

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 468 095 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **04.05.94** 51 Int. Cl.⁵: **C10G 33/04**
21 Anmeldenummer: **90124138.0**
22 Anmeldetag: **13.12.90**

54 **Verwendung von oxalkylierten Alkylpolyglycosiden als Demulgatoren zur Spaltung von Erdölemulsionen.**

30 Priorität: **27.07.90 DE 4023834**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.01.92 Patentblatt 92/05

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
04.05.94 Patentblatt 94/18

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE GB NL

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 333 135
EP-A- 0 333 141
DE-A- 3 142 955
US-A- 4 834 903

73 Patentinhaber: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
D-45764 Marl(DE)

72 Erfinder: **Berkhof, Rudi**
Van Suchtelenstrasse 14
NL-7491 KC Delden(NL)
Erfinder: **Kwekkeboom, Herman**
Willi Brordlaan 28
NL-7581 DI Losser(NL)
Erfinder: **Balzer, Dieter, Dr.**
Talstrasse 21
W-4358 Haltern(DE)
Erfinder: **Ripke, Norbert, Dr.**
Hellweg 28
W-4358 Haltern(DE)

EP 0 468 095 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Demulgatoren zum Spalten von Wasser-in-Öl-Emulsionen unter Verwendung von oxalkylierten Alkylpolyglycosiden.

5 Bei der Förderung von Erdöl aus unterirdischen Lagerstätten fallen häufig Wasser-in-Öl-Emulsionen an, die gewöhnlich sehr beständig sind. Die wirksamen Emulgatoren sind grenzflächenaktive Erdölinhaltsstoffe, die besonders in den Erdölharzen und Asphaltene angereichert sind. Da die Erdölemulsionen immer eine weit höhere Viskosität als die des Öls haben, würde ihr Transport eine entsprechend höhere Pumpleistung bedeuten. Ihre Spaltung als Verfahrensschritt der Erdölaufbereitung vor dem Transport ist daher erforderlich.
10 Außerdem besteht die disperse Phase aus Salzwasser, meist in hohem Maße chloridhaltig, das in der Raffinerieaufarbeitung zu erheblichen Korrosionsproblemen führen würde. Das Wasser ist daher weitestgehend abzutrennen. Dies erfolgt gewöhnlich durch den Zusatz geringer Mengen an Demulgatoren (Emulsionsspalter) in Gegenwart von Wärme. Gute Demulgatoren führen zu einer möglichst quantitativen Öl/Wasser-Trennung bei möglichst niedrigen Anwendungskonzentrationen, niedrigen Temperaturen sowie
15 kurzer Einwirkungszeit. Weltweit sind die Erdöle sehr verschieden zusammengesetzt, dies gilt ebenfalls für die Emulgatoren der Erdölemulsionen. Folglich sind auch die Demulgatoren jeweils für jede Erdölemulsion strukturmäßig zu optimieren.

Derzeit häufig angewendet wird die Demulgierung mit Umsetzungsprodukten von Alkylenoxiden mit Alkylphenolformaldehydharzen, wie z. B. in DE-OSS 20 13 820 und 31 42 955 sowie US 2 560 333
20 beschrieben. Eine andere wichtige Demulgatorengruppe sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymere, wie sie z. B. in den DE-OSS 10 18 179 und 15 45 250 beschrieben sind. Eine weitere Erdölemulsionsspalterklasse besteht aus alkoxylierten Polyaminen (DE-OS 22 27 546 und EP-A 147 743). Schließlich werden noch Demulgatoren auf der Basis alkoxylierter Diisocyanate (DE-OS 20 59 707) und Bisglycidylether (EP-A 55 434) beschrieben.

