

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243759 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439616**

(22) Data zgłoszenia: **2021.11.23**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.29 BUP 22/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.10.09 WUP 41/2023**

(51) MKP:

**C10G 33/04** (2006.01)

**B01D 17/05** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**PACHEMTECH SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ  
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Płock, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**BARBARA GAŹDZIK, Kraków, PL**

**ROMAN KEMPIŃSKI, Płock, PL**

**STEFAN PTAK, Gorlice, PL**

**ZBIGNIEW PAĆKOWSKI, Płock, PL**

**ADAM WIŚNIEWSKI, Płock, PL**

**SABINA WILKANOWICZ, Gdańsk, PL**

**MIECZYŚLAW SOCHA, Kraków, PL**

**SYLWIA RAJEWSKA, Sierpc, PL**

**KAMIL POMYKAŁA, Kraków, PL**

**ANNA SERWACH, Płock, PL**

**KATARZYNA PIASECKA, Płock, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Aleksandra Marcińska-Porzuc, Warszawa, PL**

(54) Tytuł:

**Biodegradowalny deemulgator do rop naftowych**

**PL 243759 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest biodegradowalny deemulgator do rop naftowych do zastosowania podczas wydobywania ropy naftowej, zwłaszcza na platformach wiertniczych.

Wpływ substancji ropopochodnych na środowisko naturalne jest znanym problemem, a najnowsze przepisy wymuszają właściwe postępowanie firm wydobywczych, które ponoszą zarówno konsekwencje prawne, jak również uszczerbek na wizerunku firmy w przypadku zanieczyszczenia środowiska. Dbanie o środowisko stało się wyznacznikiem odpowiedzialności firmy, szczególnie w przypadku firm wydobywających na morzu. Dlatego ochrona środowiska powinna zaczynać się już na etapie doboru właściwego deemulgatora do skutecznego rozdzielania emulsji ropy naftowej z wodą. Jest to szczególnie istotne podczas wydobywania ropy naftowej na platformach wiertniczych.

Szczególną wrażliwość na zanieczyszczenia wykazują morza stosunkowo płytkie, które mają ograniczoną wymianę wód. Jeżeli obieg wód w morzu następuje tylko poprzez cieśniny, to całkowita wymiana wód na wody oceaniczne trwa kilkadziesiąt lat. Dlatego też wszystkie substancje wnoszone do mórz o słabej wymianie wód zostają tam na wiele lat, powodując zagrożenie ekologiczne.

Substancje wprowadzane do wód są usuwane w naturalnych procesach chemicznych, biochemicznych i fizycznych. Sumę tych procesów określa się mianem samooczyszczania się wód. Najistotniejszy jest proces biochemicznej degradacji, w czasie której związki organiczne ulegają rozkładowi do prostych związków organicznych. Proces ten nazywany jest biodegradacją.

Ze względu na łatwość biodegradacji związki organiczne można podzielić na trzy grupy: łatwo ulegające biodegradacji, ulegające rozkładowi po pewnym okresie adaptacji mikroorganizmów, nie ulegające biologicznemu rozkładowi.

Biologiczne Zapotrzebowanie Tlenu (BZT) jest to ilość tlenu potrzebna do utlenienia danej substancji w obecności mikroorganizmów do postaci dwutlenku węgla i wody. Biochemiczny rozkład substancji w wodzie przebiega w dwóch etapach. Pierwszy z nich to utlenianie związków organicznych do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , drugi to nitryfikacja amoniaku. Zakłada się, że prawie całkowite utlenienie danej substancji (99%) ma miejsce po 20 dniach, lecz proces przebiega najintensywniej przez pierwsze pięć dni.

Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (ChZT) określa ilość tlenu potrzebną do całkowitego chemicznego utlenienia danej substancji przy zastosowaniu silnego utleniacza, w umownych warunkach. Substancja o niskim ChZT wymaga niewielkiej ilości tlenu do jej utlenienia, zaś o wysokim, dużej ilości tlenu, powodując zjawisko „odtlenienia” wody, uniemożliwiając funkcjonowanie organizmom wodnym.

Im bliższe dla danej substancji są wartości ChZT i BZT, w tym większym stopniu ulega ona utlenieniu w wodzie czyli procesowi biodegradacji.

Kiedy wydobyta z dna morza ropa naftowa i woda są transportowane przez rury wydobywcze i sprzęt wiertniczy, te dwie fazy są mieszane z taką energią i pod tak dużym ciśnieniem, że powoduje to wytworzenie bardzo stabilnej emulsji. Wytworzona mieszanina jest najczęściej emulsją, która może być bardzo stabilna z uwagi na obecność w ropie emulgatorów naturalnych, takich, jak: asfalteny, kwasy naftenowe i żywice. Naturalne emulgatory tworzą film na powierzchni międzyfazowej, obniżają napięcie międzyfazowe pomiędzy ropą naftową i wodą, powodując ich mieszanie, a także zapobiegają agregacji, a co za tym idzie, koalescencji cząstek fazy wodnej. Tworzeniu się emulsji sprzyja również obecność małych, skryształizowanych cząsteczek parafin i glinokrzemianów. Wytworzona emulsja charakteryzuje się znacznie wyższą lepkością niż lepkość ropy naftowej, co utrudnia jej transport.

Głównym źródłem mocnego zanieczyszczenia węglowodorami fazy wodnej jest występowanie, podczas procesu deemulgowania czyli rozdziału emulsji ropy z wodą, tzw. międzyfazy. Nawet niewidoczna gołym okiem międzyfaza jest przyczyną dużych problemów, przechodzi ona bowiem do ropy naftowej zwiększając zawartość chlorków, przechodzi również do fazy wodnej zwiększając z kolei zawartość węglowodorów, a tym samym podnosząc ChZT wody powyżej dopuszczalnych norm.

