

Barbara Gaździk  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Efektywne deemulgatory do lekkich rop naftowych przeznaczonych do stosowania na platformach wydobywczych

### Część literaturowa

#### **Wprowadzenie**

Eksploatowanej ropie naftowej zawsze towarzyszy woda produkcyjna. Wydobywana ropa zawiera różne ilości wody, w zależności od złoża. Zawiera ona również sole nieorganiczne, takie jak: chlorki (sodu, potasu, magnezu), siarczany (sodu, potasu, magnezu) i węglany. Obecność wody i soli jest przyczyną korozji urządzeń procesowych podczas przerobu ropy naftowej. Obecność wody dodatkowo przyczynia się do wzrostu mikroorganizmów w rurociągach i zbiornikach [13, 17].

Jedną z metod usuwania soli z ropy jest rozpuszczenie soli w wodzie słodkiej. W celu wyekstrahowania wodorozpuszczalnych soli i hydrofilowych osadów stałych do ropy naftowej dodawana jest woda. Woda do „przemycania” dodawana jest w ilości od 4% do 15% (v/v) w przeliczeniu na ropę naftową. W kolejnym etapie wprowadzane są deemulgatory i następuje proces deemulgowania. W wyniku procesu deemulgowania usuwana jest woda i obniżane jest stężenie soli w ropie naftowej. Jakość uzyskiwanej ropy naftowej jest oceniana poprzez ilość soli i wody w niej zawartej. Zawartość wody w oddzielonej ropie powinna być niższa niż 1% (v/v), korzystnie poniżej 0,5% (v/v), zaś zawartości soli powinna mieścić się w granicach od 3 mg/kg do 5 mg/kg [17].

Kiedy ropa naftowa i woda są transportowane przez rury wydobywcze i sprzęt wiertniczy, te dwie fazy są mieszane z taką energią i pod tak dużym ciśnieniem, że powoduje to wytworzenie bardzo stabilnej emulsji. Wytworzona mieszanina jest typową emulsją „woda w oleju” (W/O).

Ten rodzaj emulsji może być bardzo stabilny z uwagi na obecność w ropie emulgatorów naturalnych, takich jak: asfalteny, kwasy naftenowe i żywice. Naturalne emulgatory tworzą film na powierzchni międzyfazowej, obniżają napięcie międzyfazowe pomiędzy ropą naftową i wodą, a także zapobiegają agregacji, a co za tym idzie – koalescencji cząstek fazy wodnej. Tworzeniu się emulsji sprzyja również obecność małych, skryzalizowanych cząsteczek parafin i glinokrzemianów. Wytworzona emulsja (W/O) charakteryzuje się znacznie wyższą lepkością niż lepkość ropy naftowej, co utrudnia jej transport.

Szczególnie trudną do rozdzielenia jest emulsja wytwarzana przy udziale ciężkich rop naftowych, zawierających dużą ilość asfaltenów, żywic, parafin i kwasów naftenowych. Asfalteny i żywice mają podobny charakter chemiczny, różnią się natomiast masą cząsteczkową. Asfalteny są to składniki ropy naftowej nierozpuszczalne w n-heptanie ani n-pentanie, ale rozpuszczalne w toluenie. Żywice natomiast są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach alifatycznych i aromatycznych. Obie te grupy związków pełnią rolę środka powierzchniowo czynnego z uwagi na ich charakter hydrofobowo-hydrofilowy. W obecności żywic cząsteczki asfaltenów utrzymywane są w postaci dyspersji w ropie naftowej. Zawierające duże ilości asfaltenów i żywic ropy naftowe wymagają specjalnych, wysokiej klasy deemulgatorów [2, 5, 7].

#### **Mechanizm deemulgowania w literaturze**

Wydzielenie wody z ropy naftowej zwykle odbywa się poprzez separację grawitacyjną lub elektrokoalescencję.

Wymaga to jednak długiego czasu. Na ogół jednak firmy zajmujące się wydobyciem ropy naftowej korzystają ze środków chemicznych – deemulgatorów. Naturalne emulgatory obecne w ropie obniżają napięcie międzyfazowe pomiędzy ropą naftową i wodą oraz stabilizują emulsję. Zadaniem deemulgatorów jest usunięcie naturalnych emulgatorów i zajęcie ich miejsca na powierzchni międzyfazowej [2, 6].

Deemulgatory, które są rozpuszczalne tylko w wodzie, nie wykazują dobrych właściwości deemulgujących. Badania wykazują, że lepsze wyniki można uzyskać, stosując mieszaniny środków powierzchniowo czynnych, rozpuszczalnych zarówno w wodzie, jak i w fazie olejowej. W deemulgatorach niejonowych tlenek etylenu (EO) nadaje cząsteczce hydrofilowość (powinowactwo do wody), a tlenek propylenu (PO) – hydrofobowość (powinowactwo do oleju). Deemulgatory rozpuszczalne w wodzie po wprowadzeniu do emulsji ropy naftowej z wodą zajmują miejsce asfaltenów i żywic, a co za tym idzie – obniżają napięcie międzyfazowe. Wprowadzenie deemulgatorów olejorozpuszczalnych neutralizuje ten efekt, prowadząc do rozbicia emulsji [19, 20, 24].

