

Oil demulsifiers based on local intermediates and wastes of chemical production
Mirzaakhmedova M. (Republic of Uzbekistan)
Деэмульгаторы нефтей на основе полупродуктов и отходов местных химических производств
Мирзаахмедова М. А. (Республика Узбекистан)

*Мирзаахмедова Мавлюда Ахмеджановна / Mirzaakhmedova Mavlyuda - старший научный сотрудник,
 Институт общей и неорганической химии, г. Ташкент, Республика Узбекистан*

Аннотация: в статье анализируются свойства и применение синтезированных деэмульгаторов на основе продуктов химических и нефтехимических производств Республики Узбекистан.

Abstract: the article analyzes the properties and applications of synthetic emulsion breakers based on the products of chemical and petrochemical production of the Republic of Uzbekistan.

Ключевые слова: обезвоживание, деэмульгатор, эмульсия, глицерин.

Keywords: dehydration, demulsifier, emulsion, glycerol.

Процесс разрушения нефтяных эмульсий сложен и длителен, нередко продолжается до нескольких суток, в связи с этим весьма актуальна проблема разработки деэмульгаторов и эффективного их применения [1]. Получение деэмульгаторов на основе местных полупродуктов глицерина, гексаметилентетрамина (ГМТА), этаноламинов и непредельных углеводородов, получающиеся на предприятиях переработки углеводородного сырья (Ферганский, Бухарский НПЗ, Шуртанский газохимический комплекс и т. д.), основывался на процессе конденсации этих полупродуктов при отработанных их оптимальных условиях.

Эти полупродукты имеют реакционноспособные функциональные группы, которые позволяют получить высокоэффективные деэмульгаторы, которые самостоятельно могут проявить деэмульгирующие свойства нефтяных дисперсий.

Глицерин даёт три ряда солей металлов производных-глицератов, (например, окиси меди и другие окислы), что соответствует кислотному свойству глицерина, и они выражены значительно сильнее, чем у одновалентного его спутника.

Таблица 1. Физико-химические свойства гликолей, ГМТА и этаноламинов

Наименование	Мол. масс г/моль	T _{кип} , °C	d ₄ ²⁰ г/см ³	Химическая формула	Растворимость ¹ в H ₂ O при °C, %	Деэмульгирующая ² способность из 3 % нефтяной эмульсии в г.
Этиленгликоль	62,12	197	1,1160	HOCH ₂ CH ₂ OH	100	0,02
Диэтиленгликоль	106,23	247,2	1,1185	HOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	100	0,01
Бутандиол	90,08	206,0	1,0121	CH ₃ CHOH-CHOH-CH ₃	75	0,2
Моноэтаноламин	61,10	172,2	1,0180	H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	60	0,2
Диэтаноламин	105,10	268,0	1,0966	HN(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	40	0,04
Триэтаноламин	149,21	279,4	1,1242	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	35	0,02
ГМТА	140,1	246,0 (разл)	1,0890	(CH ₂) ₆ N ₄	42	0,06
ГМДА	116,2	271,3	1,0240	NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂	30	0,015
Дигликоламин	105,1	221,50	1,0550	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	65	0,01
Диизопропаноламин	133,2	248,70	0,9890	NH(CH ₂ CH-CH ₃) ₂	50	0,03
Метилдиэтаноламин	119,2	231,30	1,0305	CH ₃ -N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	30	0,03
Глицерин	92,2	224,6	1,0014	HOCH ₂ -CHOH-H ₂ OH	100	0,01

¹Растворимость в воде определялась при 0°C воды с добавкой препаратов в раствор до появления помутнения.

²Деэмульгирующая способность препаратов определена путём разрушения при 40°C эталонной 3%-ной обратной эмульсий водонефтяной добавкой соответствующих граммов препарата в 2 мл спирта.

Как видно из данных таблицы, приведенные соединения хорошо растворяются в воде и могут поглощать воду углеводородных дисперсий, т. е. они хорошо деэмульгируют водно-углеводородные (нефть или газоконденсат) эмульсии. Более деэмульгирующими свойствами обладают неионогенные или амфолитные ПАВ, которые синтезируются из выше приведенных полупродуктов (таблица).

