líquido de extracción de hidrocarburos; el material residual comprende por lo menos una porción de material insoluble proveniente de la

25 pizarra bituminosa que es insoluble en el líquido de extracción de hidrocarburos

separar la mezcla de extracción del material residual;

separar la materia orgánica que contiene hidrocarburos del líquido de extracción de hidrocarburos en la mezcla de extracción para producir una corriente de producto con hidrocarburos y una corriente del líquido de extracción de hidrocarburos; la corriente de producto con hidrocarburos comprende por lo
5 menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos proveniente de la pizarra bituminosa fragmentada que contiene hidrocarburos; y

reciclar por lo menos una porción de la corriente del líquido de extracción de hidrocarburos al paso de contacto.

45. Un método para recuperar materia orgánica que contiene hidrocarburos
10 a partir de una formación subterránea rica en carbón que contiene hidrocarburos, el método que comprende los pasos de extracción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un proceso que consiste esencialmente en:

obtener carbón, dicho carbón comprende materia orgánica que contiene hidrocarburos recuperables;

15 moler el carbón para producir carbón triturado;

filtrar el carbón triturado;

suministrar el carbón triturado al recipiente de contacto; dicho recipiente de contacto comprende por lo menos una entrada para suministrar un líquido de extracción de hidrocarburos al recipiente de contacto;

20 poner en contacto el carbón triturado con un líquido de extracción de hidrocarburos esencialmente libre de tensioactivos que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -terpeno, β -
25 terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol,

isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinil, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, anetol, canfeno; p-cimeno, anisaldeido, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidihidro-citronelal, ácido 10-calcanforsulfónico, cintronelal, mentona, y/o
5 mezclas de los mismos de modo que se forme una mezcla de extracción y un material residual; la mezcla de extracción comprende por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en el líquido de extracción de hidrocarburos; el material residual comprende por lo menos una porción de
10 material insoluble proveniente del carbón que es insoluble en el líquido de extracción de hidrocarburos;

separar el material residual de la mezcla de extracción;

separar la materia orgánica que contiene hidrocarburos del líquido de extracción de hidrocarburos para producir una corriente de producto con
15 hidrocarburos y una corriente del líquido de extracción de hidrocarburos; la corriente de producto con hidrocarburos comprende por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos proveniente del carbón; y

reciclar por lo menos una porción de la corriente del líquido de extracción de hidrocarburos al paso de contacto, en donde dicho primer líquido no contiene
20 agua o esencialmente no contiene nada de agua.

46. Un método para aumentar la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos de un pozo de producción acoplado a una formación subterránea que contiene hidrocarburos; la formación subterránea comprende material que contiene hidrocarburos; el método que comprende los pasos de
25 extracción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un proceso que consiste esencialmente en:

proporcionar un pozo de inyección, dicha inyección está en comunicación fluida con la formación subterránea;

proporcionar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos que comprende un líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos que consiste
5 esencialmente en un líquido con trementina que comprende terpineol;

inyectar el líquido de extracción de hidrocarburos a través del pozo de inyección y dentro de la formación; el líquido de extracción de hidrocarburos y la materia orgánica que contiene hidrocarburos proveniente de la formación subterránea que contiene hidrocarburos forman una mezcla de extracción que
10 comprende por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en la mezcla de extracción en al menos una porción del líquido de extracción de hidrocarburos;

recuperar la mezcla de extracción de la formación a través del pozo de producción; y

15 separar la mezcla de extracción para producir una corriente de producto con hidrocarburos y una corriente de líquido de extracción de hidrocarburos.

47. Un método para modificar los compuestos con azufre en un material que contiene hidrocarburos que contienen azufre a partir de una formación geológica natural que comprende los pasos de:

20 proporcionar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos que comprende un líquido que contiene hidrocarburos no acuosos que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -
25 terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpinina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinil, citronelol, acetato

de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronellal, mentol, anetol, canfeno; p-cimeno, anisaldeido, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidihidro-citronelal; ácido 10-calcanforsulfónico, cintronelal, mentona, y/o mezclas de los mismos, y

poner en contacto el material que contiene hidrocarburos con dicho líquido de extracción de hidrocarburos de modo que interactúen con azufre en dicho material que contiene hidrocarburos de esa manera modificar dicho material que contiene hidrocarburos;

en donde dicho material que contiene hidrocarburos que contienen azufre se selecciona del grupo que consiste en gas natural, gas de petróleo, petróleo crudo, arenas bituminosas, pizarra bituminosa, y carbón.

48. El método de la reivindicación 46, en donde dicho contacto comprende mezclar.

49. El método de la reivindicación 46, en donde gas natural o gas de petróleo se hace bullir a través de dicho líquido con trementina.

50. Un método para reducir la corrosión de una superficie corroíble de transporte, almacenaje, o equipo de manipuleo para el material que contiene hidrocarburos, que comprende los pasos de

formar una mezcla de un material que contiene hidrocarburos con una cantidad reductora de la corrosividad de un líquido de reducción de la corrosividad no acuoso que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina,

2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinil, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxi dihidro-citronella, mentol, anetol, canfeno, p-cimeno, anisaldeido, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-
5 epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidiidro-citronela, ácido 10-calcanforsulfónico, cintronela, mentona, y/o mezclas de los mismos;

poner en contacto dicha superficie corroyable con dicha mezcla, en donde la velocidad de corrosión de dicha superficie se reduce considerablemente en comparación con la corrosión de dicha superficie al entrar en contacto con dicho material que contiene hidrocarburos en ausencia de dicho líquido reductor de la
10 corrosividad.

51. El método de la reivindicación 49, en donde dicha mezcla comprende más que alrededor de 0,0005% de dicho líquido reductor de la corrosividad.

52. El método de la reivindicación 50, en donde dicha mezcla comprende
15 más que alrededor de 0,0010% de dicho líquido reductor de la corrosividad.

53. El método de la reivindicación 51, en donde dicha mezcla comprende alrededor de 0,0015% de dicho líquido reductor de la corrosividad.

54. El método de la reivindicación 49, en donde dicho líquido reductor de la corrosividad está en una cantidad que corresponde con una cantidad de al menos
20 alrededor de 0,001% a 0,002% de dicho material que contiene hidrocarburos.

55. El método de la reivindicación 49, en donde la velocidad de dicha corrosión se reduce en al menos alrededor de 2 veces en comparación con la corrosión de dicha superficie al entrar en contacto con dicho material que contiene hidrocarburos en ausencia de dicho líquido reductor de la corrosividad.

25 56. El método de la reivindicación 49, en donde la velocidad de dicha corrosión se reduce en al menos alrededor de 3 veces en comparación con la

corrosión de dicha superficie al entrar en contacto con dicho material que contiene hidrocarburos en ausencia de dicho líquido reductor de la corrosividad.

57. El método de la reivindicación 49, en donde la velocidad de dicha corrosión se reduce en al menos alrededor de 4 veces en comparación con la corrosión de dicha superficie al entrar en contacto con dicho material que contiene hidrocarburos en ausencia de dicho líquido reductor de la corrosividad.

58. El método de la reivindicación 49, en donde dicho líquido reductor de la corrosividad comprende α -terpineol, β -terpineol, β -pineno, y p-cimeno.