Cechą charakterystyczną deemulgatorów jest rozpuszczalność względna, którą ocenia się za pomocą liczby RSN (ang. *relative solubility number*). Przyjmuje się, że wartość  $RSN < 13$  odpowiada deemulgatorom nierozpuszczalnym w wodzie,  $RSN$  w granicach  $13 \div 17$  wykazują substancje dyspergujące w wodzie, zaś deemulgatory o  $RSN > 17$  uważane są za rozpuszczalne w wodzie. Generalną zasadą, która obowiązuje podczas procesu deemulgowania, jest zastosowanie środka powierzchniowo czynnego o dużej masie cząsteczkowej, który powinien usunąć z powierzchni międzyfazowej emulgatory o niższej masie cząsteczkowej [19, 20, 24].

Cząsteczki wody rozproszone w ropie naftowej poruszają się ustawicznie bezładnym ruchem (ruchy Browna), będącym wynikiem zderzeń małych cząstek fazy rozproszonej (wody) z cząstkami fazy rozpraszającej (ropy naftowej). Emulsja W/O jako układ o silnie rozwiniętej powierzchni będzie dążyć w samorzutnym procesie do zmniejszenia sumarycznej powierzchni międzyfazowej. Charakterystyczne dla emulsji W/O są dwa zjawiska: koalescencja i rozwarstwianie. Koalescencja (samorzutna lub wymuszona) jest procesem zmniejszania stopnia zdyspergowania emulsji W/O poprzez łączenie małych kropelek wody w większe w chwili, gdy zderzają się one w wyniku ruchów Browna. W wyniku koalescencji emulsja traci stabilność, na jej powierzchni pojawia się warstwa ropy naftowej, emulsja W/O ulega rozwarstwieniu. Kropelki wody tworzą w wyniku agregacji struktury, które opadają

w dół emulsji, co prowadzi do wytworzenia się dwu lub więcej warstw emulsji, różniących się stężeniem fazy zdyspergowanej – wody [3].

Skład ropy naftowej i solanki w procesie wydobycia ropy zmienia się ustawicznie, jest różny dla różnych kopalni, a nawet dla tego samego złoża w czasie. Dlatego kompozycja deemulgatora powinna być dostosowana do każdego warunków wydobycia ropy. Najlepszym zatem rozwiązaniem dla uzyskania optymalnego rezultatu jest stosowanie mieszanin deemulgatorów. Znaną praktyką jest stosowanie deemulgatorów o niskim i wysokim RSN i uzyskanie optymalnej mieszanki dla określonych warunków eksploatacji [23].

### **Właściwości funkcjonalne deemulgatorów**

Deemulgator dozowany jest do głowicy odwiertu, skąd przechodzi wraz z ropą przez system separacji. Po oddzieleniu wody ropa naftowa kierowana jest do tankowca lub ropociągu, natomiast woda płynie do systemu oczyszczania.

Przez deemulgator stosowany przy wydobyciu ropy rozumiane jest medium, które:

- umożliwi rozdział emulsji ropa naftowa–woda na dwie fazy: węglowodorową i wodną,
- obniża zasolenie ropy naftowej,
- obniża lepkość ciężkich rop naftowych.

Po rozdzieleniu emulsji na dwie fazy powinny one spełniać następujące wymagania:

- faza wodna nie powinna zawierać więcej węglowodorów niż 15 mg/kg,
- faza węglowodorowa nie powinna zawierać więcej wody niż 0,5% (v/v),
- faza węglowodorowa nie powinna zawierać więcej soli niż  $3 \div 5$  mg/kg.

Dodatkowo deemulgator powinien charakteryzować się:

- temperaturą zapłonu powyżej  $+30^{\circ}\text{C}$ , korzystnie powyżej  $60^{\circ}\text{C}$ ,
- temperaturą płynięcia poniżej  $-30^{\circ}\text{C}$ ,
- brakiem toksyczności i negatywnego oddziaływania na środowisko naturalne,
- jego właściwości powinny być dostosowane do każdego warunków produkcji.

Spełnienie tych wszystkich wymagań jest trudne i dlatego najlepszym rozwiązaniem są mieszaniny środków powierzchniowo czynnych rozpuszczone w rozpuszczalnikach organicznych.

Deemulgatory w kopalniach ropy naftowej dozowane są w sposób ciągły do głowic odwiertów. Typowe dozowanie wynosi od 10 mg/kg do 250 mg/kg.

Z uwagi na coraz wyższe ograniczenia środowiskowe podczas wydobycia ropy naftowej istnieje tendencja do ograniczania ilości stosowanych chemikaliów, poszukiwania bezpiecznych, bardziej efektywnych produktów. Większość deemulgatorów, szczególnie przeznaczonych do ciężkich rop naftowych, zawiera grupy fenolowe. Nowoczesne formułacje powinny być mniej toksyczne, a ich efektywność powinna przewyższać efektywność deemulgatorów klasycznych [1, 2].

Środki powierzchniowo czynne stosowane we współczesnych kompozycjach deemulgatorów to głównie:

- etoksylogowane żywice fenolowe,
- dendrymery,
- kopolimery blokowe tlenku etylenu i tlenku propylenu,
- estry polioli,
- poliglikole,
- estryfikowane polimery fenolowe,
- estry glikolowe,
- poliamidy,
- poliaminy,
- związki oksyalkilenowane,



Rys. 1. Platforma wiertnicza i tankowiec z ropą naftową

- pochodne krzemooorganiczne,
- sole kwasów organicznych.