Wydzielenie wody z ropy naftowej wydobywanej z dna morza odbywa się poprzez separację grawitacyjną lub elektrokoalescencję, wymaga to jednak długiego czasu. Na ogół firmy przyspieszają ten proces stosując deemulgatory. Naturalne emulgatory, obecne w ropie obniżają napięcie międzyfazowe pomiędzy ropą naftową i wodą i ułatwiają wymieszanie się tych faz oraz stabilizację emulsji. Zadaniem wprowadzanych deemulgatorów jest usunięcie naturalnych emulgatorów i zajęcie ich miejsca na powierzchni międzyfazowej.

Skład ropy naftowej i wody złożowej w procesie wydobywania ropy zmienia się ustawicznie, jest różny dla różnych kopalni, a nawet dla tego samego złoża w czasie. Dlatego kompozycja deemulgatora

powinna być dostosowana do każdego warunków wydobycia ropy. Najlepszym zatem rozwiązaniem dla uzyskania optymalnego rezultatu jest stosowanie mieszanin deemulgatorów.

W zgłoszeniu patentowym CN1023043840 deemulgator stanowi: ester kwasu mannozo-6-corynebakteryjnego, ester kwasu alfa, alfa-D-trehalozo-6-corynebakteryjnego; polioksypropylen amidu Mannicha eter polioksyetylenowy, eter polioksypropylenowo-polioksyetylenowo-polietylenowo-etyloaminowy, eter polioksyetylenowany (80) oleju rycynowego, metanol, glukoza i woda.

Patent US7671098B2 dotyczy zastosowania alkoksylogowanych usieciowanych poligliceroli posiadających wielofunkcyjne związki elektrofilowe. Wymienione poliglicerole mają masę cząsteczkową od 1000 do 100 000 jednostek i zawierają od 5 do 100 jednostek glicerolu, które są alkoksylogowane przez grupy tlenkowe C2-C4-alkilenów lub mieszaninę wspomnianych rodzajów grup tlenków alkilenowych, tak że usieciowany, alkoksylogowany poliglicerol ma stopień alkoksylogowania między 1–100 jednostek tlenu alkilenu na wolną grupę OH.

W zgłoszeniu patentowym US20070100002A1 ujawniono zastosowanie alkoksylogowanych dendrymerów jako ekologicznych deemulgatorów. Alkoksylogowane dendrymery mają masę cząsteczkową od 2400 do 100 000 g/mol i zostały alkoksylogowane za pomocą grup tlenu C2-C4-alkilenowego lub mieszaniny takich grup tlenu alkilenowego, tak że alkoksylogowany dendrymer ma stopień alkoksylogowania od 1 do 100 jednostek tlenu alkilenu na wolną grupę OH.

W zgłoszeniu patentowym CN102807890A ujawniono sposób wytwarzania deemulgatora. Polioli poddaje się reakcji z tlenkiem propylenu i tlenkiem etylenu pod działaniem katalizatora otrzymując polieter o wysokiej masie cząsteczkowej. W kolejnym etapie otrzymany polieter jest mieszany z kationową czwartorzędową solą amoniową i CaCh w celu uzyskania wysokowydajnego demulgatora.

W zgłoszeniu patentowym US 2009197978A1 opisano metodę deemulgowania ropy naftowej deemulgatorem zawierającym alkoksylogowany polimer, alkoksylogowany kopolimer blokowy, polioksyalkilenowaną aminę, alkoksylogowany alkilopoliglikozyd.

Według patentu PL215744B1 deemulgator o działaniu odsalającym do ropy naftowej, stosowany do wydzielenia wody z surowej ropy naftowej, zawiera 0,1% do 70% masowych, soli amoniowych wytworzonych w reakcji alifatycznej poliaminy (korzystnie dietylenotriaminy) z kwasem alkilobenzenosulfonowym i/lub polimery i/lub kopolimery i/lub kopolimery blokowe, korzystnie kopolimery blokowe tlenu etylenu i/lub propylenu, w ilości od 0,1 do 70% masowych, korzystnie od 1 do 40% masowych i/lub mieszaninę rozpuszczalników węglowodorowych, korzystnie aromatycznych, zwłaszcza będących mieszaniną alkilobenzenów w ilości od 5 do 95% masowych i/lub ksylenu w ilości od 5 do 95% masowych.

Według patentu PL226111B1 demulgator do rozdzielania emulsji lekkiej ropy naftowej, stosowany do wydzielenia wody z surowej ropy naftowej, zawiera od 0,1% do 70% wagowych, korzystnie od 1% do 40% wagowych soli amoniowych wytworzonych w reakcji alifatycznej poliaminy z kwasem alkilobenzenosulfonowym i polimery i/lub kopolimery, korzystnie kopolimery blokowe tlenu etylenu i propylenu, w ilości od 0,1 do 70% wagowych, korzystnie od 1 do 40% wagowych i alkoksylogowane polimery silikonowe, w ilości od 0,1 do 70%, korzystnie od 1 do 30% i mieszaninę rozpuszczalników węglowodorowych w ilości do 100% wagowych, korzystnie aromatycznych, zwłaszcza będących mieszaniną alkilobenzenów w ilości od 5 do 95% wagowych i/lub ksylenu w ilości od 5 do 95% wagowych.

Przez deemulgator, stosowany przy wydobyciu ropy, rozumiany jest produkt, który powoduje rozdzielenie emulsji ropy naftowej z wodą na dwie fazy: węglowodorową i wodną, obniżenie zasolenia ropy naftowej oraz obniżenie zawartości wody w ropie.

Deemulgatory w kopalniach ropy naftowej dozowane są w sposób ciągły do głowic odwiertów lub okresowo. Typowe dozowanie w kopalniach ropy wynosi od 30 do 250 ppm.

Niestety rynek ekologicznych, biodegradowalnych deemulgatorów jest dosyć ubogi. Znane ekologiczne deemulgatory to generalnie pojedyncze substancje powierzchniowo-czynne rozpuszczone w rozpuszczalniku. Koszty stosowania takich deemulgatorów są wysokie, gdyż brak w nich synergizmu poszczególnych składników, który pozwoliłby obniżyć sumę związków powierzchniowo-czynnych i zwiększyć ich efektywność. Synergiczne działanie składników pozwala na zwielokrotnienie efektu deemulgowania.

