

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 572 881 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
20.08.1997 Patentblatt 1997/34

(51) Int Cl.6: **C10G 33/04**

(21) Anmeldenummer: **93108316.6**

(22) Anmeldetag: **22.05.1993**

(54) Verfahren zum Trennen von Erdölemulsionen vom Wasser-in-Öl-Typ

Process for the separation of water in oil emulsions

Procédé de séparation d'émulsions de pétrole du type eau dans l'huile

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE DK FR GB IT NL

(30) Priorität: **30.05.1992 DE 4217985**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.12.1993 Patentblatt 1993/49

(73) Patentinhaber: **HOECHST
AKTIENGESELLSCHAFT
65926 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:

- **Kupfer, Rainer
W-6234 Hattersheim 2 (DE)**
- **Hille, Martin
W-6237 Liederbach (DE)**
- **Böhm, Roland
W-6233 Kelkheim (DE)**
- **Staiss, Friedrich
W-6200 Wiesbaden (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 267 517
EP-A- 0 333 135**

**EP-A- 0 269 887
WO-A-91/11242**

EP 0 572 881 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trennen von Erdölemulsionen vom Wasser-in-Öl-Typ unter Verwendung von Esterprodukten.

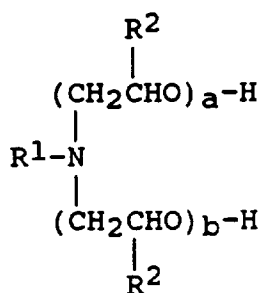
Bei der Förderung von Erdöl tritt bekanntlich eine Verwässerung des Öls ein. Das mitgeführte Wasser bildet mit dem Öl eine Wasser-in-Öl-Emulsion. In dem emulgierten Wasser können Salze wie Natriumchlorid, Calciumchlorid und/oder Magnesiumchlorid gelöst sein. Das Emulsionswasser muß vor dem Transport des gefördert Öls zur Raffinerie abgetrennt werden. In der Raffinerie wird vor der Destillation der Salzgehalt durch eine erneute Emulsionsbildung mit Süßwasser und Demulgierung weiter abgesenkt. Ein zu hoher Salzgehalt im Rohöl könnte zu Störungen und Korrosion in der Raffinerie führen. Ein Erdölspalter, auch Demulgator oder Emulsionsspalter genannt, hat die Aufgabe, in möglichst geringer Konzentration die Emulsion zu brechen und bei diesem Separationsprozeß möglichst ohne oder mit minimaler zusätzlicher Aufwendung von Wärme eine vollständige Wasserabscheidung zu bewirken und den Salzgehalt auf ein Minimum zu reduzieren. Die Qualitätskriterien für geliefertes Rohöl sind das Restsalz und der Wassergehalt.

Die Rohöle sind je nach ihrer Provenienz unterschiedlich zusammengesetzt. Die natürlichen Emulsionsstabilisatoren besitzen einen komplizierten, differenzierten chemischen Aufbau. Zur Überwindung ihrer Wirkung müssen selektive Spalter entwickelt werden. Durch verschiedene Förder- und Aufbereitungsbedingungen werden die Anforderungen, die an einen Erdölspalter gestellt werden, noch vielfältiger. Durch das ständige Erschließen neuer Erdölfelder und die Änderung der Förderbedingungen älterer Erdölfelder bleibt die Entwicklung optimaler Demulgatoren ein akutes Problem, und es werden eine große Anzahl verschiedenartig aufgebauter Demulgatoren und Demulgatormischungen benötigt.

In der US-A-4,734,523 und in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 333 135 A2 (Derwent-Referat, Accession Number 89-271925/38) werden bestimmte Veresterungsprodukte als Erdölspalter beschrieben. Die Spalter der US-Patentschrift sind Umsetzungsprodukte aus einem oxalkylierten primären Fettamin und einer Diolverbindung mit einer Dicarbonsäure und jene der europäischen Patentanmeldung sind Umsetzungsprodukte aus einem oxalkylierten primären Fettamin und einem Addukt aus einer Diolverbindung und einem Glycidylether mit einer Dicarbonsäure. Mit diesen Demulgatoren wird eine gute und schnelle Abscheidung von Wasser und Salz erreicht.

