

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 050427

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2025.07.10

(21) Номер заявки

202491352

(22) Дата подачи заявки

2022.12.13

(51) Int. Cl. C10G 33/02 (2006.01)

C10G 33/04 (2006.01)

C02F 1/40 (2006.01)

B01D 17/04 (2006.01)

C02F 1/36 (2006.01)

C10G 33/06 (2006.01)

C10L 1/32 (2006.01)

C02F 101/32 (2006.01)

(54) РЕГЕНЕРАЦИЯ ТОПЛИВНОЙ НЕФТИ

(31) 2118030.2

(32) 2021.12.13

(33) GB

(43) 2024.10.02

(86) PCT/EP2022/085716

(87) WO 2023/110938 2023.06.22

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

САЛНОКС ГРУП ПИЭЛСИ (GB)

(72) Изобретатель:

Редман Джеймс (ZA), Кларк Дэн (GB)

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(56) WO-A1-2020182624

US-A-3594314

US-A-4738795

WO-A1-2018014174

WO-A1-2020120635

(57) Предложен деэмульгатор, содержащий по меньшей мере один C₈-C₁₈ диэтаноламид жирной кислоты, по меньшей мере одну C₁₂-C₂₄ жирную кислоту, по меньшей мере один C₆-C₁₈ этоксилат спирта, для использования при извлечении топливной нефти из эмульсии типа нефть в воде. Дополнительно предложен способ извлечения топливной нефти из эмульсии типа нефть в воде с использованием деэмульгатора.

B1

050427

050427
B1

Настоящее изобретение относится к способам отделения отходов в виде эмульгированной нефти, особенно тяжелой топливной нефти, от воды.

Настоящее изобретение относится к новому способу улучшенного отделения нефти от эмульсии типа нефть в воде. Этот способ можно использовать для разделения эмульсий топливной нефти и воды, таких как отходы в виде эмульгированной тяжелой топливной нефти и воды с судов. Такие эмульсионные отходы могут образовываться в результате спуска трюмных вод и мытья грузовых танков и широко известны как "судовые отходы".

Известно, что при нагревании до 65°C судовые отходы разделяются в течение около 12-24 ч с образованием около 20% водной отделенной фазы.

Однако судовые отходы содержат большое количество воды, например до 90%, при этом только 10% HFO (тяжелой топливной нефти). Выход всего 20% воды в результате отделения только за счет нагревания означает, что большая часть воды остается эмульгированной с нефтью. Чем больше воды остается в виде эмульсии с нефтью, тем меньше ценность регенерированной нефти.

Существует ряд традиционных способов улучшения разделения эмульсий типа вода в нефти, таких как химическая деэмульгация, гравитационное или центробежное разделение, мембранные разделения, фильтрация и электростатическая деэмульгация.

Химические эмульгаторы использовались по отдельности Yau et al ("Evaluation of different demulsifiers for Marpol oil waste recovery" (Оценка различных деэмульгаторов для регенерации нефтяных отходов Marpol (Международная конвенция по предотвращению загрязнения вод с судов)) (2017) Journal of water processing engineering 17; 40-49) для увеличения показателей удаления воды из нефтяных отходов Marpol, которые представляют собой смесь морской воды и ушедшей в отходы нефти. Hajivand & Yaziri ("Optimisation of demulsifier formulation for separation of water from crude oil emulsions" (Оптимизация состава деэмульгатора для отделения воды от эмульсий сырой нефти) (2015) Brazilian Journal of Chemical engineering 32(1); 107-118) описывают использование комбинации водорастворимых и нефтерастворимых эмульгаторов для содействия выделению воды из эмульсий сырой нефти.

Современные коммерчески доступные методы разделения требуют крупногабаритного оборудования для обработки огромных объемов судовых отходов, которые производятся судами и обычно выгружаются в портах. Было бы выгодно разработать способ, обеспечивающий высокий уровень отделения углеводородов от воды без необходимости использования крупного промышленного оборудования.

Настоящее изобретение относится к использованию деэмульгатора для улучшения разделения и извлечения до 95% воды. Извлечение большего процента воды из нефтяных эмульсий, таких как судовые отходы, означает, что извлеченная нефть имеет более низкое содержание воды и, следовательно, становится более ценной после регенерации.

Способ согласно настоящему изобретению можно использовать для извлечения нефти из отходов, образующихся в результате различных процессов, таких как отстой в резервуарах, морская вода, трюмная вода и судовые отходы.

Для целей настоящего изобретения термин "нефть" включает топливную нефть и промышленные масла, такие как масло для цепей, гидравлические масла и моторные масла. Предпочтительно термин "нефть" не включает сырую нефть или битум.

Для целей настоящего изобретения термин "топливная нефть" охватывает дизельное топливо, включая петролейное дизельное топливо, дизельное топливо с низким содержанием серы, биодизельное топливо и их комбинации, а также тяжелую топливную нефть (HFO).

Для целей настоящего изобретения термин "петролейное дизельное топливо" означает дизельное топливо, получаемое при перегонке сырой нефти.

Для целей настоящего изобретения термин "тяжелая топливная нефть" означает нефтепродукт, получаемый в ходе перегонки сырой нефти и имеющей плотность более 900 кг/м³ при 15°C.

Для целей настоящего изобретения термин "тяжелая топливная нефть" охватывает бункерную нефть, промежуточный мазут и морское топливо с низким содержанием серы.

Для целей настоящего изобретения термин "дизельное топливо с низким содержанием серы" означает дизельное топливо, имеющее содержание серы менее 500 частей на миллион, предпочтительно менее 50 частей на миллион и наиболее предпочтительно менее 10 частей на миллион. Дизельное топливо с низким содержанием серы может производиться путем удаления серы из петролейного дизельного топлива, получения синтетического дизельного топлива или получения биодизельного топлива.

Для целей настоящего изобретения термин "биодизельное топливо" означает сложный метиловый эфир жирной кислоты, полученный путем переэтерификации растительных масел или животных жиров спиртом, обычно метанолом или этанолом.

Для целей настоящего изобретения термин "биокомпоненты" означает биодизельное топливо и встречающиеся в природе масла, такие как пальмовое масло, рапсовое масло и кокосовое масло.

В первом аспекте настоящего изобретения предложен способ извлечения нефти из эмульсии типа нефть в воде, включающий:

- (i) добавление по меньшей мере 0,01 мас.% деэмульгатора к указанной эмульсии типа нефть в воде;
- (ii) диспергирование деэмульгатора в нефти с использованием ультразвуковой обработки при уров-

не 2-50 Втс/г;

- (iii) разделение нефтяной и водной фаз;
- при этом деэмульгатор содержит:
 - а) по меньшей мере один C₈-C₁₈ диэтаноламид жирной кислоты;
 - б) по меньшей мере одну C₁₂-C₂₄ жирную кислоту; и
 - с) по меньшей мере один C₆-C₁₈ этоксилат спирта.

Предпочтительно эмульсия типа нефть в воде представляет собой эмульсию нефтяных отходов в воде. К таким эмульсиям относятся отстой в резервуарах, морская вода, трюмная вода и судовые отходы. Эти эмульсионные отходы могут образовываться при промывке грузовых танков для удаления остатков нефтесодержащего груза или при опорожнении балластных танков.

Предпочтительно нефть представляет собой топливную нефть.

Предпочтительно этот способ используют для разделения эмульсии дизельного топлива, дизельного топлива с низким содержанием серы, биодизельного топлива или тяжелой топливной нефти в воде.

Эмульсия типа нефть в воде содержит по меньшей мере 50 об.% воды, предпочтительно по меньшей мере 60 об.% воды, по меньшей мере 70 об.% воды, по меньшей мере 80 об.% воды, предпочтительно до 90 об.% воды.