Niestety, znane ekologiczne deemulgatory są jednofunkcyjne i nie zapewniają dodatkowych właściwości przeciwkorozyjnych i nie chronią przed korozją rurociągów i zbiorników.

Niestety, znane ekologiczne deemulgatory nie zapewniają również właściwości przeciwdziałania tworzeniu się twardych osadów, powstających z wytrącających się siarczanów i węglanów wapnia, ma-

gnezu, strontu i baru, na wewnętrznych powierzchniach rurociągów, aparatury wydobywczej i zbiorników. Efektem intensywnego osadzania się kamienia na instalacjach jest zmniejszenie się przekroju rurociągu oraz korozja podosadowa.

Niestety, znane ekologiczne deemulgatory nie zapewniają także właściwości przeciwdziałania tworzeniu się osadów parafinowo-asfaltenowych wypadających z ropy naftowej w niskiej temperaturze. Efektem tego jest intensywne osadzanie się osadów parafinowo-asfaltenowych na instalacjach wydobywczych i rurociągach, szczególnie w okresie jesienno-zimowym.

Celem wynalazku było opracowanie biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, do zastosowania podczas wydobycia ropy naftowej, zwłaszcza na morzu na platformach wiertniczych, który będzie wielofunkcyjny (cztery funkcje). Celem wynalazku było opracowanie biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, ulegającego biodegradacji w stopniu co najmniej 80%. Opracowany biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według niniejszego wynalazku, powinien zapewnić efektywny, ostry rozdział na dwie fazy: węglowodorową i wodną, przy całkowitym braku międzyfazy. Taki rozdział zapewni niższe Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu oddzielonej wody i mniejszą zawartość węglowodorów w tej wodzie, z korzyścią dla środowiska naturalnego. Oddzielona ropa naftowa powinna zawierać poniżej 0,1% objętości wody i poniżej 50 ppm soli. Dodatkowo opracowany biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według niniejszego wynalazku, powinien przeciwdziałać korozji, osadzaniu się parafin i asfaltenów oraz osadzaniu się kamienia siarczanowego i węglanowego na rurociągach wydobywczych i przesyłowych, na zbiornikach i tankowcach, na elementach instalacji wydobywczych.

Celem wynalazku było również zmniejszenie poziomu dozowania deemulgatora w stosunku do znanych deemulgatorów, zmniejszenie temperatury procesu deemulgowania oraz zmniejszenie czasu trwania procesu deemulgowania.

Nieoczekiwanie okazało się, że cele te spełnia biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według niniejszego wynalazku, do zastosowania zwłaszcza podczas wydobycia ropy naftowej na morzu na platformach wiertniczych, zawierający blokowe kopolimery tlenu etylenu i propylenu, pochodne silikonowe i rozpuszczalniki, który zawiera, w przeliczeniu na całkowitą masę inhibitora:

- składnik a) w ilości od 0,1 do 50% masowych biodegradowalnych polioksyalkilenowanych trójglicerydów kwasu rycynolowego, o masie cząsteczkowej 2000 do 4500, gdzie tlenek etylenu stanowi 50 do 80% masowych;
- składnik b) w ilości od 0,1 do 50% masowych biodegradowalnych oksyetylenowanych amidów kwasów tłuszczowych o łącznej masie cząsteczkowej 900 do 1200, korzystnie dietanoloamidów kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego  $RCON(C_2H_5OH)_2$ , gdzie R – rodnik alkilowy kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego C16-C18;
- składnik c) w ilości od 0,1 do 50% masowych oksyetylenowanej i/lub oksypropylenowanej gliceryny, korzystnie oksyetylenowanej gliceryny, o łącznej masie cząsteczkowej 500 do 5000, korzystnie 500 do 1100;
- składnik d) w ilości od 0,1 do 50% masowych biodegradowalnego monolaurynianu sorbitanu, etoksyowanego 10-30 cząsteczkami tlenu etylenu;
- składnik e) w ilości od 0,1 do 50% masowych co najmniej jednego składnika wybranego spośród pochodnych silikonowych: polieterów silikonowych, o lepkości od 40 do 2400 mm<sup>2</sup>/s w 25°C i ekwiwalencie Równowagi Hydrofilowo-Lipofilowej (w jęz. ang.: Hydrophilic-Lipophilic Balance, w skrócie HLB) od 6 do 12, gdzie ekwiwalent HLB stanowi 20-krotność ilorazu masy cząsteczkowej tlenu etylenu i całkowitej masy cząsteczkowej polimeru lub modyfikowanych podstawnikiem organicznym siloksanów, takich jak: polioli/silikon, polioli/epoksy/silikon, polioli/amina/silikon, polioli/alkohol/silikon lub ich mieszaninę;
- składnik f) w ilości od 0,1 do 50% masowych kopolimeru blokowego tlenu etylenu i tlenu propylenu o wzorze  $HO(CH_2CH_2O)_x[CH(CH_3)CH_2O]_n(CH_2CH_2O)_yH$ , gdzie n to ilość cząsteczek tlenu propylenu, a x+y to ilość cząsteczek tlenu etylenu, o łącznej masie cząsteczkowej kopolimeru od 2000 do 3000;
- składnik g) w ilości 0,1 do 50% masowych co najmniej jednego składnika wybranego spośród: sól sodowa kwasu poliasparginowego  $(C_4H_4NNaO_3)_n$ , o masie cząsteczkowej od 1000 do 15000 lub sól sodowa Na (2-9) kwasu dietylenotriaminopenta(metylenofosfonowego) lub kwas aminotrimetylenofosfonowy o masie cząsteczkowej od 200 do 400 lub homopolimer kwasu akrylowego o masie cząsteczkowej 2000;

- składnik h) w ilości 5 do 99% masowych rozpuszczalników wybranych spośród organicznych substancji takich jak: alkohole C2-C4 i/lub kondensat wodny i/lub butyloglikol i/lub butylodiglikol i/lub glikol propylenowy i/lub glikol dipropylenowy i/lub oleje białe.

