

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 541 018 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92118674.8**

51 Int. Cl.⁵: **C10G 33/04**

22 Anmeldetag: **31.10.92**

30 Priorität: **07.11.91 DE 4136661**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.93 Patentblatt 93/19

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Elfers, Guenther**
Am Hang 18
W-6943 Birkenau(DE)
Erfinder: **Sager, Wilfried, Dr.**
Ludwigshafener Strasse 11
W-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: **Vogel, Hans-Henning, Dr.**
Damaschkeweg 1
W-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr.**
Otto-Dill-Strasse 23
W-6700 Ludwigshafen(DE)

54 **Erdölemulsionsspalter.**

57 Erdölemulsionsspalter auf der Basis von alkoxylierten Polyethylenimin, die durch Umsetzung von Polyethylenimin mit einem Molekulargewicht von 2500 bis 35 000 mit jeweils 5 bis 40 Molen Propylenoxid und Ethylenoxid pro Ethylenimineinheit im Polyethylenimin erhalten werden, und zur Demulgierung von Erdölemulsionen bei 10 °C bis 130 °C eingesetzt werden.

EP 0 541 018 A2

Die Erfindung betrifft Erdölemulsionsspalter auf der Basis von alkoxylierten Polyethylenimininen und Verfahren zum Demulgieren von Erdöl-Emulsionen, bei denen die erfindungsgemäßen Erdölemulsionsspalter eingesetzt werden.

Bei der Förderung und Weiterverarbeitung von Rohöl fallen in großen Mengen Öl-Wasser-Emulsionen an, wobei die kontinuierliche äußere Phase von den Mengenverhältnissen Wasser zu Öl, dem natürlichen, im Öl enthaltenen Emulgatorsystem und der Entstehungsgeschichte der Emulsion abhängt. Bei der Förderung fällt der größte Teil des Rohöls als Wasser-in-Öl-Emulsion an und muß durch Zugabe chemischer Demulgatoren gespalten werden.

Es ist bekannt, Blockpolymerisate aus Äthylen- und/oder Propylenoxid als Spalter für Wasser-in-Öl-Emulsionen einzusetzen. Aus der deutschen Offenlegungsschrift 15 45 250 ist z.B. ein Entwässerungsverfahren bekannt, bei dem verschiedene Alkylenoxidpolymerisate und davon abgeleitete Verbindungen mit hydrophilen Endgruppen den Wasser-in-Öl-Emulsionen zugesetzt werden, die aber noch nicht schnell genug und häufig nur bei erhöhten Temperaturen ihre volle Wirksamkeit entfalten. Sie hinterlassen jedoch nach ihrer Anwendung einen noch zu großen Gehalt an Restwasser, Restsalz oder Restemulsion, und vor allem sind sie nur bei wenigen speziellen Ölsorten genügend wirksam.

Die Wasser-in-Öl-Emulsionen werden, je nach Viskosität, häufig unter hohem Energieaufwand erwärmt, um dann mit einer chemischen oder elektrisch-chemischen Arbeitsweise die zur Weiterverarbeitung erforderlichen niedrigen Gehalte an Wasser, Salz und eventuell Restemulsionen zu erzielen.

Es ist jedoch wünschenswert, daß die Wasser-in-Öl-Emulsionen auch bei den Temperaturen, bei denen sie gefördert werden, d.h. zwischen 10°C und 40°C, unter Zusatz von geeigneten Spaltern ohne Aufheizen gespalten werden können.

Einen Universalspalter für alle Rohölsorten zu finden, ist aufgrund des verschiedenen Aufbaus der Rohöle nicht möglich, wie die bisherigen Erfahrungen zeigen.

Immerhin ist es aber wünschenswert, für größere Mengen an verwandten Ölsorten einheitliche Spalter zu entwickeln, da sonst auf diesem Gebiet eine zu große Anzahl von Produkten erforderlich wäre.

Die DE-OS 22 27 546 lehrt, daß eine Schnellentwässerung von Rohölen durch den Zusatz von demulgierend wirkenden Stoffen auf der Grundlage von Derivaten von Polyalkylenoxiden erreicht werden kann. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Rohölen mindestens ein an den Stickstoffatomen vollständig jeweils 10- bis 300fach oxalkyliertes Polyalkylenpolyamin mit mindestens zwei wie-derkehrenden Alkylenimin-Einheiten im Molekül zusetzt.

