



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **231 948 A3**

4(51) C 10 G 33/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 10 G / 261 448 0	(22)	30.03.84	(45)	15.01.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Asfagan, Iraida I., SU; Hoffmann, Nora, Dipl.-Chem., DD; Abendroth, Peter, Dr. rer. nat., DD; Richter, Hans-Joachim, Dipl.-Chem., DD; Beithan, Werner, Dipl.-Chem., DD; Döring, Eva, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur chemischen Entwässerung und Entsalzung von Erdölen

(57) Die Erfindung hat ein Verfahren zur chemischen Entwässerung und Entsalzung von Erdölen mit Demulgatoren auf der Basis von Diurethanen zum Inhalt. Das Ziel der Erfindung besteht darin, geeignete Demulgatoren zur Entwässerung und Entsalzung von Erdölen mit hoher Effektivität zu finden, die den Wasser- und Salzgehalt in zufriedenstellendem Maße erniedrigen und schon bei Temperaturen unterhalb von 30°C wirksam sind. Das wird dadurch erreicht, daß als Demulgatoren Diurethane, die durch Addition von Alkylphenylpolyalkylenglykolen an Diisocyanate entstehen, verwendet werden.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Entwässerung und Entsalzung von Erdölemulsionen durch Spaltung der Emulsionen mit nichtionogenen Demulgatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Demulgatoren Diurethane der allgemeinen Formel

$$R_2-C_6H_4O-(C_3H_6O)_a-(C_2H_4O)_b-CONH-R_1-NHCO-(OC_2H_4)_b-(OC_3H_6)_a-OC_6H_4-R_2$$

 verwendet werden worin

R_1 = aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest mit wenigstens 6 C-Atomen

a = 10 bis 40 Oxypropyleneinheiten

b = 5 bis 45 Oxyethyleneinheiten

b/a = 0,3 bis 1,9

R_2 = aliphatischer Rest mit 4 bis 12 C-Atomen

bedeuten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Entwässerung und Entsalzung von Erdölen mit Demulgatoren auf der Basis von Urethanen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Gewinnung von Erdöl aus unterirdischen Lagerstätten werden in überwiegendem Maße Erdölemulsionen gefördert. Erdölemulsionen sind innige Gemische von untereinander nicht mischbaren Flüssigkeiten wie Erdöl und Wasser. Das Wasser ist in feinsten Tröpfchen im Rohöl verteilt und die Emulsion durch die ebenfalls darin enthaltenen „natürlichen“ Emulgatoren, die sich in der Grenzfläche anreichern, so stabilisiert, daß die beiden Phasen durch einen einfachen Absetzprozeß nicht in wirtschaftlich vertretbarer Weise getrennt werden können.

Zum Spalten solcher Emulsionen bedient man sich in der Technik neben einfachem Entwässern auf ca. 80°C und Schleudern oder Anlegen von elektrischen Spannungsfeldern in neuerer Zeit oberflächenaktiver Verbindungen, sogenannter Spalter, die man der stationären oder fließenden Emulsion in geringen Mengen zusetzt.

Aus der Vielfalt der für diesen Zweck bereits vorgeschlagenen Substanzen haben unter anderen nichtionogene Tenside in die Praxis Eingang gefunden.

So sind Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymerisaten oder Gemische wasserlöslicher und wasserunlöslicher Polyalkylenglykole mit aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten (DE-PS 1 127 082 und DE-AS 1 495 827) bekannt, sowie Produkte, die durch gemeinsame Umsetzung der erwähnten Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymeren oder Alkylphenolharzoalkylate mit Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden, wie Diglykolsäure und Maleinsäureanhydrid entstehen (US-PS 3 202 614 und 3 202 615). Die Verschiedenartigkeit der Demulgatoren ergibt sich durch die Rohstoffvorkommen und auch dadurch, daß jedes der Produkte eine hohe Demulgierfähigkeit nur bei der Behandlung der Emulsionen einer begrenzten Gruppe von Erdölen mit bestimmten physikalisch-chemischen Eigenschaften sowohl des Erdöls selbst als auch des emulgierten Wassers besitzt, sowie durch die technologischen Parameter der Behandlung der Wasser/Erdöl-Emulsionen, d. h. die Behandlungstemperatur, die hydrodynamischen Parameter des Erdölstromes in der Anlage usw. Die einen Demulgatoren zeigen eine maximale Demulgierfähigkeit bei der wärmechemischen Behandlung, d. h. bei Behandlungstemperaturen von 30°C und darüber (DE-AS 1 545 250), die anderen Demulgatoren zeigen die Aktivität bei der „kalten“ Erdölbehandlung, bei Temperaturen unter 30°C.

