

ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН, ТЕХНОЛОГІЯ НАФТИ ТА ГАЗУ

УДК 665.622.3/4

Ю. В. Голич¹, П. І. Топільницький², В. В. Романчук²

¹ПАТ “Укртатнафта”,

²Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

ЛАБОРАТОРНІ ТА ПРОМИСЛОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ РІЗНИХ ВИРОБНИКІВ

© Голич Ю. В., Топільницький П. І., Романчук В. В., 2016

Наведено результати лабораторного дослідження деемульгаційної здатності нового деемульгатора ДМ-3 на основі суміші оксидів етилену та пропілену, порівняння його ефективності з промисловими деемульгаторами. Після одержання позитивних результатів лабораторних досліджень проведено промисловий пробіг деемульгатора ПМ 1441 марки Б, який має подібний склад до ДМ-3, та порівняння з імпортованим деемульгатором Demtrol 4225. Результати роботи в промислових умовах деемульгатора ПМ-1441 марки Б дають підстави для проведення промислових випробувань розробленого деемульгатора ДМ-3.

Ключові слова: деемульгатор, зневоднення, знесолення, деемульгаційна здатність.

Yu. Golych, P. Topilnytskyi, V. Romanchuk

LABORATORY AND INDUSTRIAL RESEARCH OF DEMULSIFIERS PRODUCED BY DIFFERENT MANUFACTURERS

© Golych Yu., Topilnytskyi P., Romanchuk V., 2016

Investigation results concerning laboratory testing of demulsifying ability of new DM-3 demulsifier on the basis of ethylene and propylene oxides mixture, comparison of its efficiency with industrial demulsifiers are presented. Industrial tests of PM 1441 B demulsifier, which has a similar composition to the DM-3, were conducted and its properties were compared to imported Demtrol 4225 demulsifier. The obtained results are the reasons for industrial tests of DM-3 demulsifier.

Key words: demulsifier, dehydration, desalting, demulsifying ability.

Постановка проблеми. У сучасних умовах підготовки до перероблення нафту зневоднюють та знесолюють за допомогою поєднання різних способів руйнування емульсій: механічного (фільтрація, центрифугування, обробка ультразвуком), термічного (підігрівання та відстоювання за атмосферного тиску), електричного (обробка в електричному полі змінного або постійного струмів), хімічного (додавання до емульсії реагентів-деемульгаторів) [1, 2]. Для знесолення нафт на нафтопереробному заводі переважно застосовують спосіб, що поєднує

термохімічне відстоювання під надлишковим тиском з використанням деемульгаторів та обробкою емульсії в електричному полі високої напруги [3 – 6].

При зневодненні разом з водою виділяється велика кількість солей. Залишковий вміст води після зневоднення становить близько 0,1 %, а залишкова кількість солей має становити до 5 мг/л [6].

На нафтопереробних заводах України, зважаючи на велику кількість різноманітних поверхнево-активних речовин, що випускаються вітчизняними, а особливо зарубіжними хімічними підприємствами, присутній достатньо широкий асортимент деемульгаторів, які використовуються в процесах знесолення та зневоднення. Відомі закордонні фірми пропонують різні деемульгатори під певними торговими марками – для кожного типу нафти підбирають найефективніший деемульгатор. Проте часто нафтопереробні заводи переробляють різні типи нафт або їхні суміші, що позначається на якості знесолення нафти. Можливі також випадки, коли ефективні в лабораторних умовах деемульгатори виявляються неефективними в промислових. Тому для встановлення ефективності деемульгатора потрібно його випробувати в промислових умовах порівняно з іншими.

Ефективність зневоднення та знесолення визначається правильним вибором деемульгатора. Деемульгатори сприяють чіткому розділенню фаз, виключають можливість утворення проміжних емульсій, що значно полегшує експлуатацію електрознесолюючих установок.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Поверхнево-активні речовини в водних розчинах поділяються на три основні групи: аніоноактивні, катіоноактивні та неіоногенні. Аніоноактивні та катіоноактивні речовини в водних розчинах дисоціюють на іони, неіоногенні речовини в водних розчинах іонів не утворюють.

