



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz der DDR vom 27. 10. 1983 in Übereinstimmung mit den entsprechenden Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 10 G 33/04 B 01 D 17/05 B 01 F 17/42

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

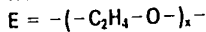
(21)	DD C 10 G / 341 833 0	(22)	20.06.90	(44)	12.03.92
(71)	siehe (73)				
(72)	Wigand, Günter, Dipl.-Chem.; Richter, Hans-Joachim, Dipl.-Chem.; Koch, Bernd, Dipl.-Chem.; Sczekalla, Beate, Dipl.-Chem.; Weinert, Karl-Heinz, Dipl. Chem., DE				
(73)	BUNA AG, O - 4212 Schkopau, DE				
(54)	Mischdemulgator				

(55) Mischdemulgator; Erdölemulsionsspaltung; Demulgatormischung; Polyetheralkohol, oligomer; Emulsionsspalttemperatur; Emulsionsspaltgeschwindigkeit; Demulgatorformulierung; Aminotriazinrest, oligomer; Ethylenoxid-Propylenoxid-Umsetzungsprodukt; Diethylentriamin

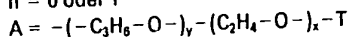
(57) Die Erfindung betrifft einen Mischdemulgator auf der Basis von oligomeren Polyetheralkoholen zur Spaltung von Erdölemulsionen, der bei Temperaturen unter 60°C wirksam ist und eine hohe Anfangsspaltgeschwindigkeit bewirkt. Der Mischdemulgator besteht aus einer Formulierung aus 10 bis 90 Gewichtsteilen von gegebenenfalls Stickstoff enthaltenden Polyalkylenoxiden mit oligomerem Aminotriazinrest der Struktur I und 90 bis 10 Gewichtsteilen von gegebenenfalls Stickstoff enthaltenden Oligoestern am Polyalkylenoxiden und Dicarbonsäuren der Struktur II



wobei



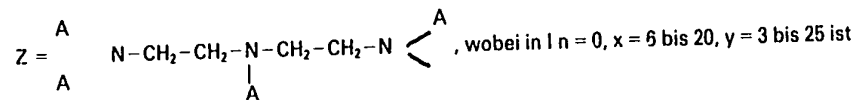
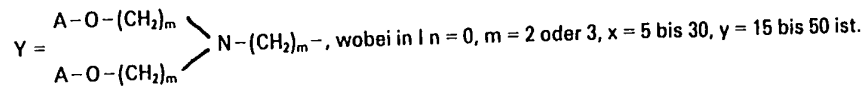
n = 0 oder 1



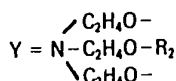
T = statistisch verteiltes Gemisch eines oligomeren Aminotriazinrestes und -H, wobei im Mittel pro Molekül mindestens ein oligomerer Aminotriazinrest vorliegt

S = X, Y, Z

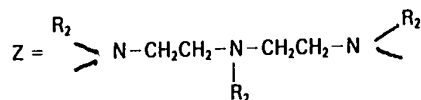
X = HO-, wobei in | n = 1, x = 5 bis 40 und y = 32 bis 65 ist.



wobei Q = X, Y, Z, X = -O-(C₂H₄O)_x-(C₃H₆O)_y-(C₂H₄O)_x-, R₁ = -(CO-R-CO-Q)_z-H, R₂ = H, R = -CH=CH-, Phenylenrest, x = 0 bis 50, y = 18 bis 130, z = im statistischen Mittel 2, ist



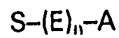
R₁ = -(C₃H₆O)_y-(C₂H₄O)_x-(CO-R-COO-(C₂H₄O)_x-(C₃H₆O)_y-Q)_z-H, R₂ = -(C₃H₆O)_y-(C₂H₄O)_x-H, x = 5 bis 30, y = 15 bis 50, z = im statistischen Mittel 2, R = -CH=CH-, Phenylenrest, ist



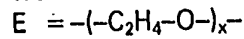
R₁ = -(C₃H₆O)_y-(C₂H₄O)_x-(CO-R-COO-(C₂H₄O)_x-(C₃H₆O)_y-Q)_z-H, R₂ = -(C₃H₆O)_y-(C₂H₄O)_x-H, x = 6 bis 20, y = 3 bis 25, z = im statistischen Mittel 2, R = -CH=CH-, Phenylenrest, ist.

