



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 137482

(51) Int. Cl.² B 01 F 17/34, C 02 B 9/02

(21) Patentsøknad nr. 4504/71
(22) Inngitt 07.12.71
(23) Løpedag 07.12.71

(41) Alment tilgjengelig fra 12.06.72
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 28.11.77

(30) Prioritet begjært 09.12.70, Storbritannia, nr. 58468/70

(54) Oppfinnelsens benevnelse Preparat for dispergering av oljesøl.

(71)(73) Søker/Patenthaver SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
Postbus 302,
Carel van Bylandtlaan 30,
Haag,
Nederland.

(72) Oppfinner ALAN HENRY MANN,
Bagshot, Surrey,
England.

(74) Fullmektig Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD off. skrift nr. 1911943

Foreliggende oppfinnelse angår et preparat for dispergering av olje.

Det er kjent at oljesøl på vann eller strender kan dispergeres ved at man først påfører på oljen et preparat inneholdende et overflateaktivt middel, som emulgerer oljen, og deretter agiterer den resulterende blanding for dispergering av oljen. En ulempe ved de kjente preparater er imidlertid at de kan ha høy toksisitet overfor livet i vannet.

Med foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det preparater som utmerker seg ved å være mindre toksiske overfor livet i vannet.

Preparatet ifølge oppfinnelsen er karakterisert ved at det består av de i og for seg kjente forbindelser:

- (a) 5-50 vekt%, basert på vekten av preparatet, av en monoester av en C_{10} - C_{20} -alifatisk karboksylsyre og en polyoksyetylen- og/eller polyoksypropylenglykol med molekylvekt 100-500, og
- (b) 50-95 vekt% av en blanding av paraffiner, isoparaffiner, naftener og alkylsubstituerte naftener med 10-18 C-atomer, med et innhold av 0,10 vekt% aromatiske forbindelser.

Monoesteren bør i alminnelighet danne en homogen oppløsning eller stabil dispersjon sammen med det flytende hydrokarbon. Det er hensiktsmessig at monoesteren er flytende ved normale omgivelsestemperaturer.

Den monomer som inngår i preparatet ifølge oppfinnelsen er fortrinnsvis dannet av en karboksylsyre som inneholder 14-18 karbonatomer. Til sikring av at de ut fra disse syrer fremstilte

monoestere er væsker ved normale omgivelsestemperaturer, kreves det en høyere grad av olefinisk umettethet i de alifatiske karboksylsyre som inneholder et høyt antall karbonatomer enn i de alifatiske karboksylsyre som inneholder et lavt antall karbonatomer. Som vel egnede alifatiske karboksylsyre kan nevnes laurinsyre, myristinsyre, palmitinsyre, oljesyre, linolsyre og linolensyre. Oljesyre foretrekkes.

Molekylvekten av egnede polyoksyalkylenglykoler er fortrinnsvis 150-300. Slike forbindelser kan fremstilles etter en hvilken som helst kjent metode.

Monoesteren kan fremstilles etter kjente metoder, f.eks. ved forestring i nærvær av en forestringskatalysator. Alternativt kan monoesteren fremstilles ved omsetning av en alifatisk karboksylsyre med et alkylenoksyd i nærvær av en alkoksyliseringskatalysator.

Det flytende hydrokarbonopløsningsmiddel som inngår i preparater ifølge oppfinnelsen, inneholder fortrinnsvis mindre enn 5 vekt% aromatiske forbindelser, beregnet på vekten av det flytende hydrokarbon. Det flytende hydrokarbon inneholder fortrinnsvis 5-20 karbonatomer pr. molekyl og har et kokepunkt på over ca. 50°C. Som eksempler på egnede flytende hydrokarboner kan nevnes pentaner, heksaner, oktaner, dekaner, dodekaner, cyklopentaner, cykloheksaner og alkylsubstituerte derivater av disse, f.eks. di- og trimetylheksaner, butylcyklopentaner og butylcykloheksaner. Blandinger av egnede flytende hydrokarboner kan fremstilles ved destillasjon av jordolje.

