

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 549 918 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92120785.8**

51 Int. Cl.⁵: **C10G 33/04**

22 Anmeldetag: **05.12.92**

30 Priorität: **21.12.91 DE 4142579**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.07.93 Patentblatt 93/27

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 auf der Basis eines Alkoxilats und Verfahren zur Herstellung dieses Alkoxilats.

57 Erdölemulsionsspalter auf der Basis eines Alkoxilats mit einer Polydispersität von mindestens 1,7 und ein Verfahren zur Herstellung der Alkoxilate unter Verwendung eines Metall-Alkoholats als Katalysator.

EP 0 549 918 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Erdölemulsionsspalter, enthaltend ein Alkoxilat eines Alkylphenol-Formaldehydharzes, eines Alkohols, eines Bisphenols oder eines Amins sowie ein Verfahren zur Herstellung der Alkoxilate unter Verwendung eines speziellen Katalysators.

Bei der Förderung von Rohölen wird mit zunehmender Ausbeutung der Lagerstätten ein steigender Anteil an Wasser mitgefördert. In den Rohölen enthaltene, oberflächenaktive Substanzen emulgieren den größten Teil des Wassers, wobei sich stabile Wasser-in-Öl-Emulsionen bilden. Das emulgierte Wasser kann einen Anteil von 0,1 bis über 50 Gew.-% der Gesamtemulsion ausmachen. Im Emulsionswasser können Salze gelöst sein, die bei der Weiterverarbeitung des Rohöls in der Raffinerie zu Korrosionsproblemen führen. Das Emulsionswasser muß deshalb vor dem Transport abgetrennt bzw. unter eine akzeptable Konzentration gesenkt werden. Dies erfolgt meist durch den Zusatz sogenannter Erdölemulsionsspalter, wobei eine Erwärmung des Rohöls die Auftrennung erleichtert und beschleunigt.

Die Rohöle unterscheiden sich je nach ihrer Provenienz stark in ihrer Zusammensetzung. Die in den Rohölen enthaltenen, natürlichen Emulgatoren besitzen zudem einen komplizierten chemischen Aufbau, so daß zur Überwindung ihrer Wirkung selektiv Erdölemulsionsspalter (Demulgatoren) entwickelt werden müssen. Durch die Erschließung neuer Rohölfelder sowie durch geänderte Förderbedingungen bei älteren Feldern werden ständig neue Demulgatoren benötigt, die eine schnellere Auftrennung in Wasser und Öl sowie möglichst niedrige Restwasser- und Restsalzmengen bewirken.

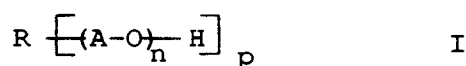
Die am häufigsten angewendeten Demulgatoren sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere, alkoxilierte Alkylphenyl-Formaldehyd-Harze, wie sie z.B. in der DE-PS 27 19 978 beschrieben sind, alkoxilierte Polyamine (s. z.B. US 3 907 701 und DE-OS 24 35 713) sowie Vernetzungsprodukte der obigen Grundklassen mit multifunktionellen Reagentien, wie z.B. Diisocyanaten, Dicarbonsäuren, Bisglycidylethern, Di- und Trimethylphenolen.

Die bekannten Erdölemulsionsspalter genügen jedoch häufig den Anforderungen nicht ganz, da die Auftrennung der Emulsion in spezifikationsgerechtes Öl und Wasser mit geringstmöglichem Restölgehalt entweder eine zu lange Zeitspanne beansprucht oder zu hohe Dosierungen des Spalters erfordert.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Erdölemulsionsspalter zur Verfügung zu stellen, die in möglichst kurzer Zeit eine möglichst quantitative Auftrennung der Emulsion in Öl und Wasser erlauben, d.h. die auch in geringer Dosierung eine gute Wirksamkeit zeigen.

