



NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (11) ÚTLEGNINGSSKRIFT Nr. 158331

(51) Int. Cl.⁴ B 01 F 17/42, C 23 F 11/12

(21) Patentsøknad nr. 793277

(22) Inngitt 11.10.79

(24) Løpedag 11.10.79

(41) Ålment tilgjengelig fra 15.04.80
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 16.05.88
(30) Prioritet begjært 12.10.78, GB, nr. 40273/78.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE TIL Å FJERNE VANN FRA EN OLJE-
RØRLEDNING ELLER HINDRE AVSETNING AV VANN FRA
OLJE I EN OLJERØRLEDNING.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
Imperial Chemical House,
Millbank,
London SW1P 3JF,
England.**

(72) Oppfinner **TERENCE COX,
Saltburn-By-The-Sea,
Cleveland,
England.**

(74) Fullmektig **Siv.ing. Sigrun E. Græsboell,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.**

(56) Anførte publikasjoner **BRD (DE) utl.skrift nr. 2314938 (B01F 17/42),
Britisk (GB) patentsøknad, publ.nr. 1135327,
1177718.**

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte til å fjerne vann fra oljerørledninger eller hindre avsetning av vann fra olje i oljerørledninger.

Oppfinnelsen kan anvendes når det gjelder å fjerne vann som kan samle seg på de laveste steder i oljerørledninger. Stående vann på slike steder kan eksempelvis komme inn som en ustabil emulsjon i olje og kan forårsake korrosjon av oljerørledningen, spesielt hvis vannet inneholder oppløste elektrolytter, f.eks. salt. Dette er spesielt sannsynlig hvis olje som inneholder en ustabil emulsjon av vann, får stå i ledningen i betydelig tid i hvilken emulsjonen brytes, slik at det avsettes vann som ikke lett redispergeres når oljen igjen strømmer. Dette problem kan overvinnes ved at et emulgeringsmiddel som beskrevet nedenfor føres gjennom oljerørledningen, og vann fjernes sammen med dette.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte til å fjerne vann fra en oljerørledning eller hindre avsetning av vann fra olje i en oljerørledning,

karakterisert ved at det gjennom oljerørledningen føres et emulgeringsmiddel som består av

- (a) kondensasjonsproduktet av etylenoksyd og en alkylfenol med 6-18 karbonatomer i en alkylgruppe som fortrinnsvis står i para-stilling, i et mol-forhold på fra 5:1 til 15:1, og
- (b) en alkylfenol med 6-18 karbonatomer i en alkylgruppe som fortrinnsvis står i para-stilling, eller kondensasjonsproduktet av etylenoksyd og en slik alkylfenol i et mol-forhold på høyst 4,5:1,

hvor vektforholdet mellom komponent (a) og komponent (b) er fra 1:20 til 20:1, og det samlede mol-forhold mellom etylenoksyd og alkylfenol er fra 2,5:1 til 6:1.

Alkylfenolen har hensiktsmessig bare én alkylgruppe. Meget hensiktsmessig har alkylgruppen 8-12 karbonatomer.

Emulgeringsmidlet kan føres gjennom oljerørledningen som sådant eller som en oppløsning i olje. Hvis oljerørledningen inneholder avsatt vann, foretrekker man å føre emulgeringsmidlet igjennom som sådant i form av en sylinder eller blokk av emulgeringsmiddel, som derved bringes i kontakt med vannet.

158331

2

Hensiktsmessig kan en oljerørledning gjennom hvilken oljestrømmen midlertidig skal stanses, fylles med olje tilsatt emulgeringsmidlet før oljestrømmen stanses, i den hensikt å stabilisere som en emulsjon det vann som inneholdes i den. Vann som inneholdes i oljen, blir således ført ut sammen med denne når strømmen startes på ny.

Med olje menes væskeformige hydrokarboner og blandinger derav, f.eks. råolje, kerosen eller bensin.