So besitzen die Demulgatoren eine selektive Demulgierfähigkeit, was die Entwicklung eines bestimmten Sortimentes an chemischen Reagenzien verlangt, die sich sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung als auch nach der Struktur ihrer Moleküle unterscheiden.

In der DE-OS 2 059 707 sind oligomere Urethane beschrieben, die durch Umsetzung von 1,2-Propylenoxid-Ethylenoxid-Copolymerisaten mit Diisocyanaten hergestellt werden.

Es sind auch Demulgatoren bekannt, die in der DE-PS 1 642 825 oder den US-PS 3 640 894 und 3 699 051 beschrieben sind und als Prototypen gelten, wie Umsetzungsprodukte aus Diisocyanaten mit Addukten aus Gemischen von Polyethylenglykolen und hydrophoben Polyalkylenglykolen oder Additionsprodukte von Ethylenoxid an wasserunlösliche Polyalkylenglykole und Kondensationsprodukte bifunktioneller Monoalkylphenole, die p- und o-ständige gerade oder verzweigte Alkylgruppen besitzen, mit Aldehyden, deren freie Hydroxylgruppen mit Epoxiden weiter umgesetzt wurden (DE-AS 1 642 825).

Die Hauptmängel der Substanzen, die in der DE-PS 1 642 825 vorgeschlagen wurden, sind ihre komplizierte Zusammensetzung und ihre technologisch aufwendige Herstellung, die zahlreiche Reaktionsstufen umfaßt. Der Nachteil der in der DE-OS 2 059 707 beschriebenen Substanzen ist ihre ungenügende Kaltspaltwirkung an carbonischen Erdölen und schwerspaltbaren Erdölemulsionen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, geeignete Demulgatoren zur Entwässerung und Entsalzung von Erdölen mit hoher Effektivität zu finden, die den Wasser- und Salzgehalt in zufriedenstellendem Maße erniedrigen und schon bei Temperaturen unterhalb von 30°C wirksam sind. Weiter sollen die Demulgatoren umweltfreundlich, für die verschiedensten Erdölarten anwendbar und technologisch einfach herstellbar sein.

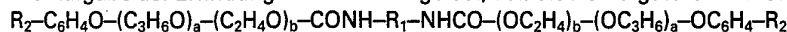
Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Entwässerung und Entsalzung von Erdölen durch Spaltung der Erdölemulsionen mit nichtionogenen Demulgatoren gemäß dem Ziel der Erfindung zu entwickeln.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß als Demulgatoren Diurethane der allgemeinen Formel



verwendet werden, wobei

R₁: aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest mit wenigstens 6 C-Atomen

a: 10 bis 40 Oxypropyleneinheiten

b: 5 bis 45 Oxyethyleneinheiten

b/a: 0,3 bis 1,9

R₂: aliphatischer Rest mit 4 bis 12 C-Atomen

bedeuten.

Die vorgeschlagenen Substanzen stellen Additionsprodukte von Alkylphenylpolyoxypropylenpolyethylenglykolen an aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Diisocyanate dar. Die Alkylphenylpolyoxypropylenpolyethylenglykole werden in bekannter Weise z. B. durch alkalisch katalysierte Addition von Propylenoxid bei Temperaturen von 100 bis 150°C an technischen Alkylphenol, z. B. p-tert.-Butylphenol, Isononylphenol, Dodecylphenol, und anschließende Addition von Ethylenoxid an das entstandene Alkylphenylpolypropylenglykol hergestellt. Nach Neutralisation des alkalischen Katalysators werden diese Produkte nach bekannten Methoden der Polyurethanchemie unter Verwendung oder Ausschluß inerter Lösungsmittel, z. B. Benzen, Toluol, Xylen, mit Diisocyanaten wie z. B. Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Hexanmethylen-diisocyanat oder Isocyanatgruppen enthaltende sogenannte Präpolymere mit oder ohne Zusatz bekannter Katalysatoren wie z. B. Triethylendiamin, Dibutylzinndilaurat, zu Diurethanen umgesetzt.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Demulgatoren bestehen darin, daß die Demulgatoren sowohl bei niedrigen Behandlungstemperaturen, d. h. unterhalb 25°C, als auch bei der thermochemischen Demulgierung, bei Temperaturen über 25°C, Erdölemulsionen mit hoher Effektivität spalten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Demulgatoren auf die unterschiedlichsten Roherdölartern angewendet werden. Offensichtlich ist der geordnete Aufbau dieser Verbindungen, die an den Molekülenden hydrophobe Gruppen tragen und im Inneren auf Grund der Polyoxyethylenglieder und Carbamidgruppen hydrophil sind, und das niedrige Molekulargewicht die Ursache dafür, daß die Verbindungen sehr schnell an die Grenzfläche diffundieren und deshalb ihre volle Wirksamkeit sehr schnell entfalten können.