Substancje te rozpuszczane są zwykle w rozpuszczalniku węglowodorowym, zapewniającym stabilność mieszaniny, rozpuszczalnik dodatkowo obniża temperaturę płynięcia deemulgatora. Niekiedy niezbędne jest wprowadzenie solubilizatora – rozpuszczalnika zwiększającego stabilność kompozycji, może to być drugi rozpuszczalnik węglowodorowy lub alkoholowy [4, 8–17, 21–23].

### Część doświadczalna

Badania procesu deemulgowania prowadzono według własnej procedury, opracowanej na podstawie normy PN-86/C-04065 [18], dostosowując warunki badania do stawianych wymagań dla deemulgatorów do rop naftowych oraz warunków panujących na platformach wiertniczych. Metoda ta jest metodą porównawczą, właściwości badanych deemulgatorów są porównywane pomiędzy sobą oraz z próbką odniesienia. Jako próbkę odniesienia wybrano handlowy deemulgator o najwyższej skuteczności.

Badanie polega na ocenie rozdziału emulsji ropy z wodą morską w ustalonych odstępach czasu. Emulsja jest sporządzana poprzez zmieszanie wytypowanej ropy naftowej i wody morskiej. Następnie wprowadza się ustaloną ilość deemulgatora do emulsji, próbkę dokładnie miesza i ocenia prędkość rozdziału mieszaniny.

#### *Materiały stosowane do badań*

#### **Środki powierzchniowo czynne**

W badaniach zastosowano niejonowe środki powierzchniowo czynne DNJ, należące do trzech grup, którymi są:

- kopolimery blokowe KP/1–KP/2,
- pochodne alkoholi tłuszczowych AT/1–AT/6,
- pochodne kwasów tłuszczowych KT/1–KT/5.

Przy wyborze środka powierzchniowo czynnego o charakterze niejonowym kierowano się głównie charakterem chemicznym części oleofilowej oraz długością łańcucha polioksyalkilowanego, co ma bezpośredni wpływ na HLB środka powierzchniowo czynnego. W przypadku braku danych dotyczących HLB środka powierzchniowo czynnego brano pod uwagę jego masę cząsteczkową oraz wyniki badań napięcia powierzchniowego.

Do badań zastosowano również środki powierzchniowo czynne o charakterze jonowym DJ. Zostały one sporządzone w INiG. Jonowe środki powierzchniowo czynne należały do trzech grup:

- pochodna kwasu i aminy DJ 1,
- pochodna kwasu i aminy DJ 2,
- pochodna kwasu i aminy DJ 3.

Zbadano kompozycje deemulgatorów wytworzone z udziałem środków powierzchniowo czynnych o charakterze niejonowym, jonowym oraz ich mieszaniny.



Tablica 1. Właściwości fizykochemiczne wytypowanej do badań ropy naftowej

Właściwości fizykochemiczne	Lekka ropa naftowa ze złoża na Morzu Bałtyckim
Wygląd w 20°C	brunatna ciecz
Temperatura płynięcia [°C]	−38
Gęstość, 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	0,812
Zawartość wody [% (v/v)]	0,25
Temperatura początku destylacji [°C]	37,7
Do temp. 350°C destyluje [% (v/v)]	63,4
Zawartość parafiny [% (m/m)] / o temp. krzep. [°C]	1,9 /+53
Zawartość asfaltenów [% (m/m)]	poniżej 0,01
Zawartość żywic [% (m/m)]	3,0
Zawartość siarki [% (m/m)]	0,075
Temperatura zapłonu [°C]	poniżej −30

### Ropa naftowa

Do badań właściwości funkcjonalnych deemulgatorów wytypowano lekką ropę naftową pobraną ze złoża na Morzu Bałtyckim, bez dodatków środków chemicznych, o właściwościach przedstawionych w tablicy 1. Przy wyborze ropy naftowej kierowano się przede wszystkim jej dostępnością. Wytypowana do badań ropa naftowa to ropa lekka, bezsiarkowa, o gęstości  $0,81 \pm 0,02$ , o niskiej, 2-procentowej zawartości parafin, temperaturze płynięcia poniżej  $-30^\circ\text{C}$ .

### Woda morska

Do badań właściwości funkcjonalnych deemulgatorów zastosowano wodę morską, sporządzoną według zaleceń PN-81/C-04082.

### Aparatura

Na rysunku 2 przedstawiono aparaturę do badania skuteczności deemulgowania w układach ropa naftowa–woda morska. Podstawowym elementem aparatury jest łaźnia wodna, w której umieszczane są cylindry miarowe z ropą naftową i wodą morską. Drugim elementem aparatury jest mieszadło obrotowe, z możliwością regulacji częstości obrotów od 50 do 2000 obrotów/minutę.