I alminnelighet bør mengden av emulgeringsmiddel være minst 50 vekt%, fortrinnsvis 50-100 vekt%, av det tilstedeværende vann. Normalt vil den utgjøre 0,01-1 vekt% av oljen. Anvendelse av mindre mengder emulgeringsmiddel enn dette kan være gunstig skjønt mindre effektivt, eller anvendelse av større mengder kan være ønskelig som en forsiktighetsregel.

Eksempler

I de følgende eksempler betyr NP nonylfenol, og når betegnelsen følges av et tall, betyr det kondensasjonsproduktet av 1 mol nonylfenol og det antall mol etylenoksyd som nevnte tall angir.

Til en kolbe inneholdende kerosen (kokepunktsområde 79-130°C) ble det tilsatt 10 volum% ferskvann inneholdende mindre enn 500 ppm oppløste faste stoffer. De to væsker er ublandbare, og et lag av vann lå under kerosenet.

Komponent (a) som anvendes ifølge oppfinnelsen ble, i den mengde som er vist i kolonne 2 i tabell 1, tilsatt i kolben under svak rystning av innholdet. Den resulterende emulsjonstilstand ble observert kontinuerlig.

Dette ble fulgt av en titrering ved hvilken komponent (b) langsomt ble tilsatt til kolben (igjen under svak rystning). Denne titrering ble fortsatt opp til det punkt som er angitt i kolonne 3 i tabell 1.

For de sammensetninger av komponentene (a) og (b) som danner mikroemulsjoner, ble dette punkt bestemt visuelt ved overgangen fra en melkehvitt vann-i-olje-makroemulsjon til en optisk gjennomsiktig enkeltfase-mikroemulsjon eller tilnærmet kolloidal oppløsning av vann-i-olje. Slike mikroemulsjoner er

158331

3

meget ønskelige for formålene i henhold til oppfinnelsen, da de ikke undergår fase-separasjon.

Når en mikroemulsjon ble dannet, ble tilsetningen av komponent (b) fortsatt (med svak agitering av kolben), hvorefter enten tilstanden til den klare optisk gjennomsiktige mikroemulsjon var upåvirket, eller det fant sted en andre overgang fra et mikroemulsjonsområde tilbake til et område for tåket eller uklar makroemulsjon. Disse overgangspunkter er angitt i kolonne 4 i tabell 1.

Etter bestemmelse av sammensetninger som er effektive, ble den minste tilsetningsmengde med hvilken det oppnås en mikroemulsjonstilstand, bestemt. Disse terskelnivåer er angitt i kolonne 5 i tabell 1.

De data som er angitt i tabell 1, viser at mens en mikroemulsjon kan dannes med en enkelt komponent (NP 4 for det system som her studeres), er det mer effektivt å anvende en binær kombinasjon av komponenter i henhold til oppfinnelsen.

TABELL 1
Emulsjonsforsøk med 10 volum% vann i kerosen ved 23,5°C

Emulgerings- middel- komponenter (a) og (b)	Volumforhold (a):vann	Volumforhold (a):(b) for overgang til mikroemulsjon	Volumforhold (a):(b) for overgang ut av mikroemulsjons- området	Volumforhold samlede komponenter:vann på- krevet for fremstilling av mikroemulsjon
NP15 alene	3:1	Ingen mikroemulsjon (m/e)		-
NP15/NP	1:1	Ingen m/e opp til 1:3		-
NP15/NP 2,5	0,5:1	Ingen m/e opp til 1:6		-
NP15/NP 4	0,2:1	1:13	Forblir klar	1,5:1 ved kolonne 3 blanding
NP10 alene	3:1	Ingen m/e		-
NP10/NP	1:1	Ingen m/e opp til 1:2		-
NP10/NP 2,5	1:1	Ingen m/e opp til 1:3		-
NP10/NP 4	0,5:1	5:34	Forblir klar	1,2:1 ved kolonne 3 blanding
NP8 alene	3:1	Ingen m/e		-
NP8/NP	2:1	Ingen m/e opp til 1:1		-
NP8/NP 2,5	1:1	25:37	25:38	3:1 ved kolonne 3 blanding
NP8/NP 4	0,5:1	25:123	Forblir klar	1,2:1 ved kolonne 3 blanding
NP6 alene	3:1	Ingen m/e		-
NP6/NP	2,5:1	125:8	125:36	0,7:1 (ved (a):(b) = 7:1)

TABELL 1 - forts.

