



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **315548**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

B 01 D 17/05, B 01 F 17/36

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19970268	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1997.01.21	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1997.01.21	(30) Prioritet	1996.01.22, FR, 9600671
(41) Alm. tilgj.	1997.07.23		
(45) Meddelt dato	2003.09.22		

(71) Patenthaver	Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR
(72) Oppfinner	Christine Dalmazzone, F-78000 Versailles, FR Gérard Hillion, F-95220 Herblay, FR
(74) Fullmektig	Bryn Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for behandling av et vandig miljø som er forurenset av hydrokarboner, samt demulgerende og dispergerende blanding på basis av polyglykolestere**

(56) Anførte publikasjoner GB 1557182, US 3505307

(57) Sammendrag

Det beskrives en fremgangsmåte for behandling av et vandig medium som er blitt forurenset med hydrokarbonforbindelser, betegnet som råolje, og en demulgerende og dispergerende blanding. Råoljen bringes i kontakt med en løsning av en blanding av polyglycerolestere i en mengde på minst 50 vekt-ppm for å inhibere dannelsen av en vann-i-råolje-emulsjon eller for delvis å bryte ned emulsjonen dersom den allerede er dannet. Polyglycerolestere kan kombineres med et overflateaktivt middel, fortrinnsvis et anionisk overflateaktivt middel, så som natrium-alkylsulfosuksinat. Anvendes for å bekjempe forurensning.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for behandling av en masse av vann som er blitt forurenset med hydrokarbonforbindelser, mer generelt med råolje. Den angår også en blanding spesielt for inhibering av dannelse av en emulsjon av vann-i-olje (råolje, hydrokarboner) eller som kan bryte den dersom den allerede er blitt dannet. Til slutt kan blandingen fremme den naturlige dispergering av råoljen i vannet innenfor et egnet konsentrasjonsområde.

Oppfinnelsen er spesielt anvendbar for behandling av oljeflak (eng.: slicks) forårsaket av råolje som er sluppet ut i sjøen.

I tidligere kjent teknikk i form av det britiske patentskrift GB-A-1 557 182 beskrives en blanding for dispergering av hydrokarboner som er et resultat av forurensning og som inneholder karboksylsyreestere av dietylglykol og polyoksyetylglykol, som kan være blandet med et ko-overflateaktivt middel av anionisk type. Slike glykolavlede estere har ingen sammenheng med blandingen ifølge oppfinnelsen, og det viser seg at de bør anvendes i store mengder som kan være så høye som 10%.

Teknikkens stand er også illustrert i US-patentene US-A-3 505 307, US-A-4 321 146 og tysk patent DE-A-3 346 097.

Rensingen eller gjenvinningen av råolje som er sluppet ut i sjøen innebærer mange problemer. For å bekjempe denne type forurensning kan det anvendes fysikalske/mekaniske teknikker hvor det kan samles opp en film av olje på vannoverflaten. Det er imidlertid ikke alltid enkelt å anvende slike teknikker, spesielt dersom vannoverflaten er for frådende. Videre kan de forurensende hydrokarboner bare i sjeldne tilfeller gjenvinnes fullstendig med slike midler.

I virkeligheten må mange ganger all eller en del av forurensningen bli igjen i mediet. For å forhindre at hydrokarbon-flaket medføres av strømmer eller blir blåst avgårde av vinden mot kysten og derved forurenser denne, anbefales generelt den dispergeringsteknikk som består i å bryte hydrokarbon-filmen til små dråper dispergert i vannet til en dybde som avhenger av mengden av skum på overflaten og av de vertikale eller horisontale strømskikt.

Mesteparten av råolje som slippes ut i sjøen danner imidlertid hurtig vann-i-olje-emulsjoner på grunn av den energi som resulterer fra virkningen av overflatebølger og nærværet av overflateaktive midler og partikler av overflateaktive midler som naturlig er til stede i råoljen. Disse forbindelser, som i hovedsak er asfaltener og harpikser og/eller asfalten/voks-komplekser, felles ut i form av partikler som