Die vorgeschlagenen Demulgatoren stellen vorwiegend öllösliche Verbindungen dar, die den Vorteil haben, daß sie keine Umweltprobleme durch die Abwasserbelastung nach sich ziehen. Ihr Verbleiben im Erdöl wirkt sich besonders günstig auf die weitere Aufarbeitung aus, z. B. bei der Restentwässerung des Erdöls oder bei Auswaschprozessen.

Es ist überraschend, daß derartige einfach zusammengesetzte Verbindungen, die gegenüber den konventionellen Kaltspaltern, den Umsetzungsprodukten bifunktioneller Alkylenglykole, Polyalkylenglykole oder Phenolformaldehydharze mit Diisocyanaten und den zahlreichen in der Patentliteratur angegebenen Gemischen, welche oligomere Urethane enthalten, wesentlich niedrigere Molekulargewichte besitzen, eine bessere oder zumindest gleich gute Wirksamkeit zeigen, verglichen mit den konventionellen und kompliziert aufgebauten Demulgatoren.

Die Erfindung wird an den nachstehenden Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Die Demulgierfähigkeit der vorgeschlagenen Reagenzien wurde an Erdölemulsionen aus Lagerstätten der DDR mit 55% Wassergehalt bestimmt. Die Demulgatoren wurden als 1 Vol.-%ige Lösungen in Xylen/i-Propanol (3:1) eingesetzt.

Es wurden in je 2 Mischzyylinder die entsprechenden Demulgatormengen mit Hilfe einer Mikropipette vorgelegt und mit Erdölemulsion von 20°C auf 100 ml aufgefüllt. Danach wurden die Emulsionen in einer Schüttelmaschine 20s lang geschüttelt und in ein auf 20°C thermostatisiertes Wasserbad gestellt. Nach bestimmten Zeiten wurde die abgesetzte Wassermenge abgelesen und in Prozent der ursprünglich in der Emulsion vorhandenen Wassermenge umgerechnet.

Es wurden folgende Demulgatoren geprüft:

Diurethane, hergestellt aus Toluylendiisocyanat und Isononylphenylpolyglykolether, wobei a = 37,6 und b = 13,6 (Demulgator 1), a = 23,2 und b = 9,1 (Demulgator 2), a = 22,1 und b = 33,0 (Demulgator 3), a = 13,5 und b = 22,8 (Demulgator 4) sowie zum Vergleich ein hochwirksamer, industriell angewendeter Kaltspalter (Demulgator 5) mit der Handelsbezeichnung Dissolvan 4468.

Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Substanz	Abgeschiedene Wassermenge in % nach 4 Stunden bei der Einsatzkonzentration 40 ppm
----------	--

Demulgator 1	82
Demulgator 2	70
Demulgator 3	82
Demulgator 4	64
Demulgator 5	59

Beispiel 2

Wie Beispiel 1, jedoch mit einer Emulsion einer anderen Sonde (Dichte des Öls: 0,8373 g/ml) nach einer Absetzzeit von 24 Stunden.

Substanz	Abgeschiedene Wassermenge in % nach 24 Stunden bei den Einsatzkonzentrationen		
	40 ppm	60 ppm	80 ppm

Demulgator 1	80	92,7	98,4
Demulgator 2	18,2	79,1	91,7
Demulgator 3	74,6	87,8	96,8
Demulgator 5	30,5	75,0	90,2

Beispiel 3

Wie Beispiel 1, jedoch mit einer Emulsion einer anderen Sonde (Dichte des Öles: 0,8305 g/ml (50% Wasser) nach einer Absetzzeit von 4 Stunden:

Substanz	Abgeschiedene Wassermenge in % nach 4 Stunden bei den Einsatzkonzentrationen		
	40 ppm	60 ppm	80 ppm
Demulgator 1	80,0	90,1	98,2
Demulgator 2	35,6	70,0	89,4
Demulgator 3	45,4	87,8	97,3
Demulgator 5	31,7	59,6	82,6

Beispiel 4

Untersuchung bei der Aufbereitung frischer Emulsionen des kohleführenden Erdöls aus Vorkommen der UdSSR (Dichte des Erdöls: 0,8520 g/ml Viskosität bei 20°C: 10,13 cP).

Die Mischzeit der Emulsion mit dem Demulgator betrug 10 min bei 20°C mit dem Wagner-Rührer bei 60 U/min.