Emulgerings- middel- komponenter (a) og (b)	Volumforhold (a):vann	Volumforhold (a):(b) for overgang til mikroemulsjon	Volumforhold (a):(b) for overgang ut av mikroemulsjons- området	Volumforhold samlede komponenter:vann på- krevet for fremstilling av mikroemulsjon
NP6/NP 2,5	2:1	50:9	10:15	2:1 (ved (a):(b) = 4:3)
NP6/NP 4	1,5:1	2:5	Forblir klar	1,2:1 ved kolonne 3 blanding
NP5 alene	3:1	Ingen m/e		-
NP5/NP	3:1	15:1	5:2	1,5:1 (ved (a):(b) = 5:1)
NP5/NP 2,5	2:1	10:1	57:7	1,5:1 (ved (a):(b) = 7:1)
NP5/NP 4	2:1	2:1	Forblir klar	2:1
NP5/NP 6	2:1	Ingen m/e opp til 1:1		-
NP4 alene	3:1	m/e dannes		2,4:1
NP2,5 alene	3:1	Ingen m/e		-
NP alene	3:1	Ingen m/e		-

Densiteten av komponentene (a) og (b) er i området 1,02-1,06 g/ml.

158331

Det binære NP8/NP4 system ble på lignende måte ennvidere studert med vandig elektrolytt og i vann ved en temperatur på 5°C (tabell 2).

TABELL 2

Forsøk vedrørende NP8/NP4-emulgeringsmiddel for 10 volum% vann i kerosen.

Volum- forhold NP8:vann	Volum- forhold NP8:NP4 for overgang til mikroemulsjon	Volum- forhold NP8:NP4 for overgang ut av mikro- emulsjons- området	Vannets salt- holdighet	Temp. °C
0,5:1	2:5	Forblir klar	3,5 vekt% NaCl	23,5
0,5:1	2:13	Forblir klar	Ferskvann	5

Resultatene i tabell 2 viser at det gjennomsnittlige etylenoksydinnhold i tokomponent-emulgeringsmidlet bør økes for mer saltholdige vannkvaliteter, men nedsettes for systemer med lavere temperatur.

Videre ble optimalisering utført med NP8/NP 4-blandingen ved 5°C i et system av kerosen (kokepunktsområde 79-130°C) og 10 volum% vandig elektrolytt.

Tabell 3 viser at den samlede emulgeringsmiddel-tilsetning som er påkrevet for dannelse av mikroemulsjon, kan reduseres godt under 1:1 beregnet på vann, avhengig av hvilken følsomhet for temperaturendringer som er akseptabel.

158331

7

TABELL 3

System : 10 volum% vandig elektrolyttoppløsning* i kerosen ved 5° C.

Vektforhold NP4:NP8	Vektforhold mellom samlet emulgeringsmiddel og vann som er nødvendig for frem- stilling av mikroemulsjon
NP4 alene	1,7
10:1	1,14
7:1	1,1
6:1	1,0
5,5:1	0,8
5:1*	0,52

* Vandig elektrolyttoppløsning inneholdende:

Na⁺ 10500 ppm
Mg²⁺ 1270 ppm
Ca²⁺ 600 ppm
SO₄²⁻ 2630 ppm
Cl⁻ 19000 ppm

* Bemerk at dette system etter kjøling til 3-4°C blir uklart og ikke lenger er en klar mikroemulsjon.