25 Nachteil der genannten Demulgatoren ist ihre extrem hohe Spezifität, das heißt eine gegebene Demulgatorstruktur oder -zusammensetzung ist nur für eine Lagerstätte, zum Teil auch nur für einen Teilbereich, geeignet. Weitere, inzwischen sehr bedeutende Nachteile, sind ökologischer Natur. So ist die biologische Abbaubarkeit der genannten Demulgatoren meist völlig unzureichend und ihre Aquatoxizität beträchtlich. Letztere Eigenschaft ist insbesondere bei Off-Shore-Feldern von großer Bedeutung.

30 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, Demulgatoren zur Spaltung von Erdölemulsionen aufzufinden, die bei unterschiedlichen Lagerstättenbedingungen einzusetzen sind und zudem insbesondere eine hohe biologische Abbaubarkeit sowie geringe Toxizität aufweisen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch den Einsatz von oxalkylierten Alkylpolyglycosiden der Formel I

35
$$R-O-Z_n-O-(AO)_xH \quad I$$

gelöst.

40 Der Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von oxalkylierten Alkylpolyglycosiden der Formel I

$$R-O-Z_n-O-(AO)_xH \quad I,$$

45 wobei R einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 - 18 C-Atomen, Z_n ein Oligoglycosylradikal mit $n = 1$ bis 5 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Mischungen davon, AO ein Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder Butylenoxidradikal oder Gemische davon und x 1 bis 100 bedeuten, als Demulgatoren zur Spaltung von Wasser-in-Öl-Erdölemulsionen.

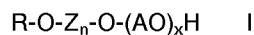
50 Die Verbindungsklasse der oxalkylierten Alkylpolyglycoside und ihre Verwendung in Waschmitteln ist seit längerer Zeit bekannt (US 3 640 998 und 4 834 903); unbekannt ist hingegen ihre Verwendung als Demulgatoren für ölexterne Erdölemulsionen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die erfindungsgemäßen Demulgatoren eine wesentlich geringere Spezifität aufweisen als bekannte Erdöldemulgatoren. Von großem Vorteil gegenüber bekannten Demulgatorsystemen ist ebenfalls das ökologische Profil der oxalkylierten Alkylpolyglycoside; dies gilt sowohl für die biologische Abbaubarkeit als auch für die Toxizität gegenüber Wasserorganismen.

55

Alkylpolyglycoside

Die erfindungsgemäß einzusetzenden oxalkylierten Alkylpolyglycoside entsprechen der allgemeinen Formel I



in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 18, vorzugsweise 9 bis 16 Kohlenstoffatomen, Z_n für einen Oligoglycosidrest mit $n = 1,0$ bis 5, vorzugsweise 1,1 bis 3,0 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon, AO für einen Ethylenoxid, Propylenoxid- oder 1,2-Butylenoxidrest oder Mischungen davon, wobei Blöcke dieser Reste vorzuziehen sind, und x für die Zahl 1 bis 100, vorzugsweise 10 bis 75 stehen. Besonders vorteilhaft ist eine Struktur, bei der das Alkylpolyglycosid zunächst propoxyliert und sodann ethoxyliert wird.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden oxalkylierten Alkylpolyglycoside wurden etwa in Analogie zu US 4 834 903 durch Alkoxylierung bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck aus Alkylpolyglycosid und Alkenoxid in Gegenwart alkalischer Katalysatoren, wie z. B. KOH, umgesetzt. Bevorzugte Reaktionsbedingungen sind Temperaturen von 120 - 180 °C und Drücke von 2 bis 7 bar.

Die Basisalkylpolyglycoside können nach bekannten Verfahren auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden. Beispielsweise wird Dextrose in Gegenwart eines sauren Katalysators mit n-Butanol zu Butylpolyglycosidgemischen umgesetzt, welche mit langkettigen Alkoholen ebenfalls in Gegenwart eines sauren Katalysators zu den gewünschten Alkylpolyglycosidgemischen umglycosidiert werden. Oder Dextrose wird unmittelbar mit dem gewünschten langkettigen Alkohol umgesetzt.