Es wurde nun gefunden, daß auch Veresterungsprodukte aus einem oxalkylierten primären Fettamin (als alleinige OH-Gruppen liefernde Komponente) und einer Dicarbonsäure sehr effektive Erdölspalter sind und daß dies besonders dann der Fall ist, wenn das Veresterungsprodukt aus einem oxalkylierten primären Fettamin und einer Dicarbonsäure aus der Gruppe der dimeren (dimerisierten) Fettsäuren hergestellt worden ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Trennen von Erdölemulsionen vom Wasser-in-Öl-Typ ist demnach dadurch gekennzeichnet, daß man den Emulsionen eine wirksame Menge von einem Veresterungsprodukt aus einem oxalkylierten primären Fettamin der nachstehenden Formel 1



worin R^1 ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 23 C-Atomen ist, R^2 H oder CH_3 ist und innerhalb der Kette des Polyoxalkylenrestes, in Blöcken oder statistisch angeordnet, auch beide Bedeutungen annehmen kann, und a und b Zahlen von insgesamt 2 bis 30 sind, mit der Maßgabe, daß weder a noch b Null ist, und 0,5 bis 1,5 mol pro mol oxalkyliertes primäres Fettamin, vorzugsweise 0,5 bis 1,1 mol pro mol oxalkyliertes primäres Fettamin, von einer Dicarbonsäure, vorzugsweise einer solchen aus der Gruppe der dimeren Fettsäuren, zusetzt.

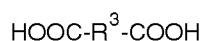
In der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 035 263 A2 (Derwent-Referat, Accession Number 68257D/38) und in der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-30 32 216 (Derwent-Referat, Accession Number 28817E/15) sind Veresterungsprodukte aus einem oxalkylierten primären Fettamin und einer einfachen Dicarbonsäure beschrieben, sie werden aber als Textilweichmacher oder Haarbehandlungsmittel empfohlen. Ein Hinweis, daß solche Esterprodukte auch als Demulgatoren für irgendeine Emulsion oder gar für Erdölemulsionen vom Typ Wasser-in-Öl geeignet wären,

wird nicht gegeben, und die gemäß Erfindung bevorzugten Veresterungsprodukte (das sind jene aus einem oxalkylierten primären Fettamin und einer dimeren Fettsäure als Dicarbonsäurekomponente) werden in den beiden Dokumenten nicht einmal erwähnt, sie dürften vielmehr als neu anzusehen sein.

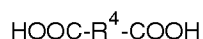
Was die genannten oxalkylierten primären Fettamine der Formel 1 betrifft, sind solche bevorzugt, wobei R¹ ein Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen ist oder ein Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen (er enthält vorzugsweise 1 bis 3 Doppelbindungen), R² H ist und a und b (gleich oder verschieden, ganze oder gebrochene) Zahlen von insgesamt 2 bis 15 sind, unter Berücksichtigung der oben angegebenen Maßgabe.

Die Oxalkylierung von primären Fettaminen ist wohlbekannt und kann nach einer der Methoden zur Oxalkylierung von acide (aktive) H-Atome tragenden Verbindungen durchgeführt werden. Die oxalkylierten Fettamine können gemäß den Bedeutungen von R² Einheiten des Ethylenoxids oder Propylenoxids oder statistisch oder blockweise vorliegende Einheiten des Ethylenoxids und Propylenoxids enthalten, wobei die ethoxylierten, das heißt nur Ethylenoxid-Einheiten enthaltenden primären Fettamine bevorzugt sind. Bei den zur Oxalkylierung eingesetzten Fettaminen kann es sich gemäß den Bedeutungen von R¹ um einzelne primäre Fettamine oder um Gemische davon handeln. Es kann sich auch um solche Fettamine handeln, deren Kohlenwasserstoffkette eine oder mehrere Doppelbindungen enthält, wie die Reste der Öl-, Linol- oder Linolensäure. Die bevorzugten primären Fettamine sind die technisch verfügbaren Produkte wie Stearylamin, Cocosfettamin oder Talgfettamin (in diesen technischen Produkten liegen Alkylreste mit im wesentlichen 8 bis 18 C-Atomen vor).