Найпершим вітчизняним нейоногенним деемульгатором був ОП-10 – оксietильовані моно- і диалкілфеноли. Порівняно з аніоноактивними деемульгатором НЧК, який використовувався раніше майже на всіх НПЗ Радянського Союзу, ОП-10 був набагато ефективнішим: середні питомі витрати його становили 40–50 г/т нафти при електрознесоленні [4, 5]. У результаті було розроблено низку неіоногенних деемульгаторів, синтезованих на основі алкілфенолів, що відрізнялись походженням сировини. Наприклад, деемульгатор ВНИИ НП-58 – на основі побічних продуктів при виробництві присадки іонол; КАУФЭ14 – на основі фенолів, виділених з кам'яновугільної смоли; УФЭ – на основі висококиплячих вугільних фенолів тощо [5]. Однак, порівняно з іншими оксietильованими продуктами деемульгатори, отримані на основі алкілфенолів, були ефективнішими і виявляли високу селективність при руйнуванні емульсій різних типів нафт.

Найвищу деемульгаційну активність серед нейоногенних ПАР проявляють деемульгатори – блоккополімери оксидів етилену та пропілену, отримані на основі пропілен-, етиленгліколів, етилендіаміну та моноетаноламіну. Висока ефективність сполук цього типу зумовлена використанням як гідрофобної частини ПАР поліпропіленгліколю, молекулярну масу якого можна змінювати в широких межах. Змінюючи відношення молекулярних мас поліоксипропіленгліколевих та поліоксietиленгліколевих блоків в макромолекулах блоккополімерів, можна отримати широку гаму сполук з різними властивостями [6–8].

Деемульгаційна активність деемульгаторів залежить від будови самого блоккополімера, тобто від вмісту оксietиленових груп у макромолекулі, а також молекулярної маси блоккополімеру. До складу деемульгаторів окрім активної основи – ПАР – входять ще й розчинники. Розчинники впливають не тільки на технологічні характеристики деемульгаторів, а й на їх активність. Тому, розробляючи активну частину деемульгатора, необхідно врахувати її взаємодію з розчинником.

Властивості нейоногенних ПАР залежать як від абсолютних значень молекулярних мас оксипропілюваного та оксипропілюваного блоків в макромолекулі, так і від їх співвідношення – гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ). ГЛБ визначає спорідненість макромолекул блоккополімерів до полярного чи неполярного середовища, що насамперед впливає на розчинність у воді та нафті, а також на їх деемульгуючу здатність. Для ПАР-деемульгаторів існує оптимальний діапазон значення ГЛБ, в якому вони проявляють максимальну деемульгаційну активність.

Мета роботи: дослідити деемульгаційну ефективність в лабораторних умовах нового деемульгатора ДМ-3 на основі оксидів етилену та пропілену та порівняти її з ефективністю промислових деемульгаторів подібного складу, а також з деемульгаторами імпортного виробництва. Порівняти деемульгуючу здатність подібного за складом деемульгатора з імпортним у промислових умовах.

Експериментальна частина. На ПАТ “Завод тонкого органічного синтезу “Барва” сумісно з лабораторією ПАТ “Укртатнафта” синтезовано новий деемульгатор ДМ-3, який являє собою блоккополімер оксидів етилену та пропілену. Для порівняння його ефективності було взято відомі деемульгатори, а саме ПМ-1441 марки Б, склад якого подібний до ДМ-3, а також імпортні деемульгатори Диссольван 4411, Demtrol 4225.

Деемульгатор ПМ-1441 марки Б, що виробляється на ПАТ “ЗТОС “Барва”, являє собою блоккополімер оксидів етилену та пропілену, призначений для використання на нафтовидобувних та нафтопереробних підприємствах України в процесах знесолення та зневоднення нафти.

Деемульгатор “Диссольван” виробництва фірми Clariant (Швейцарія), який також є сумішшю оксидів етилену та пропілену, застосовують на нафтовидобувних підприємствах України в процесах знесолення та зневоднення нафти.

Деемульгатор Demtrol 4225 виробництва компанії Dow Chemical Company (Голландія), який є сумішшю нейоногенних катіоноактивних ПАВ у розчинниках, вперше випробовують в Україні.