Синтез деэмульгаторов на основе глицерина, карбоновой кислоты и ГМТА, а также глицерина, моноэтаноламина и ГМТА может быть освоен в республике, так как указанные полупродукты отделяются на предприятиях республики: ГМТА - на ПО «Навоийазот», карбоновые кислоты и глицерин - на Кокандском маслоэкстракционном заводе (продукт кислотного расщипления хлопкового масла на ДЖК и глицерин). Моноэтанол- и диэтанол амины являются табельными полупродуктами, они многотоннажно завозятся из-за рубежа и используются при очистке природного газа в качестве абсорбента сероводорода и углекислоты.

Для установления оптимальных условий синтеза с определенной степенью олигомеризации компонентов, реакция проводится с изменением температуры, продолжительности и соотношения реагирующих полупродуктов.

Таблица 2. Условия синтеза деэмульгаторов

Условия синтеза			Изменение соотношения компонентов, в. ч.			Выход де-эмульгатора, %	Растворимость в воде, %
Время, мин.	Темп. °С	Испол раствор этил % от объем	Глице-рин	ГМТА	Ингредиенты		
Гликодеэмульгатор ГЭ						Окт. сп.	
1	180	200	-	5	1	1	76,5
2	240	220	25	10	2	1,5	80,6
3	300	240	50	12	1,5	2,0	81,5
Этаноламинодеэмульгатор -ЭГ						МЭА	
1	120	200	-	4	1,5	1,5	65,0
2	180	240	40	2	2,0	2,5	70,7
3	240	280	60	5	2,5	3,5	64,3
Карбоксидеэмульгатор - КГ						Карб. кислота	
1	180	200	-	3	1,5	2,0	72,4
2	240	230	30	4	2,5	2,5	70,2
3	300	260	50	5	3,0	3,0	74,5

Как видно из таблицы, все проводимые синтезы протекают при умеренных температурах (260-280°С) в небольшом промежутке времени (180-300 мин.) с объемным разбавлением этилового спирта при соответствующих нормах расхода компонентов реакции. Степень поликонденсации полупродуктов при этерификации в установленных режимах реакции оказалась различной, что выражается в изменении молекулярных масс деэмульгаторов.

Для оценки эффективности деэмульгирующего действия «ГД» к 150 г нефтяной эмульсии, содержащий 19 % эмульгированной воды и 37640 мг/л солей, добавляли деэмульгатор и эмульсию перемешивали на мешалке Вагнера в течение 10 мин. с интенсивностью 60 об/мин., по окончании перемешивания эмульсию обрабатывали деэмульгатором и отстаивали при 60°С 2 ч.

Затем выделившуюся свободную воду удалили, а в оставшейся нефти методом Дина и Старка определяли остаточную воду. При расходе деэмульгатора 37 г/т содержание остаточной воды в нефти не превышало 0,5 %, а солей - 870 мг/л, что свидетельствует о достаточно высокой деэмульгирующей способности полученного деэмульгатора «ГД».

Таблица 3. Молекулярное распределение продуктов конденсации и их свойства

Условное название ПАВ-деэмульгатора	Выход ПАВ, % масс	рН, 1,25%-ный р-р	Мол. масса, г/моль	Физические свойства		
				d_4^{20} , г/см ³	$\eta_{1,25}^{20}$ сПз	$\sigma_{1,25}^{20}$ 10 ³ н/м
«ГЭ»	82,0	7,1	625	1,045	7,1	58,0
«ЭГ»	71,0	7,2	740	1,025	6,1	56,1
«КГ»	74,3	7,6	710	1,030	7,2	41,5

Указанные в таблице свойства полученных деэмульгаторов соответствуют требованиям для их использования в процессе подготовки нефти по их обезвоживанию и обессоливанию.

Литература

1. *Левченко Д. М., Бергштейн Н. В., Николаева Н. М.* Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. М.: Химия, 1985. 167 с.