59. El método de la reivindicación 49, en donde dicho líquido reductor de la corrosividad comprende

alrededor de 40 a 60% de α -terpineol,

alrededor de 30 a 40% de β -terpineol,

alrededor de 5 a 20% de β -pineno, y

alrededor de 0 a 10% de p-cimeno.

60. El método de la reivindicación 49, en donde dicho material que contiene hidrocarburos se selecciona del grupo que consiste en petróleo crudo, petróleo crudo pesado, arenas bituminosas, arenas petrolíferas, pizarra bituminosa, gas natural, gas de petróleo, y combinaciones de los mismos.

61. Un método para preparar un gas que contiene hidrocarburos, que comprende los pasos de:

poner en contacto un material que contiene hidrocarburos con un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos para formar una mezcla, el primer líquido que comprende un líquido que contiene hidrocarburos no acuosos que consiste esencialmente en un material líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de

terpeno, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinil, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronellal, mentol, anetol, canfeno; p-cimeno, 5 anisaldeido, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidihidro-citronelal, ácido 10-calcanforsulfónico, cintronelal, mentona, y/o mezclas de los mismos,

10 formar una mezcla, en donde dicha mezcla comprende al menos una porción de dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos inextraída en el líquido de extracción de hidrocarburos con trementina; y

calentar la mezcla para formar un gas que contiene el material con trementina e hidrocarburos a partir de dicho material que contiene hidrocarburos.

62. El método de la reivindicación 60, en donde dicho material que contiene 15 hidrocarburos se selecciona del grupo que consiste en petróleo crudo, petróleo crudo pesado, arenas bituminosas, arenas petrolíferas, pizarra bituminosa, gas natural, gas de petróleo, y combinaciones de los mismos.

RESUMEN

Un método de extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos proveniente de un material que contiene hidrocarburos incluye los pasos de proporcionar un primer líquido que comprenda un líquido con trementina; poner en
5 contacto el material que contiene hidrocarburos con el líquido con trementina para formar una mezcla de extracción; extraer el material con hidrocarburos en el líquido con trementina; y separar el material con hidrocarburos extraído de un material residual no extraído.

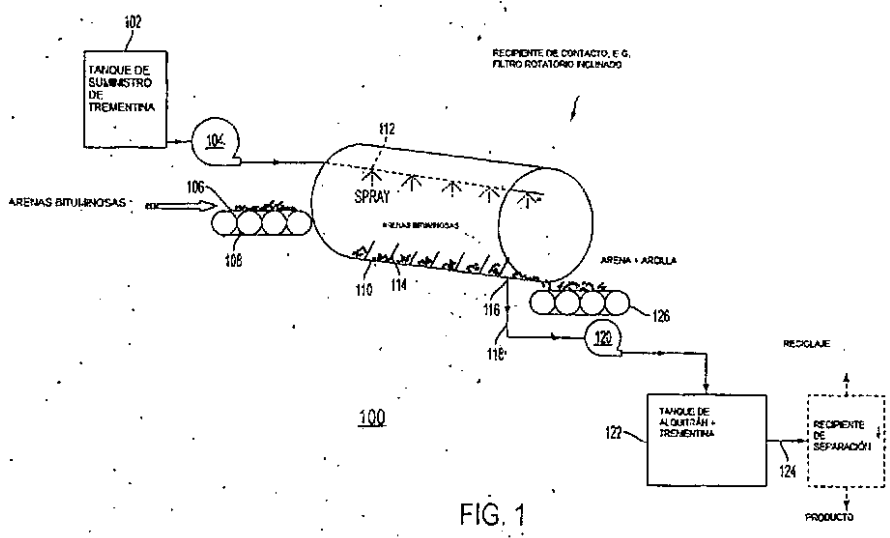
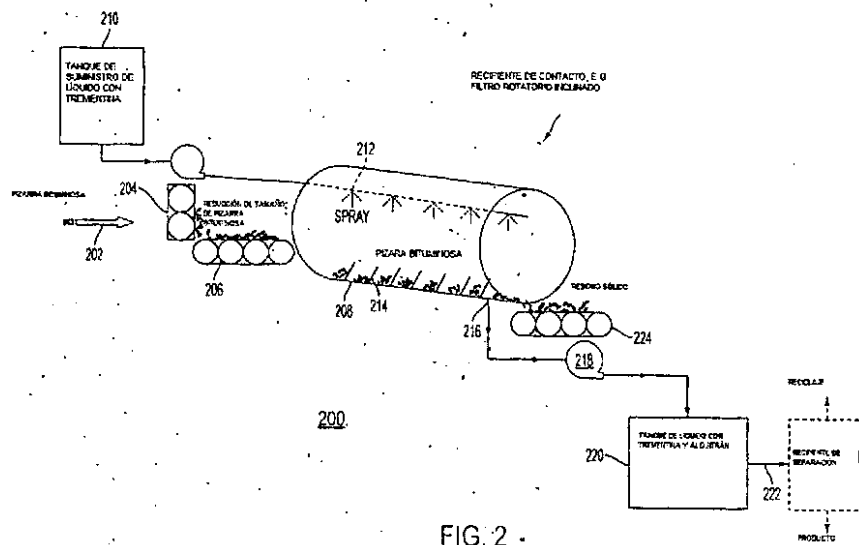
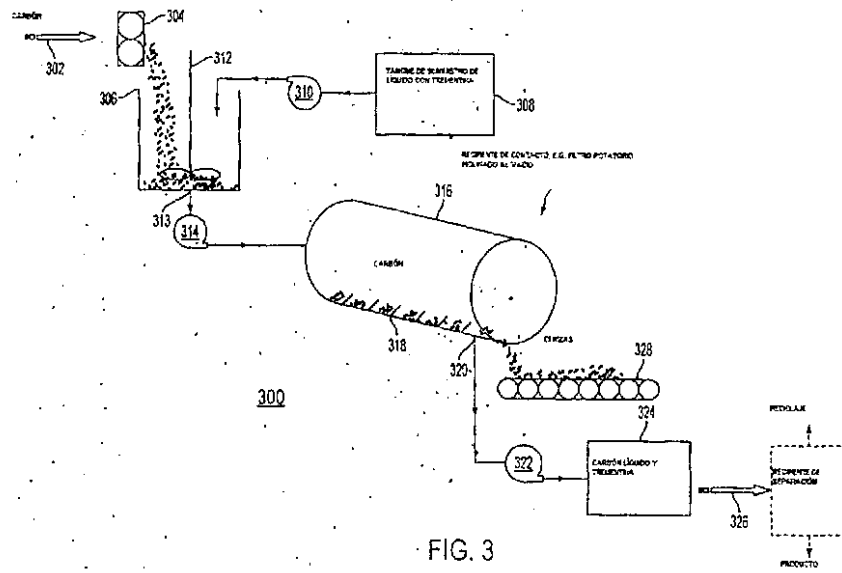