Указанный способ можно использовать для выделения воды из отходов в виде эмульсии типа вода в нефти путем предварительного преобразования эмульсии типа вода в нефти в эмульсию типа нефть в воде. Таким образом, способ может дополнительно включать этап:

- (i1) добавления некоторого количества воды с образованием эмульсии типа нефть в воде, содержащей по меньшей мере 50 об.% воды.

На практике трудно быстро определить содержание воды в эмульсии типа вода в нефти. Поэтому простой способ получения эмульсии типа нефть в воде состоит в добавлении объема воды, равного или превышающего количество эмульсии, тем самым гарантируя избыток воды. В предпочтительном варианте реализации изобретения предусмотрен этап:

- (i1) добавления объема воды, превышающего или равного объему эмульсии типа вода в нефти.

Добавление воды приводит к изменению вида эмульсии на эмульсию типа нефть в воде. Воду можно добавлять до добавления деэмульгатора или вместе с ним.

Предпочтительно воду добавляют к эмульсии и перемешивают с образованием эмульсии типа нефть в воде перед добавлением деэмульгатора.

Предпочтительно деэмульгатор используется в количестве от 0,01 до 5,0 мас.% в расчете на количество эмульсии типа нефть в воде. Более предпочтительно деэмульгатор используют в количестве от 0,05 до 4,0 мас.% в расчете на количество эмульсии типа нефть в воде, от 0,1 до 3,5 мас.% в расчете на количество эмульсии типа нефть в воде от 0,2 до 3,0 мас.% в расчете на количество эмульсии типа нефть в воде, от 0,3 до 2,5 мас.% в расчете на количество эмульсии типа нефть в воде или от 0,5 до 2,0 мас.% в расчете на количество эмульсии типа нефть в воде. Деэмульгатор может быть использован в количестве по меньшей мере 0,01 мас.%, по меньшей мере 0,05 мас.%, по меньшей мере 0,075 мас.%, по меньшей мере 0,1 мас.%, по меньшей мере 0,2 мас.%, по меньшей мере 0,25 мас.%, по меньшей мере 0,5 мас.%, по меньшей мере 0,75 мас.%, по меньшей мере 1,0 мас.%, по меньшей мере 1,25 мас.%, по меньшей мере 1,5 мас.%, по меньшей мере 1,75 мас.%, по меньшей мере 2,0 мас.%, по меньшей мере 2,25 мас.%, по меньшей мере 2,5 мас.%, по меньшей мере 2,75 мас.%, по меньшей мере 3,0 мас.%, по меньшей мере 3,5 мас.%, по меньшей мере 4,0 мас.% или по меньшей мере 5,0 мас.%

Деэмульгаторы, подходящие для использования в настоящем изобретении, могут содержать C₁₂-C₂₄ карбоновую кислоту. C₁₂-C₂₄ карбоновые кислоты могут быть алифатическими или ароматическими, насыщенными или ненасыщенными. Подходящие карбоновые кислоты включают жирные кислоты, которые могут быть насыщенными или ненасыщенными.

Предпочтительно деэмульгаторы, подходящие для использования в настоящем изобретении, содержат по меньшей мере одну C₁₂-C₂₄ жирную кислоту. Подходящие жирные кислоты включают олеиновую кислоту, лауриновую кислоту, миристиновую кислоту, пальмитиновую кислоту, стеариновую кислоту, арахиновую кислоту, бегеновую кислоту и линолевую кислоту. Предпочтительно деэмульгатор содержит олеиновую кислоту.

Предпочтительно деэмульгатор содержит по меньшей мере один C₈-C₁₈ диэтаноламид жирной кислоты.

Предпочтительно, чтобы диэтаноламид жирной кислоты образовывался из смеси жирных кислот, имеющих от 8 до 18 атомов углерода. Особенно предпочтительно, чтобы диэтаноламид жирной кислоты был получен из природного источника. Подходящие природные источники включают кокосовое масло и пальмовое масло. Например, кокосовое масло представляет собой смесь кислот, включая капроловую, каприновую, лауриновую, миристиновую, пальмитиновую, стеариновую, олеиновую и линолевую кислоты.

В особенно предпочтительном варианте деэмульгатор содержит:

- а) по меньшей мере один C₈-C₁₈ диэтаноламид жирной кислоты;
- б) по меньшей мере одну C₁₂-C₂₄ жирную кислоту; и

- с) по меньшей мере один C₆-C₁₈ этоксилат спирта;
- д) необязательно по меньшей мере один сложный эфир сорбитана.

Предпочтительно деэмульгатор состоит по существу из компонентов (а), (б), (с) и необязательно (д). Если эмульсия типа нефть в воде содержит биотопливо, деэмульгатор предпочтительно содержит или по существу состоит из компонентов (а), (б), (с) и (д).

Согласно настоящему изобретению термин "состоит по существу из" означает, что композиция содержит менее 2 мас.%, предпочтительно менее 1 мас.% других компонентов.

Кроме того, использование указанной выше композиции деэмульгатора обеспечивает преимущества смазывающей способности, что улучшает качество НFO по сравнению с традиционными вариантами НFO с низким содержанием серы, доступными в настоящее время, в которых снижение содержания серы для выполнения требований экологического законодательства (IMO 2020) привело к снижению смазывающей способности НFO, что вызывает появление проблем механического характера.

Одной из характеристик компонентов, используемых в деэмульгаторах, является гидрофильно-липофильный баланс (HLB). Значения HLB можно рассчитать или определить экспериментальным путем. К стандартным методам расчета относятся методы Griffin (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 5 (1654): 259) или Davies (Gas/Liquid and Liquid/Liquid interface (Интерфейс газ/жидкость и жидкость/жидкость): Proceedings of the International Congress of the Surface Activity (1657). Однако предпочтительно, чтобы значения HLB получали экспериментальным путем. Поставщики материалов обычно предоставляют значения HLB для своей продукции, полученные экспериментальным путем. Специалисту известны подходящие методы определения значения HLB, такие как проведение сравнительного тестирования с использованием серии эмульсий с деэмульгатором и нефтепродуктом с известным значением HLB. Обычно для эмульсий типа вода в нефти используется HLB в диапазоне от 3,5 до 6. HLB в диапазоне от 8 до 18 используется для эмульсий типа нефть в воде.

Диэтаноламид кокосового масла обычно имеет значение HLB в диапазоне 13-14. Хотя необязательно, чтобы диэтаноламид имел значение HLB в этом диапазоне, предпочтительно, чтобы диэтаноламид имел значение HLB в диапазоне 11-16 и предпочтительно 13-14.

Диэтаноламиды жирных кислот на основе жирных кислот с менее чем 8 атомами углерода или более чем 18 атомами углерода могут необязательно присутствовать в смеси, хотя предпочтительно, чтобы они не присутствовали.

Предпочтительно, чтобы диэтаноламид жирной кислоты присутствовал в количестве от 40 до 90 мас.% деэмульгатора. Более предпочтительно, чтобы он присутствовал в количестве от 50 до 90 мас.% и более предпочтительно от 60 до 85 мас.%

Указанная по меньшей мере одна C₁₂-C₂₄ жирная кислота предпочтительно является насыщенной или мононенасыщенной, при этом мононенасыщенные жирные кислоты являются также предпочтительными. Жирная кислота предпочтительно представляет собой C₁₄₋₂₀ мононенасыщенную жирную кислоту. Особенно подходящей жирной кислотой является олеиновая кислота.

Значение HLB олеиновой кислоты составляет около 1. Низкий уровень HLB означает, что вещество обладает высокой липофильностью, и поэтому материал с такой липофильностью обычно не используется в качестве деэмульгатора. Предпочтительно, чтобы жирная кислота имела низкий HLB, предпочтительно ниже 3,5 и более предпочтительно ниже 2.