Das auf diese Weise abgetrennte Salzwasser enthält noch gewisse Mengen Restöl, wobei sich bevorzugt Öl-in-Wasser-Emulsionen bilden. Die Menge an emulgiertem Rohöl in den Öl-in-Wasser-Emulsionen kann bis zu 5 % betragen. Zur Abtrennung dieses Restölgehaltes werden spezielle Demulgatoren, sogenannte Deoiler, verwendet, wobei es sich meist um kationische Polymere handelt, wie sie z.B. in DE-34 04 538 beschrieben werden. Typische Produkte werden ebenfalls in den US-Patentschriften 4 333 947 und 3 893 615 beschrieben.

Die Abtrennung von Restölmengen ist für die Ölfeldwasserklärung und -aufbereitung aus ökologischen und technischen Gründen notwendig, da beispielsweise bei der Verwendung des Wassers zur Sekundärförderung durch Wasserfluten Restölmengen im Wasser den Einpreßdruck erhöhen würden.

Es ist wünschenswert, daß bei der Emulsionsspaltung von Wasser-in-Öl-Emulsionen Mittel eingesetzt werden, die gleichzeitig einen ausgeprägten Deoilereffekt aufweisen, d.h. die in einem Schritt zu einem weitgehend Öl-freien abgetrennten Restwasser führen.

Zu diesem Zweck lehrt die DE 24 35 714 A1, Polyalkylenpolyamine, wie sie aus der DE-OS 22 27 546 bekannt sind, vollständig zu quaternieren. Dieser zusätzliche Verfahrensschritt ist jedoch aufwendig und sollte daher auch aus Kostengründen vermieden werden.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Erdölemulsionsspalter zur Verfügung zu stellen, die nicht nur eine gute Aufspaltung von Wasser-in-Öl-Emulsionen bewirken, sondern auch dazu führen, daß das abgespaltene Wasser möglichst wenig Restöl enthält und die möglichst einfach herzustellen sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Erdölemulsionsspalter auf der Basis von alkoxylierten Polyethylenimininen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch Alkoxylierung eines Polyethylenimins mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel M_w) von 2 500 bis 35 000 mit 5 bis 40 Molen Propylenoxid und 5 bis 40 Molen Äthylenoxid pro Äthylenimineinheit im Polyethylenimin erhalten werden.

Aus der DE-OS 22 27 546 sind zwar Rohölemulsionsspalter bekannt, die durch Alkoxylierung, vor allem mit Äthylen- und Propylenoxid, von Polyalkylenpolyaminen hergestellt werden, die dort angegebenen Mengenverhältnisse Alkylenoxid zu Polyalkylenpolyamin umfassen jedoch einen sehr weiten Bereich (10- bis 300fache Alkoxylierung jedes Stickstoffatoms) und gemäß den Beispielen werden Polyethylenimine mit einem MG von 2 100 bis 86 000, umgesetzt mit 70 bis 95 Molen Propylenoxid und 20 bis 28

Molen Ethylenoxid, eingesetzt.

Es war daher überraschend, daß Polyethylenimine mit einem bestimmten Molekulargewicht und einem geringen Alkoxylierungsgrad, insbesondere Propoxylierungsgrad, ohne daß eine Quaternierung erforderlich ist, nicht nur als gute Wasser-in-Öl-Demulgatoren wirken, sondern darüber hinaus auch einen ausge-

zeichneten Deoilereffekt aufweisen.
Bevorzugt sind Emulsionsspalter, zu deren Herstellung Polyethylenimine mit einem Molekulargewicht M_w von 5 000 bis 25 000 eingesetzt werden und die durch Alkoxylierung der Polyethylenimine mit 5 bis 30 Molen Propylenoxid sowie 5 bis 20 Molen Ethylenoxid, jeweils bezogen auf eine Ethylenimineinheit im Polyethylenimin, erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Emulsionsspalter haben auch den Vorteil, daß sie keine Metallsalze, insbesondere korrosionsfördernde Chloride enthalten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Demulgierung von Erdöl-Emulsionen, bei dem man die Emulsion bei Temperaturen von 10 °C bis 130 °C, bevorzugt bei 50 °C bis 80 °C, mit dem erfindungsgemäßen Erdölemulsionsspalter oder mit Lösungen, die den Erdölemulsionsspalter enthalten, behandelt.