Rys. 2. Badania skuteczności deemulgowania w układach ropa naftowa–woda morska

### Sposób prowadzenia badań

- Do cylindra pomiarowego o pojemności 100 ml wprowadzano 65 ml ropy naftowej i 15 ml wody morskiej.
- Cylinder pomiarowy wraz z zawartością wstawiano do łaźni wodnej o temperaturze  $25^\circ\text{C}$ .
- Po okresie 0,5 godziny zawartość cylindra miarowego mieszano mieszadłem z częstością 1500 obrotów/minutę przez 5 minut.
- Do wytworzonej emulsji dozowano precyzyjnie deemulgator, tak aby jego stężenie osiągnęło 50 mg/kg (stężenie środka powierzchniowo czynnego 15 mg/kg).
- Emulsję z udziałem deemulgatora mieszano z częstością 100 obrotów/minutę przez 1 minutę.
- Po wyłączeniu mieszania określano w ml ilość wydzielających się trzech faz (ropa naftowa, emulsja, woda) po 2, 3, 5 i 7 minutach odstawiania.
- Po 7 minutach odstawiania oceniano wizualnie klarowność odseparowanej wody oraz pobierano wydzieloną ropę naftową w celu oznaczenia w niej zawartości wody i emulsji metodą wirówkową.

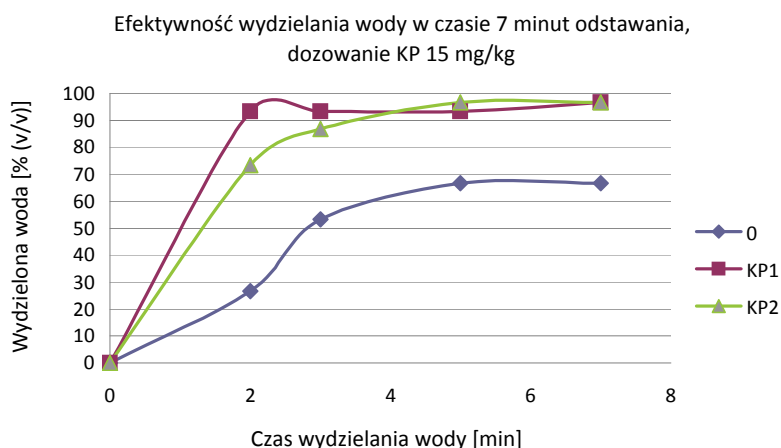
Badanie procesu deemulgowania prowadzono w klimatyzowanym laboratorium w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ .

Przyjęto, że łącznie zawartość wody i emulsji w wydzielonej ropie naftowej powinna kształtować się poniżej 0,5% (v/v), gdyż takie założenie jest przyjmowane przez większość firm wydobywczych.

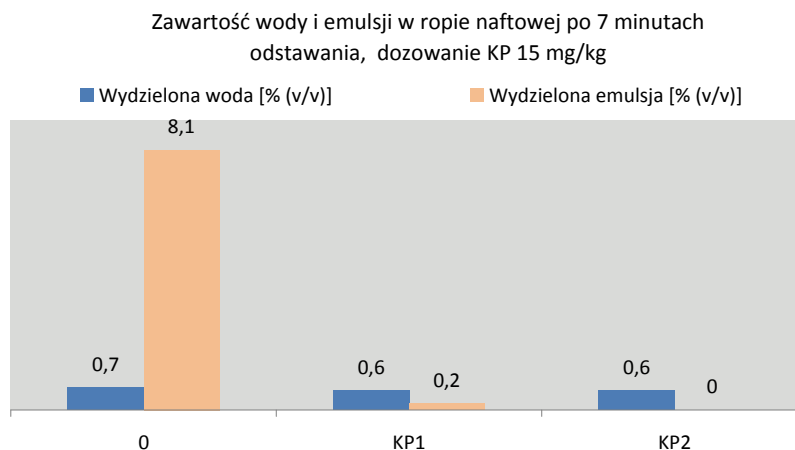
### Omówienie wyników badań

Wyniki badań kinetyki deemulgowania emulsji ropy naftowej z wodą morską, uzyskane bez udziału (próba

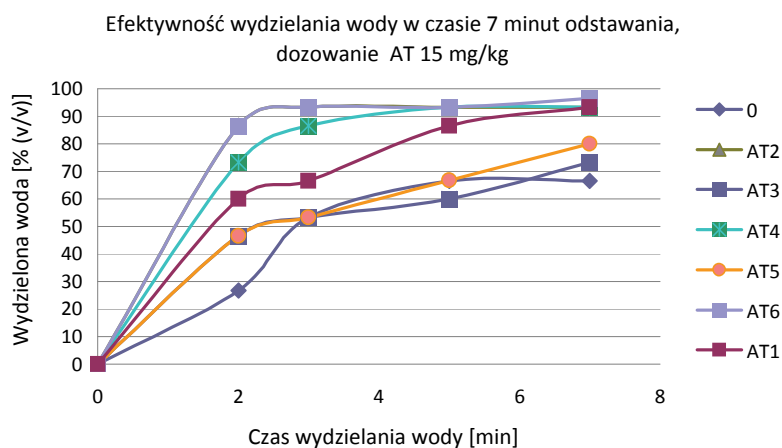
zerowa) oraz przy zastosowaniu deemulgatorów jednoskładnikowych, przedstawiono na rysunkach 3–10.