fuktes både av oljefasen og vannfasen når råoljen endrer seg og, taper, i hovedsak ved naturlig fordampning, lette aromater (benzen, toluen, xylen ...), som ville ha holdt dem i løsning. Slike naturlige overflateaktive midler virker ved at de danner en svært sterk viskoelastisk film på grenseflaten vann/olje, noe som forhindrer koalesens av små dråper av sjøvann som er blitt emulgert i oljen. Som et resultat dannes en vann-i-olje-emulsjon med høy viskositet svært hurtig, og er generelt kjent som "sjokolade mousse" (eng.: chocolate mousse), og kan inneholde 50 til 70 volum% eller endog opptil 80 volum% vann. Straks dannelsen av emulsjonen starter begynner det å bli vanskelig å behandle oljeflaget med dispergeringsmidler ettersom det er vanskelig for produktet å trenge inn i emulsjonen som er mer viskøs enn det opprinnelige hydrokarbon. Med noen råoljer er således den tidsperiode hvor det er mulig å gjennomføre en behandling med dispergeringsmidler i høy grad redusert. Videre forårsaker rensing og lagring av slike emulsjoner svært store problemer på sjøen ettersom volumet av olje som opprinnelig ble sluppet ut, lett kan femdobles.

For å overvinne dette problem er det blitt utviklet forskjellige demulgeringsmidler som injiseres i emulsjonen av vann-i-råolje for å separere sjøvannet fra hydrokarbonet før lagring til sjøs (United States patent US-A-4 316 806). Disse produkter er overflateaktive midler som virker som kraftige fuktemidler, som har høy grenseflateaktivitet og som kan erstatte de naturlige overflateaktive midler som stabiliserer emulsjonen. For noen år siden dukket det opp et nytt konsept når det gjelder behandling av slike emulsjoner: Hvorfor ikke forsøke å forhindre dannelsen av slike emulsjoner in situ og fremme dispersjonen i det naturlige medium, eller bryte dem dersom de allerede er blitt dannet eller når de tar til å dannes, i stedet for å behandle dem i etterhånd, noe som nødvendigvis gjør kostbare gjenvinnings- og behandlingsoperasjoner? Det ble antatt at produkter som inhiberte emulsjonsdannelse kunne anvendes.

Slike demulgatorer må ha oleofile egenskaper, slik at de ikke vaskes ut av den vandige fase under behandling til sjøs, noe som vil forårsake et hurtig effektivitetstap. Laboratoriestudier i Europa og Canada viste at behandlinger med små mengder av demulgatorer i henhold til tidligere kjent teknikk kunne inhibere dannelsen av vann-i-råolje-emulsjoner. Muligheten av å anvende de-emulgeringsmidler ved tilførsel fra luften for å forhindre emulsjonsdannelse og således utvide mulighetene for behandling med dispergeringsmidler er også kjent. Det er også blitt vist

at tilsetning av demulgatorer etter emulsjonsdannelse kunne reversere prosessen og bryte emulsjonen og således redusere viskositeten av den emulgerte olje, slik at råoljen kunne dispergeres naturlig. Avhengig av omstendighetene kunne tilførsel av demulgatorer til et råolje-flak være en supplerende eller alternativ løsning til anvendelse av dispergeringsmidler. Slike produkter kan være effektive ved konsentrasjoner som er mye lavere enn de som kreves for dispergeringsmidler (i størrelsesorden 5% for dispergeringsmidler, mindre enn 1% for inhibitorer), noe som representerer en betydelig fordel for behandling fra luften utfra et praktisk synspunkt, et logistikksynspunkt og fra et finansielt synspunkt. De for tiden beste produkter på markedet inneholder etylenoksyd/propylenoksyd-kopolymerer, så som Shell LA 1834-demulgator (Shell Chemicals UK), i henhold til publikasjonen av A. Lewis og M. Walker ("A Review of the Process of Emulsification and Demulsification", i Proceedings of MSRC Emulsion Workshop, Technical Report Series 93-018, MSRC, Washington D.C., 1993, 223-238).

Beklageligvis er slike produkter ikke biologisk nedbrytbare og er dårlige dispergeringsmidler, spesielt ved anvendelse i lave konsentrasjoner.

Andre produkter, generelt med en HLB (hydrofil/lipofil-balanse) i området 3 til 6, er svært gode demulgatorer ved lave konsentrasjoner, men stabiliserer vann-i-olje-emulsjoner ved mye høyere konsentrasjoner i størrelsesorden på 1% i forhold til råoljen ["Water in Crude Oil Emulsions from the Norwegian Continental Shelf 8. Surfactant and Macromolecular Destabilization", O. Urdahl et al., Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects 74, 293-302 (1993)]. Dette er tilfelle med Triton N-42 fra Berol-Nobel.