Die Herstellung der Emulsionsspalter erfolgt in an sich bekannter Weise in ein- oder mehrstufiger, bevorzugt zweistufiger Arbeitsweise.

Man geht beispielsweise bei zweistufiger Fahrweise so vor, daß man in der ersten Stufe auf das Polyethylenimin in Gegenwart von 1 bis 50 Gew.-% Wasser in einem mit Rührer versehenen Druckgefäß bei ca. 80 °C bis 100 °C so viel Alkylenoxid einwirken läßt, daß unter Absättigung sämtlicher Wasserstoffatome bindender Valenzen der Stickstoffatome das entsprechende Aminoalkanol entsteht.

In zweiter Stufe werden nach Entfernung des Wassers, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, ca. 0,5 bis 2 Gewichtsprozent – bezogen auf wasserfreien Aminoalkohol der ersten Stufe – eines alkalischen Katalysators, wie Natriummethylat, Kalium-tert.-Butylat, Kalium-, Natriumhydroxid, basische Ionenaustauscher u.a. zugefügt, woran sich die weitere Oxalkylierung mit den erforderlichen Mengen Alkylenoxid bei ca. 125 °C bis 135 °C anschließt.

In einstufiger Fahrweise läßt sich die Umsetzung beispielsweise in der Weise durchführen, indem man in Gegenwart von wasserhaltigen oder -freien alkalischem Katalysator obiger Definition die gesamte Menge des Alkylenoxids aufpreßt und bei Temperaturen zwischen 125 °C und 135 °C durchreagieren läßt. Hier kann ein höherer Anteil an Nebenprodukten, wie reinen Polyalkylenglykolethern, auftreten, was aber keinen wesentlichen Einfluß auf die gewünschten Eigenschaften der Produkte hat.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Spalter wird z.B. in erster Stufe 1,2-Propylenoxid zur Bildung des entsprechenden Propanolamins, anschließend weiteres Propylenoxid und schließlich Ethylenoxid aufgepreßt. Man kann aber auch umgekehrt verfahren, d.h. zuerst Ethylenoxid und anschließend Propylenoxid aufpressen. Beide Varianten sind ein- oder zweistufig realisierbar.

Wenn man nach dem Schema einer Mischpolymerisation arbeitet, kann man Mischungen aus Propylenoxid und Ethylenoxid verwenden.

Das Verhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid kann dabei in den oben angegebenen Bereichen variiert werden.

Zu dem vorstehend beschriebenen Alkoxylierungsschritt wird ausdrücklich auf die DE-OS 22 27 546 und die darin offenbarte Lehre Bezug genommen.

Ausgangsprodukte für die Herstellung der erfindungsgemäß zuzusetzenden Verbindungen sind allgemein bekannte Polyethylenimine, hergestellt in üblicher Weise aus Ethylenimin. Die angegebenen Molekulargewichte wurden durch Lichtstreuung bestimmt.

Die erfindungsgemäßen Emulsionsspalter können auch mit anderen Emulsionsspaltern zusammen eingesetzt werden, z.B. mit den aus der DE-OS 27 19 978 bekannten alkoxylierten Alkylphenolformaldehydharzen.

Die Spalter werden bevorzugt wegen ihrer damit verbundenen besseren Dosierbarkeit als Lösungen mit 20 bis 90 Gew.% Spalter eingesetzt. Als Lösungsmittel können Mischungen von organischen Lösungsmitteln (z.B. Methanol) mit Wasser oder organische Lösungsmittel allein mit Siedegrenzen zwischen 50 °C und 200 °C dienen, z.B. Toluol, Xylol, Tetrahydrofuran, Dioxan, C_1 – C_{13} – Alkohole, Glykole und Leichtbenzinfractionen der genannten Siedegrenze.

Im Falle der bevorzugten Verwendung von Lösungen werden diese zweckmäßig auf einen Wirksubstanzengehalt (Gehalt an Spalter) von 40 bis 60 Gew.% oder 70 bis 90 Gew.% eingestellt. Bei der Spaltung werden die Lösungen den Rohölen bevorzugt an den Sonden (im Feld) zugegeben. Die Spaltung verläuft dann bereits bei der Temperatur der frisch geförderten Wasser-in-Öl-Emulsion in einer solchen Geschwindigkeit, daß die Emulsion bereits auf dem Weg zu der Aufbereitungsanlage gebrochen werden kann. Sie wird dort in einem gegebenenfalls beheizten Abscheider und eventuell unter Zuhilfnahme eines elektrischen Feldes ohne Schwierigkeiten in Reinöl und Salzwasser getrennt.