En endelig test ble utført med NP4/NP8-systemet med forholdet 6:1 i tabell 3 med den samme 10 volum% vandige elektrolytt, men med en Nordsjø-råolje i stedet for kerosen. Med et forhold mellom blandet emulgeringsmiddel (NP4/NP8 = 6:1) og vann på 1:1 ble det fremstilt en stabil mikroemulsjon av vann i råolje.

Oppfinnelsen kan bringes til utførelse som følger:

En fralands oljeplattform som produserer den ovenfor nevnte Nordsjø-råolje, som etter avvanning inneholder 0,5 vekt% vann, forsynes med en lasteinnetning for tankskip som fortøyes til en bøye, og en oljerørledning tilknyttes som har et volum på 500 m³. Olje pumpes med mellomrom gjennom oljerørledningen til tankskip som fortøyes ved lastestedet, og oljerørledningen holdes fylt med olje når lasting ikke pågår. Vann vil skille

158331

8

seg ut fra oljen og akkumuleres på oljerørledningens laveste punkt.

For å hindre utskillelse av vannet tilsetter man emulgeringsmidlet (NP4/NP8 = 6:1) i det minste til de siste 500 m³ olje i en konsentrasjon på 0,25-0,5 vekt%. Den nødvendige konsentrasjon kan bestemmes empirisk på basis av prøver av den ovenfor beskrevne art, men anvendelse av emulgeringsmiddel i større mengder enn minimumsmengden kan være ønskelig som en forsiktighetsforanstaltning i ethvert tilfelle, slik at forsøk kan sløyfes. Tilsetning av emulgeringsmidlet til oljen før denne kommer til en leveringspumpe, som er av sentrifugaltypen, er ønskelig for å sikre god blanding.

Om det ønskes, kan vann i alminnelighet fjernes fra oljerørledningen i ovennevnte installasjon selv om det allerede har samlet seg, idet man fører en sylinder eller blokk på minst 1 meters lengde (0,75 m³ volum) av emulgeringsmidlet gjennom oljerørledningen. Dette innføres hensiktsmessig i oljerørledningen nedstrøms for pumpen, slik at blanding med det generelle oljelegeme reduseres, hvorved det passerer gjennom oljerørledningen hovedsakelig som en blokk inntil det kommer i kontakt med vannet. Blanding med oljen ved endene av blokken vil selvsagt finne sted ved diffusjon og dispersjon. Sistnevnte kan imidlertid reduseres ved at oljen føres igjennom med en lav hastighet, slik at strømningsmønstret blir laminært og ikke turbulent. Hvis en enkelt behandling er utilstrekkelig for å fjerne alt vannet, kan behandlingen gjentas.

158331

9

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til å fjerne vann fra en oljerørledning eller hindre avsetning av vann fra olje i en oljerørledning, k a r a k t e r i s e r t v e d at det gjennom oljerørledningen føres et emulgeringsmiddel som består av
 - (a) kondensasjonsproduktet av etylenoksyd og en alkylfenol med 6-18 karbonatomer i en alkylgruppe som fortrinnsvis står i para-stilling, i et mol-forhold på fra 5:1 til 15:1, og
 - (b) en alkylfenol med 6-18 karbonatomer i en alkylgruppe som fortrinnsvis står i para-stilling, eller kondensasjonsproduktet av etylenoksyd og en slik alkylfenol i et mol-forhold på høyst 4,5:1,hvor vektforholdet mellom komponent (a) og komponent (b) er fra 1:20 til 20:1, og det samlede mol-forhold mellom etylenoksyd og alkylfenol er fra 2,5:1 til 6:1.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1 til å hindre avsetning av vann i en oljerørledning, i hvilken oljestrømmen midlertidig skal stanses, k a r a k t e r i s e r t v e d at oljen tilsettes emulgeringsmidlet før strømmen av olje stanses.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 til å fjerne vann fra en oljerørledning, k a r a k t e r i s e r t v e d at en blokk eller sylinder av emulgeringsmidlet innføres i oljerørledningen og føres gjennom denne inntil midlet kommer i kontakt med vannet.