Bevorzugte Dicarbonsäuren sind solche der nachstehenden Formel 2 (das sind einfache Dicarbonsäuren)



worin R³ ein Alkylrest der Formel -(CH₂)_z- ist, in der z eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8, bedeutet und wobei der Alkylrest mit 1 oder 2 OH-Gruppen oder mit 1 oder 2 C₁ bis C₁₈-Alkyl oder C₃ bis C₁₈-Alkenyl substituiert sein kann, oder ein Vinylrest oder ein p-Phenylrest ist, und solche der nachstehenden Formel 3 (das sind Dicarbonsäuren aus der Gruppe der dimerisierten ungesättigten C₁₈-Fettsäuren)



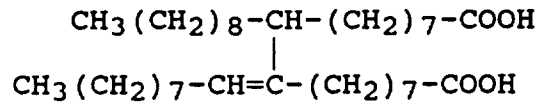
worin R⁴ ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 34 C-Atomen ist (R⁴ stellt also den 34 C-Atome enthaltenden Rest dar, der bei der Dimerisation einer ungesättigten Fettsäure mit 18 C-Atomen zu einer Dicarbonsäure mit insgesamt 36 C-Atomen entsteht).

Was die bevorzugten einfachen Dicarbonsäuren betrifft, seien im einzelnen genannt Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure und so weiter in der homologen Reihe, ferner Tartronsäure, Äpfelsäure und Weinsäure sowie die Fumarsäure und Maleinsäure und schließlich die Terephthalsäure. Besonders bevorzugte einfache Dicarbonsäuren sind jene der homologen Reihe von Adipinsäure bis Sebacinsäure, ferner Maleinsäure, Fumarsäure, Dodecylbernsteinsäure und Dodecenybernsteinsäure. Es versteht sich von selbst, daß anstelle dieser Dicarbonsäuren auch deren Anhydride, Halogenide oder Ester von niedrigen Alkanolen eingesetzt werden können.

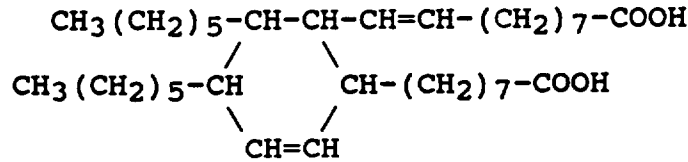
Dimere Fettsäuren werden in der Regel durch Additionspolymerisation (Dimerisation) von einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren hergestellt. Die Anzahl der C-Atome und die Struktur der erhaltenen Dicarbonsäuren hängt im wesentlichen von den Ausgangsfettsäuren und von den Reaktionsbedingungen bei der Dimerisation ab. Dimere Fettsäuren verschiedenster Art und Struktur sind im Handel erhältlich. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind als dimere Fettsäuren solche bevorzugt, die durch Dimerisation von ungesättigten C₁₈-Fettsäuren hergestellt werden, zum Beispiel von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure oder Talgfettsäure (unter Dimerisation versteht man bekanntlich die Vereinigung von zwei identischen Molekülen zu einem neuen Molekül, dem Dimeren, durch Additionsreaktion). Die Dimerisation von C₁₈-Fettsäuren wird in der Regel bei einer Temperatur von 150 bis 250 °C, vorzugsweise 180 bis 230 °C, mit oder ohne Dimerisierungskatalysator durchgeführt. Die erhaltene Dicarbonsäure (das ist die dimere Fettsäure) entspricht der angegebenen Formel 3, wobei R⁴ das bei der Dimerisation der C₁₈-Fettsäure gebildete zweiwertige Verbindungsglied ist, das die beiden -COOH-Gruppen trägt und 34 C-Atome aufweist. R⁴ ist vorzugsweise ein acyclischer (aliphatischer) oder ein mono- oder bicyclischer (cycloaliphatischer) Rest mit 34 C-Atomen. Der acyclische Rest ist in der Regel ein verzweigter (substituierter) und ein- bis dreifach ungesättigter Alkylrest mit 34 C-Atomen. Der cycloaliphatische Rest hat im allgemeinen ebenfalls 1 bis 3 Doppelbindungen. Die beschriebenen bevorzugten dimeren Fettsäuren sind im allgemeinen ein Gemisch von zwei oder mehreren Dicarbonsäuren der Formel 3 mit strukturell verschiedenen R⁴-Resten. Das Dicarbonsäuregemisch hat häufig einen mehr oder weniger großen Gehalt von trimeren Fettsäuren, die bei der Dimerisation entstanden sind und bei der destillativen Aufarbeitung des Produktes nicht entfernt worden sind. Im folgenden seien einige dimere Fettsäuren, die bei der Dimerisation der genannten C₁₈-Fettsäuren