Korzystnie wchodzące w skład biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, trójglicerydy kwasu rycynolowego są polioksyalkilenowane od 20 do 80 cząsteczkami tlenu etylenu i tlenu propylenu.

Korzystnie wchodzące w skład biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, oksyetylenowane amidy kwasów tłuszczowych, są produktem kondensacji amin alifatycznych i nienasyconych kwasów tłuszczowych polikarboksylowych i/lub monokarboksylowych, zwłaszcza kwasów monokarboksylowych o zawartości atomów węgla w cząsteczce od 10 do 30, korzystnie od 15 do 25.

Korzystnie wchodzące w skład biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, modyfikowane podstawnikiem organicznym siloksany w tym: polioliol/silikon, polioliol/epoksy/silikon, polioliol/amina/silikon, polioliol/alkohol/silikon lub ich mieszanina, charakteryzują się Względną Liczbą Rozpuszczalności (w j. ang.: Relative Solubility Number, w skrócie: RSN) od 15 do 18.

Korzystnie wchodzące w skład biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, kopolimery blokowe tlenu etylenu i/lub propylenu posiadają sumaryczny wzór  $HO(CH_2CH_2O)_x[CH(CH_3)CH_2O]_n(CH_2CH_2O)_yH$ , gdzie n wynosi od 20 do 40, a x+y wynosi 5 do 30.

Korzystnie biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według wynalazku, zawiera sól sodową kwasu poliasparginowego  $(C_4H_4NNaO_3)_n$ , o masie cząsteczkowej od 1000 do 15000, o stężeniu w wodzie co najmniej 38%, o pH 8,5 do 11,5, o gęstości około 1,3 g/cm<sup>3</sup> i o lepkości 20-60 mPas w 20°C.

Korzystnie biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według wynalazku, zawiera sól sodową Na (2-9) kwasu dietylotriaminopenta(metylenofosfonowego), o stężeniu w wodzie co najmniej 30%, o pH od 6 do 8 i gęstości około 1,3 g/cm<sup>3</sup> i korzystnie jest solą sodową Na (7) kwasu dietylotriaminopenta (metylenofosfonowego) Na(7)DTPMP, o stężeniu 31-33% w wodzie.

Korzystnie biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według wynalazku, zawiera kwas aminotrimetylenofosfonowy, o stężeniu co najmniej 49-51%, o gęstości około 1,2-1,4 g/cm<sup>3</sup>.

Korzystnie wchodzące w skład biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, rozpuszczalniki węglowodorowe są hydrorafinowanymi parafinowymi i/lub naftenowymi olejami bazowymi, o zawartości aromatów poniżej 1,0%, o zakresie temperatur wrzenia od 140°C do 310°C, o lepkości kinematycznej w temperaturze 20°C od 3,0 do 5,0 mm<sup>2</sup>/s.

Biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według wynalazku, wykazuje znakomite właściwości deemulgujące i w krótkim czasie, do 3 minut, oraz w niskiej temperaturze 25°C, rozdziela emulsję ropy naftowej z wodą, a ponadto przeciwdziała korozji rurociągów i zbiorników, przeciwdziała osadzaniu się parafin i asfaltenów na rurociągach i zbiornikach oraz przeciwdziała osadzaniu się kamienia siarczanowego i węglanowego na rurociągach i zbiornikach.

Biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według wynalazku, zapewnia, przy znacznie niższym niż znane ekologiczne deemulgatory dozowaniu, rozdział emulsji ropa naftowa-woda, na dwie czyste fazy: wodną, zawierającą poniżej 15 ppm węglowodorów i węglowodorową o zawartości wody poniżej 0,1% objętościowych. Zapewniając ostry rozdział, przy braku międzyfazy, zapewnia niższe Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu oddzielonej wody niż znane ze stanu techniki ekologiczne deemulgatory.

Biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według wynalazku, jest biodegradowalny w co najmniej 80%, według normy OECD serii 301 C.

Zakres dozowania biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, wynosi od 5 do 200 ppm, korzystnie 30-50 ppm, w przeliczeniu na ropę naftową zawierającą wodę.

Przedmiot wynalazku został szczegółowo przedstawiony w przytoczonych poniżej przykładach.

### Przykład 1

Do reaktora wprowadzono 250 kg (25% masowych) butylodiglikolu, 50 kg (5% masowych) izopropanolu i 300 kg (30% masowych) kondensatu wodnego, 80 kg (8% masowych) oksyetylenowanych 15 cząsteczkami tlenu etylenu dietanoloamidów kwasów tłuszczowych gdzie dietanoloamid kwasów tłuszczowych stanowi biodegradowalny, o masie cząsteczkowej 340, dietanoloamid kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego  $RCON(C_2H_5OH)_2$ , następnie 20 kg (2% masowych) biodegradowalnej oksyetylenowanej gliceryny o łącznej masie cząsteczkowej 770. Po ujednorodnieniu wprowadzono 80 kg (8%

masowych) biodegradowalnych polioksyalkilenowanych trójglicerydów kwasu rycynolowego zawierającego 26 moli tlenku etylenu i tlenku propylenu, gdzie tlenek etylenu stanowi 55% masowych. Po ujednorodnieniu wprowadzono 80 kg (8% masowych) biodegradowalnego kopolimeru blokowego tlenku etylenu i tlenku propylenu o masie cząsteczkowej 2950, a następnie 20 kg (2% masowych) biodegradowalnego monolaurynianu sorbitanu, etoksylovanego 20 molami tlenku etylenu oraz 20 kg (2% masowych) polieterów silikonowych o nazwie handlowej Dow Corning DM1. Po ujednorodnieniu wprowadzono 100 kg (10% masowych) biodegradowalnego homopolimeru kwasu akrylowego o masie cząsteczkowej 2000 i o pH 5,0 i o stężeniu 54%.