Die Struktur der Produkte ist in bestimmten Grenzen variierbar. Der Alkylrest R wird durch die Auswahl des langkettigen Alkohols festgelegt. Günstig aus wirtschaftlichen Gründen sind die großtechnisch zugänglichen Tensidalkohole mit 10 bis 18 C-Atomen, insbesondere native Fettalkohole aus der Hydrierung von Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten. Verwendbar sind auch Ziegleralkohole oder Oxoalkohole.

Der Polyglycosylrest Z_n wird einerseits durch die Auswahl des Kohlenhydrats und andererseits durch die Einstellung des mittleren Polymerisationsgrads n z. B. nach DE-OS 19 43 689 festgelegt. Im Prinzip können bekanntlich Polysaccharide, z. B. Stärke, Maltodextrine, Dextrose, Galaktose, Mannose, Xylose, etc. eingesetzt werden.

Bevorzugt sind die großtechnisch verfügbaren Kohlenhydrate Stärke, Maltodextrine und besonders Dextrose. Da die wirtschaftlich interessanten Alkylpolyglycosidsynthesen nicht regio- und stereoselektiv verlaufen, sind die Alkylpolyglycoside stets Gemische von Oligomeren, die ihrerseits Gemische verschiedener isomerer Formen darstellen. Sie liegen nebeneinander mit α - und β -glycosidischen Bindungen in Pyranose- und Furanoseform vor. Auch die Verknüpfungsstellen zwischen zwei Saccharidresten sind unterschiedlich.

Der Glycosidierungsgrad wird zweckmäßigerweise mittels 1H -NMR bestimmt.

Bevorzugte Basisalkylpolyglycoside sind Alkylpolyglucoside.

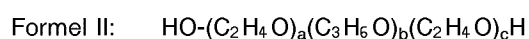
Synthesebedingt können die Alkylpolyglycoside auch Begleitsubstanzen wie Restalkohole, Monosaccharide, Oligosaccharide sowie Oligoalkylpolyglycoside enthalten.

Die erfindungsgemäßen oxalkylierten Alkylpolyglycoside werden zur Spaltung der Wasser-in-Öl-Emulsionen - auch aus Gründen der leichteren Dosierung - bevorzugt als Lösungen eingesetzt. Als Lösungsmittel können Wasser und organische Lösemittel, wie z. B. Toluol, Xylol, niedere Alkohole, THF oder Leichtbenzin, dienen. Solche Lösungen haben Wirkstoffkonzentrationen von 0,1 bis 50 %. Sie werden bevorzugt an den Fördersonden zugegeben, die Spaltung erfolgt dann während des Rohrtransports und läßt sich ggf. unter Zuhilfenahme eines elektrischen Feldes vervollständigen. Die zur Spaltung der Rohölemulsion einzusetzende Demulgatormenge liegt bezogen auf die Masse der Rohölemulsion bei 1 bis 5.000 ppm, vorzugsweise bei 1 bis 1.000 ppm; die Temperatur beträgt vorteilhaft 30 - 90 °C, vorzugsweise 40 - 80 °C.

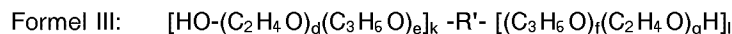
Zusatzstoffe

In den Demulgatoren-Lösungen können weitere bekannte Spalter-Komponenten zugesetzt werden, wobei die Mengen dieser Zusatzstoffe von 10 bis 90 % betragen.