entstehen, formelmäßig angegeben, wobei der die beiden -COOH-Gruppen tragende Kohlenwasserstoffrest ein acyclischer, monocyclischer oder bicyclischer Rest ist:

5



10



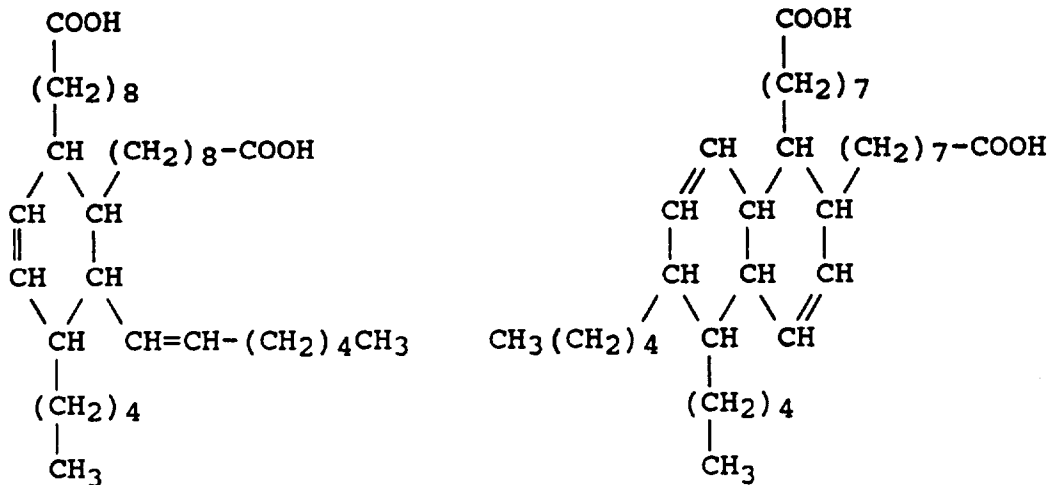
15

20

25

30

35



40

Von den beschriebenen Dicarbonsäuren, das sind die einfachen Dicarbonsäuren und die dimeren Fettsäuren, sind die letzteren bevorzugt; es handelt sich in der Regel um technische Produkte, die im Handel unter der Bezeichnung "dimerisierte Fettsäuren" oder "Dimerfettsäuren" erhältlich sind und, wie oben bereits erwähnt, einen mehr oder weniger hohen Anteil an trimerisierten Fettsäuren enthalten können.

45

Die Veresterung der beiden Reaktionskomponenten, oxalkyliertes primäres Fettamin und Dicarbonsäure, erfolgt im Verhältnis von 1 mol Fettamin zu 0,5 bis 1,5 mol Dicarbonsäure, vorzugsweise 0,5 bis 1,1 mol Dicarbonsäure. Die unter Polykondensation verlaufende Veresterung kann unter Verwendung eines höhersiedenden inerten Lösungsmittels wie Toluol, Xylol oder technische Aromatenschnitte oder ohne Lösungsmittel in der Schmelze und unter Abdeckung mit einem Schutzgas durchgeführt werden, wobei die Durchführung in Lösungsmitteln bevorzugt ist. Bei Veresterung mit einem Lösungsmittel wählt man als Reaktionstemperatur zweckmäßigerweise die Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches und entfernt das gebildete Reaktionswasser azeotrop. Bei Veresterung in Substanz wird das Reaktionswasser direkt aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Die Reaktionstemperatur liegt bei 100 bis 220 °C, vorzugsweise 130 bis 200 °C. Zur Beschleunigung der Reaktion verwendet man, wie es bei Veresterungsreaktionen zweckmäßig ist, einen alkalischen oder sauren Katalysator, wobei die saure Katalyse mit zum Beispiel einer Halogenwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäure oder Halogenessigsäure als Katalysator bevorzugt ist. Der Verlauf und das Ende der Reaktion kann mit Hilfe des entstehenden Reaktionswassers oder durch die Bestimmung der Säurezahl kontrolliert werden. Es ist bevorzugt, die Reaktion bis auf einen etwa 90 bis 100%igen Umsatz zu führen, das heißt, bis im wesentlichen kein Reaktionswasser mehr gebildet wird. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Erdölsalters wird man also vorzugsweise so vorgehen, daß man die beiden Reaktionskomponenten im angegebenen Molverhältnis, ferner ein Lösungsmittel und sauren Veresterungskatalysator in einem Reaktionsgefäß vorlegt und diese