Es wurde zum Vergleich der an diesem Öl industriell bewährte Demulgator 6 verwendet (Demulgator E 304 p aus Japan).

Substanz	Einsatzkonz. ppm	Abgeschiedene Wassermenge in % nach		
		30 min	60 min	120 min
Demulgator 2	20	71,7	78,0	80,0
	50	73,7	90,9	92,7
Demulgator 3	20	82,6	84,6	85,3
	50	97,2	97,2	97,2
Demulgator 4	20	85,7	88,5	90,3
	50	98,6	100	100
Demulgator 6	20	—	—	83,8
	50	—	—	99,1

Beispiel 5

Untersuchung wie Beispiel 4 mit dem Vergleichsdemulgator 7 (Separol 5084, BASF), der sich bei der industriellen Aufarbeitung dieses Erdöls gleichfalls bewährt.

Substanz	Einsatzkonz. ppm	Abgeschiedene Wasser- menge in % nach 120 min	Restwasser- gehalt %
Demulgator 3	10	34,7	35,7
	20	83,0	13,2
	30	91,7	6,2
	40	95,5	2,6
	50	97,8	0,9
Demulgator 4	10	51,8	30,8
	20	85,0	12,1
	30	86,2	11,3
	40	93,2	5,0
	50	96,6	1,6
Demulgator 7	10	21	39,3
	20	84	12,6
	30	94	5,3
	40	97,7	0,9
	50	98,0	0,9

Beispiel 6

Nach der im Beispiel 4 beschriebenen Methode wurden Untersuchungen an einem sowjetischen gemischten carbonisch-devonischen Erdöl (Dichte des Erdöls 0,873 g/ml, Dichte der Emulsion 0,9571 g/ml, Viskosität bei 20°C 38,8 cP, Wassergehalt 26%) durchgeführt. Zur umfassenden Untersuchung wurde neben der Ermittlung der Demulgierfähigkeit bei 20°C auch die bei 60°C gemessen. Die Dauer der Vermischung der Emulsion mit dem Demulgator betrug bei 20°C 30 Minuten und bei 60°C 10 Minuten. Die Mischungsgeschwindigkeit betrug in der Schüttelmaschine 120 Hübe bei einer Amplitude von 6 bis 7 cm. Zum Vergleich wurden die bei der industriellen Aufarbeitung dieses Erdöls angewendeten wirksamsten handelsüblichen Demulgatoren 8, 9 und 10 mitgeprüft.

Substanz	Handelsbezeichnung	Zusammensetzung
Demulgator 8	Proxamin NR-76, UdSSR	Oligomeres Urethan mit einer Molmasse von ca. 25000, Oligomerisierung von 6 Mol Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymerisat (MW 3900) mit 5 Mol Toluylendiisocyanat
Demulgator 9	Dissolvan 4490, Hoechst	Oligomeres Urethan aus oxethyliertem Alkylphenolformaldehydharz, das über Toluylendiisocyanat mit Propylenoxid-Ethylenoxidblockcopolymerisat oligomerisiert wurde
Demulgator 10	Separol 5014, BASF	

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten:

Substanz	Einsatzkonz. ppm	Wassermenge		Restwasser %	Wassermenge		Rest-
		nach 120 min	nach 180 min		nach 120 min	wasser 180 min	
Demulgator 4	50	84	96	0,8	85	90	6,0
	100	88	92	2,2	95	100	Spur
Demulgator 8	50	75	78	9,2	92	96	0,8
	100	78	80	9,0	96	98	0,6
Demulgator 9	50	80	80	10,0	85	86	8,0
	100	92	94	1,2	96	98	0,6
Demulgator 10	50	0	0	—	22	80	12,0
	100	0	0	—	95	100	Spur

Beispiel 7

Untersuchung wie Beispiel 4 mit einem Vergleichs-demulgator (Demulgator 11), der durch Oligomerisierung von 4 Mol 1,2-Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymerisat (Molmasse 6000 aus 20,6 Propylenoxid-Einheiten und 109 Ethylenoxid-Einheiten) und 3 Molen Toluylendiisocyanat hergestellt wurde.

Substanz	Einsatzkonzentration ppm	abgeschiedene Wassermenge in % nach 120 min	Restwasser-gehalt %
Demulgator 3	10	34,7	35,7
	20	83,0	13,2
	30	91,7	6,2
	40	95,5	2,6
	50	97,8	0,9
Demulgator 11	20	81,5	14,9
	30	86,9	10,7
	40	92	6,2
	50	97	1,2

Für die Abscheidung von 90% des Emulsionswassers ist Demulgator 3 um 1,32mal effektiver als Demulgator 11.