Det er svært lett å forestille seg problemene med en dosering som omtrent tilsvarende mengden av produkt som kreves for å bryte en emulsjon og som kunne føre til en motsatt effekt, dvs. dannelsen av en vann-i-olje-emulsjon.

Det har vært observert at ved anvendelse av et produkt så som naturlige polyglycerolestere, som er biologisk nedbrytbare og ikke-toksiske, er det blitt oppnådd utmerkede resultater. Spesielt er det blitt bemerket at ved anvendelse som en demulgator kunne den forhindre dannelsen av "sjokolademousse" og bryte emulsjoner selv ved lave konsentrasjoner, f.eks. ved mindre enn 400 ppm, såvel som ved høye konsentrasjoner, f.eks. mer enn 1% i forhold til råoljen.

Videre kan produktet ifølge oppfinnelsen ved høye konsentrasjoner fremme dispersjon av råolje i vann, spesielt dersom det er sammen med et fuktemiddel, både når råoljen er i form av en emulsjon og når den ikke er det.

Mer detaljert angår oppfinnelsen en fremgangsmåte for behandling av et vandig medium som er blitt forurenset med hydrokarbonforbindelser eller råolje, karakterisert ved at råoljen bringes i kontakt med en løsning av en blanding av polyglykolestere i en mengde på minst 50 vekt-ppm for å inhibere dannelse av en vann-i-råolje-emulsjon eller for delvis å bryte emulsjonen dersom den allerede er dannet.

I et fordelaktig trekk ved fremgangsmåten bringes råoljen i kontakt med polyglycerolester-løsningen i en mengde på 120 til 50 000 ppm, med fordel 200 til 10 000 ppm og fortrinnsvis 500 til 6 000 ppm, for å inhibere eller bryte emulsjonen.

Mer presist bringes råoljen i en første utførelse i kontakt med løsningen av polyglycerolestere i en mengde på 1 000 til 5 000 vekt-ppm for å bryte emulsjonen og gjenvinne en hydrokarbonfase under anvendelse av egnede anordninger. Disse anordninger er generelt av mekanisk art, f.eks. en oljeoptaker (skimmer) og en pumpe.

I en andre utførelse bringes råoljen i kontakt med løsningen av polyglykolestere i en mengde på minst 5 000 vekt-ppm for å bryte emulsjonen og dispergere en hydrokarbonfase som således er dannet i det vandige medium.

I ytterligere en annen utførelse omhandler oppfinnelsen en fremgangsmåte for behandling av et vandig medium som er blitt forurenset med hydrokarbonforbindelser og råolje, hvori løsningen omfatter minst ett overflateaktivt middel, fortrinnsvis minst ett anionisk overflateaktivt middel, i vektmengdene

- 20 til 99,9% polyglycerolestere, fortrinnsvis 50 til 95%;
- 0,1 til 80% overflateaktivt middel, fortrinnsvis 5 til 50%.

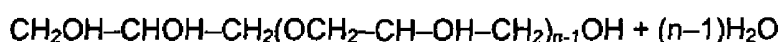
Det overflateaktive middel er minst ett alkylsulfosuksinat av et alkali- eller jordalkalimetall, eller natriumdioktyl sulfosuksinat.

Betegnelsen "polyglycerolestere" betyr en blanding av polyglyceroler sentrert på en di-tri-tetra-glycerolfordeling inneholdende 5 til 20% fri glycerol og forrestret med minst én mettet eller umettet monokarboksylik fettsyre inneholdende 6 til 24 karbonatomer og/eller dens tilsvarende estere (C₁ til C₄), eller med minst én alifatisk hydroksysyre, så som ricinusolje-syre og/eller denne syres korresponderende estere (C₁ til C₄), eller med en olje eller et fett (triglycerid) av animalsk

eller vegetabilisk opprinnelse eller med en blanding av de ovenfor angitte produkter.

Polyglycerolestere er blitt beskrevet i litteraturen. De anvendes i kosmetika, matvarer og farmasøytiske produkter, og av denne grunn fremstilles de fra kommersielt tilgjengelig destillert glycerol.

Polyglyceroler har generelt den følgende formel:



hvor $2 < n < 10$.

I FR-B-2 677 643, som herved inkorporeres som referanse, beskrives anvendelsen, som et utgangsmateriale ved syntesen av polyglyceroler av enten uraffinert glycerol, som ennå er basisk fra fremstillingen av fettsyreestere fra oljer, eller av den samme alkaliske glycerolfase etter nøytralisering, f.eks. med eddiksyre eller med en svak karboksylsyre.