Die Spalter werden den Rohöl-Emulsionen zweckmäßig in Mengen (Wirkstoff) von 0,1 bis 200 ppm, bevorzugt 5 bis 50 ppm, bezogen auf das Gewicht der zu spaltenden Emulsion, bei Temperaturen zwischen 10 °C und 130 °C, bevorzugt 50 °C bis 80 °C, zugesetzt.

Die erfindungsgemäß anzuwendenden Schnellspalter können für Wasser-in-Öl-Emulsionen mit etwa 0,1 bis 99 Gew.% Salzwassergehalt verwendet werden. Als Öle, die auf diese Weise schnell entwässert werden können, kommen Rohölemulsionen der verschiedensten Provenienzen in Betracht.

Beispiele

1. Herstellung des Emulsionsspalter A (Synthesebeispiel)

1. Stufe: In einem Rührautoklaven wurden 0,63 kg Polyethylenimin (entspricht 6,0 Mol, bezogen auf monomeres Ethylenimin) (Polymin G 500, Wirkstoffgehalt: 41 % in Wasser, Molekulargewicht 16 000 – 19 000, nach Lichtstreuung) unter Stickstoff vorgelegt.
- 0,35 kg Propylenoxid (6,0 Mol, bezogen auf monomeres Ethylenimin) wurden bei 90 °C bis 95 °C aufgepreßt. Man rührte bis zur Druckkonstanz, kühlte auf 80 °C ab und entfernte das Wasser im Vakuum. Man erhielt 608 g (quant.) eines hochviskosen, bräunlichen Öls.
2. Stufe: In einem Rührautoklaven wurden das Produkt aus Stufe 1 (608 g) und 10,0 g (1 Gew.-%, bezogen auf Einsatzstoffe der Stufe 1 Kalium-tert.-Butylat vorgelegt. Der Reaktor wurde mehrmals mit Stickstoff gespült, dann heizte man auf 125 °C auf und preßte 8,37 kg (190 Mol) Ethylenoxid und 8,70 kg (150 Mol) Propylenoxid bei 130 °C auf. Nach Abkühlen auf 80 °C erhielt man 17,7 kg an Produkt.

2. Anwendungsbeispiele

2.1 Wirksamkeit als Spalter in Wasser-in-Öl-Emulsionen

Der gemäß Synthesebeispiel hergestellte Spalter A wird in einer Menge von 25 ppm unter Rühren drei verschiedenen Rohölemulsionen aus Westafrika bei 40 °C zugegeben und anschließend werden die Proben stehengelassen. Die abgeschiedenen Wassermengen wurden nach bestimmten Zeitabständen gemessen.

Zum Vergleich wurden die Erdölemulsionen mit einem Spalter B, der durch Alkoxylierung eines Polyethylenimins mit dem Molekulargewicht von ca. 21 000 (M_w) mit 36 Molen Ethylenoxid und 86 Molen Propylenoxid pro Ethylenimineinheit hergestellt worden war, in der oben angegebenen Weise versetzt.

Die Ergebnisse sind aus Tabelle I ersichtlich.

Tabelle I

	Spalter	abgeschiedenes H ₂ O in ml nach						
		10min	20min	30min	45min	1h	2h	3h
Rohölemulsion I	A	4	15	40	43	45	45	47
	B	8	15	25	40	43	47	47
Rohölemulsion II	A	2	5	25	35	38	38	39
	B	1	3	5	10	15	20	22
Rohölemulsion III	A	40	40	40	40	40	40	40
	B	0	2	2	2	2	2	2

2.2 Wirksamkeit als Deoiler in Öl-in-Wasser-Emulsionen

100 ml der zu testenden Erdöl-Emulsion wurde in 177,44 ml große, graduierte, klar durchsichtige Testflaschen mit rechteckigem Querschnitt gefüllt. Zu den Emulsionen in den Testflaschen wurden 25 Gew.-ppm des Demulgators zugegeben. Die die zu testenden Proben enthaltenden Testflaschen wurden

100 mal geschüttelt und dann auf Wasserklarheit entsprechend den nachstehend angegebenen Beurteilungskriterien beurteilt.