Et foretrukket flytende hydrokarbon inneholder en blanding av paraffiner, isoparaffiner, naftener og alkylsubstituerte naftener som inneholder 10-18 karbonatomer, samt ca. 3 vektprosent aromatiske forbindelser, beregnet på vekten av de flytende hydrokarboner. En slik blanding kan ha et kokeintervall på 175-325°C og et flammepunkt på ca. 66°C. En blanding av denne art kan fremstilles ved at man tar den ved destillasjon av jordolje oppnådde petroleumsfraksjon og deretter reduserer mengden av aromatiske forbindelser i petroleumet til ca. 3 vekt%. Den resulterende blanding kalles ofte "luktfri" petroleum.

Preparatene ifølge oppfinnelsen kan inneholde andre bestanddeler enn de ovenfor beskrevne. Egnede ytterligere bestanddeler er f.eks. overflateaktive midler som f.eks. alkali-

metallsalter av alkylarylsulfonater og alkalimetallsalter av fettsyrer. Preparatene kan hensiktsmessig inneholde 25-200 vektprosent, beregnet på vekten av monoesteren, av et alkali-metallsalt av et alkylarylsulfonat.

Preparatene ifølge oppfinnelsen kan på en hvilken som helst måte tilsettes til den olje som skal dispergeres. Den mengde av preparatet som er nødvendig for dispergering av oljen, avhenger av oljens art og av de betingelser under hvilke preparatet anvendes. Det er hensiktsmessig å påføre en preparatmengde av fra 10 til 100 volumprosent, beregnet på oljens volum, og en påføringsmengde på 25-50 volumprosent foretrekkes. Det er hensiktsmessig å sprøyte preparatene på oljens overflate til dannelsen av en blanding, som deretter agiteres, hvorved den brytes i små dråper, og oljen dispergeres. Den oljeblanding som fremstilles ved tilsetning av preparatene til en oljeflekk på havoverflaten, kan agiteres ved hjelp av skipspropeller, havvann ført gjennom slanger eller en overflateagitator, som slepes gjennom blandingen. Alternativt kan tilsetningen og agitasjonen skje samtidig med at en blanding av preparatet og havvann gjennom slanger påføres oljeflekken.

Oppfinnelsen belyses nærmere ved følgende eksempler:
Eksempel 1.

I dette eksempel og i de følgende eksempler har preparatene A - F de nedenfor angitte sammensetninger. (De angitte vektprosent er beregnet på den samlede vekt av preparatene). Preparatene A - C er preparater ifølge oppfinnelsen, mens preparatene D - F tjener som sammenligningspreparater.

137482

4

Preparat A.

Polyoksyetylenglykol-monooleat (gjennomsnittlig molekylvekt 480)	30 vektprosent
Luktfri petroleum	70 vektprosent

Preparat B.

Polyoksyetylenglykol-monooleat (gjennomsnittlig molekylvekt 480)	15 vektprosent
Luktfri petroleum	85 vektprosent

Preparat C.

Polyoksyetylenglykol-monooleat (gjennomsnittlig molekylvekt 480)	15 vektprosent
Natriumsalt av et alkylert ($C_{10}-C_{13}$) benzensulfonat	15 vektprosent
Natriumoleat	3 vektprosent
Vann	2 vektprosent
Luktfri petroleum	65 vektprosent

Preparat D.

Glycerol/sorbitol-oleat	30 vektprosent
Kraftig forgrenede alifatiske hydrokarboner (kokepunkt $200-250^{\circ}C$)	70 vektprosent

Preparat E.

Oleyl/cetylalkohol-etoksylat (ca. 3 molekyler etylenoksyd pr. molekyl etoksylat)	12 vektprosent
Isopropanol	2 vektprosent
Luktfri petroleum	86 vektprosent

137482

Preparat F.

Nonylfenoletoksylat

(ca. 9 molekyler etylenoksyd pr. mole-
kyl etoksylat)

20 vektprosent

Hydrokarbonblanding inneholdende

60 vektprosent aromatiske for-
bindelser

80 vektprosent

Den i de ovenfor angitte oppskrifter angitte luktfri petroleum er en blanding av 10-18 karbonatom-holdige paraffiner, isoparaffiner, naftener og alkylsubstituerte naftener og ca. 3 vektprosent aromatiske forbindelser, beregnet på vekten av blandingen. Blanding har et flammepunkt på ca. 66°C (bestemt ved "Pensky-Martens Closed Cup Method") og et kokeintervall på $175-325^{\circ}\text{C}$.