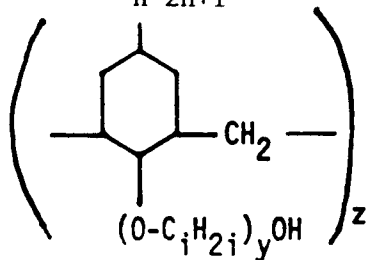
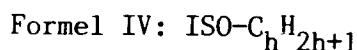
Die Zusatzstoffe sind zum Beispiel Verbindungen der Formel II bis V, wobei diese einzeln oder in Mischung zugesetzt werden:



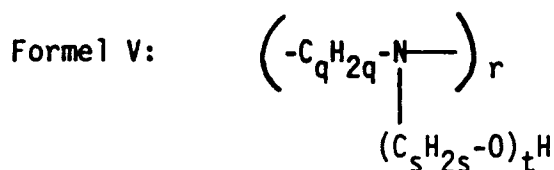
wobei $b \geq 17$ und der Anteil an Ethylenoxid zwischen 30 und 80 % liegt, und die gegebenenfalls mit difunktionellen Vernetzern wie Diisocyanaten und/oder Dicarbonsäuren umgesetzt werden.



worin R' ein mehrwertiges Alkoholradikal, $d + g$ 10 - 80 und der Propylenoxidgehalt zwischen 20 und 90 % liegt, sowie k 1 oder 2 und l 1 oder 2, und die gegebenenfalls mit difunktionellen Vernetzungsmitteln wie Diisocyanaten und/oder Dicarbonsäuren umgesetzt sind.



in der h 6 bis 14, i 2 bis 3, y 5 bis 40 und z 3 bis 25 bedeuten, und die gegebenenfalls mit difunktionellen Vernetzern wie Diisocyanaten und/oder Dicarbonsäuren umgesetzt sind.



worin q 2 und/oder 3, r 50 - 1.000, s 2 und/oder 3, t 50 bis 200 bedeuten, und die ggf. mit difunktionellen Vernetzern wie Diisocyanaten und/oder Dicarbonsäuren umgesetzt werden.

Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern:

Beispiel 1

In einem Alkoxylierungsautoklav wurden 300 g C₁₂C₁₄-Alkylpolyglucosid mit einem Glycosidierungsgrad (D.P.) von 1,2 (Monoglucosidgehalt 43 %, Restfettalkohol 0,8 %) mit 1.200 g Propylenoxid bei 155 °C unter Zugabe von ca. 1 g Kaliumhydroxid bis zur Totalabsorption umgesetzt. Das Endprodukt enthält ca. 75 % Propylenoxid und 25 % Alkylpolyglycosid.

Beispiele 2 bis 7

Unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde C₁₂C₁₄-Alkylpolyglucosid (D.P. von 1,2) propoxyliert. Anschließend wurden die Produkte ethoxyliert (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1

5

10

Demulgatoren			
Beispiel	APG (%)	PO (%)	EO (%)
2	6,3	75	19
3	5,4	66	29
4	4,6	56	39
5	3,9	47	49
6	3,1	37	60
7	4,3	76	20

15 Beispiel 8

Unter ähnlichen Bedingungen wie in den Beispielen 2 bis 7 wurde C₁₀C₁₂-Alkylpolyglucosid (D.P. 1,1, Monoglucosidgehalt 50 %, Restfettalkohol 0,5 %) zunächst propoxyliert und so dann ethoxyliert. Das Produkt enthält 8 % APG, 60 % PO und 32 % EO.

20

Beispiel 9 (Demulgatorenwirkung)

Die Wirkung der Demulgatoren wurde an unterschiedlichen Erdölemulsionen im Vergleich mit derzeit üblichen Spaltern nach dem sogenannten "Bottle Test" (vgl. "Treating Oil Field Emulsions", Ed. American Petrol. Instit., Dallas, Tex., 1974) geprüft. Die Vergleichsspalter waren ein propoxyliertes, ethoxyliertes Glycerinblockpolymerisat (A), eine Mischung aus einem A-analogen Blockpolymerisat mit einem alkoxylierten Polyamin entsprechend DE 22 27 546 (B) und eine Mischung eines alkylierten Phenolformaldehydharzes mit einem Umsetzungsprodukt aus einer A-analogen Verbindung mit einer Dicarbonsäure (C). Die Verbindungen wurden in toluolischer Lösung mit einer Wirkstoffkonzentration von 30 ppm bei 60 °C angewendet. Die hohe Effektivität der erfindungsgemäßen Demulgatoren im Vergleich zu heute üblichen Produkten wird in Tabelle 2, 3 und in Abbildung 1 an verschiedenen Erdölemulsionen demonstriert.