Жирные кислоты предпочтительно присутствуют в количестве от 1 до 15 мас.%, более предпочтительно от 2 до 10 мас.% и наиболее предпочтительно от 4 до 7 мас.% деэмульгатора.

C₆-C₁₈ этоксилат спирта предпочтительно получают из по меньшей мере одного спирта и более предпочтительно из по меньшей мере одного моноола. Этоксилаты предпочтительно имеют от 2 до 8 этоксигрупп. Предпочтительные этоксилаты включают этоксилат нонилфенола и C₉-C₁₂ этоксилаты. Подходящие этоксилаты коммерчески доступны. Подходящие этоксилаты включают Berol 260 и Ethylan 1005, которые представляют собой этоксилированные спирты узкого диапазона, коммерчески доступные от AkzoNobel.

Этоксилаты нонилфенола имеют диапазон значений HLB, зависящий от количества присутствующих этиленоксидных групп. Предпочтительный этоксилат нонилфенола имеет от 4 до 8 этиленоксидных групп, значение HLB которых составляет приблизительно от 9 до 12. Особенно предпочтительный этоксилат нонилфенола имеет 6 этиленоксидных групп и HLB приблизительно 11.

Значение HLB у Berol 260 составляет 10,5 и представляет собой C₉₋₁₁ спирт узкого диапазона с 4 этиленоксидными группами. Значение HLB у Ethylan 1005 составляет 11,6 и представляет собой C₁₀ спирт узкого диапазона с 3,5 этиленоксидными группами.

Предпочтительно, чтобы этоксилат спирта имел значение HLB в диапазоне от 9 до 12 и предпочтительно от 10 до 12.

Этоксилат спирта предпочтительно присутствует в количестве от 5 до 30 мас.% деэмульгатора. Кроме того, предпочтительно, чтобы этоксилат спирта присутствовал в количестве от 5 до 20 мас.% и более предпочтительно от 8 до 12 мас.%

Сложный эфир сорбитана представляет собой продукт реакции сорбитана и одной или большего количества карбоновых кислот. Предпочтительно карбоновые кислоты имеют от 8 до 22 атомов углерод-

да. Предпочтительно карбоновые кислоты имеют от 8 до 22 атомов углерода, что соответствует длине углеродных цепочек, встречающихся в жирных кислотах природного происхождения в триглицеридах. Особенно предпочтительными являются карбоновые кислоты, имеющие от 16 до 22 атомов углерода, и еще более предпочтительно - имеющие 18 атомов углерода. Жирные кислоты могут быть как линейными, так и разветвленными.

Подходят как насыщенные, так и ненасыщенные жирные кислоты. Однако ненасыщенные жирные кислоты являются предпочтительными.

Некоторые сложные эфиры сорбитана, которые подходят для использования в настоящем изобретении, включают:

Сложный эфир	HLB
Сорбитана тристеарат	2,1
Сорбитана моноолеат	4,3
Сорбитана изостеарат	4,7
Сорбитана триолеат	1,8
Сорбитана сесквиолеат	3,7

Подходящие сложные эфиры сорбитана имеют HLB менее 6,0. Предпочтительными сложными эфирами сорбитана являются эфиры, имеющие HLB от 3 до 5. Особенно предпочтительным является моноолеат сорбитана.

Конкретный предпочтительный деэмульгатор может содержать:

- a) 50-90 мас.% по меньшей мере одного C₈-C₁₈ диэтаноламида жирной кислоты;
- b) 2-10 мас.% по меньшей мере одной C₁₂-C₂₄ жирной кислоты;
- c) 5-20 мас.% по меньшей мере одного C₆-C₁₈ этоксилата спирта; и необязательно
- d) 10-40 мас.% по меньшей мере одного сложного эфира сорбитана. Предпочтительные компоненты от а до d определены выше.

В предпочтительном варианте реализации деэмульгатор содержит или по существу состоит из 80-90 мас.% компонента а, 4-8 мас.% компонента b и 5-15 мас.% компонента с.

В еще одном предпочтительном варианте реализации деэмульгатор содержит или по существу состоит из 55-65 мас.% компонента а, 4-8 мас.% компонента b, 5-15 мас.% компонента с и от 20 до 30 мас.% компонента d.

Деэмульгаторы согласно настоящему изобретению улучшают извлечение нефти из эмульсии типа нефть в воде, что является преимуществом. Таким образом, эти деэмульгаторы, которые можно производить с использованием природных материалов, полезны, поскольку они экологически безопасны, так как обычно не содержат компонентов, производство которых является вредным.

Деэмульгатор можно добавлять в эмульсию вместе с по меньшей мере одной C₁₂-C₂₄ жирной кислотой или простым моноалкиловым эфиром алкиленгликоля. Предпочтительно к 1 части деэмульгатора добавляют 5-10 частей жирной кислоты или простого моноалкилового эфира алкиленгликоля.

Указанная по меньшей мере одна C₁₂-C₂₄ жирная кислота предпочтительно является насыщенной или мононенасыщенной, при этом мононенасыщенные жирные кислоты являются также предпочтительными. Жирная кислота предпочтительно представляет собой C₁₄₋₂₀ мононенасыщенную жирную кислоту. По меньшей мере одна C₁₂-C₂₄ жирная кислота, используемая для разбавления деэмульгатора, может быть такой же как по меньшей мере одна C₁₂-C₂₄ жирная кислота, присутствующая в деэмульгаторе, или отличаться от нее. Особенно подходящей жирной кислотой является олеиновая кислота.

Комбинированная композиция деэмульгатора и жирных кислот, добавленная в эмульсию, может содержать:

- a) 10-20 мас.% по меньшей мере одного C₈-C₁₈ диэтаноламида жирной кислоты;
- b) 75-85 мас.% по меньшей мере одной C₁₂-C₂₄ жирной кислоты;
- c) 0,5-5% по меньшей мере одного C₆-C₁₈ этоксилата спирта; и необязательно
- d) 2-8 мас.% по меньшей мере одного сложного эфира сорбитана.

Предпочтительно комбинированная композиция может состоять по существу из компонентов (a), (b), (c) и необязательно (d). Предпочтительные компоненты (a)-(d) определены выше.

В альтернативном варианте комбинированная композиция деэмульгатора и простого моноалкилового эфира алкиленгликоля, добавленная к эмульсии, может содержать:

- a) 10-18 мас.% по меньшей мере одного C₈-C₁₈ диэтаноламида жирной кислоты;
- b) 0,4-2,0 мас.% по меньшей мере одной C₁₂-C₂₄ жирной кислоты;
- c) 0,5-5 мас.% по меньшей мере одного C₆-C₁₈ этоксилата спирта;
- d) 67,0-89,1 мас.% по меньшей мере одного простого моноалкилового эфира алкиленгликоля; и необязательно
- e) 2-8 мас.% по меньшей мере одного сложного эфира сорбитана.

Предпочтительно разбавленный деэмульгатор состоит по существу из компонентов (a), (b), (c), (d) и необязательно (e). Предпочтительные компоненты от (a) до (c) и (e) определены выше.

Простой моноалкиловый эфир алкиленгликоля предпочтительно представляет собой простой моно-

алкиловый эфир этиленгликоля и более предпочтительно простой моноалкиловый эфир этиленгликоля, в котором алкильная группа имеет от 1 до 6 атомов углерода. Более предпочтительно сложный эфир представляет собой 2-бутоксиглицерин (бутил окситол).

Простой моноалкиловый эфир алкиленгликоля предпочтительно используют в количестве 67,0-89,1% по массе и более предпочтительно от 68,5-83,5% по массе, еще более предпочтительно 70-80%.