55

Mischung unter Rühren und Durchleiten eines inerten Gases auf 100 bis 220 °C, vorzugsweise 130 bis 200 °C, erhitzt und bei dieser Temperatur unter kontinuierlicher Austragung des entstehenden Wassers hält (azeotrope Destillation), bis die Umsetzung beendet ist. Das erhaltene Veresterungsprodukt, das im allgemeinen eine Säurezahl von < 10, vorzugsweise 2 bis 8, hat, kann durch Waschen mit Wasser vom eingesetzten Katalysator gereinigt werden und stellt

den erfindungsgemäßen Erdölspalter dar. Die Reaktionszeit liegt im Bereich von 5 bis 20 h. Diese Veresterungsprodukte sind gelb bis braun gefärbte, mehr oder weniger viskose Flüssigkeiten. Sie weisen, vor allem im Falle des Einsatzes einer dimerisierten Fettsäure, eine spezielle chemische Struktur auf. Da ihre Herstellung bevorzugt in Gegenwart von Lösungsmitteln durchgeführt wird, liegen sie in der Regel in Form einer konzentrierten Lösung vor (Wirkstoffgehalt vorzugsweise bei 60 bis 80 Gew.-%).

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Esterprodukte (Polyester) zeichnen sich durch eine hohe Demulgierwirkung aus. Bei den üblichen Erdölaufbereitungstemperaturen wird schon nach kurzer Separationszeit eine vollständige Wasserabscheidung und Reduzierung des Salzgehaltes erreicht. Mit diesen Erdölspaltern werden also bei den üblichen Aufbereitungstemperaturen nach kurzer Separationszeit abnahmespezifische Roherdöle erhalten. Sie bewirken darüber hinaus, daß das abgetrennte Wasser praktisch frei von Öl ist, daß also auch eine vollständige Ölabscheidung aus dem abgetrennten Wasser und damit eine gute Wasserqualität erreicht wird. Mit diesen Erdölspaltern wird ferner eine scharfe Trennung zwischen der Öl- und Wasserphase erreicht, was einen weiteren großen Vorteil darstellt. Die Einsatzmenge an erfindungsgemäßigem Demulgator kann in weiten Grenzen variieren. Sie hängt insbesondere von der Art des Erdöls und der Aufbereitungstemperatur ab. Die wirksame Menge beträgt im allgemeinen 5 bis 100 g pro Tonne, vorzugsweise 10 bis 50 g pro Tonne. Die beschriebenen Spalter werden zum Zwecke der besseren Dosierung und Verteilbarkeit vorzugsweise in Lösung eingesetzt. Als Lösungsmittel sind Wasser oder organische Flüssigkeiten geeignet, zum Beispiel Alkohole wie Methanol, Isopropanol und/oder Butanol, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und/oder Xylol oder handelsübliche Mischungen aus höheren Aromaten.

Die Erfindung wird nun an Beispielen noch näher erläutert.