I fransk patentsøknad FR 94/15834, som herved inkorporeres som referanse, kan utgangsmaterialet være nøytralisert glycerol, fortrinnsvis nøytralisert under anvendelse av svovelsyre, saltsyre eller fosforsyre.

Forestring er også beskrevet i disse patentskrifter, som er blitt inkorporert som referanse. Den resulterer fra reaksjon av de dannede polyglyceroler med en lineær alifatisk monokarboksylsyre som inneholder 6 til 24 karbonatomer pr. molekyl, spesielt et langkjedet molekyl, eller med en ester av en slik syre og en alifatisk monoalkohol eller med en olje (glycerid) ved en temperatur som f.eks. er 170 til 250°C.

Oppfinnelsen angår også en blanding som er spesielt nyttig for å forhindre dannelse av en vann-i-olje-emulsjon eller for å bryte emulsjonen når den er blitt dannet eller når den er i dannelsesprosessen, ved å fremme dispersjon av råoljen i vannvolumet. Denne blanding omfatter i vektprosent:

- 0,1 til 80% av minst ett overflateaktivt middel, fortrinnsvis anionisk, og
- 20 til 99,9% polyglycerolestere ifølge oppfinnelsen.

Med fordel omfatter denne blanding 5 til 50 vekt% overflateaktivt middel og 50 til 95% polyglycerolestere.

Med fordel er den anioniske forbindelse minst ett alkylsulfosuksinat av et alkali- eller jordalkalimetall, fortrinnsvis natrium-dioktylsulfosuksinat (også kjent

som natrium-di-(etyl-2-heksyl)-sulfosuksinat, eller natrium-diheksylsulfosuksinat, i løsning i f.eks. en blanding av vann og etanol eller isopropanol.

Eksempler på ikke-ioniske overflateaktive midler er slike som er biologisk nedbrytbare, spesielt blandinger av estere av sorbitol, som kan være etoksyliert eller ikke etoksyliert, f.eks. en blanding av sorbitol-monooleat og polyetoksyliert sorbitol-monooleat, som kan gi en HLB på ca. 9 til 11.

Blandingen ifølge oppfinnelsen løses normalt i minst ett løsemiddel.

Løsemidlet anvendt i blandingen er enten en monoalkyleter av etylenglykol eller polyetylenglykol (C₁- til C₆-alkyl), f.eks. etyl-, propyl-, isopropyl- eller butyl-monoeteren av etylenglykol eller dietylenglykol, eller et flytende hydrokarbon, f.eks. en petroleumfraksjon som destillerer mellom 150 og 250 °C, med et innhold av aromatiske hydrokarboner på mindre enn 5 vekt%, eller en blanding av disse.

Mengden av løsemiddel som generelt anvendes i blandingen overskrider ikke 80 vekt%. Konvensjonelle anvendelsesmetoder kan benyttes. Som et eksempel kan blandingen sprayes inn i det marine vandige medium som er blitt forurenset med hydrokarboner, enten manuelt fra et trykksatt reservoar eller fra et fly, for å inhibere emulsjonsdannelse eller for å bryte emulsjonen dersom den allerede er blitt dannet.

I motsetning til dette er det, dersom en gjenvunnet emulsjon skal brytes, å foretrekke at blandingen injiseres in-line i inngangen til gjenvinningspumpen.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

TEST FOR EMULSJONSINHIBERING OG BRYTING

(metode med roterende sylinder)

Testen på effektiviteten for emulsjonsinhibering og -bryting er blitt beskrevet i publikasjonen "Proceedings of the 18th AMOP, Environment Canada, Ottawa, Ontario, 317-327 (1995): IFP Procedure for Testing and Developing Water-in-Crude Oil Emulsion Inhibitors" (Dalmazzone et al.).

Den olje som ble anvendt i disse tester var en Arabian Light-råolje toppet ved 150 °C (BAL 150), og som hadde den fordel at den lett dannet vann-i-olje-emulsjoner som var stabile, selv ved forsiktig agitering.