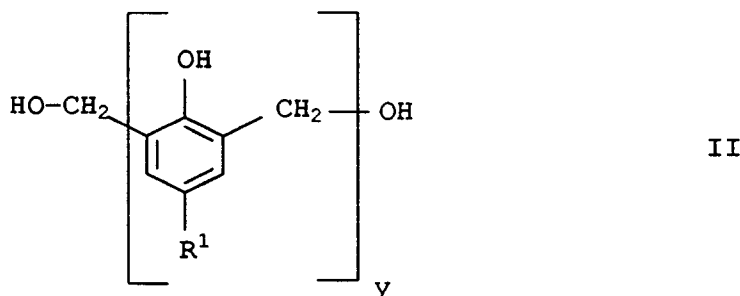
Da die möglichst weitgehende Ausbeutung der Rohölfelder und die vollständige Abtrennung des Restöls aus dem Wasser aus ökonomischen und ökologischen Gründen immer wichtiger werden, kommt der Lösung dieser Aufgabe zusätzliche Bedeutung zu.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann mit Erdölemulsionsspaltern auf der Basis eines Alkoxilats der allgemeinen Formel I



in der A für einen Ethylen-, Propylen- und/oder Butylen-Rest steht und $n = 3-100$ ist und in der R für den Rest

- eines Alkylphenol-Formaldehyd-Harzes der Formel II

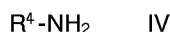


worin R^1 ein verzweigt-kettiger C_3-C_{18} -Alkylrest und $y = 3$ bis 30 ist;

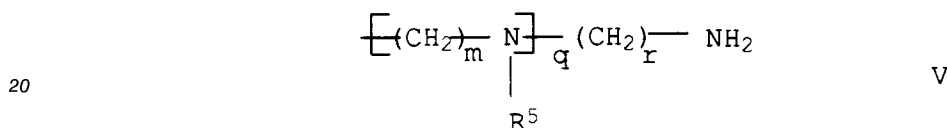
- eines Alkohols der Formel III



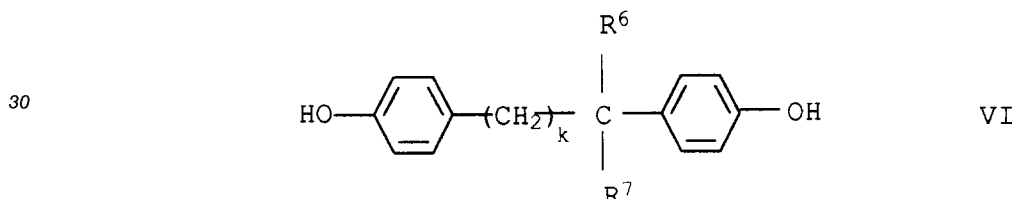
- 5 worin R^2 entweder ein C_1 - C_{20} -Alkylrest mit $x = 1$ und $z = 0$ ist,
 oder R^2 ein C_2 - C_{10} -Alkylenrest mit $x = 2$ und $z = 0$ oder mit $x = 1$, $z = 1$ und $R^3 = C_1$ - C_6 -Alkyl-
 oder C_1 - C_{20} -Acylrest ist,
 oder R^2 ein C_6 - C_{10} -Arylrest ist, der mit bis zu 2 C_3 - C_{18} -Alkylresten substituiert sein kann, wobei $x =$
 1 und $z = 0$ ist;
 10 - eines Amins der Formel IV



- 15 worin R^4 ein linearer oder verzweigter C_1 - C_6 -Alkyl- oder C_1 - C_{10} -Hydroxyalkyl-Rest ist oder einem
 Rest der folgenden Formel V entspricht



- 20 mit $R^5 = H$ oder C_1 - C_3 -Alkyl, $m = 2$ bis 4, $r = 2$ bis 10 und $q = 0$ bis 5,
 25 - eines Bisphenols der Formel VI



- 30 worin $k = 0$ bis 3 sowie R^6 und R^7 unabhängig voneinander H und C_1 - C_3 -Alkyl sein kann; oder
 - eines Polyethylenimins mit dem Molekulargewicht M_w von 2000 bis 50 000
 steht;
 wobei die



- 45 Reste jeweils anstelle der am Sauerstoff oder Stickstoff stehenden Wasserstoffe der Alkylphenol-
 Formaldehyd-Harze, der Alkohole, Bisphenole, Amine oder Polyethylenimine stehen und p der Anzahl der
 zu alkoxilierenden Wasserstoffe entspricht, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkoxilat der Formel I eine
 Polydispersität $Q = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ von mindestens 1,7 aufweist.