Patentanspruch:

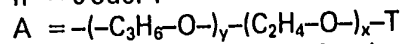
1. Mischdarmulgator zur Spaltung von Erdölemulsionen, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Formulierung aus 10 bis 90 Gewichtsteilen Verbindungen der Struktur I



wobei



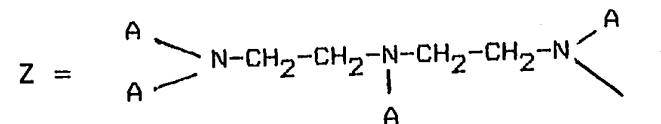
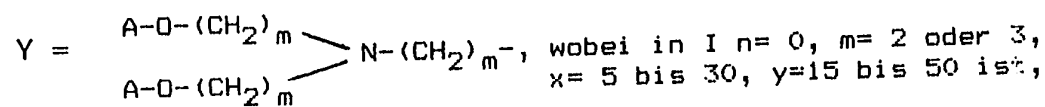
n = 0 oder 1



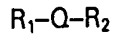
T = statistisch verteiltes Gemisch eines oligomeren Aminotriazinrestes und -H, wobei im Mittel pro Molekül mindestens ein oligomeres Aminotriazinrest vorliegt

S = X, Y, Z

X = HO-, wobei in I n = 1, x = 5 bis 40 und y = 32 bis 65 ist,

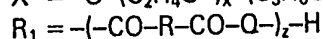
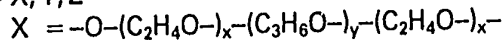


wobei in I n = 0, x = 6 bis 20, y = 3 bis 25 ist und 90 bis 10 Gewichtsteilen Verbindungen der Struktur II



wobei

Q = X, Y, Z



R₂ = H

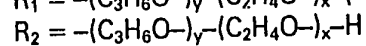
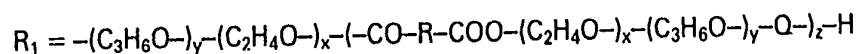
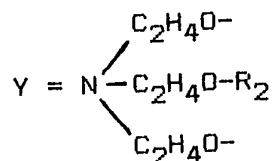
R = -CH=CH-, Phenylenrest

x = 0 bis 50

y = 18 bis 130

z = im statistischen Mittel 2

ist



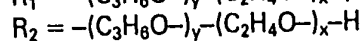
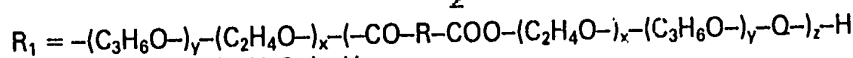
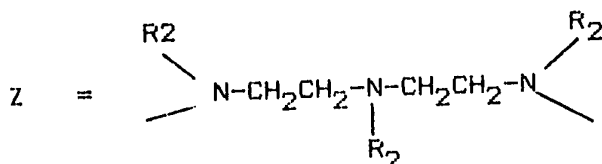
x = 5 bis 30

y = 15 bis 50

z = im statistischen Mittel 2

R = -CH=CH-, Phenylenrest

ist



$$x = 6 \text{ bis } 20$$

$$y = 3 \text{ bis } 25$$

$$z = \text{im statistischen Mittel } 2$$

$$\text{R} = -\text{CH}=\text{CH}-, \text{Phenylrest}$$

ist, eingesetzt wird.

2. Mischdemulgator nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß 25 bis 75 Gewichtsteile Verbindungen der Strukturen I und 25 bis 75 Gewichtsteile Verbindungen der Strukturen II eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Mischdemulgatoren zur Spaltung von Erdölemulsionen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

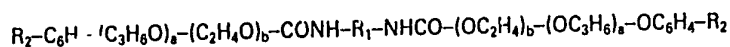
Bei der Förderung von Erdöl aus unterirdischen Lagerstätten werden im erheblichen Maße Erdölemulsionen gefördert. Durch natürliche im Erdöl enthaltene Emulgatoren, wie z. B. Naphthenate und andere grenzflächenaktive Verbindungen werden diese Emulsionen stabilisiert. Im Erdöl vorhandene Metallsulfide und Tone oder andere feinverteilte mineralische Bestandteile stabilisieren ebenfalls diese Emulsionen.

Für eine technische Verarbeitung des Erdöls ist die Spaltung dieser primär geförderten Emulsionen notwendig. In Spaltanlagen werden die Emulsionen im Temperaturbereich von 20–85°C unter Zusatz von 10–300 ppm grenzflächenaktiver Stoffe, Demulgatoren, gespalten. Das abgetrennte weitgehend salz- und wasserfreie Erdöl wird danach als sogenanntes Handelserdöl zur Verarbeitung in die Raffinerien geliefert.

Es liegt in der Natur der Sache, daß die Stabilisierung der Erdölemulsionen entsprechend den geologischen Bedingungen des Erdölvorkommens und der chemischen Zusammensetzung des Erdöls auf die vielfältigste Art und Weise erfolgt. Entsprechend verschiedene Demulgatoren sind zur Aufarbeitung des Erdöls notwendig, da ein spezieller Demulgator nicht jede Erdölemulsion effektiv spaltet.