Følgende forsøk utføres til påvisning av visse av de ovennevnte preparaters evne til å emulgere olje:

1 ml av en blanding av gassolje og langkjedet remanens inneholdende de fraksjoner av Kuwait-råolje som koker over 245°C , anbringes på midten av overflaten av vann i flere begere. Hvert beger inneholder 2 liter syntetisk havvann, fremstilt ved å oppløse "British Drug House Sea Water Corrosion Test Tablets" i destillert vann.

Forskjellige volum (0,25 ml, 0,5 ml og 1,0 ml) av preparatene A, B, C og D, samt et standardpreparat inneholdende 10 vektprosent natriumdioktylsulfosuccinat i petroleumeter med kokeintervall $100-120^{\circ}\text{C}$ pipetteres på oljeoverflatene i forskjellige begere. Begrene henstår i 10 minutter og roteres deretter på et dreiebord, som dreier med 100 omdreininger pr. minutt. Dreiebordets bevegelse avbrytes i kort tid etter henholdsvis 5, 12 og 30 minutters forløp, og begrenes innhold undersøkes straks og gis en karakter i henhold til nedenstående beskrivelse. Den ovennevnte prosedyre gjentas deretter under anvendelse av andre rotasjons-hastigheter for dreiebordet (henholdsvis 115 og 130 omdreininger pr. minutt).

Karaktergivningen for preparatene foretas etter følgende prinsipper:

Karakter 0: Neglisjerbar dispergering av oljen. Havvannet er ufarvet og klart.

Karakter $\frac{1}{2}$: meget liten dispergering. Havvannet er farvet

137482

svakt brunt. Praktisk talt all olje flyter på overflaten eller hefter til begerets vegger.

Karakter 1: Noe dispergering av oljen. Noe olje flyter på overflaten eller er tilstede dypere i vannet i form av smådråper, som klart kan sees med det blotte øye. Vannet er definitivt farvet brunt.

Karakter 1½: nesten fullstendig dispergering av oljen. Det er oljedråper tilstede som er tydelig større enn dråpene i begeret inneholdende standardpreparatet. Ingen olje flyter på vannets overflate.

Karakter 2: Fullstendig dispergering av oljen. En neglisjerbar mengde olje kan flyte på overflaten, men ingen oljedråper kan klart erkjennes med det blotte øye. Standardpreparatet gir en karakter på 2 ved 100% volum (1 ml standardpreparat), beregnet på oljevolumet ved alle rotasjonshastigheter og -tider. I tvilstilfelle defineres karakter 2 som den karakter som oppnåes med standardpreparatet, og testpreparatet sammenlignes da direkte med det med standardpreparatet oppnådde resultat (ved 100 volumprosent).

På denne måte fås for hvert preparat 27 karakterer. Hver karakter multipliseres med en faktor, hvorved det fås en modifisert karakter. Hver faktor avhenger av den mengde av preparatet som er tilført oljen, bordets omdreiningshastighet og den tid i hvilken bordet har vært holdt under omdreining (faktorene er angitt i tabell I.) De modifiserte karakterer for hvert preparat sammentelles derpå og uttrykkes som prosentdel av den maksimalt mulige totalverdi (686), hvorved fås den samlede bedømmelse for vedkommende preparat. Karakterene for preparat A er anført i tabell II, idet de modifiserte karakterer er anført i parentes. Summen av de modifiserte karakterer for preparat A er 524, og dette preparats samlede karakter er således 76%. De samlede karakterer for preparatene A - D er anført i tabell III.

137482

Tabell I.