Proces rozpuszczania składników przeprowadzono w temperaturze otoczenia, przy ciągłym mieszaniu. Zawartość reaktora ujednorodniono do uzyskania jednorodnej, klarownej cieczy, w ilości 1000 kg.

Deemulgator według Przykładu 1 stanowi klarowną, jednorodną bezbarwną ciecz, o gęstości  $1,04 \text{ g/cm}^3$  w temperaturze  $15^\circ\text{C}$ , temperaturze płynięcia -  $54^\circ\text{C}$  i biodegradacji powyżej 80%.

### Przykład 2

Do reaktora wprowadzono 250 kg (25% masowych) izopropanolu, 50 kg (5% masowych) izobutanolu i 300 kg (30% masowych) kondensatu wodnego, 20 kg (2% masowych) biodegradowalnych oksyetylenowanych 17 cząsteczkami tlenku etylenu dietanoloamidów kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego  $\text{RCON}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ , gdzie R – rodnik alkilowy kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego C16-08, następnie 10 kg (1% masowych) biodegradowalnej oksyetylenowanej gliceryny o łącznej masie cząsteczkowej 770. Po ujednorodnieniu wprowadzono 10 kg (1% masowych) biodegradowalnych polioksyalkilenowanych trójglicerydów kwasu rycynolowego zawierających 40 moli tlenku etylenu i tlenku propylenu, gdzie tlenek etylenu stanowi 65% masowych. Po ujednorodnieniu wprowadzono 100 kg (10% masowych) biodegradowalnego kopolimeru blokowego tlenku etylenu i tlenku propylenu o masie cząsteczkowej 2600, a następnie 150 kg (15% masowych) biodegradowalnego monolaurynianu sorbitanu, etoksylovanego 20 molami tlenku etylenu oraz 20 kg (2% masowych) polieterów silikonowych o nazwie handlowej Dow Corning DM5. Po ujednorodnieniu wprowadzono 90 kg (9% masowych) biodegradowalnej soli sodowej Na(7) kwasu dietylenotriaminopenta (metylenofosfonowego) Na(7)DTPMP, stężeniu 32% w wodzie.

Proces rozpuszczania składników przeprowadzono w temperaturze otoczenia, przy ciągłym mieszaniu. Zawartość reaktora ujednorodniono do uzyskania jednorodnej, klarownej cieczy, w ilości 1000 kg.

Deemulgator według Przykładu 2 stanowi klarowną, jednorodną bezbarwną ciecz, o gęstości  $1,01 \text{ g/cm}^3$  w temperaturze  $15^\circ\text{C}$ , temperaturze płynięcia -  $57^\circ\text{C}$  i biodegradacji powyżej 80%.

### Przykład 3

Do reaktora wprowadzono 250 kg (25% masowych) ) butyloglikolu, 50 kg (5% masowych) izopropanolu i 300 kg (30% masowych) kondensatu wodnego, 20 kg (2% masowych) biodegradowalnych oksyetylenowanych 20 cząsteczkami tlenku etylenu dietanoloamidów kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego  $\text{RCON}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ , gdzie R – rodnik alkilowy kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego C16-C18, następnie 10 kg (1% masowych) biodegradowalnej oksyetylenowanej gliceryny o łącznej masie cząsteczkowej 1500. Po ujednorodnieniu wprowadzono 40 kg (4% masowych) biodegradowalnych polioksyalkilenowanych trójglicerydów kwasu rycynolowego zawierających 70 moli tlenku etylenu i tlenku propylenu, gdzie tlenek etylenu stanowi 77% masowych. Po ujednorodnieniu wprowadzono 50 kg (5% masowych) biodegradowalnego kopolimeru blokowego tlenku etylenu i tlenku propylenu o masie cząsteczkowej 3000, a następnie 100 kg (10% masowych) biodegradowalnego monolaurynianu sorbitanu, etoksylovanego 15 cząsteczkami tlenku etylenu oraz 100 kg (10% masowych) modyfikowanych siloksanów typu polioli/silikon o nazwie handlowej Silbreak 322. Po ujednorodnieniu zawartości mieszalnika wprowadzono 80 kg (8% masowych) soli sodowej kwasu poliasparginowego  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{NNaO}_3)_n$ , o masie cząsteczkowej 8000, o stężeniu w wodzie 39%, o pH 10,5.

Proces rozpuszczania składników przeprowadzono w temperaturze otoczenia, przy ciągłym mieszaniu. Zawartość reaktora ujednorodniono do uzyskania jednorodnej, klarownej cieczy, w ilości 1000 kg.

Deemulgator według Przykładu 3 stanowi klarowną, jednorodną bezbarwną ciecz, o gęstości  $1,05 \text{ g/cm}^3$  w temperaturze  $15^\circ\text{C}$ , temperaturze płynięcia -  $50^\circ\text{C}$  i biodegradacji powyżej 80%.

#### Przykład 4

Do reaktora wprowadzono 200 kg (20% masowych) alkoholu etylowego i 300 kg (30% masowych) kondensatu wodnego oraz 100 kg (10% masowych) glikolu propylenowego oraz 80 kg (8% masowych) biodegradowalnych oksyetylenowanych 14 cząsteczkami tlenku etylenu dietanoloamidów kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego  $RCON(C_2H_5OH)_2$ , gdzie R – rodnik alkilowy kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego C16-C18, a następnie 20 kg (2% masowych) biodegradowalnej oksyetylenowanej gliceryny o łącznej masie cząsteczkowej 770. Po ujednorodnieniu wprowadzono 80 kg (8% masowych) biodegradowalnych polioksyalkilenowanych trójglicerydów kwasu rycynolowego zawierających 26 moli tlenku etylenu i tlenku propylenu, gdzie tlenek etylenu stanowi 55% masowych. Po ujednorodnieniu wprowadzono 80 kg (8% masowych) biodegradowalnego kopolimeru blokowego tlenku etylenu i tlenku propylenu o masie cząsteczkowej 2100, a następnie 20 kg (2% masowych) biodegradowalnego mono-laurynianu sorbitanu, etoksylogowanego 20 molami tlenku etylenu oraz 20 kg (2% masowych) modyfikowanych siloksanów typu poliol/amina/silkon o nazwie handlowej Silbreak 400. Następnie wprowadzono 100 kg (10% masowych) soli sodowej kwasu poliasparginowego  $(C_4H_4NNaO_3)_n$ , o masie cząsteczkowej 5000, o stężeniu w wodzie 40% i o pH 11,2.