Beurteilungskriterien:

- 5
- 10 Unbehandelt: keine Änderung im Aussehen der Emulsion
- 9 geringfügige Farbveränderung der Emulsion
- 8 Emulsion zeigt deutliche Farbänderung
- 7 Wasser schwach gelb
- 10 6 weißes Wasser – man kann Zahlen oder Buchstaben am Boden der Flasche sehen
- 5 weißes Wasser – man kann Zahlen oder Buchstaben an der Längsseite der Flasche sehen beim Blick durch die Flasche parallel zur schmalen Seite
- 4 weißes Wasser – man kann Zahlen an der Längsseite der Flasche lesen beim Blick durch die Flasche parallel zur schmalen Seite
- 15 3 weißes Wasser – man kann Zahlen an der schmalen Seite der Flasche sehen beim Blick durch die Flasche parallel zur Längsseite der Flasche
- 2 weißes Wasser – man kann Zahlen an der schmalen Seite der Flasche lesen beim Blick durch die Flasche parallel zur Längsseite der Flasche
- 1 sehr sauberes Wasser – man kann Zahlen an der schmalen Seite der Flasche beim Blick durch die Flasche parallel zur Längsseite der Flasche sehr gut lesen
- 20

Die geprüften Testemulsionen waren die in Beispiel 2.1 angegebenen Rohölemulsionen, die bei Umgebungstemperatur mit dem Demulgator behandelt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle II wiedergegeben.

25 Tabelle II

Spalter	Rohölemulsion	Beurteilungsziffer
A	I	2
B	I	8
A	II	3
B	II	6
A	III	1
B	III	9

30 Aus den Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß sich der erfindungsgemäße Erdölemulsionsspalter zum einen bezüglich seiner Spalteigenschaften (Tabelle I) vorteilhaft verhält gegenüber einer Vergleichssubstanz, die sich im wesentlichen durch einen deutlich höheren Propoxylierungsgrad von dem erfindungsgemäßen Spalter unterscheidet. Zum anderen wird mit dem erfindungsgemäßen Spalter insbesondere eine sehr gute Abtrennung des Restöls aus dem abgeschiedenen Wasser erreicht (Tabelle II).

35 Damit wird deutlich, daß durch das Zusammenwirken der speziellen, die erfindungsgemäßen Erdölemulsionsspalter charakterisierenden Parameter (d.h. Molekulargewicht des eingesetzten Polyethylenimins, Propoxylierungs- und Ethoxylierungsgrad) ein Spalter erhalten wird, der gegenüber den bekannten Spaltern erhebliche Vorteile aufweist.

Patentansprüche

- 50
1. Erdölemulsionsspalter auf der Basis von alkoxylierten Polyethylenimininen, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Alkoxylierung von Polyethylenimininen mit einem Molekulargewicht M_w von 2 500 bis 35 000 mit 5 bis 40 Molen Propylenoxid und 5 bis 40 Molen Ethylenoxid pro Ethylenimineinheit im Polyethylenimin erhalten werden.
 2. Erdölemulsionsspalter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Polyethylenimin ein Molekulargewicht M_w von 5 000 bis 25 000 aufweist.
- 55

3. Erdölemulsionsspalter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Alkoxylierung des Polyethylenimins mit 5 bis 30 Molen Propylenoxid und 5 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Ethylenimin-einheit im Polyethylenimin erhalten werden.

5 4. Erdölemulsionsspalter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zweite Wirkkomponente ein oxalkyliertes Alkylphenolformaldehydharz enthalten.

10 5. Konzentrierte Lösungen des Erdölemulsionsspaltes, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 20 bis 90 Gew.% Erdölemulsionsspalter nach Anspruch 1 und 10 bis 80 Gew.% eines organischen Lösungsmittels, das H₂O enthalten kann, bestehen.

15 6. Verfahren zur Demulgierung von Erdöl-Emulsionen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Emulsion bei Temperaturen von 10 °C bis 130 °C, bevorzugt 50 °C bis 80 °C mit einer Lösung des Emulsionsspaltes gemäß Anspruch 1 behandelt.

20

25

30

35

40

45

50

55