Wesentlich für die angestrebten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Erdölemulsionsspalter ist es,
 daß das Alkoxilat die angegebene Polydispersität zeigt. Diese Polydispersität wird durch die Herstellung
 50 des Alkoxilats unter Verwendung eines speziellen Katalysators erreicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Alkoxilaten
 der obigen allgemeinen Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Alkylphenol- Formaldehyd-
 Harze der oben angegebenen Formel II, Bisphenole der oben angegebenen Formel VI, Alkohole der oben
 angegebenen Formel III, Amine der oben angegebenen Formel IV oder Polyethylenimine mit einem
 55 Molekulargewicht \bar{M}_w von 2000 bis 50 000 mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid umsetzt in
 Gegenwart eines, gegebenenfalls teilhydrolysierten, Metall-Alkoholats als Katalysator, wobei das Metall aus
 den Metallen der Gruppen IIA, IIIA, IVB, sowie Zn, Ce und La ausgewählt ist und die Alkoholat-Gruppe 1 bis
 8 C-Atome aufweist.

Bei den aus dem Stand der Technik bekannten Erdölemulsionsspaltern auf Basis von alkoxylierten Verbindungen werden Hydroxide der Alkalimetalle als Katalysatoren für die Alkoxylierung eingesetzt (siehe z.B. DE-PS 20 13 820, Spalte 5, All). Mit diesen Katalysatoren werden, wie in Vergleichsversuchen festgestellt wurde, lediglich Polydispersitäten bis zu 1,6 erreicht.

5 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß mit den erfindungsgemäßen Erdölemulsionsspaltern eine deutlich schnellere Spaltung der Rohölemulsionen erreicht wird, bzw. die erfindungsgemäßen Spalter entsprechend geringer dosiert werden können.

Die Polydispersität $Q = \overline{M}_w/\overline{M}_n$ ist bekanntlich ein Maß für die Molekulargewichtsverteilung von polymeren Verbindungen (siehe z.B. Encyclopedia of Polymer Sci. and Engineering, Vol. 10, S. 4, J. Wiley 10 1987). Je größer der Wert von Q, desto breiter die Molekulargewichtsverteilung. Für die erfindungsgemäß hergestellten Alkoxilate heißt dies, daß sie eine breitere Molekulargewichtsverteilung zeigen als die bekannten, mit Alkalihydroxid als Katalysator hergestellten Verbindungen.

Dies läßt sich für die Alkylphenol-Formaldehyd-Harze auch durch die Hydroxylzahl ausdrücken: Während die bekannten Alkoxilate Hydroxylzahlen von 130 bis 170 aufweisen, zeigen die erfindungsgemäß 15 hergestellten Alkoxilate Hydroxylzahlen über 170, bevorzugt zwischen 180 und 300.

Als Ausgangsverbindungen für die Herstellung der Alkoxilate werden Alkylphenol-Formaldehydharze der Formel II, Alkohole der Formel III, Amine der Formel IV, Bisphenole der Formel VI oder Polyethylenimine mit einem Molekulargewicht \overline{M}_w von 2000 bis 50 000, insbesondere von 5000 bis 25 000 eingesetzt.

Bevorzugt sind dabei Alkylphenol-Formaldehydharze, Alkohole und Polyethylenimine.

20 Als Alkylphenol-Formaldehydharze, die nach bekannten Verfahren herstellbar sind, werden insbesondere solche eingesetzt, die einen iso-C₄-C₁₂-Alkylrest tragen und bei denen $y = 5$ bis 11 ist. Besonders bevorzugt ist ein iso-C₈-C₁₂-Alkylrest.

Als Alkohole werden insbesondere Diole, wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Butylenglykol, oder Glykolmonoester, wie z.B. Ethylenglykolmonoacetat, eingesetzt.

25 Als einzusetzende Amine sind insbesondere die Polyalkylenpolyamine zu nennen, wie z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin. Auch Alkanolamine sind geeignet.