Предпочтительно изобретение обеспечивает способ извлечения нефти из эмульсии типа нефть в воде, включающий:

(i) добавление 0,01-4,0 мас.% деэмульгатора к эмульсии типа нефть в воде, причем деэмульгатор содержит:

- a) по меньшей мере один C₈-C₁₈ диэтаноламид жирной кислоты;
- b) по меньшей мере одну C₁₂-C₂₄ жирную кислоту; и
- c) по меньшей мере один C₆-C₁₈ этоксилат спирта; и необязательно
- d) по меньшей мере один сложный эфир сорбитана; и

(ii) диспергирование деэмульгатора в нефти с использованием ультразвуковой обработки при уровне 2-50 Втс/г.

В другом аспекте изобретение предлагает способ извлечения нефти из отходов в виде эмульсии типа нефть в воде, включающий:

(i) добавление по меньшей мере 0,01 мас.% деэмульгатора к указанным отходам в виде эмульсии типа нефть в воде;

(ii) диспергирование деэмульгатора в нефти с использованием ультразвуковой обработки при уровне в диапазоне 2-50 Втс/г;

- (iii) разделение нефтяной и водной фаз;

причем деэмульгатор содержит C₁₂-C₂₄ карбоновую или сульфоновую кислоту или C₈-C₁₈ диэтаноламид жирной кислоты.

Деэмульгаторы, подходящие для использования в этом аспекте изобретения, содержат C₁₂-C₂₄ карбоновую или сульфоновую кислоту или их смесь. C₁₂-C₂₄ карбоновая или сульфоновая кислота может быть алифатической или ароматической, насыщенной или ненасыщенной. Подходящие карбоновые кислоты включают жирные кислоты, которые могут быть насыщенными или ненасыщенными, как описано выше.

В контексте данного документа сульфоновая кислота имеет формулу R-S(=O)₂-OH, где R представляет собой C₁₂-C₂₄ группу. R может представлять собой алкильную или арильную группу или их комбинацию, например алкиларильную группу.

"Алкил" представляет собой разветвленную, неразветвленную или циклическую насыщенную углеводородную группу, содержащую от 1 до 24 атомов углерода. Предпочтительно алкил содержит 6-20 атомов углерода, более предпочтительно 12-18 атомов углерода.

"Арильная" группа представляет собой ароматическую моноциклическую или бициклическую кольцевую структуру, содержащую 5-18 членов. Примеры арилов включают фенил, бифенил и нафтил.

Подходящие сульфоновые кислоты включают додецилбензольсульфоновую кислоту и децилбензольсульфоновую кислоту. Предпочтительно деэмульгатор содержит додецилбензольсульфоновую кислоту.

Деэмульгатор может содержать или по существу состоять из олеиновой кислоты или сульфоновой кислоты (предпочтительно додецилбензольсульфоновой кислоты). В этом аспекте деэмульгатор содержит по меньшей мере 80 мас.% олеиновой кислоты или сульфоновой кислоты, предпочтительно по меньшей мере 85 мас.%, 90 мас.%, 95 мас.%, 97 мас.% или 99 мас.%.

Предпочтительно деэмульгатор такой, как описано для использования в способе первого аспекта.

Предпочтительно деэмульгатор содержит олеиновую кислоту.

Предпочтительно деэмульгатор содержит:

- a) по меньшей мере один C₈-C₁₈ диэтаноламид жирной кислоты;
- b) по меньшей мере одну C₁₂-C₂₄ жирную кислоту; и
- c) по меньшей мере один C₆-C₁₈ этоксилат спирта;

d) необязательно по меньшей мере один сложный эфир сорбитана. Предпочтительно, деэмульгатор состоит по существу из компонентов (a), (b), (c) и необязательно (d).

Предпочтительно диэтаноламид жирной кислоты получают из диэтаноламида кокосового масла.

Предпочтительно этоксилат спирта представляет собой этоксилат нонилфенола.

Добавление деэмульгатора приводит к разрушению эмульсии, позволяя водной фазе и нефтяной фазе разделиться. Эффективность процесса разделения зависит от количества присутствующего деэмульгатора, степени смешивания эмульсии и деэмульгатора и температуры эмульсии.

Ультразвуковая энергия является эффективным и энергоэффективным средством приложения высокого сдвига и интенсивного напряжения к жидкостям, смесям порошок/жидкость и суспензиям. Это делает ее хорошей альтернативой смесителям с большими сдвиговыми усилиями, гомогенизаторам высокого давления и другим формам макросмешивания. Ультразвуковая обработка используется для перемешивания смеси с целью получения мелкой дисперсии.

Одним из преимуществ перемешивания эмульсии с использованием ультразвуковой обработки яв-

ляется скорость, с которой эмульсии могут разрушаться, а нефть и вода разделяться. Эмульсии можно разрушить за считанные минуты, а не часы. Количество воды, извлеченной из эмульсии, также увеличивается.

Применение ультразвука описывается в единицах Втс/г. Это мощность (Вт), прикладываемая каждую секунду (с) на грамм массы (г) или объем (мл) обрабатываемого ультразвуком материала. Каждый процесс имеет определенную энергию (Втс), оптимальную для каждого мл, и она различна для разных процессов. Если используется слишком мало удельной энергии, процесс является незавершенным. Однако если используемая удельная энергия слишком велика, это приводит к напрасной трате времени и энергии и потенциальному повреждению оборудования.

Установлено, что оптимальное значение Втс/г составляет 2-50 Втс/г, предпочтительно 5-30 Втс/г, в зависимости от соотношения разделяемых воды и нефти. Можно использовать более высокую удельную энергию, например до 250 Втс/г, но, как обсуждалось выше, это приводит к напрасной трате времени и энергии, поскольку разделение может быть достигнуто за то же время с использованием более низкого уровня энергии. Предпочтительно, чтобы значение Втс/г находилось в диапазоне 7-20 Втс/г, более предпочтительно в диапазоне 8-17 Втс/г, еще более предпочтительно в диапазоне 10-15 Втс/г.

В альтернативном варианте требуемая удельная энергия может быть измерена как мощность (Вт), прикладываемая каждую секунду (с) к объему (мл). На практике это значение может быть проще рассчитать, поскольку удельный вес эмульсии типа нефть в воде может варьироваться. Удельный вес эмульсий типа нефть в воде, разделенных способом по изобретению, обычно составляет 0,8-0,98 г/мл. Следовательно, 1 Втс/г эквивалентно 0,8-0,98 Втс/мл. Удельный вес НФО составляет около 1,0.

Установлено, что оптимальное значение Втс/мл составляет 2-62,5 Втс/мл, предпочтительно 5,1-37,5 Втс/мл, в зависимости от соотношения разделяемых воды и нефти. Можно использовать более высокую удельную энергию, например до 255 Втс/мл, но, как обсуждалось выше, это приводит к напрасной трате времени и энергии, поскольку разделение может быть достигнуто за то же время с использованием более низкого уровня энергии. Предпочтительно значение Втс/мл находится в диапазоне 7,1-25 Втс/мл, более предпочтительно в диапазоне 8,1-21,25 Втс/мл, еще более предпочтительно в диапазоне 10,2-18,75 Втс/мл.

Увеличение общей мощности часто означает сокращение времени, необходимого для ультразвуковой обработки определенного объема. И наоборот, увеличение объема материала, то есть увеличение масштаба, означает увеличение либо общего времени, либо прилагаемой мощности, необходимых для поддержания оптимального Втс/г.