FIG. 1





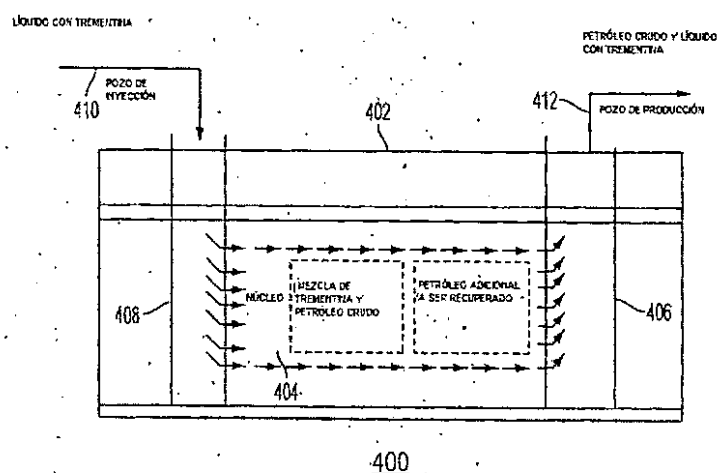


FIG. 4

Figura 5

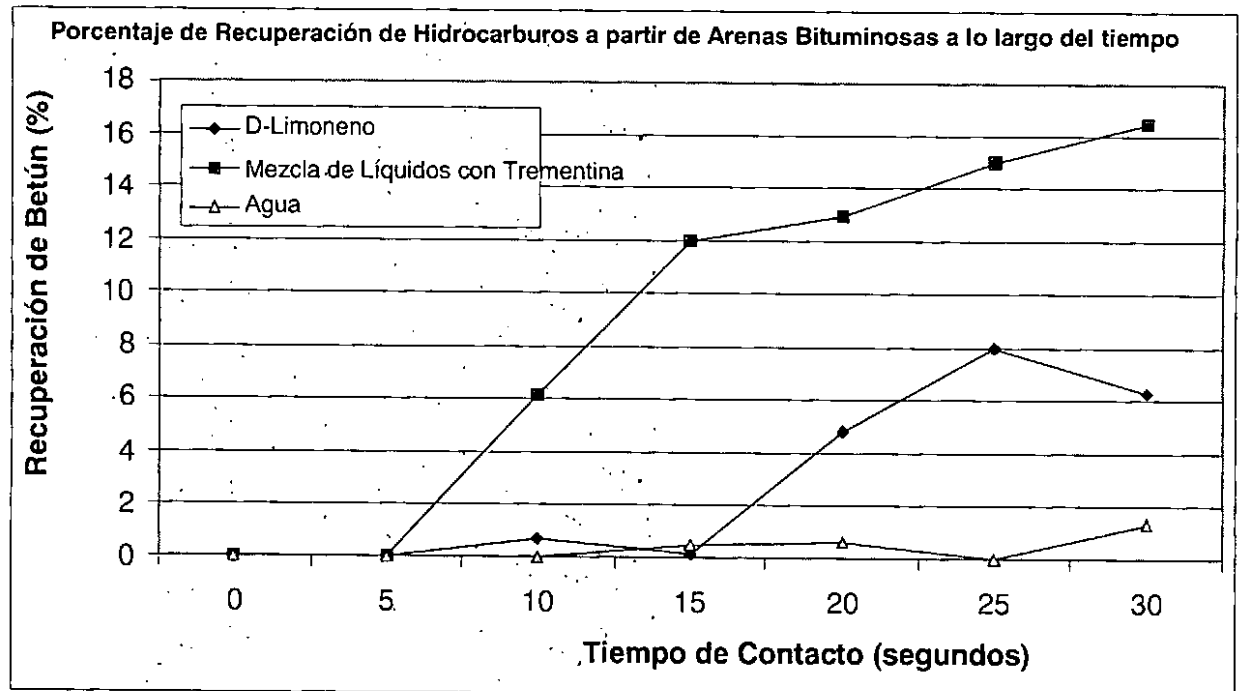


Figura 6

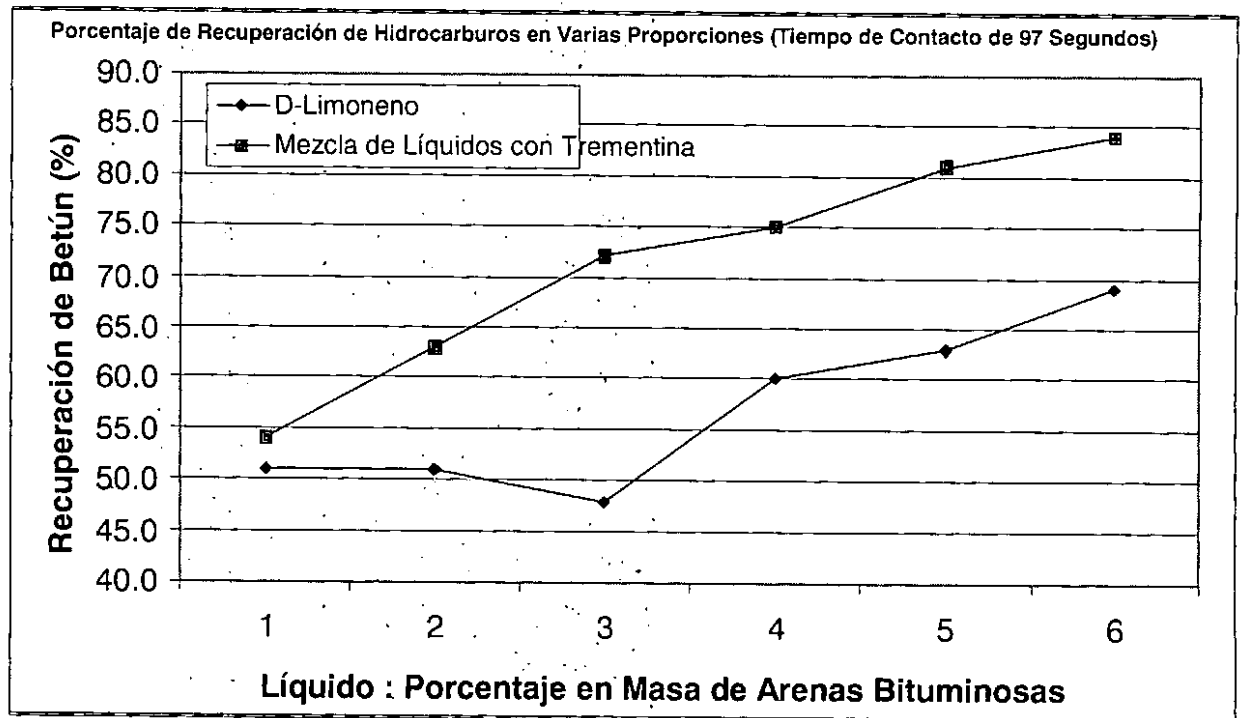


Figura 7

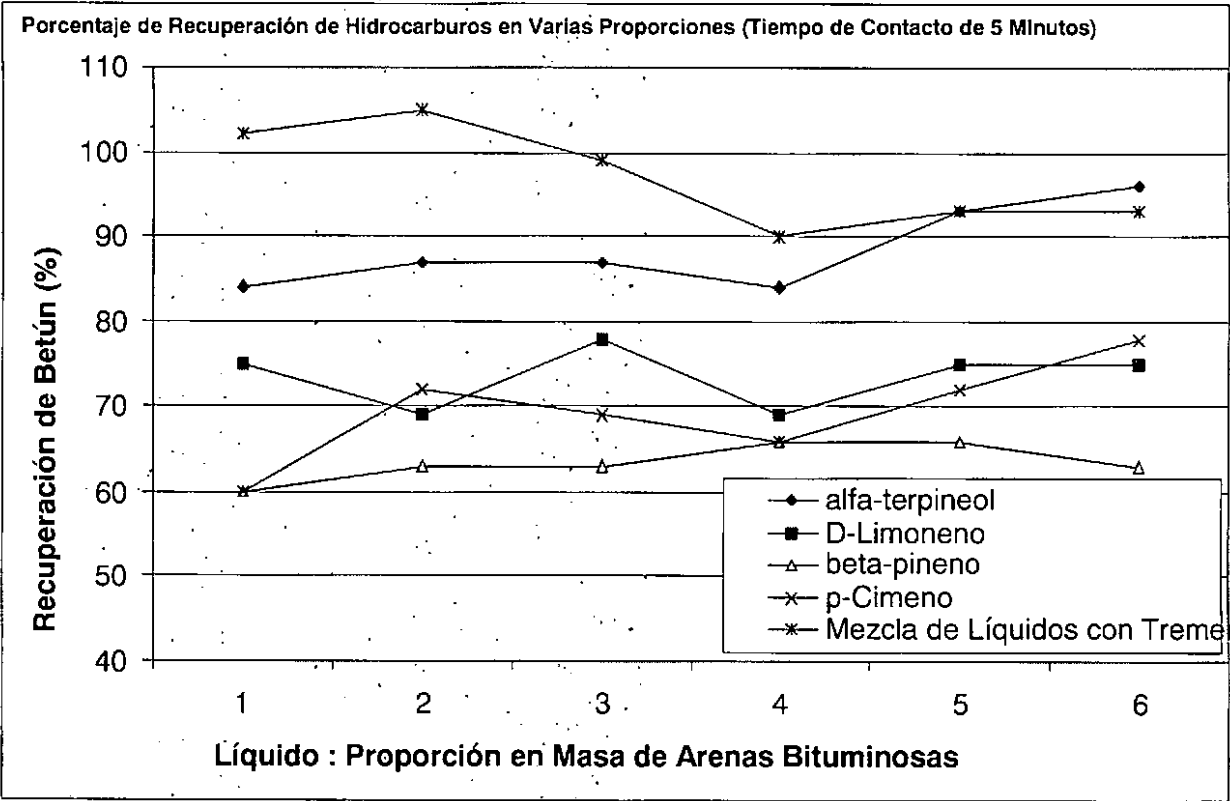
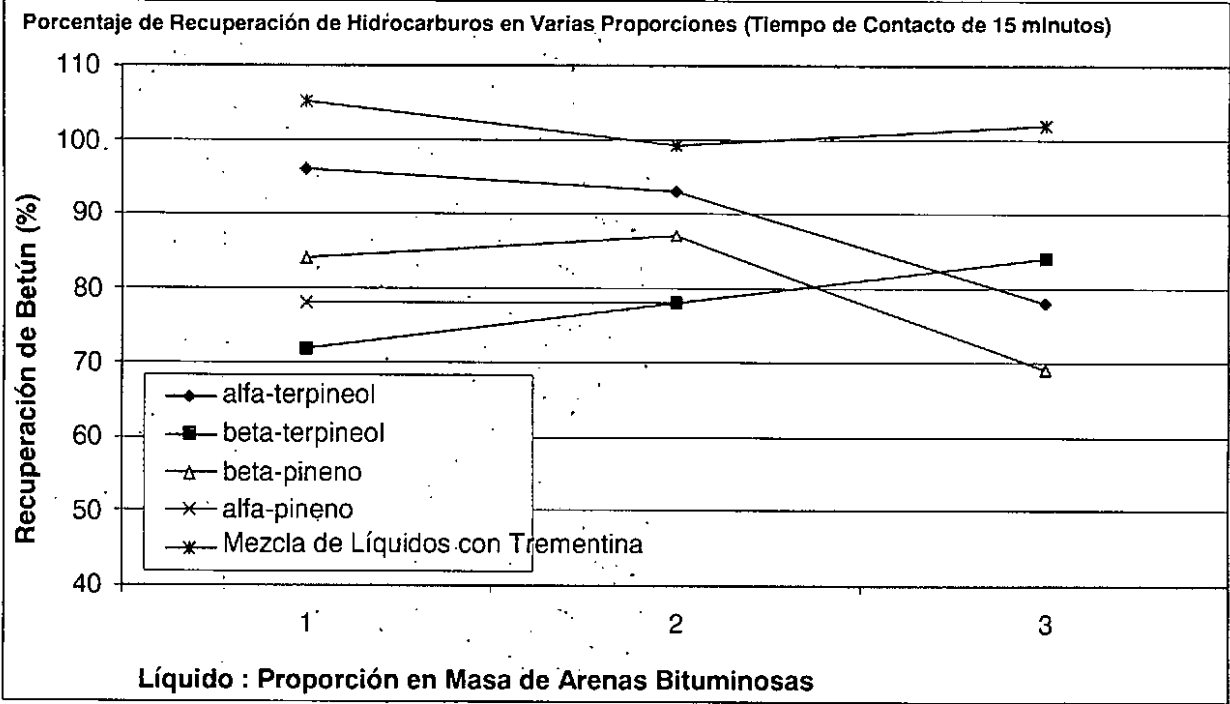


Figura 8



**REIVINDICACIONES MODIFICADAS
DE ACUERDO CON EL ART. 19**

REIVINDICACIONES

1. Un método de extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un material que contiene hidrocarburos, que comprende los pasos de extraer la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un
5 proceso que consiste esencialmente en :

proporcionar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivo que comprenda un líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste
10 en trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinilo, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxi dihidro citronelal, mentol, anetol, camfeno; p-
15 cimeno, anisaldeido, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno; alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxi dihidro citronelal, ácido 10- alcanfor sulfónico, cintronelal, mentona, y mezclas de los mismos;

poner en contacto el material que contiene hidrocarburos con dicho
20 líquido de extracción de hidrocarburos de modo que se forme una mezcla de extracción, la mezcla de extracción que comprende al menos una porción de dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos; y

separar la mezcla de extracción de cualquier material residual que
25 contenga material no soluble a partir del material que contiene hidrocarburos que no es soluble en el líquido de extracción de hidrocarburos.

2. El método de la reivindicación 1, que además comprende el paso de:

proporcionar los medios para poner en contacto dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos con dicho líquido con trementina in situ en una formación subterránea que contenga dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos, y los medios para extraer dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de dicha formación subterránea.

3. El método de la reivindicación 1, que además comprende el paso de:

separar la mezcla de extracción en una primer porción y una segunda porción, la primer porción de la mezcla de extracción que comprende un producto con hidrocarburos que comprende al menos una porción de materia orgánica que contiene hidrocarburos, la segunda porción de la mezcla de extracción que comprende al menos una porción de líquido con trementina.

4. El método de la reivindicación 3, que además comprende el paso de:

reciclar al menos una porción del líquido con trementina al líquido de extracción de hidrocarburos para usar en el paso de contacto.

5. El método de la reivindicación 3, en donde la extracción se realiza en un sitio, y la separación se realiza en o adyacente al sitio de extracción.

6. El método de la reivindicación 3, en donde la extracción se realiza en un sitio, y la separación se realiza en una instalación corriente abajo distante del sitio de extracción.

7. El método de la reivindicación 3, en donde la extracción se realiza en un sitio, y el líquido de extracción de hidrocarburos se separa parcialmente de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en o adyacente al centro de extracción.