Rys. 3. Wyniki badań kinetyki deemulgowania kopolimerów blokowych KP1 i KP2



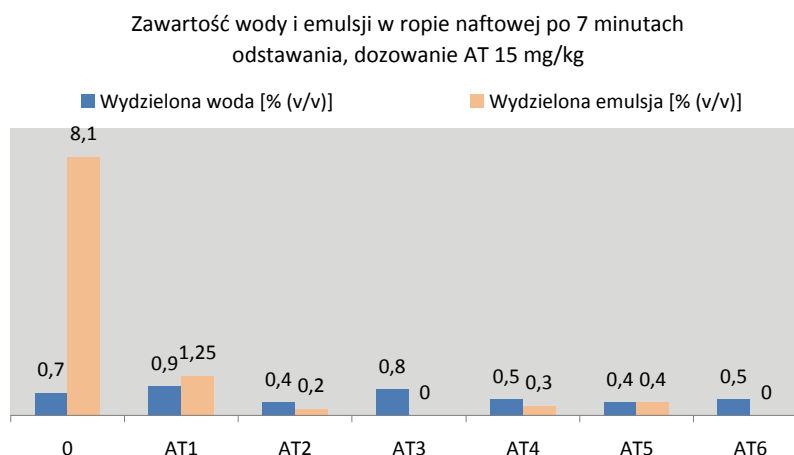
Rys. 4. Wyniki badań kinetyki deemulgowania kopolimerów blokowych KP1 i KP2



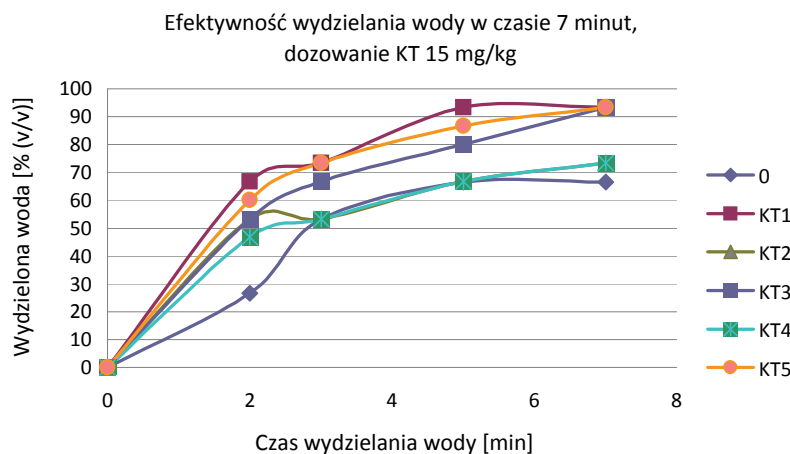
Rys. 5. Wyniki badań kinetyki deemulgowania pochodnych alkoholi tłuszczowych AT1–AT6

Badania kinetyki deemulgowania kopolimerów blokowych wykazały, że obydwie badane kopolimery są bardzo efektywnymi deemulgatorami. Ich zaletą jest krótki czas niezbędny do skutecznego rozdzielania emulsji ropa naftowa–woda morska. Badania wykazały, że w jednym przy-

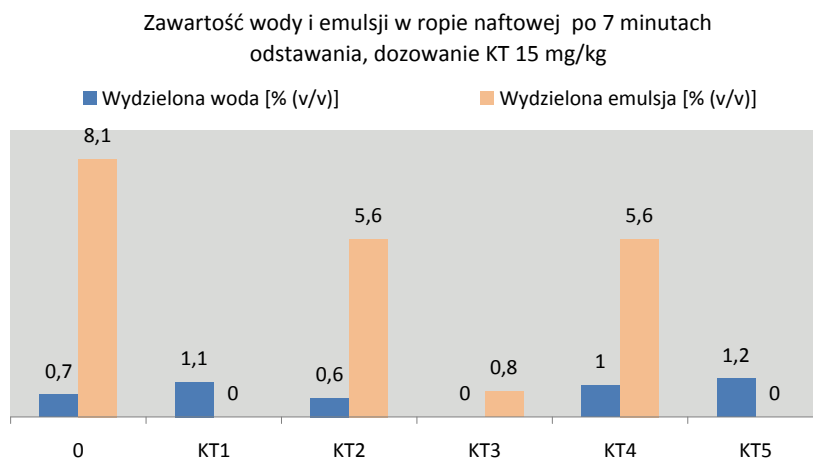
padku już w 2 minucie odstawania efektywność wydzielania wody wynosiła 93,3% (v/v). Efektywność wydzielania wody przez drugi deemulgator była niższa, jednakże już w 5 minucie nastąpił prawie całkowity rozdział emulsji. W obu przypadkach wydzielona po 7 minutach woda



Rys. 6. Wyniki badań kinetyki deemulgowania pochodnych alkoholi tłuszczowych AT1–AT6



Rys. 7. Wyniki badań kinetyki deemulgowania pochodnych kwasów tłuszczowych KT1–KT5

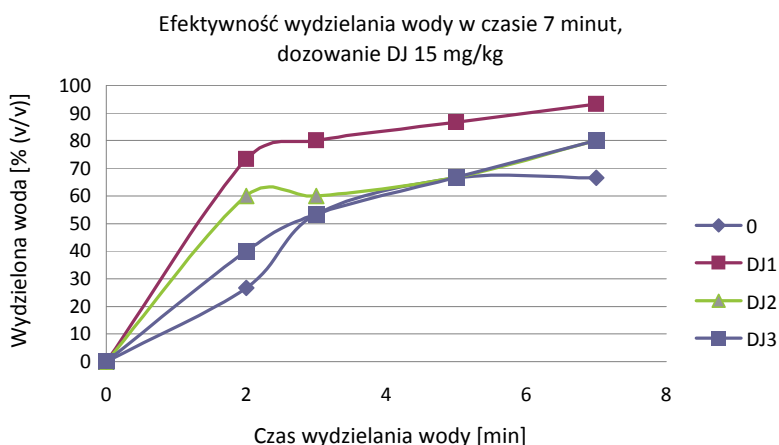


Rys. 8. Wyniki badań kinetyki deemulgowania pochodnych kwasów tłuszczowych KT1–KT5