Характеристику деемульгаторів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості деемульгаторів

Показник/деемульгатор	ПМ-1441 м.Б	ДМ-3	Диссольван 4411	Demtrol 4225
Активна речовина	Блоккополімери оксидів етилену та пропілену			Нейоногенні катіоноактивні ПАВ
Вміст активної речовини, %	42	50	50	50
Зовнішній вигляд	прозора або мутна рідина від безбарвної до блідо-жовтого кольору			
Кінематична в'язкість при 20 °С, мПа с	10	72	62	76
Густина при 20 °С, кг/м ³	956	938	944	935

Для проведення лабораторних досліджень зразок емульсії об'ємом 100 мл завантажували в екстрактор, обладнаний водяною сорочкою. В екстракторі за допомогою термостата підтримували задане значення температури. Екстрактори обладнано механічними мішалками, частоту обертання яких можна регулювати зміною напруги, яка подається на електродвигун, за допомогою лабораторних трансформаторів (ЛАТРів). Проби емульсії витримували при заданій температурі протягом 15 хв. Потім мікропіпеткою подавали задану кількість деемульгатора, який застосовували як 5 % водні розчини. Зразки емульсії після додавання деемульгатора перемішували мішалками протягом 5 хв. Кількість деемульгатора, що додавали до емульсії, 150 г/т. Після перемішування емульсію залишали відстоюватися протягом 3 год. Воду, що виділилась при відстоюванні емульсії, відділяли та заміряли об'єм. Для перевірки балансу по

воді визначали залишковий вміст води в емульсії. Досліди проводили за температури 50 та 60 °С. Результати досліджень наведено в табл. 2.

Лабораторні дослідження показали, що ефективність нового деемульгатора ДМ-3 була співвимірною з ефективністю промислового аналога ПМ-1441 марки Б та Диссольван 4411 за однакової витрати (150 г/т) та за температур 50 та 60 °С. Деемульгатор Demtrol показав дещо нижчу ефективність.

Таблиця 2

Порівняння зневоднювальних властивостей деемульгаторів

Деемульгатор	Темп-ра, °С	Час відстоювання, год	Витрата деемульгатора, г/т	Ступінь зневоднення, %
ПМ-1441 м.Б	50	3	150	82,3
ДМ-3	50	3	150	83,1
Диссольван 4411	50	3	150	82,5
Demtrol 4225	50	3	150	45,2
ПМ-1441 м.Б	60	3	150	89,7
ДМ-3	60	3	150	90,2
Диссольван 4411	60	3	150	88,4
Demtrol 4225	60	3	150	56,8

Наступний етап досліджень передбачав промисловий пробіг на електрознесолювальній установці (ЕЛЗУ) ГК-3/1 ПАТ “Укртатнафта” з метою порівняння деемульгаційної ефективності промислового деемульгатора ПМ-1441 марки Б як такого, що має подібний склад та властивості нового деемульгатора ДМ-3, та деемульгатора Demtrol 4225 компанії DOW в аналогічних умовах ведення технологічного процесу та переробки приблизно однакової за якістю нафтової сировини.

Дані лабораторного контролю подано за січень–жовтень 2015 року, при цьому деемульгатор Demtrol 4225 подавали в серпні місяці, решту часу використовували ПМ 1441. В січні, серпні і вересні на завод постачали суміш українських нафт, а впродовж лютого-липня і жовтня до суміші українських нафт додавали нафту CPC Blanc (Казахстан). Характеристику нафт наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Характеристика сировини

Показник	Суміш українських нафт	Нафта CPC Blanc
Вміст сірки, %	0,6-0,7	0,6-0,7
Вміст меркаптанів, %	0,0011-0,0027	0,05-0,06
Вихід фр. до 180 °С, %	25-27	37-38
Вихід фр. до 360 °С	58-60	72-75

Для приготування робочого розчину та забезпечення стабільної роботи дозувального насосу з врахуванням рекомендацій Dow Chemical деемульгатор Demtrol змішували з прямогонною бензиновою фракцією 105–180 °С у співвідношенні 30:70.

Кількість кожного деемульгатора давали з розрахунку 12 г/т. Для контролювання процесу знесолення та зневоднення проводили лабораторний контроль якості сирової та знесоленої нафти за такими показниками:

- концентрація хлористих солей і масової частки води на вході та виході з ЕЛЗУ;
- рН, вміст Fe²⁺, Cl⁻, H₂S, NH₃ у технологічному конденсаті рефлюксних ємностей Е-1, Е-2 блока АТ-1 установки ГК-3/1 №1;
- рН, вміст нафтопродуктів та хлор-йонів в стоках ЕЛЗУ-АТ-1 на виході з установки.

Дані лабораторного контролю наведено в табл. 4–6.