8. El método de la reivindicación 2, en donde el material que contiene hidrocarburos está en una formación subterránea y el contacto del material que

contiene hidrocarburos con dicho líquido con trementina sucede in situ en la formación subterránea; y que comprende además el paso de:

recuperar la mezcla de extracción a través de un pozo de producción en comunicación fluida con la formación subterránea, donde el material residual
5 permanece in situ en la formación subterránea.

9. El método de la reivindicación 5 que comprende además el paso de inyectar una corriente del líquido de extracción de hidrocarburos en la formación subterránea para extracción adicional del material con hidrocarburos.

10. El método de la reivindicación 1 en el que el líquido con trementina
10 comprende por lo menos alrededor de 30% en volumen de α -terpineol y por lo menos alrededor de 15% de β -terpineol.

11. El método de la reivindicación 1 en el que el líquido con trementina comprende al menos alrededor de 50% en volumen de α -terpineol y por lo menos alrededor de 20% en volumen de β -terpineol.

15 12. El método de la reivindicación 1 en el que la trementina comprende además por lo menos uno de α -terpeno, β -terpeno o γ -terpeno.

13. El método de la reivindicación 1 en el que el líquido con trementina comprende α -terpineol y β -terpineol, en el que la relación de α -terpineol a β -terpineol es por lo menos de alrededor de 1.3:1.

20 14. El método de la reivindicación 1 en el que el líquido con trementina comprende α -terpineol y β -terpineol, en el que la relación de α -terpineol a β -terpineol es por lo menos de alrededor de 2:1.

15. El método de la reivindicación 1, en donde el líquido con trementina consiste esencialmente en una mezcla de α -terpineol y β -terpineol, α -terpeno, y β -
25 terpeno.

16. El método de la reivindicación 1, en donde el líquido con trementina consiste esencialmente en una mezcla de α -terpineol, y β -terpineol.

17. El método de la reivindicación 1, en donde el primer líquido consiste esencialmente en una mezcla de α -terpineol, β -terpineol, α -terpeno, y β -terpeno.

5 18. El método de la reivindicación 1, en donde la cantidad de materia orgánica extraída a partir del material que contiene hidrocarburos es al menos alrededor de 50%.

10 19. El método de la reivindicación 18, en donde la cantidad de materia orgánica extraída a partir del material que contiene hidrocarburos es al menos alrededor de 70%.

20. El método de la reivindicación 19, en donde la cantidad de materia orgánica extraída a partir del material que contiene hidrocarburos es al menos alrededor de 75%.

15 21. El método de la reivindicación 20, en donde la cantidad de materia orgánica extraída a partir del material que contiene hidrocarburos es al menos alrededor de 90%.

22. El método de la reivindicación 21, en donde la cantidad de materia orgánica extraída a partir del material que contiene hidrocarburos es alrededor de 100%.

20 23. El método de la reivindicación 1, en donde al menos alrededor de 80% de hidrocarburos presentes en dicho material que contiene hidrocarburos extraíble en dicho líquido con trementina, se extrae en dicho líquido con trementina dentro de alrededor de los 5 minutos de poner en contacto dicho material que contiene hidrocarburos con dicho primer líquido.

24. El método de la reivindicación 1, en donde la cantidad de dicho líquido con trementina respecto de cualquier otro solvente miscible en trementina contenido en dicho primer líquido es al menos alrededor de 1:1.

25. El método de la reivindicación 24, en donde la cantidad de dicho líquido
5 con trementina respecto de cualquier otro solvente miscible en trementina contenido en dicho primer líquido es al menos alrededor de 9:4.

26. El método de la reivindicación 25, en donde la cantidad de dicho líquido con trementina respecto de cualquier otro solvente miscible en trementina contenido en dicho primer líquido es al menos alrededor de 3:1.

10 27. El método de la reivindicación 26, en donde la cantidad de dicho líquido con trementina respecto de cualquier otro solvente miscible en trementina contenido en dicho primer líquido es al menos alrededor de 4:1.

28. El método de la reivindicación 1, en donde dicho primer líquido consiste esencialmente en dicho líquido con trementina.

15 29. El método de la reivindicación 1, en donde el material que contiene hidrocarburos se pone en contacto con dicho líquido con trementina en una proporción de al menos alrededor de 2:1 de dicho líquido con trementina respecto de dicho material que contiene hidrocarburos..

30. El método de la reivindicación 1, en donde el material que contiene
20 hidrocarburos es un material natural que contiene hidrocarburos a partir de una formación geológica de origen natural que contiene al menos uno de carbón, petróleo crudo, petróleo crudo extra pesado, alquitrán, arenas bituminosas, pizarra bituminosa, arenas petrolíferas, gas natural, betún crudo, kerógeno natural, asfalto natural, o asfalteno natural.

25 31. El método de la reivindicación 30, en donde durante dicho contacto, la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción

de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 30 a 100% de materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de
5 alrededor de los 3 segundos a 180 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 10 a 400°C, en una proporción en peso del líquido que contiene hidrocarburos respecto del material natural que contiene hidrocarburos desde alrededor de 10% a 600%.

32. El método de la reivindicación 30, en donde durante dicho contacto, la
10 materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 75 a 100% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de
15 alrededor de 3 segundos a 3 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 20 a 30°C, en una proporción en peso del líquido que contiene hidrocarburos respecto del material natural que contiene hidrocarburos desde alrededor de 1:1 a 2:1.

33. El método de la reivindicación 30, en donde durante dicho contacto, la
20 materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 85 a 100% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de
25 alrededor de 3 segundos a 3 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 20 a 30°C, en una proporción en peso

del líquido que contiene hidrocarburos respecto del material natural que contiene hidrocarburos desde alrededor de 1:1 a 2:1.

34. El método de la reivindicación 31, en donde dicho material que contiene hidrocarburos es carbón, y en donde durante dicho contacto, la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 60 a 100% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de alrededor de 3 segundos a 3 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 80 a 100°C, en una proporción en peso del líquido que contiene hidrocarburos respecto de dicho material que contiene hidrocarburos desde alrededor de 1:1 a 2:1.

35. El método de la reivindicación 31, en donde dicho material que contiene hidrocarburos es arenas bituminosas, y en donde durante dicho contacto, la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 85 a 100% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de alrededor de los 3 segundos a 3 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 30 a 60°C, en una proporción en peso del líquido que contiene hidrocarburos respecto de dicho material que contiene hidrocarburos desde alrededor de 1:1 a 2:1.

36. El método de la reivindicación 31, en donde dicho material que contiene hidrocarburos es pizarra bituminosa, y en donde durante dicho contacto, la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción

de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 50 a 100% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de
5 alrededor de los 3 segundos a 3 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 100 a 130°C, en una proporción en peso del líquido que contiene hidrocarburos respecto de dicho material que contiene hidrocarburos desde alrededor de 1:1 a 2:1.

37. El método de la reivindicación 30, en donde dicho material que contiene
10 hidrocarburos es petróleo crudo en una formación subterránea y el contacto del petróleo crudo con el líquido que contiene hidrocarburos sucede in situ en la formación subterránea, y en donde durante dicho contacto, la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 80 a
15 100% de la materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de alrededor de los 3 segundos a 3 minutos de dicho contacto, en una proporción desde alrededor de 1:1 a 1:2 del líquido que contiene hidrocarburos respecto del volumen total de poros de la formación
20 subterránea.