Apparatet bestod av en metallramme, som kunne inneholde seks målesylindere på 100 ml, som hver var utstyrt med en Teflon-kran ved bunnen for at vann

skulle kunne tilsettes. Rammen var drevet av en motor, og sylindrene kunne dreies rundt seg selv rundt en horisontal akse. Dette apparat kunne anvendes for å bestemme kinetikken for dannelse av vann-i-olje-emulsjonene og for å vurdere effektiviteten av invers-emulsjonsinhibitorer og demulgatorer. Forsøkene for den kinetiske bestemmelse ble gjennomført under de følgende betingelser:

Volumforhold: Syntetisk sjøvann/olje/luft = 10/1/7 og 5/1/7;

Rotasjonshastighet: 30 og 50 omdr./min.;

Blandetid: 30 minutter til 8 timer;

Temperatur: 20 °C.

Etter agiteringsperioden ble bestemmelser av vann-i-olje-emulsjonsdannelse gjennomført ved å observere posisjonene for olje/emulsjon- og emulsjon/vann-grenseflatene. Prosentandelen av vann i emulsjonen (prosent WM) var gitt ved følgende sammenheng:

$$\% \text{ WM} + (h_{\text{WM}} - h_0) / h_{\text{WM}} 100\%$$

hvor h_{EM} og h_0 er høyden av hhv, vann og olje.

Inhiberingsforsøkene ble gjennomført ved en rotasjonshastighet på 50 omdr./min. i 8 timer. Oljefasen ble for-blandet med 500, 200, 100 og 50 ppm overflateaktivt middel. Fortynningseffekten som påtreffes til sjøs ble simulert ved regelmessig bytting av sjøvannet. Hurtig bedømmelse kunne gjennomføres ved å stoppe rotasjonen annenhver time og ved å bytte den vandige fase etter en 15 minutters hvileperiode. Produktet ble ansett å være effektivt dersom det ikke ble dannet noen emulsjon.

Dette apparat kunne anvendes for å teste demulgatorer. Det ble dannet en stabil emulsjon som inneholdt minst 75% vann i de roterende sylindre. Produktet ble deretter homogent avsatt på toppen av emulsjonen under anvendelse av en sprøyte. Sylindren ble så agitert ved 50 omdr./min. i 5 minutter. Produktet ble betraktet som effektivt dersom det var total separasjon av fasene etter at agiteringen var stoppet.

DISPERGERINGSMIDDEL-FORTYNNINGSTEST

Denne dynamiske test for å bedømme effektiviteten av dispergeringsmidler er beskrevet i publikasjonen "Oil and Chemical Pollution 3: 433-444 (1986/87): Dispersant Effectiveness Evaluation in a Dynamic Flow-Through System: The IFP Dilution Test (C. Bocard and G. Castaing)". Dispergering ble gjennomført i en sy-

lindrisk 5-liters tank utstyrt med en vanninngang under overflaten for å gjenvinne olje-i-vann-emulsjonen ved bunnen av tanken. Den nødvendige energi ble tilveiebrakt ved hjelp av en metallring som periodisk slo under vannoverflaten. Dispersjonseffektiviteten defineres som prosentandelen av olje emulgert i løpet av en gitt tidsperiode i forhold til den maksimale mengde olje som det er mulig å gjenvinne i den samme tidsperiode under teoretiske betingelser for øyeblikkelig pseudo-solubilisering. I den standardiserte prosedyre (N.F.T. 90 345) ble 4 g referanseolje (en blanding av tung olje/arabisk lettolje) anbrakt på vannoverflaten innenfor en begrensende ring. Dispergeringsmidlet tilsettes dråpevis under anvendelse av en sprøyte og fordeles jevnt i oljen. Forholdet dispergeringsmiddel/olje er 5 vekt%.

I inhibitor-testprosedyren ble effektiviteten for inhibering av formuleringer vurdert for konsentrasjoner på ca. 1 til ca. 0,5 vekt% aktivt materiale. Det overflateaktive middel eller blandingen av overflateaktive midler ble tilsatt dråpevis eller for-blandet med oljefasen.

EKSEMPEL 1

Fremstilling av en ester av fettsyrer av dekalglycerol

1200 g av en basisk glycerol-løsning fra metanolysen av rapsolje og med sammensetningen: glycerol = 46,59%, metanol + vann = 46,05%, fettsyrer = 6,4% (i form av en natriumsåpe); totalt natrium = 0,96% (0,52% såper og 0,44% alkoholat); ble blandet i en kolbe med omrøring for å eliminere metanolen og vannet ved destillasjon. Fullstendig eliminering av vann ved atmosfærisk trykk var bare mulig dersom temperaturen var 230-235°C. 553 g av en blanding av vann og metanol ble gjenvunnet. Over 240°C ble glycerol-dehydratiseringen satt i gang. Det natrium som var til stede i løsningen i form av såpen og alkoholatet katalyserte reaksjonen.