Proces rozpuszczania składników przeprowadzono w temperaturze otoczenia, przy ciągłym mieszaniu. Zawartość reaktora ujednorodniono do uzyskania jednorodnej, klarownej cieczy, w ilości 1000 kg.

Deemulgator według Przykładu 4 stanowi klarowną, jednorodną bezbarwną ciecz, o gęstości 1,03 g/cm<sup>3</sup> w temperaturze 15°C, temperaturze płynięcia - 58°C i biodegradacji powyżej 80%.

#### Przykład 5

Do oceny właściwości deemulgujących biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, zastosowano metodę opisaną poniżej.

Do cylindra pomiarowego o pojemności 100 ml wprowadzano 65 ml ropy naftowej oraz 15 ml wody morskiej, pobranych na platformie wiertniczej. Cylinder pomiarowy wraz z zawartością wstawiano do łaźni wodnej o temperaturze 25°C. Po okresie 0,5 godziny zawartość cylindra miarowego mieszano mieszadłem z częstością obrotów 1500 obrotów/minutę przez 5 minut. Do wytworzonej emulsji dozowano precyzyjnie Deemulgator według wynalazku, tak, aby jego stężenie osiągnęło 30 ppm. Emulsję z udziałem Deemulgatora według wynalazku mieszano z częstością obrotów 100 obrotów/minutę przez 1 minutę. Po wyłączeniu mieszania określano w ml ilość wydzielających się trzech faz (ropa naftowa, emulsja, woda) po 2, 3, 5 i 7, 15 minutach odstawiania.

#### Przykład 6

Do oceny właściwości przeciwdziałania wytrącania się siarczanu wapnia z roztworu dla biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, zastosowano normę „Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution”, NACE Standard TM0374-2007.

Do badań zastosowano Solankę A, zawierającą wapń, o składzie: 7,50 g / 1 NaCl oraz 11,10 g / 1 CaCl<sub>2</sub> × 2H<sub>2</sub>O w 1 litrze wody zdemineralizowanej oraz Solankę B, zawierającą siarczan, o składzie: 7,50 g / 1 NaCl oraz 10,66 g / 1 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w 1 litrze wody zdemineralizowanej.

Do testowych butelek o pojemności 250 ml odmierzano 80 ppm biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku. Następnie wlewano 50 ml Solanki A oraz 50 ml Solanki B. Zawartość butelek mieszano ręcznie, następnie umieszczano je w suszarce na okres 24 godzin w temperaturze 71 ± 1°C. Wykonywano również próbę zerową, bez udziału deemulgatora. Po zakończeniu testu i ochłodzeniu zawartości butelek do temperatury 25 ± 1°C, wykonywano dokumentację fotograficzną wyglądu zawartości butelek oraz osadów na dnie butelek. Następnie pobierano z nad osadu 50 ml cieczy, w celu oznaczenia w niej zawartości jonów Ca<sup>2+</sup>, poprzez miareczkowanie roztworem EDTA. Procent ochrony przed osadami nieorganicznymi (siarczan wapnia) obliczano według wzoru: % ochrony =  $(C_a - C_b) / (C_c - C_b) \times 100$ , gdzie C<sub>a</sub> – stężenie jonów Ca<sup>2+</sup> w badanej próbce po badaniu, mg/l oraz C<sub>b</sub> – stężenie jonów Ca<sup>2+</sup> w próbce zerowej (Solanka A+B) po badaniu, mg/l oraz C<sub>c</sub> – stężenie jonów Ca<sup>2+</sup> w próbce zerowej (Solanka A+B) przed badaniem, mg/l.

### Przykład 7

Do oceny właściwości przeciwdziałania wytrącania się węglanu wapnia z roztworu dla biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, zastosowano normę „Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution”, NACE Standard TM0374-2007.

Do badań zastosowano: Solankę C zawierającą wapń: 12,15 g/l  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , 3,68 g/litr  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , 33,0 g/l NaCl w 1 litrze wody zdemineralizowanej. Bezpośrednio przed użyciem nasycono dwutlenkiem węgla  $\text{CO}_2$  oraz Solankę D zawierającą wodorowęglan: 7,36 g/l  $\text{NaHCO}_3$ , 33,0 g/l NaCl w 1 litrze wody zdemineralizowanej. Bezpośrednio przed użyciem nasycono 30 minut dwutlenkiem węgla  $\text{CO}_2$ .

Do testowych butelek o pojemności 250 ml odmierzano 80 ppm biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku. Następnie wlewano 50 ml Solanki C uprzednio poddanej barbotażowi  $\text{CO}_2$  oraz 50 ml Solanki D uprzednio poddanej barbotażowi  $\text{CO}_2$ . Zawartość butelek mieszano ręcznie, następnie umieszczano je w suszarce na okres 24 godzin w temperaturze  $71 \pm 1^\circ\text{C}$ . Wykonywano również próbę zerową, bez udziału inhibitora. Po zakończeniu testu i ochłodzeniu zawartości butelek do temperatury  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , wykonywano dokumentację fotograficzną wyglądu zawartości butelek oraz osadów na dnie butelek. Następnie pobierano z dna osadu 50 ml cieczy, w celu oznaczenia w niej zawartości jonów  $\text{Ca}^{2+}$ , poprzez miareczkowanie roztworem EDTA. Procent ochrony przed osadami nieorganicznymi (węglan wapnia) obliczano według wzoru:  $\% \text{ ochrony} = (\text{C}_a - \text{C}_b) / (\text{C}_c - \text{C}_b) \times 100$ , gdzie  $\text{C}_a$  – stężenie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w badanej próbce po badaniu, mg/l oraz gdzie  $\text{C}_b$  – stężenie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w próbce zerowej (Solanka CD) po badaniu, mg/l oraz gdzie  $\text{C}_c$  – stężenie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w próbce zerowej (Solanka C+D) przed badaniem, mg/l.