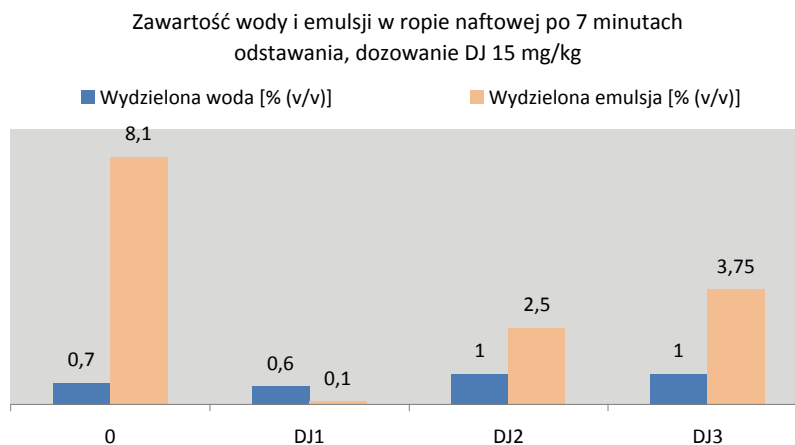
była cieczą klarowną, natomiast wydzielona ropa naftowa zawierała 0,6% (v/v) wody oraz do 0,2% (v/v) emulsji. W przypadku emulsji niezawierającej deemulgatora faza węglowodorowa po 7 minutach odstawania zawierała 0,7% (v/v) wody i 8,1% (v/v) emulsji. Stwierdzono, że

obydwa badane kopolimery blokowe są efektywnymi deemulgatorami i skierowano je do dalszych badań.

Badania kinetyki deemulgowania pochodnych alkoholi tłuszczowych wykazały, że niektóre z nich są również efektywnymi deemulgatorami. Dwa z nich, AT2 i AT6,



Rys. 9. Wyniki badań kinetyki deemulgowania pochodnych kwasu i aminy DJ1–DJ3



Rys. 10. Wyniki badań kinetyki deemulgowania pochodnych kwasu i aminy DJ1–DJ3

charakteryzuje stosunkowo krótki czas niezbędny do skutecznego rozdzielania emulsji ropa naftowa–woda morska. Badania wykazały, że już w 3 minucie odstawiania nastąpił prawie całkowity rozdział emulsji, efektywność wydzielania wody wynosiła 93,3% (v/v). Wydzielona po 7 minutach odstawiania faza wodna była cieczą klarowną. W przypadku jednego z nich wydzielona ropa naftowa zawierała 0,2% (v/v) emulsji i 0,4% (v/v) wody, drugi natomiast umożliwił uzyskanie ropy naftowej niezawierającej emulsji, o niskiej zawartości 0,5% (v/v) wody.

Badania kinetyki deemulgowania pochodnych kwasów tłuszczowych wykazały, że deemulgatory tego typu znacznie ustępują pochodnym alkoholi tłuszczowych oraz deemulgatorom kopolimerowym. Najbardziej efektywny związek KT3 spowodował, że określona po 7 minutach odstawiania efektywność wydzielania wody wynosiła 93,3% (v/v), faza wodna była cieczą klarowną, natomiast wydzielona ropa naftowa zawierała 0,8% (v/v) wody.

Badania kinetyki deemulgowania jonowych środków powierzchniowo czynnych pozwoliły wybrać deemulgator

DJ1 jako najbardziej efektywny. Czas niezbędny do rozdzielania emulsji przy jego zastosowaniu wynosił 7 minut (93,3% (v/v) wydzielonej wody). Oceniona po 7 minutach odstawiania wydzielona faza wodna była cieczą klarowną, a faza węglowodorowa zawierała 0,1% (v/v) emulsji i 0,6% (v/v) wody. Wyniki badań wskazują, że proces deemulgowania przy zastosowaniu jonowego środka powierzchniowo czynnego zachodzi wolniej niż w przypadku zastosowania kopolimerów blokowych czy pochodnych alkoholi tłuszczowych.