For å kunne bestemme den ønskede grad av polykondensasjon, i dette tilfelle en dekalglycerol, ble følgende formel anvendt:

$$\frac{1200 \times 46,59 \times (18 \times 9)}{100 (92 \times 10)} = 98,45 \text{ g vann}$$

Etter 95 minutter var 98,40 cm³ reaksjonsvann gjenvunnet. Slutt-reaksjonstemperaturen var 265°C. Sammensetningen av den oppnådde polyglycerol-blanding var som følger: Glycerol = 5,30%; diglyceroler = 20,35%, triglyceroler =

29,10%, tetraglyceroler = 13,50%, pentaglyceroler = 8,80%, heksaglyceroler = 7,10%, heptaglyceroler = 6,05%, oktaglyceroler = 4,85%, nonaglyceroler = 3,50%, dekglyceroler = 1,45%.

Omdannelse av denne polyglycerol-blanding til polyglycerolestere ble gjennomført umiddelbart etter avkjøling av blandingen til 210-220 °C, med en støkiometri på 1,3 av en fraksjon av metylestere av C₈-C₁₈-fettsyrer med en midlere molekylvekt på 227,5 og med sammensetningen C₈ = 7,5%; C₁₀ = 5,5%; C₁₂ = 48,0%; C₁₄ = 18,0%; C₁₆ = 9,0%; C₁₈ = 12,0%.

218 g av fettsyreester-fraksjonen ble tilsatt i en mengde på 6 g/min. til polyglycerolblanding ved en temperatur på 210-220 °C. Det kom straks til en transforestring, og metanol ble kontinuerlig destillert av inntil det var oppnådd 30,73 g.

Etter 1 times reaksjonstid var det destillert av 27 g metanol. Reaksjonen ble avsluttet under vakuum. Først ble det anvendt et statisk vakuum og deretter et dynamisk vakuum for å nå en verdi på 10 til 15 mm Hg ved 220 °C. Den totale tid for transforestringsreaksjonen var i størrelsesorden 2 timer.

Produktet ble avkjølt og kunne anvendes som det var eller kunne fortynnes i et passende løsemiddel.

Det ble oppnådd 732 g C₈-C₁₈-estere av dekglyceroler. De tilstedeværende natriumsalter forble i produktet i form av natriumsalter. De representerte 1,57 vekt% natriumioner.

Natriumsaltene som var til stede i reaksjonsproduktet, stammet fra den statistiske blanding av C₈-C₁₈-syrer anvendt for å syntetisere esteren og fra de opprinnelige såper (fra rapsolje-frø) som befant seg i utgangsglycerolen.

Karakteristikker for de oppnådde produkter:

Syretall: 2,38

Forsåpningstall: 93,55

Vanntall: 12,2

(Greenwald-metode)

Effektivitet:

Under anvendelse av inhibitortesten med roterende sylinder ble produktet testet på flere typer råolje som lett danner vann-i-olje-emulsjoner: Arabian Light toppet ved 150 °C (BAL 150), Safanya og en Arabian Light tung oljeblanding (fra

mindre emulgerbar til mer emulgerbar). Det viste seg at med injeksjon av mer enn 50 ppm i oljefasen var produktet ifølge oppfinnelsen effektivt som en emulsjonsinhibitor. Det viste seg å være mer effektivt ved anvendelse i en konsentrasjon på 100 ppm.

5 Produktet var effektivt som en emulsjonsbryter, fortrinnsvis ved over 1 000 ppm. Dispersjonstesten viste at utmerkede resultater ble oppnådd med en mengde på 10 000 ppm polyglycerolestere.

EKSEMPEL 2

Eksempel 1 ble gjentatt, men i stedet for å teste den emulsjonsinhiberende effektivitet av palmitinsyreestere (C_8 - C_{18} sentrert på C_{12} - C_{14}) av dekalglyceroler, 10 ble effektiviteten av dekalglyceroler tilsvarende 2-etylheksansyre (C_8) og oleinsyre (C_{18}) undersøkt. En konsentrasjon på hhv. 200 ppm og 100 ppm var nødvendig for å oppnå den samme emulsjonsinhiberende effekt på den samme råolje (Arabian Light toppet ved $150^\circ C$). Det skal bemerkes at effektiviteten tenderte til å øke 15 med kjedelengden.