Besonders die nichtionogenen Tenside haben sich für diesen Einsatzzweck bewährt.

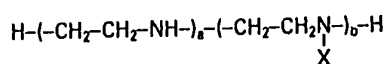
Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymerer, Gemische wasserlöslicher und -unlöslicher Polyalkylenglycole, die mit aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten umgesetzt wurden, sind nach der DE-PS 1 127 082 und DE-PS 1 495 827 bekannt. Die US-PS 3 202 614 und 3 202 615 nennt gemeinsame Umsetzungsprodukte von Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymeren oder Alkylphenol-Harzoxyalkylate mit Dicerbonsäuren bzw. deren Anhydriden, wie Diglycolsäure und Maleinsäureanhydrid. Oxalkylate des N,N"-Tetra-(5-oxypropylpropylol)-N"-(2-oxypropyl)-diethylentriamins werden in der DD-PS 151 175 beschrieben. In der DD-PS 229 136 wird ein Verfahren zur Entwässerung und Entsalzung von Erdöl unter Einsatz von Oligomeren des alpha-Methylstyrols oder dessen Polyglycolether beschrieben. Diurethane der allgemeinen Formel



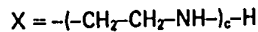
wobei

- 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 : 4 bis 12 C-Atomen

bedeuten, werden in der DD-PS 231 948 als wirksame Demulgatoren unterhalb 30°C beschrieben. In der DE-PS 2 434 545 werden Mischungen oxalkylierter Phenolharze, Glycolester, Polyole, Polyalkylenglycole, Alkyl/Arylsulfonate, oxalkylierte Amine oder kurzkettige Dicarbonsäuren und hochmolekulare Polyole mit Alkylethersulfaten als Emulsionsspalter erwähnt. Polyimine unterschiedlichster Struktur werden als Demulgatoren z. B. in den DE-PS 3 404 538, DE-PS 2 227 546 und DE-PS 2 719 978 genannt. Nach der DE-PS 3 404 538 wird ein Polyimin der Struktur



wobei



a und b unabhängig 0 bis 600, a + b = 50 bis 600
c = 0 bis 60

ist

mit einem Alkylierungsmittel der Struktur



Z = direkte Bindung oder $-C_nH_{2n}-$

A = $-CH_2-Y$

Y = Cl, Br, J, OH, Sulfonyloxy-Rest

ist, umgesetzt und das Reaktionsprodukt zur Spaltung von Ölabbauwasser dampfgefluteter Erdöllagerstätten eingesetzt. In einer Vielzahl von Patenten werden oxalkylierte Formaldehydharze, deren Mischungen bzw. deren nachträgliche Umsetzungsprodukte mit Diisocyanaten als wirkungsvolle Demulgatoren beschrieben (DE-PS 2445873, DE-PS 3223629, DE-PS 3223691, DE-PS 1642825). Den Demulgatoren entsprechend dem Stand der Technik haften die Nachteile an, daß sie entweder bei Temperaturen unterhalb von 60°C unzureichend spalten, sie nur nach aufwendigen Synthesen herstellbar sind bzw. die Ökonomie ihrer Herstellung durch niedrige Raum/Zeit-Ausbeuten gemindert ist.

Ziel der Erfindung

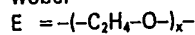
Ziel der Erfindung ist es, neue Mischdemulgatoren zur Spaltung von Erdölemulsionen zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile der Demulgatoren entsprechend dem Stand der Technik nicht haben.

Darlegen des Wesens der Erfindung

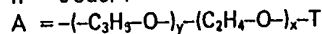
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Mischdemulgatoren auf der Basis von oligomeren Polyetheralkoholen zu entwickeln, die bei Temperaturen unter 60°C Erdölemulsionen spalten und eine hohe Anfangsspaltgeschwindigkeit haben. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Mischdemulgator eine Formulierung aus 10 bis 90 Gewichtsteilen Verbindungen der Struktur I



wobei



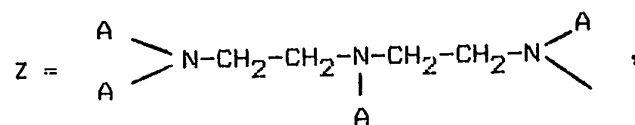
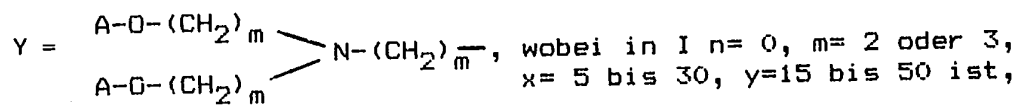
n = 0 oder 1