Удельная энергия, необходимая для разрушения эмульсии, также может зависеть от концентрации присутствующего деэмульгатора. При использовании небольшого количества деэмульгатора требуется более высокая удельная энергия. Если используется больше деэмульгатора, то требуемая удельная энергия меньше. Предпочтительно деэмульгатор присутствует в количестве по меньшей мере 0,2 мас.% в расчете на количество эмульсии типа нефть в воде, а удельная энергия составляет по меньшей мере 10 Втс/г или 10,2 Втс/мл. Более предпочтительно деэмульгатор присутствует в количестве по меньшей мере 0,25 мас.% в расчете на количество эмульсии типа нефть в воде, а удельная энергия составляет по меньшей мере 7,5 Втс/г или 7,65 Втс/мл; или деэмульгатор присутствует в количестве по меньшей мере 0,5 мас.% в расчете на количество эмульсии типа нефть в воде, а удельная энергия составляет по меньшей мере 5,0 Втс/г или 5,10 Втс/мл.

Процесс деэмульгации обычно проводят при температуре 25-80°C, предпочтительно в диапазоне 55-70°C, более предпочтительно около 65°C.

Процесс деэмульгации обычно проводят при уровне pH от 4 до 7, предпочтительно при уровне pH 5,5.

После разрушения эмульсии вода и нефть могут быть разделены обычными способами, включая, например, центрифugирование или гравитационное разделение. Например, эмульсии можно позволить отстояться под действием силы тяжести, а воду/водный слой можно слить. Слитая вода может подвергаться дополнительной очистке, если это необходимо для дальнейшего снижения содержания нефти, например регулированию уровня pH, фильтрации и мембранный сепарации. В идеале количество нефти в воде снижается до уровня ниже 15 частей на миллион, чтобы она не считалась "загрязненной водой" и ее можно было безопасно и законно сбрасывать за борт или в море.

Обычно разрушенной эмульсии позволяют разделиться под действием силы тяжести. После смешивания деэмульгатора и эмульсии типа нефть в воде сразу начинается разделение. Время, необходимое для полного разделения водной и нефтяной фаз, может варьироваться в зависимости от концентрации используемого деэмульгатора, приложенной удельной энергии и температуры. Предпочтительно разделение завершается через 24 ч или менее. Предпочтительно фазы можно разделить через 24 ч. Предпочтительно фазы можно разделить через 12, 6, 5, 4, 2 ч или 1 ч. Однако в некоторых обстоятельствах может использоваться более длительное время разделения, превышающее 24 ч, например при наличии крупных хранилищ.

Отделенная нефть предпочтительно имеет содержание воды менее 10 об.%, более предпочтительно менее 5 об.%, менее 2,5 об.%, наиболее предпочтительно менее 1 об.%.

В другом аспекте настояще изобретение предлагает устройство для удаления воды из эмульсии типа нефть в воде, содержащее:

- (а) средство разделения, содержащее впускное отверстие;
- (б) необязательно средство для введения деэмульгатора, и
- (с) ультразвуковое устройство, находящееся в сообщении по текучей среде со средством разделения.

Средство разделения представляет собой устройство для разделения водной и нефтяной фаз эмульсии типа нефть в воде после разрушения эмульсии за счет добавления деэмульгатора. Средством разделения может быть центрифуга или резервуар-отстойник.

В эмульсию типа нефть в воде добавляют деэмульгатор, а затем смесь проходит через ультразвуковое устройство для обеспечения тщательного перемешивания. После ультразвуковой обработки смесь поступает в средство разделения, обеспечивающее разделение водной и нефтяной фаз.

В предпочтительном варианте реализации изобретения устройство содержит:

(а) резервуар-отстойник, содержащий впускное отверстие и первое выпускное отверстие, расположенные в основании резервуара-отстойника;

(б) необязательно средство для введения деэмульгатора;

(с) ультразвуковое устройство, сообщающееся по текучей среде с резервуаром-отстойником;

при этом ультразвуковое устройство находится в замкнутом контуре с резервуаром-отстойником.

Деэмульгатор предпочтительно представляет собой описанный выше деэмульгатор.

Впускное отверстие контролируется клапаном и позволяет эмульсии типа нефть в воде поступать в резервуар. Оно предпочтительно располагается ближе к верху резервуара.

Первое выпускное отверстие расположено у основания резервуара и позволяет сливать содержимое резервуара. Первое выпускное отверстие может быть расположено у основания сепарационного резервуара или оно может проходить наружу через боковую стенку резервуара рядом с основанием. После разрушения эмульсии и разделения нефти и воды отдельные фазы можно слить. Как водная, так и нефтяная фаза могут быть слиты через одно и то же выпускное отверстие. В альтернативном варианте может присутствовать второе выпускное отверстие, при этом водная фаза удаляется через одно выпускное отверстие, а нефтяная фаза - через другое выпускное отверстие. Каждое выпускное отверстие контролируется клапаном.

Резервуар-отстойник сообщается по текучей среде с ультразвуковым устройством, которое находится в замкнутом контуре с резервуаром-отстойником. Отходы в виде эмульсии типа нефть в воде вместе с деэмульгатором пропускают через ультразвуковое устройство, смешивая деэмульгатор и эмульсию. После ультразвуковой обработки эмульсии/деэмульгатора смесь возвращают в резервуар-отстойник. Содержимое резервуара-отстойника можно перекачивать в ультразвуковое устройство и возвращать в резервуар-отстойник. Содержимое резервуара-отстойника может быть пропущено через ультразвуковое устройство один или большее количество раз. Это необходимо для обеспечения достаточного смешивания деэмульгатора и эмульсии, чтобы фазы начали разделяться в течение 1 ч после начала отстаивания. Количество проходов через ультразвуковое устройство будет зависеть от нескольких факторов, включая скорость потока и мощность ультразвукового устройства. Содержимое резервуара-отстойника должно быть подвергнуто воздействию достаточной удельной энергии, чтобы обеспечить эффективное разделение. Как описано выше, обычно это значение составляет 2-50 Втс/г или 2-62,5 Втс/мл. Предпочтительно содержимое резервуара-отстойника проходит через ультразвуковое устройство 1-5 раз, более предпочтительно 1-3 раза, прежде чем его отправят на отстаивание.

Деэмульгатор может быть добавлен к эмульсии типа нефть в воде перед ее поступлением в резервуар-отстойник. В альтернативном варианте деэмульгатор может быть добавлен к эмульсии типа нефть в воде в резервуаре-отстойнике. Резервуар-отстойник может содержать дополнительное выпускное отверстие, контролируемое клапаном, для добавления деэмульгатора, или деэмульгатор может быть добавлен через то же выпускное отверстие, что и эмульсия типа нефть в воде. В дополнительном альтернативном варианте деэмульгатор может быть добавлен к эмульсии типа нефть в воде, когда она проходит из резервуара-отстойника в ультразвуковое устройство. Соединение между резервуаром-отстойником и ультразвуковым устройством может содержать выпускное отверстие, контролируемое клапаном, так что деэмульгатор может подаваться в эмульсию типа нефть в воде. Предпочтительно деэмульгатор добавляют, когда эмульсия поступает в ультразвуковое устройство, либо, если имеется, в насос, используемый для подачи эмульсии в ультразвуковое устройство, или незадолго до этого.

Подходящие ультразвуковые устройства включают промышленные ультразвуковые преобразователи, например, предназначенные для содействия реакции переэтерификации при производстве биодизельного топлива, например, производимые Hieslscher Ultrasound GmbH. К ним относятся как сонотроды, так и каскатроды. Можно использовать одно или большее количество ультразвуковых устройств. Несколько устройств, расположенных последовательно, позволяют увеличить пропускную способность. В альтернативном варианте можно использовать одно более крупное устройство для необходимой обработки того же объема за то же время.