38. El método de la reivindicación 30, en donde dicho material que contiene hidrocarburos es petróleo crudo extra pesado en una formación subterránea y e
contacto del petróleo crudo con el líquido de extracción de hidrocarburos sucede in situ en la formación subterránea y en donde durante dicho contacto, la materia
25 orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una cantidad de alrededor de 25 a 100% de materia orgánica que contiene hidrocarburos

originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de alrededor de los 3 segundos a 60 minutos de dicho contacto, en una proporción desde alrededor de 1:1 a 1:2 del líquido de extracción de hidrocarburos respecto
5 del volumen total de poros de la formación subterránea.

39. El método de la reivindicación 31, en donde dicho material que contiene hidrocarburos es gas natural o gas de petróleo, y en donde durante dicho contacto, la materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos está en una cantidad que corresponde con una
10 cantidad de alrededor de 50 a 100% de materia orgánica que contiene hidrocarburos originalmente contenida dentro de dicho material natural que contiene hidrocarburos, extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos dentro de alrededor de los 3 segundos a 60 minutos de dicho contacto, a una temperatura de contacto en un rango desde alrededor de 10 a 300°C, en una
15 proporción en peso del líquido que contiene hidrocarburos respecto de dicho material que contiene hidrocarburos desde alrededor de 0,1 a 600%.

40. El método de la reivindicación 1 para extraer materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un material que contiene hidrocarburos, dicho material con hidrocarburos que comprende arenas bituminosas,
20 en donde el contacto del material que contiene hidrocarburos con dicho líquido que contiene hidrocarburos comprende el paso de proporcionar arenas bituminosas a una porción interna de un recipiente de extracción y proporcionar el líquido que contiene hidrocarburos a la porción interna del recipiente de extracción durante un período de tiempo operable para extraer una porción considerable de
25 la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir del material que contiene hidrocarburos.

41. El método de la reivindicación 1 para extraer materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un material que contiene hidrocarburos, dicho material con hidrocarburos que comprende pizarra bituminosa, el método que además comprende el paso de:

- 5 moler la materia orgánica que contiene hidrocarburos para formar una pluralidad de partículas, las partículas que definen un tamaño de diámetro promedio en el rango de 4 mm a 25 mm de modo que la pluralidad de partículas esté en contacto con el líquido que contiene hidrocarburos.

42. El método de la reivindicación 1 para extraer materia orgánica que
10 contiene hidrocarburos a partir de un material que contiene hidrocarburos, dicho material con hidrocarburos que comprende carbón, el método que comprende además el paso de:

- moler la materia orgánica que contiene hidrocarburos para formar una pluralidad de partículas, las partículas que definen un tamaño de diámetro
15 promedio en el rango de 0,1 mm a 1 mm de modo que la pluralidad de partículas esté en contacto con el líquido que contiene hidrocarburos.

43. Un método para recuperar la materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de arenas bituminosas, el método que comprende los pasos de extraer la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un proceso
20 que consiste esencialmente en:

 obtener arenas bituminosas que comprenden materia orgánica que contiene hidrocarburos recuperables;

- proporcionar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos que comprende un líquido de extracción de hidrocarburos que comprende un líquido
25 con trementina que comprende al menos uno de α -terpineol o β -terpineol;

proporcionar la muestra de arenas bituminosas a un recipiente de contacto, dicho recipiente de contacto que comprende al menos una entrada para suministrar el líquido de extracción de hidrocarburos;

5 poner en contacto la muestra de arenas bituminosas con el líquido de extracción de hidrocarburos en un recipiente de contacto y agitar la muestra de arenas bituminosas con el líquido de extracción de hidrocarburos de modo que se forme una mezcla de extracción y un material residual; la mezcla de extracción comprende por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en el líquido de extracción de hidrocarburos; el material residual
10 comprende por lo menos una porción de material insoluble proveniente de las arenas bituminosas que es insoluble en el líquido de extracción de hidrocarburos;;

separar la mezcla de extracción del material residual;

separar la mezcla de extracción en una corriente de producto con hidrocarburos y una corriente de líquido de extracción de hidrocarburos; la
15 corriente de producto con hidrocarburos comprende por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos proveniente de las arenas bituminosas; y

reciclar por lo menos una porción de la corriente del líquido de extracción de hidrocarburos al paso de contacto;

20 44. Un método para recuperar materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de pizarra bituminosa fragmentada que contiene hidrocarburos, el método comprende los pasos de extraer la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un proceso que esencialmente consiste en:

proporcionar la pizarra bituminosa fragmentada que contiene
25 hidrocarburos;

proporcionar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos que comprende un líquido de extracción de hidrocarburos que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinil, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, anetol, canfeno; p-cimeno, anisaldeído, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidihidro-citronelal, ácido 10-calcanforsulfónico, cintronelal, mentona, y/o mezclas de los mismos.

filtrar la pizarra bituminosa fragmentada que contiene hidrocarburos;

15 suministrar la pizarra bituminosa triturada que contiene hidrocarburos a un recipiente de contacto; el recipiente de contacto comprende por lo menos una entrada para el suministro del líquido de extracción de hidrocarburos al recipiente de contacto;

poner en contacto la pizarra bituminosa fragmentada que contiene
20 hidrocarburos con el líquido de extracción de hidrocarburos de modo que se forme una mezcla de extracción y un material residual; la mezcla de extracción comprende por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en el líquido de extracción de hidrocarburos; el material residual comprende por lo menos una porción de material insoluble proveniente de la
25 pizarra bituminosa que es insoluble en el líquido de extracción de hidrocarburos

separar la mezcla de extracción del material residual;

separar la materia orgánica que contiene hidrocarburos del líquido de extracción de hidrocarburos en la mezcla de extracción para producir una corriente de producto con hidrocarburos y una corriente del líquido de extracción de hidrocarburos; la corriente de producto con hidrocarburos comprende por lo
5 menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos proveniente de la pizarra bituminosa fragmentada que contiene hidrocarburos; y

reciclar por lo menos una porción de la corriente del líquido de extracción de hidrocarburos al paso de contacto.

45. Un método para recuperar materia orgánica que contiene hidrocarburos
10 a partir de una formación subterránea rica en carbón que contiene hidrocarburos, el método que comprende los pasos de extracción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un proceso que consiste esencialmente en:

obtener carbón, dicho carbón comprende materia orgánica que contiene hidrocarburos recuperables;

15 moler el carbón para producir carbón triturado;
filtrar el carbón triturado;

suministrar el carbón triturado al recipiente de contacto; dicho recipiente de contacto comprende por lo menos una entrada para suministrar un líquido de extracción de hidrocarburos al recipiente de contacto;

20 poner en contacto el carbón triturado con un líquido de extracción de hidrocarburos esencialmente libre de tensioactivos que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -terpeno, β -
25 terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol,

isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinil, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronellal, mentol, anetol, canfeno; p-cimeno, anisaldeido, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidihidro-citronelal, ácido 10-calcanforsulfónico, cintronelal, mentona, y/o mezclas de los mismos de modo que se forme una mezcla de extracción y un material residual; la mezcla de extracción comprende por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en el líquido de extracción de hidrocarburos; el material residual comprende por lo menos una porción de material insoluble proveniente del carbón que es insoluble en el líquido de extracción de hidrocarburos;

separar el material residual de la mezcla de extracción;

separar la materia orgánica que contiene hidrocarburos del líquido de extracción de hidrocarburos para producir una corriente de producto con hidrocarburos y una corriente del líquido de extracción de hidrocarburos; la corriente de producto con hidrocarburos comprende por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos proveniente del carbón ; y

reciclar por lo menos una porción de la corriente del líquido de extracción de hidrocarburos al paso de contacto, en donde dicho primer líquido no contiene agua o esencialmente no contiene nada de agua.