T = statistisch verteiltes Gemisch eines oligomeren Aminotriazinrestes und -H, wobei im Mittel pro Molekül mindestens ein oligomerer Aminotriazinrest vorliegt

S = X, Y, Z

X = HO-, wobei in I n = 1, x = 5 bis 40 und y = 32 bis 65 ist,

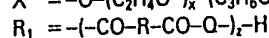
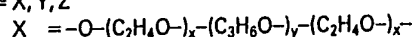


wobei in I n = 0, x = 6 bis 20, y = 3 bis 25 ist und 90 bis 10 Gewichtsteilen Verbindungen der Struktur II



wobei

Q = X, Y, Z



R₂ = H

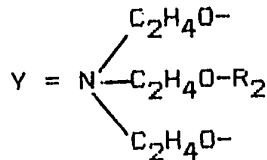
R = $-CH=CH-$, Phenylrest

x = 0 bis 50

y = 18 bis 130

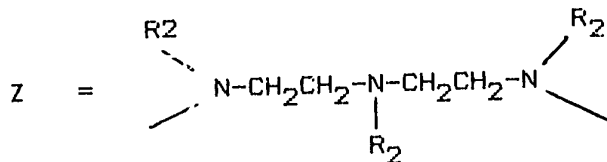
z = im statistischen Mittel 2

ist



$R_1 = -(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x - (-\text{CO}-\text{R}-\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x - (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y - \text{O})_z - \text{H}$
 $R_2 = -(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x - \text{H}$
 $x = 5 \text{ bis } 30$
 $y = 15 \text{ bis } 50$
 $z = \text{im statistischen Mittel } 2$
 $R = -\text{CH}=\text{CH}-, \text{Phenylenrest}$

ist



$R_1 = -(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x - (-\text{CO}-\text{R}-\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x - (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y - \text{O})_z - \text{H}$
 $R_2 = -(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x - \text{H}$
 $x = 6 \text{ bis } 20$
 $y = 3 \text{ bis } 25$
 $z = \text{im statistischen Mittel } 2$
 $R = -\text{CH}=\text{CH}-, \text{Phenylenrest}$

ist,

gegebenenfalls in Lösung eingesetzt wird.

Mischungen dieser Zusammensetzung sind wirksame Demulgatoren, die schon bei Spalttemperaturen von 20°C die Zerstörung der Roherdölemulsionen bewirken. Es ist ein besonderer Vorzug dieser Demulgatoren, daß sie schon nach kurzer Einwirkungszeit die Roherdölemulsionen spalten. Vorteilhaft ist ferner, daß die mehr oleophilen Produkte die Solubilisierung von Erdöl im aus der Emulsion abgetrennten Salzwasser nicht begünstigen und damit eine umweltfreundliche Technologie einfacher zu realisieren ist.

Ausführungsbeispiele

Das Demulgiervermögen der beschriebenen erfindungsgemäßen Demulgatoren wurde an künstlichen Remulsionen aus chemisch nicht behandeltem Roherdöl und Salzwasser überprüft. Der Salzwassergehalt der Remulsionen ist den aufgeführten Beispielen zu entnehmen. Die Demulgatoren wurden als 1%ige Lösungen in Xylen/Isopropanol (3:1) oder als 50%ige Lösungen eingesetzt. Die praktische Durchführung erfolgte analog dem Bottle-Test.

Es wurden folgende Demulgatoren geprüft:

Nr.	Zusammensetzung der Verbindungen der Struktur I-II			
	%	I	%	II
1	20	$x = 15, y = 34, n = 1, S = X$	80	$x = 10, y = 10$ $Q = Z$
2	70	$x = 25, y = 58, n = 1, S = X$	30	$x = 15, y = 34$ $Q = X, R = \text{Phenylenrest}$
3	50	$x = 5, y = 32, n = 1, S = X$	50	$x = 28, y = 42$ $Q = Y$
4	85	$x = 9, y = 28, n = 0, S = Y$	15	$x = 36, y = 48$ $Q = X, R = -\text{CH}=\text{CH}-$
5	30	$x = 20, y = 20, n = 0, S = Y$ $m = 3$	70	$x = 16, y = 10$ $Q = Z$
6	50	$x = 28, y = 42, n = 0, S = Y$ $m = 2$	50	$x = 20, y = 20$ $Q = Y$
7	40	$x = 10, y = 10, n = 0, S = Z$	60	$x = 9, y = 28$ $Q = Y$
8	30	$x = 6, y = 5, n = 0, S = Z$	70	$x = 19, y = 40$ $Q = Y$
9	70	$x = 18, y = 22, n = 0, S = DE$	30	$x = 6, y = 5$ $Q = Z$