Die Polyethylenimine sind bevorzugt verzweigt und enthalten primäre, sekundäre und tertiäre Amingruppen.

Als Bisphenol ist insbesondere das Bisphenol A zu nennen.

30 Alle diese Verbindungen sind an sich bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben.

Die Alkoxylierung der Alkylphenol-Formaldehydharze, der Alkohole, Bisphenole, Amine und Polyethylenimine erfolgt mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid werden bevorzugt eingesetzt.

Die Reaktion erfolgt in einem inerten Lösungsmittel, wie z.B. Toluol oder Xylol, üblicherweise bei 35 bis 180 °C. Pro zu oxalkylierende Einheit bzw. OH- oder H₂N-Gruppe werden die benötigten Mole Alkylenoxid eingelegt, so daß $n = 3-100$, bevorzugt 3 -50, besonders bevorzugt 4-12 ist. Bei den Aminen ist eine 2-stufige Reaktionsweise, wie sie z.B. in der DE-OS 24 35 713 beschrieben wird, vorteilhaft. Die Menge an Ausgangsverbindung und Alkylenoxid wird im Verhältnis zum Lösungsmittel dabei z.B. so gewählt, daß eine 80 Gew.-%ige Lösung resultiert.

40 Als Katalysatoren werden die erfindungsgemäßen Metall-Alkoholate eingesetzt, die durch folgende Formel VII wiedergegeben werden können:



45 worin Me für Metalle der Gruppe IIA, insbesondere Mg, Ca und Ba, der Gruppe IIIA, insbesondere Al, der Gruppe IVB, insbesondere Ti, (Gruppenbezeichnung entsprechend CAS bis 1986), sowie Zn, Ce oder La steht, $d = 0$ sein kann und die oberen Grenzwerte von d und e von der Wertigkeit des Metalls abhängen. Bevorzugt werden Aluminium-tri- oder Titantetra-alkoholate eingesetzt, insbesondere Aluminium-tri-(isopropylat).

50 Die Metallalkoholate können auch in Verbindung mit Zn-Alkylen und geringen Mengen H₂O in Hexan (s. US 3 384 603) eingesetzt werden.

Die Menge des eingesetzten Katalysators beträgt, bezogen auf die Endprodukte, 0,05 bis 5 Gew.-%.

Als Ausgangsverbindungen können auch bereits auf konventionelle Art, d.h. mit Alkalihydroxiden katalysiert, hergestellte, teiloxalkylierte Verbindungen eingesetzt werden. Wesentlich ist nur, daß durch eine 55 anschließende Alkoxylierung unter erfindungsgemäßer Verwendung der oben genannten Metall-Alkoholate die erforderliche Polydispersität erhalten wird.

Die Polydispersität Q muß mindestens 1,7 betragen, damit der angestrebte Effekt erreicht wird. Bevorzugt beträgt Q 1,7-5, besonders bevorzugt 1,8 bis 3,0, insbesondere 1,8 bis 2,8. Es ist zu beobachten,

daß die Unterschiede der Q-Werte zwischen mit konventionellen Katalysatoren hergestellten Alkoxilaten und mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren hergestellten Alkoxilaten verschieden sind, je nachdem, von welcher Verbindung R-H man ausgeht. Der Unterschied dieser Q-Werte sollte, bezogen auf die gleiche Ausgangsverbindung R-H, jedoch 0,3 oder mehr betragen.

Die zur Berechnung von Q erforderlichen \overline{M}_w - und \overline{M}_n -Werte wurden gelpermeationschromatographisch bestimmt.

Die Bedingungen bei der GPC-Analyse waren dabei im einzelnen wie folgt:

Säulenmaterial: PL-Gel mit 5 μ m Teilchengröße

Säulenlänge: 300 cm, Durchmesser 7,5 mm.

Es wurde eine Säulenkombination aus Vorsäule, einer Säule mit 100 Å-Material, 2 Säulen mit 500 Å-Material und einer weiteren Säule mit 1000 Å-Material eingesetzt. Als interner Standart fungierte Toluol, der Fluß betrug 1 ml/min, die Temperatur 70 °C.

Detektor: RI + UV (254 nm).