В альтернативном аспекте изобретение предлагает устройство для удаления воды из отходов в виде

эмulsionи типа нефть в воде, содержащее:

- (a) резервуар-накопитель, содержащий впускное отверстие, выпускное отверстие и, необязательно, средство для введения деэмульгатора;
- (b) ультразвуковое устройство, сообщающееся по текучей среде с резервуаром-накопителем;
- (c) средство разделения.

Средство разделения представляет собой устройство для разделения водной и нефтяной фаз эмульсии типа нефть в воде после разрушения эмульсии за счет добавления деэмульгатора. Средством разделения может быть центрифуга или резервуар-отстойник.

В предпочтительном варианте реализации изобретения устройство содержит:

- (a) резервуар-накопитель, содержащий впускное отверстие, выпускное отверстие и, необязательно, средство для введения деэмульгатора;
- (b) ультразвуковое устройство, сообщающееся по текучей среде с резервуаром-накопителем;
- (c) резервуар-отстойник, сообщающийся по текучей среде с ультразвуковым устройством, причем резервуар-отстойник содержит впускное отверстие и выпускное отверстие, расположенное в основании резервуара-отстойника.

Эмульсию, которую необходимо разрушить, например судовые отстои, можно хранить в резервуаре-накопителе (1). Если эмульсия представляет собой эмульсию типа вода в нефти, ее можно преобразовать в эмульсию типа нефть в воде, добавив в резервуар по меньшей мере тот же объем, что и объем водной эмульсии. Эмульсию переносят в проточную ячейку ультразвукового устройства (4). Скорость потока можно регулировать с помощью насоса (2) и/или клапана (3).

В эмульсию добавляют деэмульгатор. Деэмульгатор можно добавить к эмульсии в резервуаре-накопителе (1). Резервуар-накопитель может содержать дополнительное впускное отверстие, контролируемое клапаном, позволяющее добавлять деэмульгатор. Деэмульгатор также можно добавлять через то же впускное отверстие, что и эмульсию.

В дополнительном альтернативном варианте деэмульгатор может быть добавлен к эмульсии типа нефть в воде, когда она проходит из резервуара-накопителя в ультразвуковое устройство (4). Соединение между резервуаром-накопителем и ультразвуковым устройством может содержать впускное отверстие, контролируемое клапаном, так что деэмульгатор может подаваться в эмульсию типа нефть в воде. Предпочтительно деэмульгатор добавляют, когда эмульсия поступает в ультразвуковое устройство, либо, если имеется, в насос (2), используемый для подачи эмульсии в ультразвуковое устройство, или незадолго до этого.

Эмульсия типа нефть в воде вместе с деэмульгатором пропускают через ультразвуковое устройство, смешивая деэмульгатор и эмульсию. После того как эмульсия/деэмульгатор подверглась ультразвуковой обработке за один проход, смесь можно перенести в резервуар-отстойник (7), и дать возможность водной и нефтяной фазам разделиться. Поток в резервуар-отстойник можно регулировать с помощью клапана (5).

Смешанные эмульсия/деэмульгатор могут подвергаться одному или большему количеству дополнительных циклов ультразвуковой обработки, прежде чем они поступят в резервуар-отстойник для отстаивания. Смешанные эмульсия/деэмульгатор могут необязательно рециркулироваться и переноситься обратно в резервуар-накопитель (1) или непосредственно в проточную ячейку (4) устройства для ультразвуковой обработки перед тем, как подвергнуться следующему циклу(ам) ультразвуковой обработки. Поток в резервуар-накопитель (1) можно регулировать с помощью клапана (6). Необязательные пути обозначены пунктирной линией на фиг. 3.

После того как эмульсия/деэмульгатор в достаточной степени перемешаются путем ультразвуковой обработки, смесь переносят в резервуар-отстойник и дают ей отстояться.

В альтернативном варианте смешанные эмульсия/деэмульгатор могут быть перенесены в резервуар-отстойник, а затем возвращены в устройство для ультразвуковой обработки для дальнейшего(их) цикла(ов) ультразвуковой обработки, прежде чем ей дадут отстаиваться.

Предпочтительные признаки резервуара-отстойника описаны выше.

Предпочтительные признаки деэмульгатора описаны выше.

В дополнительном аспекте настоящего изобретения предложено использование деэмульгатора для извлечения нефти из отходов в виде эмульсии типа нефть в воде, причем указанный деэмульгатор содержит:

- a) по меньшей мере один C₈-C₁₈ диэтаноламид жирной кислоты;
- b) по меньшей мере одну C₁₂-C₂₄ жирную кислоту; и
- a) по меньшей мере один C₆-C₁₈ этоксилат спирта; и необязательно
- c) по меньшей мере один сложный эфир сорбитана, при этом деэмульгатор используется в количестве по меньшей мере 0,01 мас.% в расчете на количество эмульсии.

Предпочтительные признаки деэмульгатора описаны выше. В дополнительном аспекте настоящего изобретения предложена композиция, содержащая:

эмulsionию типа нефть в воде, причем указанная эмульсия содержит по меньшей мере 50 мас.% воды и по меньшей мере 0,01 мас.% деэмульгатора;

при этом указанный деэмульгатор содержит:

- a) по меньшей мере один C₈-C₁₈ диэтаноламид жирной кислоты;
- b) по меньшей мере одну C₁₂-C₂₄ жирную кислоту;
- c) по меньшей мере один C₆-C₁₈ этоксилат спирта; и необязательно
- d) по меньшей мере один сложный эфир сорбитана.

Предпочтительные компоненты от a до d определены выше.

В альтернативном аспекте предложена композиция, содержащая:

отходы в виде эмульсии типа нефть в воде, причем эмульсия содержит по меньшей мере 50 мас.% воды и по меньшей мере 0,01 мас.% деэмульгатора;

при этом указанный деэмульгатор содержит или по существу состоит из олеиновой кислоты или сульфоновой кислоты.

Далее изобретение будет описано со ссылкой на следующие графические материалы.

На фиг. 1 проиллюстрировано разделение эмульсии на водный (вода) слой и нефтяной слой после добавления деэмульгатора и ультразвуковой обработки. Деэмульгатор представляет собой (a) олеиновую кислоту; (b) додецилбензольсульфоновую кислоту и (c) композицию деэмульгатора примера 1.

На фиг. 2 проиллюстрировано разделение эмульсии на водный (вода) слой и нефтяной слой после добавления деэмульгатора и ультразвуковой обработки. Деэмульгатор представляет собой (a) композицию деэмульгатора примера 1; (b) сочетание 1 массовой части композиции деэмульгатора примера 1 и 4 частей олеиновой кислоты и (c) сочетание 1 массовой части композиции деэмульгатора примера 1 и 4 частей бутилокситола.

На фиг. 3 проиллюстрировано устройство обработки.

Изобретение будет далее описано со ссылкой на следующие примеры.

Примеры

Готовили композицию деэмульгатора, содержащую:

85 мас.% диэтаноламида кокосовых жирных кислот (SABO®);

5 мас.% олеиновой кислоты (NuVest);

10 мас.% полиэтиоксилата нонилфенола.

Эмульсии.

Судовые отстой были получены от компании по утилизации нефтяных отходов. Пробы были взяты из танкера, который использовался для сбора судовых отстоев с судов.

Испытания.

Испытания проводили с использованием модифицированного варианта испытания с отбором проб откачиваемой эмульсии в бутылки. Деэмульгаторы добавляли в серию пробирок, каждая из которых содержала одинаковый объем эмульсии, подлежащей разрушению. К пробе добавляли деэмульгатор и подвергали ультразвуковой обработке с использованием 22 мм сонотрода (UP400St Hielscher Ultrasound Technology 400 Вт, 24 кГц) при максимальной амплитуде, 150 Вт при 65°C.