Herstellung der beschriebenen Erdölspalter:

Beispiel 1

In einem Reaktionsgefäß, das mit Rührer, Wasserabscheider, Rückflußkühler und Thermometer ausgestattet ist, werden 690 g (1,0 mol) von einem Talgfettamin, reagiert mit 10 mol Ethylenoxid, vorgelegt, das ist ein Fettamin der Formel I mit $R^1 = C_{14}H_{29}$ (5 %), $C_{16}H_{33}$ (30 %) und $C_{18}H_{37}$ (65 %), $R^2 = H$ und $a + b = 10$ (Reaktionskomponente 1), und 146,1 g (1,0 mol) Adipinsäure (Reaktionskomponente 2) sowie 4,2 g p-Dodecylbenzolsulfonsäure, das sind 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme aus den beiden Reaktionskomponenten, als Veresterungskatalysator. Die zwei Reaktionskomponenten werden also im Molverhältnis von 1 : 1 eingesetzt. Als Lösemittel werden 205 g Xylol zugegeben, das sind 25 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme der beiden Reaktionskomponenten. Die Mischung wird erhitzt und bei einer Temperatur von 130 bis 140 °C 2 Stunden lang gehalten, wobei die Reaktionskomponenten unter Veresterung reagieren und das Reaktionswasser azeotrop abdestilliert. Zur Nachreaktion wird die Mischung weitere 10 Stunden bei einer Temperatur von 160 bis 170 °C gehalten. Der Verlauf und das Ende der Veresterungsreaktion wird durch Bestimmung der Säurezahl verfolgt. Das bei einem Umsetzungsgrad von 98 % erhaltene Veresterungsprodukt ist eine Flüssigkeit mit der Viskosität von 1,1 Pa s.

Beispiel 2

Reaktionskomponenten:

- (1) Talgfettamin mit 15 mol Ethylenoxid
- (2) Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid

Molverhältnis von (1) : (2) = 1 : 0,5

Durchführung wie in Beispiel 1

Umsetzungsgrad 99 %, Viskosität 0,35 Pa s

Beispiel 3

Reaktionskomponenten:

- (1) Oleylamin mit 5 mol Ethylenoxid
- (2) Dimerfettsäure

EP 0 572 881 B1

(Gehalt an dimerisierter Fettsäure: 98 Gew.-%)

Molverhältnis von (1) : (2) = 1 : 0,7

Durchführung wie in Beispiel 1

5 Umsetzungsgrad 95 %, Viskosität 2,1 Pa s

Beispiel 4

Reaktionskomponenten:

10

(1) Talgfettamin mit 10 mol Ethylenoxid

(2) Technische Dimerfettsäure

(Gehalt an dimerisierter Fettsäure: 83 Gew.-%,

15

Gehalt an trimerisierter Fettsäure: 17 Gew.-%)

Molverhältnis von (1) : (2) = 1 : 1,5

Durchführung wie in Beispiel 1

Umsetzungsgrad 97 %, Viskosität 3,4 Pa s

20

Beispiel 5

Reaktionskomponenten:

25

(1) Cocofettamin mit 6 mol Propylenoxid und 20 mol Ethylenoxid, blockweise angeordnet

(2) Maleinsäureanhydrid

Äquivalentverhältnis von (1) : (2) = 1 : 1

Durchführung wie in Beispiel 1

30

Umsetzungsgrad 98 %, Viskosität 0,9 Pa s

Verwendung der Erdölspalter der Beispiele 1 bis 5:

35

Die Esterprodukte der Beispiele 1 bis 5 wurden zum Trennen von zwei verschiedenen Erdölemulsionen vom Typ Wasser-in-Öl eingesetzt. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt und beweisen die hohe Wirksamkeit der beschriebenen Spalter.

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

T A B E L L E 1

Ursprung der Rohölemulsion: Alaska
 Wassergehalt der Rohölemulsion: 22,4 Vol.-%
 Demulgierertemperatur: 65 °C
 Dosiermenge: 38 ppm

Beispiel	Wasserseparation in Vol.-% nach Minuten							Restwassergehalt in Gew.-% in der Ölphase
	10	20	30	60	120	180		
1	49	70	83	94	99	100	0,18	
2	28	68	93	99	100	100	0,32	
3	25	26	41	98	99	100	0,15	
4	12	46	82	96	98	100	0,12	
5	51	72	88	89	100	100	0,25	
Blindwert	0	0	0	0	0	0	7,58	