30

Tabelle 2

35

40

45

Spaltung der Emulsion einer ost-niederländischen Lager stätte, Wassergehalt 26 %, Spaltzeit 2 h, Demulgatoren-Nr. vgl. Ausführungen zu den Beispielen 1 - 9	
Demulgator	Spaltung (%)
A	62
1	60
2	75
3	88
4	94
5	99
6	75

50

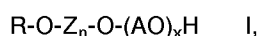
55

Tabelle 3

Spaltung der Emulsion eines niederländischen Off-Shore-Feldes, Wassergehalt 31 %, Spaltzeit 2 h, Demulgatoren-Nr. vgl. Ausführungen zu den Beispielen 1 - 9	
Demulgator	Spaltung (%)
B	73
1	68
2	78
3	85
4	92
5	100

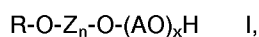
Patentansprüche

1. Verwendung von oxalkylierten Alkylpolyglycosiden der Formel I



wobei R einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, Z_n ein Oligoglycosylradikal mit $n = 1$ bis 5 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Mischungen davon, AO ein Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder Butylenoxidradikal oder Gemische davon und x 1 bis 100 bedeuten, als Demulgatoren zur Spaltung von Wasser-in-Öl-Erdölemulsionen.

2. Verwendung von oxalkylierten Alkylpolyglycosiden der Formel I



wobei R einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 9 bis 16 C-Atomen, Z_n ein Oligoglycosylradikal mit $n = 1, 1$ bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Mischungen davon, AO ein Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder 1,2-Butylenoxidradikal oder Gemische davon und x 10 bis 75 bedeuten, als Demulgatoren zur Spaltung von Wasser-in-Öl-Erdölemulsionen.

3. Verwendung von oxalkylierten Alkylpolyglycosiden nach den Ansprüchen 1 und 2, wobei in der Formel I AO für Mischungen in Blöcken von Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder 1,2-Butylenoxidradikalen steht.

4. Verwendung von oxalkylierten Alkylpolyglycosiden nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die oxalkylierten Alkylpolyglycoside in Kombination mit bekannten Spalterkomponenten eingesetzt werden.

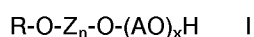
5. Verwendung von oxalkylierten Alkylpolyglycosiden nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei der Gehalt an oxalkylierten Alkylpolyglycosiden mindestens 10 % beträgt.

6. Verwendung von oxalkylierten Alkylpolyglycosiden nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei der Gehalt an oxalkylierten Alkylpolyglycosiden mindestens 20 % beträgt.

7. Verwendung von oxalkylierten Alkylpolyglycosiden nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei sie in Konzentrationen von 1 bis 1 000 ppm der Emulsion zugesetzt werden.

Claims

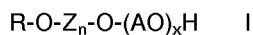
1. The use of an oxyalkylated alkyl polyglycoside of the formula I



wherein R denotes a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having 8 to 18 C atoms, Z_n denotes an oligoglycosyl radical where $n = 1$ to 5 hexose or pentose units or mixtures thereof, AO

denotes an ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide radical or mixtures thereof and x denotes 1 to 100, as a demulsifier for breaking water-in-oil crude oil emulsions.

2. The use of an oxyalkylated alkyl polyglycoside of the formula I



wherein R denotes a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having 9 to 16 C atoms, Z_n denotes an oligoglycosyl radical where $n = 1$ to 3 hexose or pentose units or mixtures thereof, AO denotes an ethylene oxide, propylene oxide or 1,2-butylene oxide radical or mixtures thereof and x denotes 10 to 75, as a demulsifier for breaking water-in-oil crude oil emulsions.