Das Aufgabevolumen betrug 20 μ l einer 1 Gew.-%igen Lösungen, Lösungsmittel THF.

Die \overline{M}_n - und \overline{M}_w -Werte wurden mit Hilfe von Eichsubstanzen (Ethoxilate) mittels eines üblichen Rechenprogramms aus dem Chromatogramm ermittelt.

Die erfindungsgemäßen Erdölemulsionsspalter können neben dem Alkoxilat A der allgemeinen Formel I als weitere Komponente B ein davon unterschiedliches oxalkyliertes Polyalkylenpolyamin enthalten, das nicht die erfindungsgemäßen Werte von Q aufweist. Derartige Zusatzkomponenten sind bekannt und z.B. in der DE-PS 27 19 978 näher beschrieben, wozu in dieser Patentschrift insbesondere auf Spalte 4, B, verwiesen wird. Diese zusätzliche Mischungskomponente wird auch in der DE-OS 22 27 546 offenbart.

Das Gewichtsverhältnis A zu B beträgt bevorzugt 60:40 bis 40:60 Gew.-%.

Die Spalter werden den Rohöl-Emulsionen zweckmäßig in Mengen von 1 bis 1000 ppm, vorzugsweise 10 bis 100 ppm, bezogen auf das Gewicht der zu spaltenden Emulsion, bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C zugesetzt.

Die Spalter können wegen ihrer damit verbundenen besseren Dosierbarkeit als Lösungen eingesetzt werden. Als Lösungsmittel können Mischungen von organischen Lösungsmitteln (z.B. Methanol) mit Wasser oder organischen Lösungsmittel allein mit Siedegrenzen zwischen 50 und 200 °C dienen, z.B. Toluol, Xylol, Tetrahydrofuran, Dioxan, niedere Alkohole und Leichtbenzinfractionen der genannten Siedegrenze.

Im Falle der Verwendung von Lösungen werden diese zweckmäßig auf einen Wirkstoffgehalt (Gehalt an Spalter) von 0,5 bis 50 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 Zuhilfenahme eines elektrischen Feldes ohne Schwierigkeiten in Reinöl und Salzwasser getrennt.

Beispiele

A) Herstellungsbeispiele Alkoxilate

1. Die in der Tabelle 1 angegebenen Ausgangsverbindungen wurden mit den ebenfalls angegebenen Molen Alkylenoxid unter Verwendung des jeweiligen Katalysators in Toluol bei den angegebenen Temperaturen umgesetzt. Die erhaltenen Polydispersitäten Q sind ebenfalls in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Alkoxilat	Ausgangs- produkt	Mole Alkylen- oxid	Katalysa- tor	Q	T in °C
A1	NPFH	4,1 EO	ATIP	2,4	120-130
A2	EONP	5,0 PO	ATIP	1,9	130-140
A3	NPFH	9,7 PO	ATIP	2,4	130-140
A4	NPFH	4,9 EO	ATIP	2,7	120-130
A5	DPFH	9,3 EO	ATIP	2,5	120-130
A6	DPFH	7,8 PO	ATIP	2,1	130-140
A7	DPFH	6,8 EO	ATIP	2,0	120-130

Vergleichsbeispiele:

Alkoxilat	Ausgangspro- dukt	Mole Alkyle- noxid	Katalysator	Q
a1	NPFH	4,1 EO	KOH	1,5
a2	EONP	4,9 PO	KOH	1,6
a3	NPFH	5,6 EO + 1,8 PO	KOH	1,4
a4	NPFH	15,1 EO + 15,0 PO	KOH	1,5
a5	NPFH	9,8 PO	KOH	1,5

Abkürzungen:

NPFH: iso-Nonylphenol-Formaldehyd-Harz

EONP: mit 4,1 mol EO, KOH-katalysiert, alkoxiliertes iso-Nonyl-phenol-Formaldehyd-Harz

DPFH: iso-Dodecylphenol-Formaldehyd-Harz

EO: Ethylenoxid

PO: Propylenoxid

ATIP: Aluminium-tri-(isopropylat)

2. Nach dem Stand der Technik (s. DE-PS 27 19 978) wurden auf 782 g (0,0191 Mol) eines Polyethylenimins mit einem Molekulargewicht von ca. 18.000 (44%ige Lösung in H₂O) ca. 500 g Propylenoxid (PO) in einem 2 l-Rührautoklaven mit Stickstoff bei 90 bis 100 °C während 600 min bei 6,5 bar aufgepreßt. Anschließend wurde das Wasser im Vakuum entfernt. Man erhielt 852 g Produkt, d.h. die tatsächliche Aufnahme an PO betrug 1,1 Mol pro Ethylenimineinheit im Polyethylenimin.