46. Un método para aumentar la recuperación de materia orgánica que contiene hidrocarburos de un pozo de producción acoplado a una formación subterránea que contiene hidrocarburos; la formación subterránea comprende material que contiene hidrocarburos; el método que comprende los pasos de extracción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un proceso que consiste esencialmente en:

proporcionar un pozo de inyección, dicha inyección está en comunicación fluida con la formación subterránea;

proporcionar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos que comprende un líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos que consiste
5 esencialmente en un líquido con trementina que comprende terpineol;

inyectar el líquido de extracción de hidrocarburos a través del pozo de inyección y dentro de la formación; el líquido de extracción de hidrocarburos y la materia orgánica que contiene hidrocarburos proveniente de la formación subterránea que contiene hidrocarburos forman una mezcla de extracción que
10 comprende por lo menos una porción de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en la mezcla de extracción en al menos una porción del líquido de extracción de hidrocarburos;

recuperar la mezcla de extracción de la formación a través del pozo de producción; y

15 separar la mezcla de extracción para producir una corriente de producto con hidrocarburos y una corriente de líquido de extracción de hidrocarburos.

47. Un método para modificar los compuestos con azufre en un material que contiene hidrocarburos que contienen azufre a partir de una formación geológica natural que comprende los pasos de:

20 proporcionar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos que comprende un líquido que contiene hidrocarburos no acuosos que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -
25 terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinil, citronelol, acetato

de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxi dihidro citronelal, mentol, anetol, canfeno; p-cimeno, anisaldeido, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidi hidro-citronelal, ácido 10-calcanforsulfónico, cintronelal, 5 mentona, y/o mezclas de los mismos, y

poner en contacto el material que contiene hidrocarburos con dicho líquido de extracción de hidrocarburos de modo que interactúen con azufre en dicho material que contiene hidrocarburos de esa manera modificar dicho material que contiene hidrocarburos;

10 en donde dicho material que contiene hidrocarburos que contienen azufre se selecciona del grupo que consiste en gas natural, gas de petróleo, petróleo crudo, arenas bituminosas, pizarra bituminosa, y carbón.

48. El método de la reivindicación 47, en donde dicho contacto comprende mezclar.

15 49. El método de la reivindicación 47, en donde dicho material que contiene hidrocarburos contiene gas natural o gas de petróleo, y en donde dicho gas natural o gas de petróleo se hace bullir a través de dicho líquido con trementina.

50. Un método para reducir la corrosión de una superficie corroible de transporte, almacenaje, o equipo de manipuleo para el material que contiene 20 hidrocarburos, que comprende los pasos de

formar una mezcla de un material que contiene hidrocarburos con una cantidad reductora de la corrosividad de un líquido de reducción de la corrosividad no acuoso que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, trementina 25 mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno

(p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicénol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinil, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronellal, mentol, anetol, canfeno, p-cimeno, anisaldeido, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, 5 ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidihidro-citronelal, ácido 10-calcanforsulfónico, cintronelal, mentona, y/o mezclas de los mismos;

poner en contacto dicha superficie corroíble con dicha mezcla, en donde la velocidad de corrosión de dicha superficie se reduce considerablemente en 10 comparación con la corrosión de dicha superficie al entrar en contacto con dicho material que contiene hidrocarburos en ausencia de dicho líquido reductor de la corrosividad:

51. El método de la reivindicación 50, en donde dicha mezcla comprende más que alrededor de 0,0005% de dicho líquido reductor de la corrosividad.

15 52. El método de la reivindicación 51, en donde dicha mezcla comprende más que alrededor de 0,0010% de dicho líquido reductor de la corrosividad.

53. El método de la reivindicación 52, en donde dicha mezcla comprende alrededor de 0,0015% de dicho líquido reductor de la corrosividad.

54. El método de la reivindicación 50, en donde dicho líquido reductor de la 20 corrosividad está en una cantidad que corresponde con una cantidad de al menos alrededor de 0,001% a 0,002% de dicho material que contiene hidrocarburos.

55. El método de la reivindicación 50, en donde la velocidad de dicha 25 corrosión se reduce en al menos alrededor de 2 veces en comparación con la corrosión de dicha superficie al entrar en contacto con dicho material que contiene hidrocarburos en ausencia de dicho líquido reductor de la corrosividad.

56. El método de la reivindicación 50, en donde la velocidad de dicha corrosión se reduce en al menos alrededor de 3 veces en comparación con la corrosión de dicha superficie al entrar en contacto con dicho material que contiene hidrocarburos en ausencia de dicho líquido reductor de la corrosividad.

5 57. El método de la reivindicación 50, en donde la velocidad de dicha corrosión se reduce en al menos alrededor de 4 veces en comparación con la corrosión de dicha superficie al entrar en contacto con dicho material que contiene hidrocarburos en ausencia de dicho líquido reductor de la corrosividad.

10 58. El método de la reivindicación 50, en donde dicho líquido reductor de la corrosividad comprende α -terpineol, β -terpineol, β -pineno, y p-cimeno.

59. El método de la reivindicación 50, en donde dicho líquido reductor de la corrosividad comprende

alrededor de 40 a 60% de α -terpineol,
alrededor de 30 a 40% de β -terpineol,
15 alrededor de 5 a 20% de β -pineno, y
alrededor de 0 a 10% de p-cimeno.

20 60. El método de la reivindicación 50, en donde dicho material que contiene hidrocarburos se selecciona del grupo que consiste en petróleo crudo, petróleo crudo pesado, arenas bituminosas, arenas petrolíferas, pizarra bituminosa, gas natural, gas de petróleo, y combinaciones de los mismos.

61. Un método para preparar un gas que contiene hidrocarburos, que comprende los pasos de:

poner en contacto un material que contiene hidrocarburos con un primer líquido esencialmente libre de tensioactivos para formar una mezcla, el primer
25 líquido que comprende un líquido que contiene hidrocarburos no acuosos que consiste esencialmente en un material líquido con trementina seleccionado del

grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, 5 dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinil, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, anetol, canfeno; p-cimeno, anisaldeido, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidihidro-citronelal, ácido 10-calcanforsulfónico, cintronelal, 10 mentona, y/o mezclas de los mismos,

formar una mezcla, en donde dicha mezcla comprende al menos una porción de dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos inextraída en el líquido de extracción de hidrocarburos con trementina; y

15 calentar la mezcla para formar un gas que contiene el material con trementina e hidrocarburos a partir de dicho material que contiene hidrocarburos.

62. El método de la reivindicación 61, en donde dicho material que contiene hidrocarburos se selecciona del grupo que consiste en petróleo crudo, petróleo crudo pesado, arenas bituminosas, arenas petrolíferas, pizarra bituminosa, gas natural, gas de petróleo, y combinaciones de los mismos.