EKSEMPEL 3 - sammenligning

Eksempel 1 ble gjentatt, men i stedet for å anvende palmitylsyreestere av diglyceroler ble Shell LA 1834 anvendt. Dette produkt var effektivt i emulsjons-emulgeringstesten fra 200 ppm.

EKSEMPEL 4

20 Inhiberings- og dispergerings-egenskapene for blandingen ifølge oppfinnelsen og blandingen ifølge tidligere kjent teknikk omfattende Shell 1834 demulgator i forbindelse med det samme overflateaktive middel ble sammenlignet under anvendelse av metodene beskrevet i eksempel 1. Formuleringer A1, A2, A3, B1, B2, 25 B3 hadde de følgende vektmessige sammensetninger:

EPPG10: palmitinsyre-dekalglycerolestere

GEROPON DOS (Rhone-Poulenc): natrium-dioctylsulfosuksinat i vandig-alkoholisk løsning (65% aktivt materiale)

30 KETRUL 210 (Total Solvents): 210-240°C-kerosinfraksjon med lavt innhold av aromatiske hydrokarboner (<5%), ble anvendt som løsemiddel.

A1: 25% EPPG10
38% GEROPON DOS (dvs. 25% aktivt materiale)
37% KETRUL 210

5 A2: 45% EPPG10
8% GEROPON DOS (dvs. 5% aktivt materiale)
47% KETRUL 210

10 A3 38% EPPG10
18% GEROPON DOS (dvs. 12% aktivt materiale)
44% KETRUL 210

15 B1: 25% SHELL LA 1834
38% GEROPON DOS
37% KETRUL 210

20 B2: 45% SHELL LA 1834
8% GEROPON DOS
47% KETRUL 210

B3: 38% SHELL LA 1834
18% GEROPON DOS
44% KETRUL 210

25 4-1 Råoljen som ble anvendt for testene var BAL 150 fra eksempel 1. Alle disse formuleringer var inhibitorer med 200 ppm aktivt materiale i forhold til oljen (inhibitor-test).

4-2 Deres dispergerende virkning ble sammenlignet under anvendelse av Arabian Light/tung olje fra eksempel 1 (dynamisk fortynningstest) ved en konsentrasjon på 2% (dvs. 1% aktivt materiale); den anbefalte konsentrasjon for en observerbar dispergerende virkning under fortynningstesten. Resultatene er angitt i den følgende tabell:

	Formulering	Effektivitet (%)
35	A1	48
	B1	32
	A2	31
	B2	25
	A3	29
40	B3	13
	Geropon DOS + Ketrul 210	12

Det kan sees at formuleringene som var i henhold til oppfinnelsen var de mest effektive når det gjelder dispergering.

4-3 Dispergeringsvirkningen på en lettere råolje ble også observert: BAL 150; igjen med 2% produkt i forhold til oljen (dvs. 1% aktivt materiale).

Formulering	Effektivitet (%)
A3	36
B3	16
Geropon DOS + Ketrul 210	10

I dette tilfelle var igjen produktet ifølge oppfinnelsen mer effektivt.

EKSEMPEL 5

Polyglycerolestrene ifølge oppfinnelsen ble sammenlignet med polyglycerolestere solgt i Frankrike og fremstilt fra destillert glycerol.

TRIODAN 55 (Grinsted): polyglycerolestere (di, tri, tetra):

ISOLAN GO33 og GI34 (Goldsmidt France SA): hhv. oleinsyre- og stearinsyreestere av polyglyceroler;

EMCOL 14 (Witco): polyglycerololeat;

ADMUL PGE 1405 og 1410 (Quest International): estere av polyglyceroler (di, tri, tetra);

PLUROL Stéarique WL 1009 (Gattefossé): polyglycerol-palmitinsyrestearat.

De eneste produkter som var effektive inhibitorer ved 200 ppm var:

ADMUL PGE 1410 (C), PLUROL Stéarique WL 1009 (D) og TRIODAN (E).

Hvert av disse produkter ble formulert med GEROPON DOS og løsemidlet KETRUL 210 (formuleringer C1, D1 og E1 i forhold som var identisk til formulering A1 i eksempel 4). De ble så testet under anvendelse av den dynamiske fortynnings-test ved 1% og 5% i forhold til blandingen arabisk lett/tung olje.