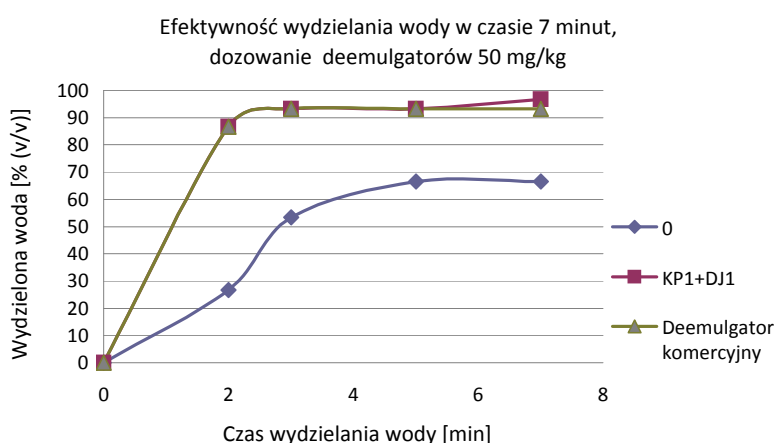
Wyniki badań jednoskładnikowych kompozycji wykazują, że badane jonowe i niejonowe środki powierzchniowo czynne nie powinny być stosowane samodzielnie. Zawartość wody w ropie praktycznie w każdym przypadku stosowania pojedynczego środka powierzchniowo czynnego przekracza wymagany poziom, co jest dowodem, że proces oddzielenia fazy wodnej od fazy węglowodorowej nie zachodzi całkowicie.

Kolejnym etapem badań było przetestowanie kinetyki deemulgowania kompozycji dwuskładnikowych. Stosunek

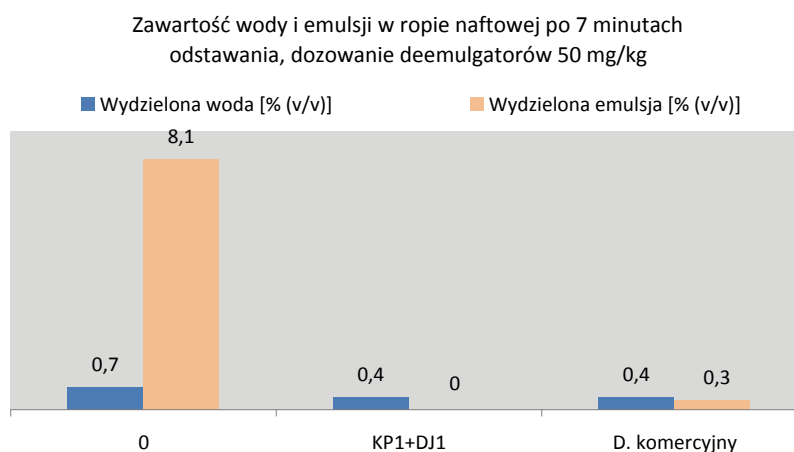
wagowy środków powierzchniowo czynnych niejonowych do jonowych wynosił 50:50% (*m/m*). Dozowanie deemulgatorów kształtowało się na poziomie 50 mg/kg, co oznaczało, że stężenie środków powierzchniowo czynnych wynosiło około 15 mg/kg. Spośród badanych deemulgatorów dwuskładnikowych najlepsze właściwości funkcjonalne wykazała kompozycja zawierająca kopolimer blokowy i środek o jonowym charakterze chemicznym. Czas niezbędny do rozdzielania emulsji ropa naftowa–woda morska wynosił 3 minuty (93,3% (*v/v*) wydzielonej wody). Oceniona po 7 minutach odstawania wydzielona faza wodna była cieczą klarowną, zaś faza węglowodorowa nie zawierała emulsji i zawierała 0,4% (*v/v*) wody.

W wyniku dalszej selekcji deemulgatorów wytypowano najbardziej efektywną kompozycję i porównano ją z deemulgatorem komercyjnym przeznaczonym do deemulgowania emulsji lekkiej ropy naftowej z wodą morską. Dozowanie deemulgatorów wynosiło 50 mg/kg. Najlepsze rezultaty uzyskano w przypadku deemulgatora

zawierającego niejonowy kopolimer blokowy oraz sporządzony w INiG jonowy środek powierzchniowo czynny. Uzyskana kompozycja wykazała właściwości funkcjonalne deemulgujące równorzędne z badanym deemulgatorem komercyjnym. Zaletą powyższego deemulgatora jest krótki czas niezbędny do skutecznego rozdzielania emulsji. Badania wykazały, że już w 3 minucie odstawania nastąpił praktycznie całkowity rozdział emulsji, a efektywność wydzielania wody wynosiła 93,3% (*v/v*). W 7 minucie odstawania efektywność wydzielania wody wynosiła 96,7% (*v/v*), a wydzielona faza wodna była cieczą klarowną, bez osadów i zawiesin. Oddzielona ropa naftowa nie zawierała emulsji, a zawartość wody wynosiła 0,4% (*v/v*). Wyniki badań potwierdziły, że opracowana kompozycja deemulgatorów może być zastosowana w procesie wydobywania ropy naftowej. Na rysunkach 11 i 12 przedstawiono wyniki badań deemulgowania wytypowanej, najbardziej efektywnej kompozycji deemulgatora w porównaniu z deemulgatorem komercyjnym.