Таблиця 4

**Дані лабораторного контролю якості сирі та знесоленої нафти
установки ЕЛЗУ-АТ-1 за 2015 рік**

Місяць	Сира нафта		Нафта знесолена на виході з установки	
	хлориди, мг/л	H ₂ O, % об	хлориди, мг/л	H ₂ O, % об
Використання деемульгатора ПМ-1441				
січень	15,51	0,5	3,16	0,08
лютий	16,96	0,72	2,57	0,10
березень	14,18	0,25	2,74	0,10
квітень	26,91	0,15	4,84	0,16
травень	22,10	0,16	3,01	0,11
червень	13,83	0,27	2,22	0,12
липень	17,07	0,29	2,11	0,11
вересень	10,43	0,38	2,58	0,11
жовтень	7,21	0,21	1,74	0,11
<i>Середнє значення за 9 місяців</i>	<i>16,02</i>	<i>0,33</i>	<i>2,77</i>	<i>0,11</i>
<i>Середнє значення за січень і вересень</i>	<i>12,97</i>	<i>0,44</i>	<i>2,87</i>	<i>0,09</i>
Використання деемульгатора Demtrol				
серпень	14,27	0,49	1,80	0,15

Таблиця 5

**Дані лабораторного контролю якості
технологічного конденсату за 2015 рік**

місяць	Е-1				Е-2				
	pH	Fe ⁺² мг/л	Cl мг/л	H ₂ S мг/л	pH	Fe ⁺² мг/л	Cl мг/л	H ₂ S мг/л	NH ₃ мг/л
Використання деемульгатора ПМ-1441									
січень	5,59	3,27	2,40	19,85	4,933	4,04	12,27	22,9	38,05
лютий	5,17	5,47	7,93	15,15	4,10	7,59	80,52	19,55	21,98
березень	5,06	6,80	5,67	24,42	3,43	9,14	140,14	23,95	21,14
квітень	4,67	7,11	15,17	20,19	2,39	13,63	532,96	20,62	25,65
травень	5,62	2,23	3,88	21,83	5,10	4,28	117,65	23,28	18,89
червень	5,60	2,59	11,52	18,00	4,29	5,34	99,08	20,50	12,31
липень	4,59	7,74	4,45	14,13	2,59	10,69	244,59	16,30	16,57
вересень	5,27	2,40	1,42	13,05	5,41	2,13	9,48	74,73	69,14
жовтень	4,34	8,82	1,05	10,27	2,79	8,12	202,32	63,91	69,34
<i>Середнє значення за 9 місяців</i>	<i>5,10</i>	<i>5,16</i>	<i>5,9</i>	<i>17,4</i>	<i>3,89</i>	<i>7,22</i>	<i>159,89</i>	<i>31,75</i>	<i>32,56</i>
<i>Середнє значення за січень і вересень</i>	<i>5,43</i>	<i>2,83</i>	<i>1,91</i>	<i>16,45</i>	<i>5,17</i>	<i>3,08</i>	<i>10,87</i>	<i>48,82</i>	<i>53,59</i>
Використання деемульгатора Demtrol									
серпень	5,09	4,42	1,82	7,80	5,06	3,02	11,04	22,40	25,84

Порівнюючи роботу деемульгаторів ПМ-1441 марки Б в період січня і вересня і деемульгатора Demtrol в серпні, коли як сировину подавали тільки суміш українських нафт, можна констатувати, що показники їх ефективності були переважно схожі: за кількістю залишкових хлоридів у знесоленій нафті дія Demtrol була дещо ефективнішою, але програвала за кількістю відстоюної води. При цьому знесолення відбувалось на 78 %, зневоднення – на 80 % (при ПМ-1441). При використанні Demtrol знесолення відбувалось на 88 %, зневоднення – на 70 %.

За кількістю хлоридів та йонів заліза в технологічному конденсаті в ємностях Е-1 та Е-2 оцінювали ефективність деемульгаторів. Кількість хлоридів була на задовільному рівні – 1,82–11,04 мг/л при використанні Demtrol та 1,91–10,87 мг/л при використанні ПМ-1441, що свідчить про співрозмірну ефективність цих деемульгаторів. Кількість йонів заліза була вищою при використанні Demtrol, що є свідченням про виникнення корозії і відповідно незадовільне знесолення нафти цим деемульгатором. Проте за 9 місяців роботи ПМ-1441 кількість хлоридів в ємності Е-2 була значно вищою (майже 160 мг/л), що можна пояснити надходженням на переробку корозійноактивної казахської нафти з високим вмістом хлорорганічних сполук, які під час нагрівання нафти перед атмосферною колоною до 340–350 °С розкладаються до HCl.