Produkt	Effektivitet (1%)	Effektivitet (5%)
A1	37	54
C1	14	40
D1	<10	<10
E1	<10	<10

Av de kommersielt tilgjengelige produkter hadde bare produkt C1 dispergerende virkning. Ytelsen var imidlertid svært dårlig i forhold til produktene med sammensetningen oppnådd fra uraffinert glycerol.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for behandling av et vandig medium som er blitt forurenset
5 med hydrokarbonforbindelser og råolje,
karakterisert ved at råoljen bringes i kontakt med en løsning av en
blanding av polyglycerolestere i en andel på minst 50 vekt-ppm for å inhibere dan-
nelse av en vann-i-råolje-emulsjon eller for delvis å bryte emulsjonen dersom den
allerede er dannet.
- 10 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at råoljen bringes i kontakt med løsningen av poly-
glycerolestere i mengder på 200 til 10 000 vekt-ppm, fortrinnsvis 500 til 6 000
vekt-ppm.
- 15 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at råoljen bringes i kontakt med løsningen av poly-
glycerolestere i en mengde på 1 000 til 5 000 vekt-ppm for å bryte emulsjonen og
gjenvinne en hydrokarbonfase under anvendelse av egnede anordninger.
- 20 4. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at råoljen bringes i kontakt med løsningen av po-
lyglycerolestere i en mengde på minst 5 000 vekt-ppm for å bryte emulsjonen og
dispergere hydrokarbonfasen som er dannet i det vandige medium.
- 25 5. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 4,
karakterisert ved at løsningen omfatter minst ett overflateaktivt mid-
del, fortrinnsvis minst ett anionisk overflateaktivt middel, i vektmengdene
- 20 til 99,9% polyglycerolestere, fortrinnsvis 50 til 95%;
 - 30 - 0,1 til 80% overflateaktivt middel, fortrinnsvis 5 til 50%.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 5,
karakterisert ved at polyglycerolestrene resulterer fra reaksjonen av
polyglyceroler med minst én mettet eller umettet monokarboksylikk fettsyre inne-

holdende 6 til 24 karbonatomer og/eller dens korresponderende estere (C₁ til C₄), eller med minst én alifatisk hydroksysyre, så som ricinusolje-syre og/eller denne syres korresponderende estere (C₁ til C₄), eller med en olje eller et fett (triglycerid) av animalsk eller vegetabilsk opprinnelse eller med en blanding av de ovenfor an-
5 gitte produkter.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 5 eller 6,
karakterisert ved at det overflateaktive middel er minst ett alkylsulfo-
suksinat av et alkali- eller jordalkalimetall.

10 8. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 5 til 7,
karakterisert ved at det overflateaktive middel er natrium-dioktylsul-
fosuksinat.

15 9. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 8,
karakterisert ved at polyglycerolestrene fremstilles fra uraffinert
(udestillert) glycerol.

20 10. Blanding med demulgerende og dispergerende egenskaper i et vandig me-
dium som omfatter vann og hydrokarbonforbindelser,
karakterisert ved at den vektmessig omfatter
- 0,1 til 80% av minst ett overflateaktivt middel, fortrinnsvis anionisk, og
- 20 til 99,9% polyglycerolestere.

25 11. Blanding ifølge krav 10,
karakterisert ved at den omfatter 5 til 50 vekt% overflateaktivt middel
og 50 til 95% polyglycerolestere.

30 12. Blanding ifølge krav 10 eller 11,
karakterisert ved at polyglycerolestrene resulterer fra reaksjonen av
polyglyceroler med minst én mettet eller umettet monokarboksylik fettsyre inne-
holdende 6 til 24 karbonatomer og/eller dens korresponderende estere (C₁ til C₄),
eller med minst én alifatisk hydroksysyre, så som ricinusolje-syre og/eller denne
syres korresponderende estere (C₁ til C₄), eller med en olje eller et fett (triglycerid)

av animalsk eller vegetabilsk opprinnelse eller med en blanding av de ovenfor angitte produkter, og hvor det overflateaktive middel er minst ett alkylsulfosuksinat av et alkali- eller jordalkalimetall.

5 13. Blanding ifølge krav 12,
karakterisert ved at det overflateaktive middel er natrium-dioctyl-
sulfosuksinat.

10 14. Blanding ifølge krav 12 eller 13,
karakterisert ved at polyglycerolene er fremstilt fra uraffinet glycerol.