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

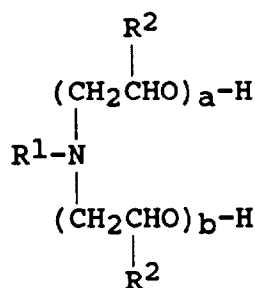
T A B E L L E 2

Ursprung der Rohölemulsion: Saudi Arabien
Wassergehalt der Rohölemulsion: 28,4 Vol.-%
Salzgehalt der Rohölemulsion: 4,2 Gew.-%
Demulgiertemperatur: 38 °C
Dosiermenge: 18 ppm

Beispiel	Wasserseparation in Vol.-% nach Minuten						Restsalzgehalt in ppm in der Ölphase
	20	40	60	90	120	150	
1	63	77	88	96	98	99	412
2	39	69	87	99	100	100	224
3	25	32	48	87	99	100	278
4	74	87	96	99	100	100	166
5	34	42	81	96	98	99	455
Blindwert	0	0	0	0	0	0	14 735

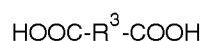
Patentansprüche

- 55 1. Verfahren zum Trennen von Erdölemulsionen vom Wasser-in-Öl-Typ, dadurch gekennzeichnet, daß man den Emulsionen eine wirksame Menge von einem Veresterungsprodukt aus einem oxalkylierten primären Fettamin der nachstehenden Formel 1



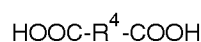
worin R¹ ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 23 C-Atomen ist, R² H oder CH₃ ist und innerhalb der Kette des Polyoxalkylenrestes, in Blöcken oder statistisch angeordnet, auch beide Bedeutungen annehmen kann, und a und b Zahlen von insgesamt 2 bis 30 sind, mit der Maßgabe, daß weder a noch b Null ist, und 0,5 bis 1,5 mol pro mol oxalkyliertes primäres Fettamin von einer Dicarbonsäure zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein Veresterungsprodukt aus dem oxalkylierten primären Fettamin und 0,5 bis 1,5 mol pro mol Fettamin von einer Dicarbonsäure der nachstehenden Formel 2



worin R³ ein Alkylrest der Formel -(CH₂)_z- ist, in der z eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet und wobei der Alkylrest mit 1 oder 2 OH-Gruppen oder mit 1 oder 2 C₁ bis C₁₈-Alkyl oder C₃ bis C₁₈-Alkenyl substituiert sein kann, oder ein Vinylrest oder ein p-Phenylrest ist, oder von einer Dicarbonsäure aus der Gruppe der dimeren Fettsäuren zugesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein Veresterungsprodukt aus dem oxalkylierten primären Fettamin und 0,5 bis 1,5 mol pro mol Fettamin von einer Dicarbonsäure aus der Gruppe der dimeren Fettsäuren der nachstehenden Formel 3

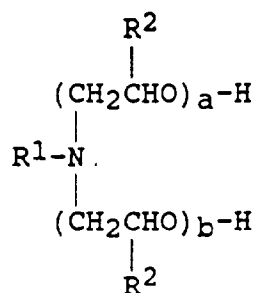


worin R⁴ ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 34 C-Atomen ist, zugesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei ein oxalkyliertes primäres Fettamin der Formel 1 von Anspruch 1 eingesetzt wird, worin R¹ ein Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen ist oder ein Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, R² H ist und a und b Zahlen von insgesamt 2 bis 15 sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Veresterungsprodukt aus 0,5 bis 1,1 mol Dicarbonsäure pro mol Fettamin gebildet ist.

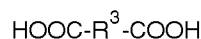
Claims

1. A process for separation of a petroleum emulsion of the water-in-oil type, which comprises adding to the emulsion an effective amount of an esterification product of an oxyalkylated primary fatty amine of the following formula 1



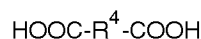
in which R¹ is an alkyl radical or alkenyl radical having 6 to 23 carbon atoms, R² is H or CH₃ and is arranged in blocks or randomly and, within the chain of the polyoxyalkylene radical, can also assume both meanings, and a and b are numbers from 2 to 30 in total, with the proviso that neither a nor b is zero, and 0.5 to 1.5 mol per mole of oxyalkylated primary fatty amine of a dicarboxylic acid.