За разделением фаз следили по положению границы раздела вода/эмульсия и регистрировали объем отдельенной воды.

Пример 1.

2 мас.% композиции деэмульгатора добавляли к 500 мл судовых отстоев (500 г) и обрабатывали ультразвуком в течение 100 с. Уровень составлял приблизительно 30 Втс/г. Затем содержимому пробирки давали отстояться.

Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

	Количество	Деэмульгатор	Температура	Ультразвук	Ультразвук	Ультразвук	Вода/Общий объем
Топливо	мл	%	°C	Амплитуда	Мощность, Вт	Время, с	мм
HFO	500	2	65	Макс.	150	100	80/150

Результаты.

После отстаивания водная фаза имела высоту 80 мм при общей высоте 150 мм. Таким образом, исходная проба содержала около 54% воды.

Определяли содержание воды в нефти, которое составило 0%.

Пример 2.

Композиции тестировали для измерения количества деэмульгатора, необходимого для разрушения эмульсии.

100 мл судовых отстоев взвешивали, а затем смешивали с композицией деэмульгатора в количествах, указанных в табл. 2. Масса составила 100 г. Смеси эмульсии/деэмульгатора подвергали ультразвуковой обработке в течение 150 с, используя 22 мм сонотрод, при максимальной амплитуде, 150 Вт при

65°C. Уровень составлял приблизительно 225 Втс/г.

За разделением фаз следили по положению границы раздела вода/эмulsion и регистрировали объем отделенной воды.

Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

	Количество	Деэмульгатор	Температура	Ультразвук	Ультразвук	Ультразвук	Вода/Общий объем
Топливо	мл	%	°C	Амплитуда	Мощность, Вт	Время, с	мм
HFO	100	2	65	Макс.	150	150	18/34
HFO	100	1	65	Макс.	150	150	18/34
HFO	100	0,5	65	Макс.	150	150	18/34
HFO	100	0,25	65	Макс.	150	150	18/34

После отстаивания водная фаза имела высоту 18 мм при общей высоте 34 мм. Определяли содержание воды в нефти, которое составило 0%. Таким образом, уровень воды 18/34 мм означает полное разделение эмульсии. Результаты показывают, что уровень композиции деэмульгатора 0,25 мас.% достаточен для дестабилизации и полного разделения эмульсии.

Пример 3.

Исследовали уровень ультразвуковой обработки, необходимой для разрушения эмульсии.

0,25 мас.% деэмульгатора добавляли к 100 мл судовых отстоев (100 г) и обрабатывали ультразвуком с использованием 22 мм сонотрода при максимальной амплитуде, 150 Вт при 65°C. Продолжительность ультразвуковой обработки варьировали, как указано в табл. 3. Затем содержимому пробирки давали отстояться в течение 24 часов. За разделением фаз следили по положению границы раздела вода/эмulsion и регистрировали объем отделенной воды (мм воды/общая высота в мм).

Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

	Количество	Деэмульгатор	Температура	Ультразвук	Ультразвук	Ультразвук		Вода/Общий объем
Топливо	мл	%	°C	Амплитуда	Мощность, Вт	Время, с	Втс/г	мм
HFO	100	0,25	65	Макс.	150	5	7,5	18/34
HFO	100	0,25	65	Макс.	150	4	6,0	16/34
HFO	100	0,25	65	Макс.	150	2	3,0	12/34

После отстаивания измерения водной фазы варьировали в течение времени менее 5 с. Подлежащую обработке смесь эмульсии/деэмульгатора обрабатывали ультразвуком в течение по меньшей мере 5 секунд с использованием приведенных в качестве примера настроек мощности, что обеспечивало воздействие 7,5 Втс/г или более для достижения последовательного полного разделения в течение 24 часов. Полное разделение проб наблюдали после более длительного времени отстаивания.

Пример 4.

100 мл судовых отстоев взвешивали и смешивали с композицией деэмульгатора в количествах, указанных в табл. 4. Масса необработанных судовых отстоев составляла 100 г. Смеси эмульсии/деэмульгатора подвергали ультразвуковой обработке с использованием 22 мм сонотрода при максимальной амплитуде, 150 Вт, при температурах и в течение времени, указанных в табл. 4.

За разделением фаз следили по положению границы раздела вода/эмulsion и регистрировали количество отделенной воды (мм воды/общая высота в мм) через 24 ч.

Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

	Коли-чество	Деэмульга-тор	Темпера-тура	Ультра-звук	Ультразвук	Ультра-звук		Вода/Общий объем
Топли-во	мл	мас. %	°C	Амплитуда	Мощность, Вт	Время, с	Втс/г	мм
HFO	100	0	65	Макс.	150	0	0,0	0/34
HFO	100	0,05	65	Макс.	150	5	7,5	23/34
HFO	100	0,15	65	Макс.	150	5	7,5	22/34
HFO	100	0,25	55	Макс.	150	2	3,0	12/34
HFO	100	0,25	50	Макс.	150	0	0,0	16/34

Проба, не обработанная деэмульгатором или ультразвуком, имела однородный черный цвет без признаков разделения. В остальных пробах водная фаза имела мутный вид. Мутный вид и объем водной фазы более 18 мм указывал на наличие загрязнений и нефти. Поэтому разделение было неполным. Однако полное разделение произошло после того, как пробам дали отстояться в течение более длительного времени.

Результаты показывали, что уменьшение количества присутствующего деэмульгатора или температуры снижает эффективность разделения.

Пример 5.

100 мл судовых отстоев взвешивали и смешивали с 0,25 об.% композиции деэмульгатора, олеиновой кислотой или додецилбензолсульфоновой кислотой. Масса необработанных судовых отстоев составляла 100 г. Смеси эмульсии/деэмульгатора подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 с, используя 22 мм сонотрод, при максимальной амплитуде, 150 Вт при 65°C. Уровень составлял приблизительно 7,5 Втс/г. Затем пробам давали отстояться.

Как показано на фиг. 1, через 24 ч во всех пробах произошло разделение на водный и нефтяной слои. Достигнутая высота водного слоя была одинаковой, что указывало на то, что все три деэмульгатора были одинаково эффективны.

Ожидается, что этот способ позволит извлекать больше воды при более коротком времени, необходимом для отделения. Специалист в данной области сможет точнее определить количества композиции и воды.

Пример 6.

Одну часть композиции деэмульгатора смешивали с четырьмя частями по массе олеиновой кислоты или бутилокситола.

100 мл судовых отстоев взвешивали и смешивали с 0,25 об.% композиции деэмульгатора или композиции деэмульгатора, дополнительно содержащей олеиновую кислоту или бутилокситол, как указано в табл. 5. Масса необработанных судовых отстоев составляла 100 г. Смеси эмульсии/деэмульгатора подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 с, используя 22 мм сонотрод, при максимальной амплитуде, 150 Вт при 65°C. Уровень составлял приблизительно 7,5 Втс/г. Затем пробам давали отстояться.

Как показано на фиг. 2, через 1 ч пробы, смешанные с композицией деэмульгатора или деэмульгатором и олеиновой кислотой, образовали четко определенные слои. Через 24 ч во всех пробах произошло разделение с образованием водного и нефтяного слоев. Достигнутая высота водного слоя была одинаковой, что указывало на то, что все три деэмульгатора были одинаково эффективны.

	Количество	Деэмульгатор	Температура	Ультразвук	Ультразвук	Ультразвук		Вода/Общий объем
Топливо	мл	0,25%	°С	Амплитуда	Мощность, Вт	Время, с	Втс/г	мм
HFO	100	Деэмульгатор	65	Макс.	120–150	5	7,5	23/34
HFO	100	1 часть деэмульгатора: 4 части олеиновой кислоты	65	Макс.	120–150	5	7,5	23/34
HFO	100	1 часть деэмульгатора: 4 части бутилокситола	65	Макс.	120–150	5	7,5	23/34

Пример 7. Опытная установка.