Prepara- rat- mengde	Rotasjonshastighet (omdreininger pr. minutt)								
	100			115			130		
	Rotasjonstid (min)			Rotasjonstid (min)			Rotasjonstid (min.)		
	5	12	30	5	12	30	5	12	30
0,25 ml (25 volum- prosent)	(X64)	(X32)	(X16)	(X32)	(X16)	(X8)	(X16)	(X8)	(X4)
0,5 ml (50 volum- prosent)	(X32)	(X16)	(X8)	(X16)	(X8)	(X4)	(X8)	(X4)	(X2)
1,0 ml (100 volum- prosent)	(X16)	(X8)	(X4)	(X8)	(X4)	(X2)	(X4)	(X2)	(X1)

1. Volumprosentene er beregnet på det volum olje som er tilsatt til hvert beger.

137482

8

Tabell II

Prepara- ratmeng- de A	Rotasjonshastighet (omdr. pr. minutt)								
	100			115			130		
	Rotasjonstid (Minutter)			Rotasjonstid (Minutter)			Rotasjonstid (Minutter)		
	5	12	30	5	12	30	5	12	30
0,23 ml (25 volum- prosent)	1 ½ (96)	1 ½ (48)	2 (32)	1 (32)	1½ (24)	2 (16)	1½ (24)	2 (16)	2 (8)
0,5 ml (50 volum- prosent)	1 (32)	1 ½ (24)	2 (16)	1½ (24)	2 (16)	2 (8)	2 (16)	2 (8)	2 (4)
1,0 ml (100 volum- prosent)	1 (16)	2 (16)	2 (8)	2 (16)	2 (8)	2 (4)	1½ (6)	2 (4)	2 (2)

Tabell III

Preparat	Samlet karakter
A	76%
B	70%
C	72%
D	40%

Eksempel 2.

Flere små oljeflekker dannes ved at man på havoverflaten heller en blanding av gassoljer og langkjedet remanens, som er de fraksjoner av Es Sider råolje som koker over 227°C. Forskjellige mengder (12,5 - 50 volumprosent, beregnet på volumet av oljeflekken) av preparatene A, B og C sprøytes på flekkene, og den resulterende blanding agiteres i flere minutter. I alle tilfelle dispergeres oljen fullstendig.

Eksempel 3.

Toksisitetene overfor liv i havet bedømmes for preparatene A - F.

Beholdere som inneholder havvann holdes ved 20°C i flere dager. Forskjellige havdyr anbringes i forskjellige beholdere, og det tilsettes til beholderne varierende mengder av preparatene. Dyrene utsettes for hver konsentrasjon av hvert preparat i et antall timer. Havvannet som inneholder preparatene erstattes deretter med friskt havvann, og de døde dyr telles etter ytterligere 5 dagers forløp. I nedenstående tabell IV er resultatene uttrykt som den laveste konsentrasjon av preparatet, som dreper 50% av dyrene etter den ytterligere periode på 5 dager (LC₅₀).

Det fremgår av resultatene at preparatene ifølge foreliggende oppfinnelse er mindre toksiske overfor visse former av marint liv enn kjente emulgerende preparater.

Tabell IV.

Preparat	Dyr	Eksponerings- tid (timer)	LC ₅₀ (ppm)
A	Eremitkreps (hermit crab Paguridae)	48	> 10.000
D	Eremitkreps (hermit crab Paguridae)	48	> 6.000
E	Eremitkreps (hermit crab, Paguridae)	48	200

137482

Tabell IV fortsatt

F	Eremitkreps (hermit crab Paguridae)	48	16
A	Tangloppe (gunnel, Pholis gunnellus)	6	>10.000
C	Tangloppe (gunnel, Pholis gunnellus)	6	8.000
A	Sjøtunge (Sole, Solea)	48	>10.000
B	Sjøtunge (sole, Solea)	48	>10.000
E	Sjøtunge, (sole, Solea)	48	1.000
A	Albueskjell (limpet, Patella)	10	100.000
E	Albueskjell (limpet, Patella)	10	5.000
F	Albueskjell (limpet, Patella)	10	20

Patentkrav

Preparat for dispergering av oljesøl på vann eller strender, k a r a k t e r i s e r t ved at det består av de i og for seg kjente forbindelser:

- (a) 5-50 vekt%, basert på vekten av preparatet, av en monoester av en C_{10} - C_{20} -alifatisk karboksylsyre og en polyoksyetylen- og/eller polyoksypropylenglykol med molekylvekt 100-500, og
- (b) 50-95 vekt% av en blanding av paraffiner, isoparaffiner, naftener og alkylsubstituerte naftener med 10-18 C-atomer, med et innhold av 0-10 vekt% aromatiske forbindelser.