2. The process as claimed in claim 1, wherein an esterification product of the oxyalkylated primary fatty amine and 0.5 to 1.5 mol per mole of fatty amine of a dicarboxylic acid of the following formula 2



in which R³ is an alkylene radical of the formula -(CH₂)_z-, in which z is an integer from 1 to 10, and in which the alkylene radical can be substituted by 1 or 2 OH groups or by 1 or 2 C₁ to C₁₈-alkyl or C₃ to C₁₈-alkenyl, or is a vinylene radical or a p-phenylene radical, or of a dicarboxylic acid from the group comprising dimeric fatty acids is added.

3. The process as claimed in claim 1, wherein an esterification product of the oxyalkylated primary fatty amine and 0.5 to 1.5 mol per mole of fatty amine of a dicarboxylic acid from the group comprising dimeric fatty acids of the following formula 3

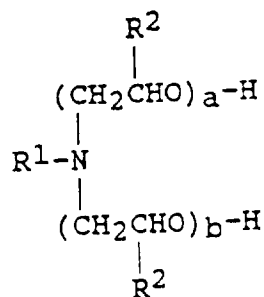


in which R⁴ is a divalent hydrocarbon radical having 34 carbon atoms, is added.

4. The process as claimed in claim 2 or 3, wherein an oxyalkylated primary fatty amine of the formula 1 of claim 1, in which R¹ is an alkyl radical having 8 to 18 carbon atoms or an alkenyl radical having 8 to 18 carbon atoms, R² is H and a and b are numbers from 2 to 15 in total, is employed.
5. The process as claimed in one of claims 1 to 4, wherein the esterification product is formed from 0.5 to 1.1 mol of dicarboxylic acid per mole of fatty amine.

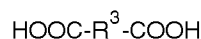
Revendications

1. Procédé pour séparer des émulsions de pétrole brut du type eau-dans-l'huile, caractérisé en ce que l'on ajoute aux émulsions une quantité efficace d'un produit d'estérification obtenu à partir d'une amine grasse primaire alcoylée ayant la formule 1 ci-après :



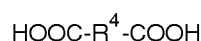
dans laquelle R¹ est un groupe alkyle ou un groupe alcényle ayant de 6 à 23 atomes de carbone, R² est H ou CH₃ et, à l'intérieur de la chaîne du radical polyalcoxylène, disposé en séquences ou d'une manière statistique, peut aussi prendre les deux significations, et a et b sont des nombres valant en tout de 2 à 30, du moment que ni a ni b n'est nul, et de 0,5 à 1,5 moles par mole d'une amine grasse primaire alcoxylée, d'un acide dicarboxylique.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on ajoute un produit d'estérification obtenu à partir d'une amine grasse primaire alcoxylée et de 0,5 à 1,5 moles, par mole d'une amine grasse, d'un acide dicarboxylique ayant la formule 2 ci-après :



où R³ est un radical alkylène de formule $-(\text{CH}_2)_z-$, où z est un nombre entier de 1 à 10 et où le radical alkylène peut être substitué par un ou deux groupes OH ou par 1 ou 2 groupes alkyle en C₁-C₁₈ ou alcényle en C₃-C₁₈, ou encore est un radical vinylène ou p-phénylène, ou d'un acide dicarboxylique du groupe des acides gras dimères.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on ajoute un produit d'estérification obtenu à partir de l'amine grasse primaire alcoxylée et de 0,5 à 1,5 moles, par mole de l'amine grasse, d'un acide dicarboxylique choisi dans le groupe des acides gras dimères ayant la formule 3 ci-après



dans laquelle R⁴ est un radical hydrocarboné divalent ayant 34 atomes de carbone.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, dans lequel on utilise une amine grasse primaire alcoxylée de formule 1 selon la revendication 1, dans laquelle R¹ est un groupe alkyle ayant de 8 à 18 atomes de carbone ou un groupe alcényle ayant de 8 à 18 atomes de carbone, R² est H, et a et b sont des nombres valant en tout de 2 à 15.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le produit d'estérification est formé à partir de 0,5 à 1,1 moles d'acide dicarboxylique par mole d'amine grasse.