In einer zweiten Stufe wurden auf 53,4 g Produkt aus Stufe 1 667 g Propylenoxid in Gegenwart von 0,53 g (1 Gew.-%) K-tert.-Butylat in dem Rührautoklaven bei 130 bis 140 °C während 36 h bei 7,4 bar aufgepreßt. Das überschüssige Propylenoxid PO wurde anschließend abgezogen. Man erhielt 715 g Produkt, d.h. es wurden 22,8 Mol PO pro Ethylenimineinheit im Polyethylenimin aufgenommen.

In einer dritten Stufe wurden schließlich auf 214,4 g Produkt aus Stufe 2 132 g Ethylenoxid (EO) in Gegenwart von 2,14 g K-tert.-Butylat bei 120 bis 130 °C während 150 min bei 6,8 bar aufgepreßt und

das überschüssige EO abgezogen. Man erhielt 361 g Produkt, d.h. die tatsächliche Aufnahme an EO betrug 21,9 Mol pro Ethylenimineinheit im Polymeren.

Das Endprodukt wies einen Q-Wert von 1,4 auf.

3. Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Alkoxilats wurden zunächst die Stufen 1 und 2 wie unter 2. angegeben durchgeführt und dann das K-tert.-Butylat abgetrennt.

Auf 214,4 g des so erhaltenen Produkts wurden 132 g EO in Gegenwart von 6,43 g Aluminium-triisopropylat (\approx 3 Gew.-%) im Rührautoklaven mit Stickstoff bei 120 bis 130 °C während 870 min bei 9,4 bar aufgepreßt und anschließend überschüssiges EO abgezogen. Man erhielt 365 g Produkt, d.h. die tatsächliche Aufnahme an EO betrug 21,8 Mol pro Ethylenimineinheit im Polyethylenimin.

Dieses Produkt wies einen Q-Wert von 1,7 auf.

B) Anwendungstechnische Beispiele

Die nach A)1. erhaltenen Alkoxilate wurden mit einem oxalkylierten Polyalkylenpolyamin B, hergestellt gemäß DE-PS 27 19 978, Spalte 4, B, im Verhältnis 1:1 gemischt und auf ihre Wirksamkeit als Erdölemulsionsspalter geprüft.

Dann wurden die jeweils angegebenen Mengen des entsprechenden Alkoxilats zu 100 g einer der in Tabelle 2 angegebenen Rohölemulsionen zugesetzt. Die Mischungen wurden jeweils in einem Glaskolben mit einem mechanischen Rührer bei 55 °C 10 Minuten mit einer Rührgeschwindigkeit von 500 UpM gerührt und in einen 100 ml Standzylinder eingegossen. Der Standzylinder wurde in ein Wasserbad mit der angegebenen Prüftemperatur gestellt und die Wasserabscheidung im Verlauf von 4 Stunden beobachtet und aufgezeichnet.

Tabelle 2

Alkoxilat	Dosierung ppm	Rohölemul- sion	Prüftempera- tur °C	Ergebnis siehe Tab. 3
A1	25	Norddeut- sches Öl I	55	1
a1	25	Norddeut- sches Öl I	55	2

Alkoxilat	Dosierung ppm	Rohölemul- sion	Prüfttempera- tur °C	Ergebnis siehe Tab. 3
A1	100	Norddeut- sches Öl II	50	3
a1	100	Norddeut- sches Öl II	50	4
A2	50	Nahost-Öl	70	5
a2	50	Nahost-Öl	70	6
A2	120	Norddeut- sches Öl II	50	7
a2	120	Norddeut- sches Öl II	50	8
A2	25	Norddeut- sches Öl I	55	9
a2	25	Norddeut- sches Öl I	55	10
A2	100	Norddeut- sches Öl III	27	11
a2	100	Norddeut- sches Öl III	27	12