### Przykład 8

Do oceny właściwości przeciwkorozyjnych biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, zastosowano metodę „Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications, NACE 1D182-2005”.

Do badań stosowano wodę korozyjną według normy uprzednio poddaną barbotażowi ditlenkiem węgla  $\text{CO}_2$  oraz olej parafinowy, zmieszanych w stosunku 90:10 procent objętościowych.

Do butelek testowych zawierających wodę korozyjną z olejem parafinowym, wprowadzano biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według wynalazku, a następnie umieszczano w nich płytki stalowe typu ShimStock. Butelki testowe szczelnie zamykano i umieszczano w termostacie w temperaturze  $65,5^\circ\text{C}$ , w aparacie obrotowym, który obracał się z prędkością 15 obrotów/minutę. Test prowadzono przez 72 godziny. Po badaniu płytki stalowe oczyszczano i oceniano ubytek masy oraz ewentualną obecność korozji wżerowej. Procent ochrony przed korozją obliczano z ubytku masy płytki stalowej w obecności biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku  $W(\text{Deemulgator})$  oraz bez jego udziału  $W(0)$ .

Procent ochrony,  $\% P = W(0) - W(\text{Deemulgator}) / W(0) \times 100\%$

### Przykład 9

Do oceny właściwości dyspergujących parafiny i asfalteny w ropie naftowej biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, zastosowano metodę opisaną poniżej.

Badanie prowadzono w laboratorium klimatyzowanym w temperaturze zbliżonej do  $18^\circ\text{C}$ . Próbkę ropy naftowej parafinowej o indeksie API powyżej  $40^\circ$ , pobranej na platformie wiertniczej, mieszano z osadem parafinowym w stosunku 90 do 10% masowych. Do zlewek o pojemności 100 ml zawierających po 80 gramów próbki ropy naftowej z osadem parafinowym, dozowano biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według wynalazku, strzykawką Hamiltona. Po osiągnięciu temperatury  $60^\circ\text{C}$  do środka mieszaniny zakładano płytkę metalową i przykrywano szkiełkiem zegarkowym. Gotowe zestawy pozostawiono w laboratorium klimatyzowanym w temperaturze  $18^\circ\text{C}$  na okres 24 godzin. Po badaniu płytki wyjęto, pozostawiono na 15 minut do ocieknięcia, następnie zważono. Wynikiem badania jest różnica wagi próbki metalowej z osadem parafinowym po badaniu i próbki metalowej przed badaniem.

Zdolność do dyspergowania parafin i asfaltenów wyliczano przy zastosowaniu następującego wzoru:

$\% \text{ ochrony przed parafinami} = (\text{X}_0 - \text{X}_1) / \text{X}_0 \times 100\%$ ,

gdzie  $\text{X}_1$  – średni przyrost masy płytki z biodegradowalnym deemulgatorem do rop naftowych, według wynalazku,

gdzie  $X_0$  – średni przyrost masy płytki bez biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku.

**Tablica 1.** Wyniki badań właściwości deemulgujących zgodnie z Przykładem 5, wykonanych dla biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, według Przykładu 1, 2, 3, 4, w porównaniu z komercyjnym deemulgatorem. Koncentracja biodegradowalnego deemulgatora w układzie ropa naftowa–woda wynosiła 30 ppm.

Deemulgator według wynalazku	Według Przykładu				Próba zerowa	Deemulgator komercyjny
	1	2	3	4		
Po 3 min odstawania uzyskano						
Ropa naftowa, %	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0	100,0
Międzyfaza, %	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	4,0
Woda, %	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0	80,0
Woda, wygląd	przezroczysta ciecz	przezroczysta ciecz	przezroczysta ciecz	przezroczysta ciecz	-	przezroczysta ciecz

**Tablica 2.** Wyniki badań właściwości przeciwdziałania osadzaniu się siarczanu wapnia i węgla wapnia zgodnie z Przykładem 6 i 7, wykonanych dla biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, według Przykładu 1, 2, 3, 4, w porównaniu z komercyjnym deemulgatorem.

Deemulgator według wynalazku	Według Przykładu				Komercyjny deemulgator
	1	2	3	4	
Dozowanie	% ochrony przed siarczanem wapnia				
80 ppm	brak osadu	brak osadu	brak osadu	brak osadu	duża ilość osadu
	73,9	74,5	72,8	74,8	0,0
Dozowanie	% ochrony przed węglanem wapnia				
80 ppm	brak osadu	brak osadu	brak osadu	brak osadu	duża ilość osadu
	98,9	95,6	83,5	87,5	0,0

**Tablica 3.** Wyniki badań właściwości przeciwkorozyjnych zgodnie z Przykładem 8, 10 wykonanych dla biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, według Przykładu 1, 2, 3, 4, w porównaniu z komercyjnym deemulgatorem.

Deemulgator według wynalazku	Według Przykładu				Komercyjny deemulgator
	1	2	3	4	
Koncentracja deemulgatora według wynalazku w medium korozyjnym	[% ochrony przed korozją]				
80 ppm	27,45	29,70	34,5	45,3	0,0

**Tablica 4.** Wyniki badań właściwości przeciwdziałania osadzaniu się parafin i asfaltenów zgodnie z Przykładem 9, wykonanych dla biodegradowalnego deemulgatora do rop naftowych, według wynalazku, według Przykładu 1, 2, 3, 4, w porównaniu z komercyjnym deemulgatorem.