3. The use of an oxyalkylated alkyl polyglycoside according to either of Claims 1 and 2, wherein, in the formula I, AO represents mixtures in blocks of ethylene oxide, propylene oxide or 1,2-butylene oxide radicals.

4. The use of an oxyalkylated alkyl polyglycoside according to any of Claims 1 to 3, wherein the oxyalkylated alkyl polyglycoside is employed in combination with known breaking components.

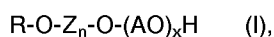
5. The use of an oxyalkylated alkyl polyglycoside according to any of Claims 1 to 4, wherein the content of oxyalkylated alkyl polyglycoside is at least 10%.

6. The use of an oxyalkylated alkyl polyglycoside according to any of Claims 1 to 5, wherein the content of oxyalkylated alkyl polyglycoside is at least 20%.

7. The use of an oxyalkylated alkyl polyglycoside according to any of Claims 1 to 6, wherein the alkyl polyglycoside is added to the emulsion in concentrations of 1 to 1 000 ppm.

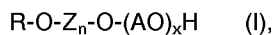
Revendications

1. L'utilisation, en tant que désémulsifiants pour la scission d'émulsions eau-dans-huile, d'alkyl-polyglycosides oxalkylés de la formule I



dans laquelle R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant de 8 à 18 atomes de carbone, Z_n représente un radical oligo-glycosyle avec $n = 1$ à 5 unités hexose ou pentose ou des mélanges de celles-ci, AO représente un radical oxyde d'éthylène, oxyde de propylène ou oxyde de butylène ou des mélanges de ceux-ci, et x a une valeur de 1 à 100.

2. L'utilisation, en tant que désémulsifiants pour la scission d'émulsions eau-dans-huile, d'alkyl-polyglycosides oxalkylés de la formule I



dans laquelle R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non-saturé, comportant de 9 à 16 atomes de carbone, Z_n représente un radical oligo-glycosyle avec $n = 1,1$ à 3 unités hexose ou pentose ou des mélanges de celles-ci, AO représente un radical oxyde d'éthylène, oxyde de propylène ou oxyde de 1,2-butylène ou des mélanges de ceux-ci et x a une valeur de 10 à 75.

3. L'utilisation d'alkyl-poly-glycosides oxalkylés selon les revendications 1 et 2, AO dans la formule I représentant des mélanges en blocs de radicaux oxyde d'éthylène, oxyde de propylène ou oxyde de 1,2-butylène.

4. L'utilisation d'alkyl-poly-glycosides oxalkylés selon les revendications 1 à 3, les alkyl-poly-glycosides oxalkylés étant utilisés en combinaison avec des composants de scission connus.

EP 0 468 095 B1

5. L'utilisation d'alkyl-poly-glycosides oxalkylés selon les revendications 1 à 4, la teneur en alkyl-polyglycosides oxalkylés étant de 10 % au moins.
6. L'utilisation d'alkyl-poly-glycosides oxalkylés selon les revendications 1 à 5, la teneur en alkyl-polyglycosides oxalkylés étant de 20 % au moins.
7. L'utilisation d'alkyl-poly-glycosides oxalkylés selon les revendications 1 à 6, ces derniers étant ajoutés à l'émulsion dans des concentrations de 1 à 1 000 ppm.