In dem folgenden Test wurden die Alkoxilate unter ansonsten gleichen Bedingungen, wie zur Tabelle 2 angegeben, ohne die Zusatzkomponente B geprüft:

A2	120	Norddeut- sches Öl II	50	13
a2	120	Norddeut- sches Öl II	50	14

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

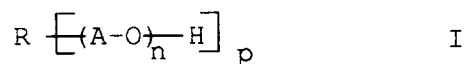
Nr. aus Tab. 2	Aus 100 g Emulsion abgetrenntes Formationswasser (ml) nach:							
	Minuten					Stunden		
	10	20	30	45	60	2	4	16
1	0	0	3	5	8	20	25	
2	0	0	1	3	5	18	22	
3	0	0	4	24	28	35	39	
4	0	0	4	9	15	31	33	
5	0	0	1	3	9	17	20	

Nr. aus Tab. 2	Aus 100 g Emulsion abgetrenntes Formationswasser (ml) nach:							
	Minuten					Stunden		
	10	20	30	45	60	2	4	16
6	0	0	0	0	0	2	4	
7	0	0	2	7	13	21	30	
8	0	0	0	0	4	12	19	
9	0	1	2	8	15	17	23	
10	0	0	0	2	2	9	15	
11	0	0	2	8	12	17	19	
12	0	0	0	4	7	10	13	
13	0	0	0	0	3	10	16	24
14	0	0	0	0	0	1	3	7

Die Beispiele mit den geraden Nummern sind jeweils die Vergleichsbeispiele
Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Erdölemulsionsspalter bei einer Vielzahl unterschiedlicher Rohölemulsionen deutliche Verbesserungen in der Spaltgeschwindigkeit ergeben.

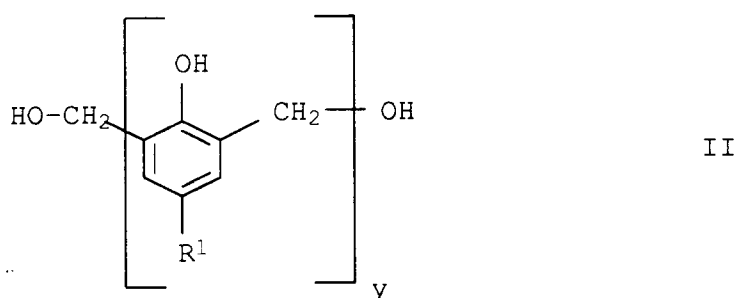
Patentansprüche

1. Erdölemulsionsspalter auf der Basis eines Alkoxilats der allgemeinen Formel I



in der A für einen Ethylen-, Propylen- und/oder Butylen-Rest steht und $n = 3-100$ ist und
in der R für den Rest

- eines Alkylphenol-Formaldehyd-Harzes der Formel II



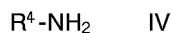
worin R^1 ein verzweigtkettiger C_3-C_{18} -Alkylrest und $y = 3$ bis 30 ist;
- eines Alkohols der Formel III



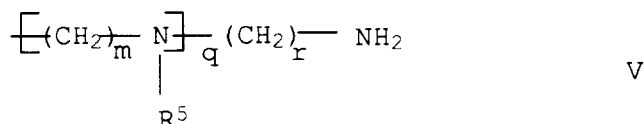
worin R^2 entweder ein C_1-C_{20} -Alkylrest mit $x = 1$ und $z = 0$, oder R^2 ein C_2-C_{20} -Alkylenrest mit $x = 2$ und $z = 0$ oder mit $x = 1$, $z = 1$ und $R^3 = C_1-C_6$ -Alkyl- oder C_1-C_{20} -Acylrest ist, oder R^2

ein C₆-C₁₀-Arylrest ist, der mit bis zu 2 C₃-C₁₈-Alkylresten substituiert sein kann, wobei x = 1 und z = 0 ist;