Создали опытную установку, способную перерабатывать большие объемы эмульсий типа нефть в воде.

Сборный резервуар (емкостью 35-50 л) был соединен с проточной ячейкой ультразвукового преобразователя (UIP1000hdT (1000 Вт, 20 кГц) от Hielscher Ultrasonics). Выпускное отверстие проточной ячейки соединяли либо с обратным контуром к сборному резервуару, либо с отдельным резервуаром-отстойником. Внутри соединительных труб были размещены один или большее количество клапанов для регулирования потока текучей среды. Для перемещения текучей среды из сборного резервуара в проточную ячейку использовался объемный насос. Обычно ультразвуковой преобразователь может обрабатывать около 0,5-4,0 л/мин в зависимости от амплитуды и мощности, необходимой для обработки эмульсии.

Первоначально сборный резервуар был заполнен партией судовых отстоев. 0,25 об.% композиции деэмульгатора добавляли к приблизительно 5 л судовых отстоев в сборном резервуаре. Смесь эмульсии/деэмульгатора затем закачивали в проточную ячейку ультразвукового преобразователя и обрабатывали ультразвуком при 7,5 Втс/г, прежде чем переместить в резервуар-отстойник. Через 24 ч корабельные отстой разделились на водный и нефтяной слои. Результаты были аналогичны тем, которые были получены в предыдущих примерах.

В этом описании, если явно не указано иное, слово "или" используется в значении оператора, который дает в результате истинное значение, когда выполнены одно или оба из указанных условий, в отличие от оператора "исключающее или", который требует, чтобы было выполнено только одно из условий. Слово "содержащий" используется в значении "включающий", а не "состоящий из". Все сведения из предшествующего уровня техники, указанные выше, включены в настоящий документ посредством ссылки. Никакое указание какого-либо ранее опубликованного документа в настоящем документе не должно рассматриваться как признание или заявление о том, что его положения были общеизвестны в Австралии или где-либо еще на дату настоящего документа.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения нефти из эмульсии типа нефть в воде, включающий:

(i) добавление по меньшей мере 0,01 мас.% деэмульгатора к указанной эмульсии типа нефть в воде;
(ii) диспергирование деэмульгатора в нефти с использованием ультразвуковой обработки при уровне в диапазоне 2-50 Втс/г;

(iii) разделение нефтяной и водной фаз;

при этом деэмульгатор содержит:

- a) по меньшей мере один C₈-C₁₈ диэтаноламид жирной кислоты;
- b) по меньшей мере одну C₁₂-C₂₄ жирную кислоту;
- c) по меньшей мере один C₆-C₁₈ этоксилат спирта.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный деэмульгатор также содержит по меньшей мере один сложный эфир сорбитана.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанная нефть представляет собой топливную нефть.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что к указанной эмульсии типа нефть в воде добавляют 0,05-4,0 мас.% деэмульгатора.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что деэмульгатор содержит олеиновую кислоту.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что деэмульгатор содержит:

- a) 50-90 мас.% по меньшей мере одного C_8 - C_{18} диэтаноламида жирной кислоты;
- b) 2-10 мас.% по меньшей мере одной C_{12} - C_{24} жирной кислоты;
- c) 5-20 мас.% по меньшей мере одного C_6 - C_{18} этоксилата спирта.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что указанный деэмульгатор также содержит:

- d) 10-40 мас.% по меньшей мере одного сложного эфира сорбитана.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что ультразвуковую обработку осуществляют при 2-15 Втс/Г.

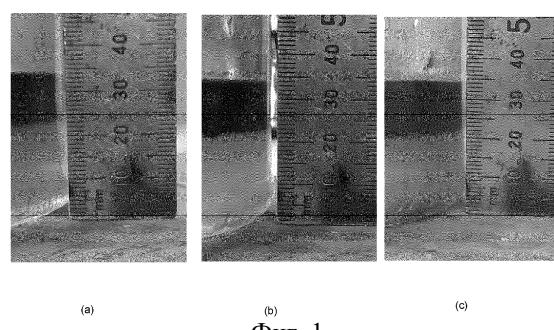
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий:

(i1) превращение эмульсии типа вода в нефти в эмульсию типа нефть в воде путем добавления объема воды, большего или равного объему эмульсии типа вода в нефти, перед этапом (i) или одновременно с ним.

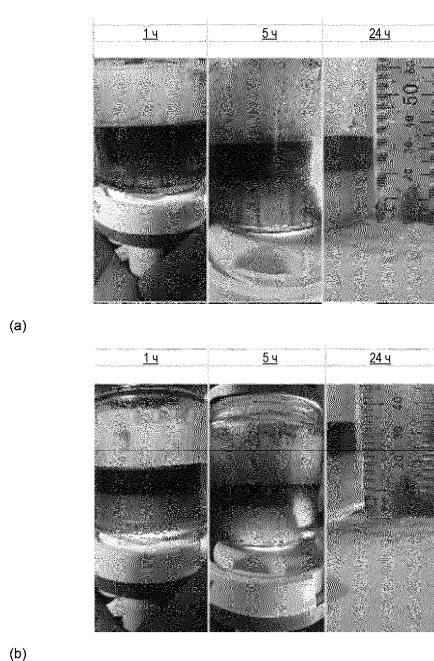
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что деэмульгатор добавляют вместе с по меньшей мере одной(им) дополнительной(ым) C_{12} - C_{24} жирной кислотой и/или простымmonoалкиловым эфиром алкиленгликоля.

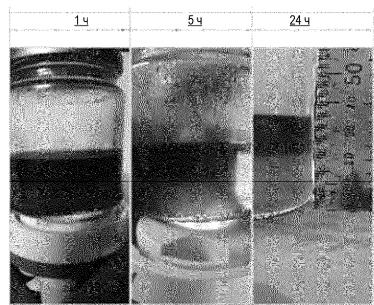
11. Способ по п.10, отличающийся тем, что соотношение деэмульгатора к по меньшей мере одной(ому) добавленной(ому) дополнительной(ому) C_{12} - C_{24} жирной кислоте и/или простому monoалкиловому эфиру алкиленгликоля составляет 1 часть деэмульгатора: 5-10 частей дополнительной жирной кислоты или простого monoалкилового эфира алкиленгликоля.

12. Способ по п.10 или 11, отличающийся тем, что общее количество деэмульгатора и по меньшей мере одной(ого) присутствующей(его) C_{12} - C_{24} жирной кислоты и/или простого monoалкилового эфира алкиленгликоля составляет 0,25-20,0 мас.%.

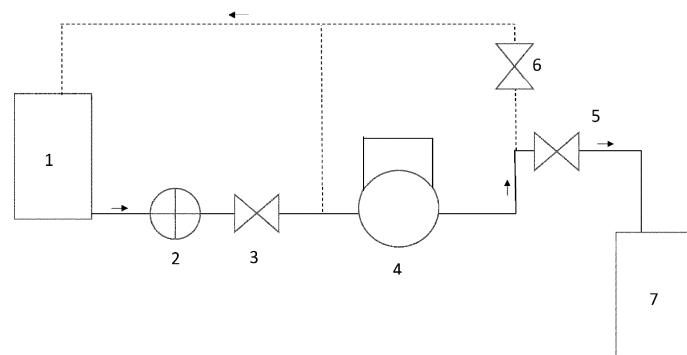


Фиг. 1





Фиг. 2
(c)



Фиг. 3