RESUMEN

Un método de extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos proveniente de un material que contiene hidrocarburos incluye los pasos de proporcionar un primer líquido que comprende un líquido con trementina; poner en
5 contacto el material que contiene hidrocarburos con el líquido con trementina para formar una mezcla de extracción; extraer el material con hidrocarburos en el líquido con trementina; y separar el material con hidrocarburos extraído de un material residual no extraído.

000280

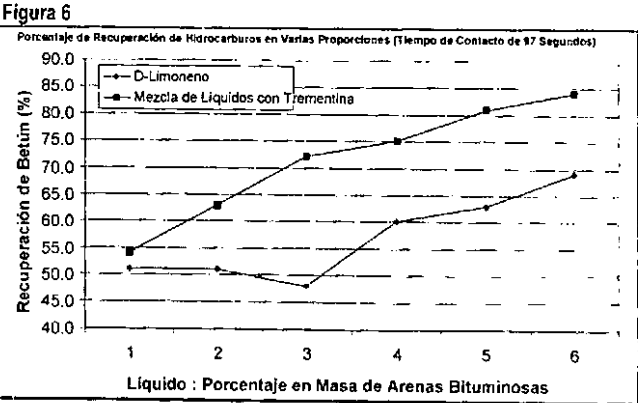
 Industria y Comercio		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS	
SUPERINTENDENCIA		PATENTE DE INVENCION	PCT ☒
		MODELO DE UTILIDAD	DISEÑO INDUSTRIAL
(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional :			
(71) Solicitante(s) GREEN SOURCE ENERGY LLC			
(72) Inventor(es) LIANG-TSENG FAN, MOHAMMAD REZA SHAFIE, JULIUS MICHAEL TOLLAS, WILLIAM ARTHUR FITZHUGH LEE			
(74) Apoderado: DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	32) Fecha	(33) País
(85) Fecha inicio fase nacional:		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 16/09/2010	
Fecha de presentación de la solicitud: 13/03/2009		N° publicación: WO 2010/104516 A1	
No. de solicitud PCT/US2009/037112			
(54) Título: EXTRACCION DE HIDROCARBUROS A PARTIR DE MATERIALES QUE LOS CONTIENEN Y/O PROCESAMIENTO DE MATERIALES QUE CONTIENEN HIDROCARBUROS			

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) N° Prioridad (32) Fecha (33) Pais		(51) int. Cl.: (71) Solicitante(s) GREEN SOURCE ENERGY LLC (72) Inventor(es) LIANG-TSENG FAN MOHAMMAD REZA SHAFIE JULIUS MICHAEL TOLLAS WILLIAM ARTHUR FITZHUGH LEE (74) Apoderado: MARGARITA CASTELLANOS	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 13/03/2009 N° de solicitud PCT/US2009/037112		(87) Publicación internacional Fecha: 16/09/2010 N° publicación: WO 2010/104516 A1	
(54) Titulo: EXTRACCION DE HIDROCARBUROS A PARTIR DE MATERIALES QUE LOS CONTIENEN Y/O PROCESAMIENTO DE MATERIALES QUE CONTIENEN HIDROCARBUROS			

Reivindicación(es):

1. Un método de extracción de materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de un material que contiene hidrocarburos, que comprende los pasos de extraer la materia orgánica que contiene hidrocarburos mediante un proceso que consiste esencialmente en :
proporcionar un primer líquido esencialmente libre de tensioactivo que comprenda un líquido de extracción de hidrocarburos no acuosos que consiste esencialmente en un líquido con trementina seleccionado del grupo que consiste en trementina natural, trementina sintética, trementina mineral, aceite de pino, α -pineno, β -pineno, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, resinas de terpeno, α -terpeno, β -terpeno, γ -terpeno, geraniol, 3-careno, dipenteno (p-menta-1,8-dieno), nopol, pinano, hidroperóxido de 2-pinano, hidrato de terpina, 2-pinanol, dihidromicenol, isoborneol, p-mentan-8-ol, acetato de α -terpinilo, citronelol, acetato de p-mentan-8-ilo, 7-hidroxi dihidro citronelal, mentol, anetol, camfeno; p-cimeno, anisaldeido, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, ocimeno, alloocimeno, alcoholes de alloocimeno, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, citral, 7-metoxidihidro-citronelal, ácido 10- alcanforsulfónico, cintronelal, mentona, y mezclas de los mismos;
poner en contacto el material que contiene hidrocarburos con dicho líquido de extracción de hidrocarburos de modo que se forme una mezcla de extracción, la mezcla de extracción que comprende al menos una porción de dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos extraída en el líquido de extracción de hidrocarburos; y
separar la mezcla de extracción de cualquier material residual que contenga material no soluble a partir del material que contiene hidrocarburos que no es soluble en el líquido de extracción de hidrocarburos.
2.El método de la reivindicación 1, que además comprende el paso de:
proporcionar los medios para poner en contacto dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos con dicho líquido con trementina in situ en una formación subterránea que contenga dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos, y los medios para extraer dicha materia orgánica que contiene hidrocarburos a partir de dicha formación subterránea.

3.El método de la reivindicación 1, que además comprende el paso de:
separar la mezcla de extracción en una primer porción y una segunda porción, la primer porción de la mezcla de extracción que comprende un producto con hidrocarburos que comprende al menos una porción de materia orgánica que contiene hidrocarburos, la segunda porción de la mezcla de extracción que comprende al menos una porción de líquido con trementina.
4.El método de la reivindicación 3, que además comprende el paso de:
reciclar al menos una porción del líquido con trementina al líquido de extracción de hidrocarburos para usar en el paso de contacto.
5.El método de la reivindicación 3, en donde la extracción se realiza en un sitio, y la separación se realiza en o adyacente al sitio de extracción.
6.El método de la reivindicación 3, en donde la extracción se realiza en un sitio, y la separación se realiza en una instalación corriente abajo distante del sitio de extracción.
7.El método de la reivindicación 3, en donde la extracción se realiza en un sitio, y el líquido de extracción de hidrocarburos se separa parcialmente de la materia orgánica que contiene hidrocarburos en o adyacente al centro de extracción.
...





No. 11-133890- -00000-0000

Fecha: 2011-10-10 14:03:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 281

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		LISTA DE CHEQUEO ADMISION A TRAMITE - NUEVAS CREACIONES	
PATENTE DE INVENCION ☐		MODELO DE UTILIDAD ☐	Art. 33 Decisión 486/00
☐	Indicación que se solicita una patente		
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud		
☐	Descripción de la invención		
☐	Dibujos de ser estos pertinentes		
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)		
Completa ☐		Incompleta ☐	
PATENTE DE INVENCION PCT ☒		MODELO DE UTILIDAD PCT ☐	Art. 33 Decisión 486/00 Circular Única
☒	Indicación que se solicita una PCT		
☒	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud		
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)		
☒	Dibujos de ser estos pertinentes		
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)		
Completa ☒		Incompleta ☐	
DISEÑO INDUSTRIAL ☐		(Art. 119 Decisión 486/00)	
☐	Indicación que se solicita diseño industrial		
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud		
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño		
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas		
Completa ☐		Incompleta ☐	
ESQUEMA DE TRAZADO ☐		(Art. 92 Decisión 486/00)	
☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado		
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud		
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado		
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas		
Completa ☐		Incompleta ☐	