Deemulgator według wynalazku	Według Przykładu				Komercyjny deemulgator
	1	2	3	4	
Dozowanie	% ochrony przed osadzaniem się parafin i asfaltenów				
80 ppm	26,3	29,9	31,4	29,5	0,0

### Zastrzeżenia patentowe

- Biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, zawierający kopolimery blokowe tlenu etylenu i tlenu propylenu, pochodne silikonowe oraz alkoholowe rozpuszczalniki, **znamienny tym**, że zawiera, w przeliczeniu na całkowitą masę inhibitora:
  - składnik a) w ilości od 0,1 do 50% masowych biodegradowalnych polioksyalkilenowanych trójglicerydów kwasu rycynolowego, o masie cząsteczkowej 2000 do 4500, gdzie tlenek etylenu stanowi 50 do 80% masowych;
  - składnik b) w ilości od 0,1 do 50% masowych biodegradowalnych oksyetylenowanych amidów kwasów tłuszczowych o łącznej masie cząsteczkowej 900 do 1200, korzystnie dietanolamidów kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego  $RCON(C_2H_5OH)_2$ , gdzie R – rodnik alkilowy kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego C10-C30;
  - składnik c) w ilości od 0,1 do 50% masowych oksyetylenowanej i/lub oksypropylenowanej gliceryny, korzystnie oksyetylenowanej gliceryny, o łącznej masie cząsteczkowej 500 do 5000, korzystnie 500 do 1100;
  - składnik d) w ilości od 0,1 do 50% masowych biodegradowalnego monolaurynianu sorbitanu, etoksyłowanego 10-30 cząsteczkami tlenu etylenu;
  - składnik e) w ilości od 0,1 do 50% masowych co najmniej jednego składnika wybranego spośród pochodnych silikonowych: polieterów silikonowych, o lepkości od 40 do 2400 mm<sup>2</sup>/s w 25°C i ekwiwalencie Równowagi Hydrofilowo-Lipofilowej od 6 do 12, gdzie

- ekwiwalent Równowagi Hydrofilowo-Lipofilowej stanowi 20-krotność ilorazu masy cząsteczkowej tlenu etylenu i całkowitej masy cząsteczkowej polimeru lub modyfikowanych podstawników organicznych siloksanów, takich jak: poliol/silikon, poliol/epoksy/silikon, poliol/amina/silikon, poliol/alkohol/silikon lub ich mieszaninę;
- składnik f) w ilości od 0,1 do 50% masowych kopolimeru blokowego tlenu etylenu i tlenu propylenu o wzorze  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ , gdzie n to ilość cząsteczek tlenu propylenu, a x+y to ilość cząsteczek tlenu etylenu, o łącznej masie cząsteczkowej kopolimeru od 2000 do 3000;
  - składnik g) w ilości 0,1 do 50% masowych co najmniej jednego składnika wybranego spośród: sól sodowa kwasu poliasparginowego  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{NNaO}_3)_n$ , o masie cząsteczkowej od 1000 do 15000 lub sól sodowa Na (2-9) kwasu dietylenotriaminopenta(metylenofosfonowego) lub kwas aminotrimetylenofosfonowy o masie cząsteczkowej od 200 do 400 lub homopolimer kwasu akrylowego o masie cząsteczkowej 2000;
  - składnik h) w ilości 5 do 99% masowych rozpuszczalników wybranych spośród organicznych substancji takich jak: alkohole C2-C4 i/lub kondensat wodny i/lub butyloglikol i/lub butyldioglikol i/lub glikol propylenowy i/lub glikol dipropylenowy i/lub oleje białe.
2. Biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera trójglicerydy kwasu rycynolowego, polioksyalkilenowane od 20 do 80 cząsteczkami tlenu etylenu i tlenu propylenu.
  3. Biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera oksyetylenowane amidy kwasów tłuszczowych, które są produktem kondensacji amin alifatycznych i nienasyconych kwasów tłuszczowych polikarboksylowych i/lub monokarboksylowych, zwłaszcza kwasów monokarboksylowych o zawartości atomów węgla w cząsteczce od 10 do 30, korzystnie od 15 do 25.
  4. Biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera modyfikowane podstawnikami organicznymi siloksany w tym: poliol/silikon, poliol/epoksy/silikon, poliol/amina/silikon, poliol/alkohol/silikon lub ich mieszaninę, które charakteryzują się Względą Liczbą Rozpuszczalności od 15 do 18.
  5. Biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kopolimery blokowe tlenu etylenu i/lub propylenu posiadające sumaryczny wzór  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ , gdzie n wynosi od 20 do 40, a x+y wynosi 5 do 30.
  6. Biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera sól sodową kwasu poliasparginowego  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{NNaO}_3)_n$ , o masie cząsteczkowej od 1000 do 15000, o stężeniu w wodzie co najmniej 38%, o pH 8,5 do 11,5, o gęstości około 1,3 g/cm<sup>3</sup> i o lepkości 20-60 mPas w 20°C.
  7. Biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera sól sodową Na (2-9) kwasu dietylenotriaminopenta(metylenofosfonowego), o stężeniu w wodzie co najmniej 30%, o pH od 6 do 8 i gęstości około 1,3 g/cm<sup>3</sup> i korzystnie jest solą sodową Na (7) kwasu dietylenotriaminopenta (metylenofosfonowego) Na(7)DTPMP, stężeniu 31-33% w wodzie.
  8. Biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kwas aminotrimetylenofosfonowy, o stężeniu co najmniej 49-51%, o gęstości około 1,2-1,4 g/cm<sup>3</sup>.
  9. Biodegradowalny deemulgator do rop naftowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera rozpuszczalniki węglowodorowe, które są hydorafinowanymi parafinowymi i/lub naftenowymi olejami bazowymi, o zawartości aromatów poniżej 1,0%, o zakresie temperatur wrzenia od 140°C do 310°C, o lepkości kinematycznej w temperaturze 20°C od 3,0 do 5,0 mm<sup>2</sup>/s.