- eines Amins der Formel IV

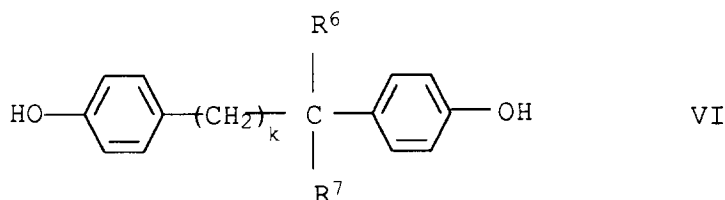


worin R⁴ ein linearer oder verzweigter C₁-C₆-Alkyl- oder C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl-Rest ist oder einem Rest der folgenden Formel V entspricht



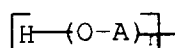
mit R⁵ = H oder C₁-C₃-Alkyl, m = 2 bis 4, r = 2 bis 10 und q = 0 bis 5;

- eines Bisphenols der Formel VI



worin k = 0 bis 3 sowie R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander H und C₁-C₃-Alkyl sein kann; oder

- eines Polyethylenimins mit dem Molekulargewicht \overline{M}_w von 2000 bis 50 000 steht; wobei die



Reste jeweils anstelle der am Sauerstoff oder Stickstoff stehenden Wasserstoffe der Alkylphenol-Formaldehyd-Harze, der Alkohole, Bisphenole, Amine oder Polyethylenimine stehen und p der Anzahl der zu alkoxilierenden Wasserstoffe entspricht, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkoxilat der Formel I eine Polydispersität $Q = \overline{M}_w/\overline{M}_n$ von mindestens 1,7 aufweist.

2. Erdölemulsionsspalter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R für den Rest eines Alkylphenol-Formaldehyd-Harzes der Formel II steht, worin R¹ ein iso-C₄-C₁₂-Alkylrest und y = 5 bis 11 ist, und/oder n = 3 bis 50, bevorzugt 4 bis 12 ist.
3. Erdölemulsionsspalter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R für einen Alkohol der Formel III steht, worin x = 2 und z = 0 ist oder x = 1, z = 1 und R³ ein C₁-C₃-Acyl-Rest ist.
4. Erdölemulsionsspalter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Q = 1,7 bis 5,0, bevorzugt 1,8 bis 3,0 ist.
5. Erdölemulsionsspalter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er neben dem Alkoxilat der Formel I ein davon unterschiedliches oxalkyliertes Polyalkylenpolyamin enthält.
6. Erdölemulsionsspalter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A für einen Ethylen- und/oder Propylenrest steht.

7. Verfahren zur Herstellung von Alkoxilaten der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkylphenol-Formaldehyd-Harze der Formel II gemäß Anspruch 1, Bisphenole der Formel VI gemäß Anspruch 1, Alkohole der Formel III gemäß Anspruch 1, Amine der Formel IV gemäß Anspruch 1 oder Polyethylenimine mit einem Molekulargewicht \overline{M}_w von 2000 bis 50 000 mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid umsetzt in Gegenwart eines, gegebenenfalls teilhydro-
- 5 lisierten, Metall-Alkoholats als Katalysator, wobei das Metall aus den Metallen der Gruppen IIA, IIIA, IVB, sowie Zn, Ce und La ausgewählt ist und die Alkoholat-Gruppe 1 bis 8 C-Atome aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Al oder Ti ist und die Alkoholat-Gruppe eine C₂-, n- oder iso-C₃-, n- oder iso-C₄- oder tert.-C₄-Gruppe ist.
- 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 12 0785

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 097 897 (HOECHST) * Ansprüche 1,2 * ---	1,6	C10G33/04
A	EP-A-0 055 434 (HOECHST) ---	1,6 1,3	
A	EP-A-0 246 582 (BASF) * Ansprüche 1,2,3 * ---	1,6	
A	EP-A-0 174 399 (EXXON) * Ansprüche 3,4 * ---	1,6	
A	EP-A-0 147 743 (BASF) * Ansprüche 1,5 * ---	1,6	
D,A	US-A-3 907 701 (BASF) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C10G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29 MAERZ 1993	Prüfer OSWALD DE HERDT
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	