10

15

20

25

30

35

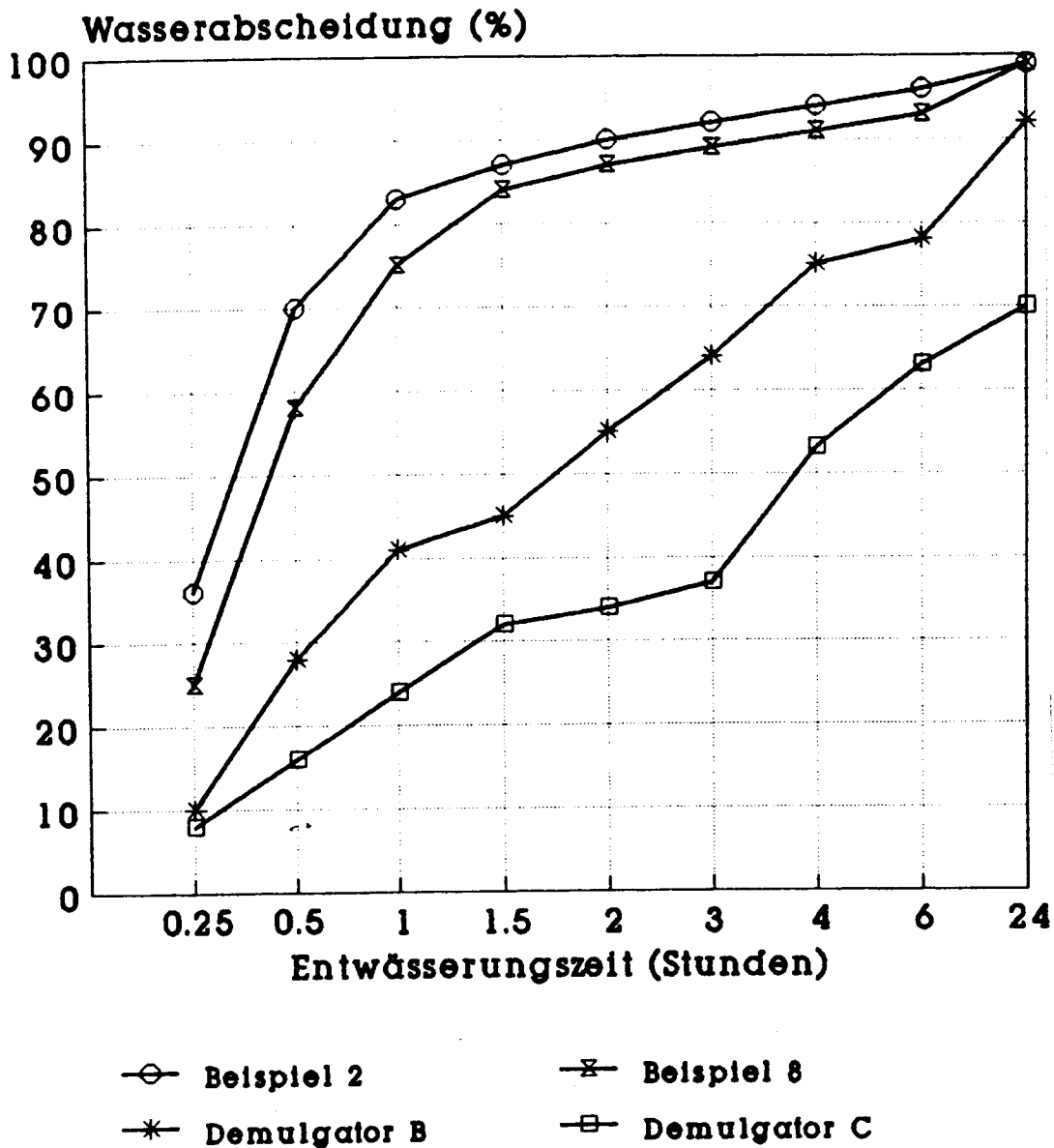
40

45

50

55

Abbildung 1: Spaltung der W/O-Emulsion eines west-niederländischen Lagerstättensystems (Wassergehalt 45 %) mit einem 3 : 1-Gemisch aus alkoxyliertem Alkylpolyglycosid und alkoxyliertem Polyalkylenpolyamin (B).



Auch hier zeigt sich die überlegene Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Spalterkombinationen.