Таблиця 6

Дані лабораторного контролю якості стоків ЕЛЗУ-АТ-1

місяць	Стоки ЕЛЗУ на виході з установки		
	рН	Н/п мг/л	СГ мг/л
Використання деемульгатора ПМ-1441			
січень	7,58	126,09	376,32
лютий	7,59	238,39	401,22
березень	7,41	91,34	425,89
квітень	7,18	224,36	452,09
травень	7,32	52,02	399,87
червень	7,74	16,21	341,88
липень	7,38	172,60	290,04
вересень	7,51	25,94	294,16
жовтень	7,45	277,36	242,49
<i>Середнє значення за 9 місяців</i>	7,46	136,03	358,22
<i>Середнє значення за січень і вересень</i>	7,54	76,02	335,24
Використання деемульгатора Demtrol			
серпень	7,51	38,89	365,49

Технологічні стоки ЕЛЗУ направляються на очисні споруди і повинні містити якомога менше шкідливих речовин, які можуть отруювати довкілля. В технологічних стоках цієї установки містились нафтопродукти в кількості 76,02 мг/л при використанні ПМ-1441 та 38,89 мг/л при використанні Demtrol. Вміст хлоридів в кількості 335,24 мг/л при використанні ПМ-1441 та 365,5 мг/л при використанні Demtrol, які були вилучені з нафти, свідчить про задовільну дію обох деемульгаторів.

Висновки. 1. Лабораторні дослідження показали високу ефективність розробленого деемульгатора ДМ-3 порівняно з відомим ПМ-1441 та Диссольтван 4411. Деемульгатор Demtrol у лабораторних умовах показав нижчу ефективність.

2. Промислові порівняльні випробування деемульгатора Demtrol та ПМ-1441 показали нижчу зневоднювальну ефективність першого, при цьому значно вища вартість цього деемульгатора робить його неконкурентоздатним.

3. Деемульгатор ПМ-1441 при роботі на суміші українських нафт та СРС Вланс (Казахстан) показав високу ефективність із знесолення та зневоднення, але високий вміст хлорорганічних сполук у казахській нафті вимагає більших витрат інгібітора корозії та нейтралізатора в колоні К-1.

4. Позитивні результати роботи в промислових умовах деемульгатора ПМ-1441 дають підстави для проведення промислових випробувань розробленого деемульгатора ДМ-3, який має аналогічний механізм дії та подібний склад.

1. Topilnytskyu P. *Corrosion Protection of Oil Production and Refinery Equipment [Текст] / Petro Topilnytskyu // Chemistry & Chemical Technology. – Vol. 1. – 2007. – No. 1. – P. 45–54.* 2. Romanchuk V. *Investigation of reagents with different chemical compositions for protection of oil primary refining equipment [Текст] / Viktoria Romanchuk, Petro Topilnytskyu // Chemistry & Chemical Technology. – Vol. 4. – No. 3. – 2010. – P. 231–236.* 3. Хуторянський, Ф. М. *Подготовка к переработке стойких высокообводненных ловушечных эмульсий НПЗ [Текст] / Ф. М. Хуторянський. – СПб.: Химиздат, 2006. – 152 с.* 4. Левченко Д. Н. *Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения [Текст] / Д. Н. Левченко, Н. В. Бергштейн, А. Д. Худякова, Н. М. Николаева. – М.: Химия, 1967. – 200 с.* 5. *Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность: Справ. изд. [Текст] / Ю. И. Арчаков, Б. М. Тесля, М. К. Старостина и др.; под ред. Б. В. Строкана, А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1987. – 280 с.* 6. Капустин В. М. *Химия и технология переработки нефти [Текст] / В. М. Капустин, М. Г. Рудин. – Химия, 2013–496 с.* 7. Максимик В. Я. *Вдосконалення процесу зневоднення та знесолення нафтових емульсій неіоногенним деемульгатором.: автореф. дис. ... канд. техн.наук: спец. 05.17.07 [Текст] / В. Я. Максимик; Нац. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів, 2002. – 20 с.* 8. Ромашко І. С. *Зневоднення нафтових емульсій поліестерами на основі поліетиленгліколів: автореф. ... дис. канд. техн. наук: спец.05.17.07 [Текст] / І. С. Ромашко; Нац. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів, 2002. – 20 с.*