Rys. 11. Wyniki badań kinetyki deemulgowania wytypowanego deemulgatora o najlepszych właściwościach funkcjonalnych w porównaniu z deemulgatorem komercyjnym



Rys. 12. Wyniki badań kinetyki deemulgowania wytypowanego deemulgatora o najlepszych właściwościach funkcjonalnych w porównaniu z deemulgatorem komercyjnym



## Podsumowanie

Zasadniczym celem prezentowanej pracy było przebadanie efektywności działania deemulgującego środków powierzchniowo czynnych o zróżnicowanym charakterze chemicznym. W ramach prezentowanej pracy przedstawiono kompozycję deemulgatora, która wykazuje równorzędne właściwości funkcjonalne z badanym deemulgatorem komercyjnym, przeznaczonym do deemulgowania emulsji wytworzonej z lekkiej ropy naftowej i wody morskiej. Najlepsze rezultaty uzyskano w przypadku deemulgatora dwuskładnikowego zawierającego niejonowe kopolimery blokowe oraz uzyskany w INiG jonowy środek powierzch-

niowo czynny. Zaletą opracowanego w INiG deemulgatora jest krótki czas niezbędny do skutecznego rozdzielania emulsji ropy naftowej z wodą morską oraz dobre właściwości obu wydzielonych faz.

Z uwagi na to, że firmy wydobywcze oczekują, aby zawartość wody i emulsji w oddzielonej fazie węglowodorowej nie przekraczała 0,5% (v/v), należy uznać, że badany deemulgator spełnia te wymogi. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły, że wytypowana jako najbardziej efektywna kompozycja deemulgatora może być zastosowana w procesie wydobywania ropy naftowej.

Praca wykonana została w ramach projektu „Specjalistyczne środki chemiczne zapewniające ciągłą eksploatację złóż ropy i gazu”. Projekt jest współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach programu: „Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka 2007–2013” Priorytet 1. „Badania i rozwój nowoczesnych technologii”. Strona internetowa: [www.dodatkidoropy.pl](http://www.dodatkidoropy.pl).

## Literatura

- [1] Dalmazzone C., Noik C.: *Development of New “green” Demulsifiers for Oil production*. SPE 65041, 2001.
- [2] Daniel-David D., Le Follotec A., Pezron I., Dalmazzone C., Noik C., Barre L., Komunjer L.: *Destabilisation of Water-in-Crude Oil Emulsions by Silicone copolymer Demulsifiers*. „Oil & Gas Science and Technology Rev. IFP” 2008, vol. 63, no. 1.
- [3] Dobias B.: *Emulsionen*. „Tenside detergents” 1978, vol. 15, no. 5, s. 225.
- [4] Fink J. K.: *Oil Field Chemicals*. Elsevier Science (USA), 2003.
- [5] Gafanova O. V., Yarranton H. W.: *The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins*. „Journal of Colloid and Interface Science” 2001, vol. 241, s. 469–478.
- [6] Goldszal A., Bourrel M.: *Demulsification of Crude Oil Emulsions: Correlation to Microemulsion Phase Behavior*. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, vol. 39, s. 2746–2751.
- [7] McLean J. D., Kilpatrick P. K.: *Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions*. „Journal of Colloid and Interface Science” 1997, vol. 189, s. 242–253.
- [8] Patent CA 2288145 *Aqueous dispersion of an oil soluble demulsifier for breaking crude oil emulsions*. 2000.
- [9] Patent US 2004 0266973 *Alkoxyolated alkylphenol – arylaldehyde polymer*. 2003.
- [10] Patent US 3640894 *Compositions and processes for breaking petroleum emulsions*, 1972.
- [11] Patent US 3699051 *Compositions and processes for breaking petroleum emulsions*. 1972.
- [12] Patent US 3835060 *Demulsification compositions containing alkyl ether sulfates*. 1974.
- [13] Patent US 4551239 *Water based demulsifier formulation and process for its use in dewatering and desalting crude hydrocarbon oils*. 1985.
- [14] Patent US 5100582 *Water soluble polymer as water – in – oil demulsifiers*. 1992.
- [15] Patent US 5401439 *Oil – demulsifiers based on an alkoxyolate and preparation of this alkoxyolate*. 1995.
- [16] Patent US 6168702 *Chemical demulsifier for desalting heavy crude*. 2001.
- [17] Patent US 6599949 *Aromatic sulfonic acid demulsifier for crude oils*. 2003.
- [18] PN-86/C-04065 *Badanie własności deemulgujących olejów mineralnych i cieczy hydraulicznych syntetycznych*.
- [19] Tan W., Yang X., Tan X.: *Study on Demulsification of Crude Oil Emulsions by Microwave Chemical Method*. „Separation Science and Technology” 2007, vol. 42, s. 1367–1377.
- [20] Wu J., Xu Y., Dabros T., Hamza H.: *Effect of Demulsifier Properties on Destabilisation of Water-in-Oil Emulsion*. „Energy & Fuels” 2003, vol. 17, s. 1554–1559.
- [21] Zgłoszenie Patentowe US 2009/0048352 *Method for separation crude oil emulsions*. 2009.
- [22] Zgłoszenie Patentowe WO 2007/121165 *Copolymers useful as demulsifiers and clarifiers*. 2007.
- [23] Zgłoszenie Patentowe WO/2007 115980 *Environmentally – friendly oil/water demulsifiers*. 2007.
- [24] Zhang Z., Xu G., Wang F., Dong S., Chen Y.: *Demulsification by amphiphilic dendrimer copolymers*. „Journal of Colloid and Interface Science” 2005, vol. 282, s. 1–4.



Mgr inż. Barbara GAŹDZIK – absolwentka AGH, Kierownik Laboratorium Technologii Dodatków dla Złóż Ropy i Gazu Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Opracowuje innowacyjne technologie inhibitorów parafin, korozji, hydratów i deemulgatorów dla kopalni ropy i gazu. Współautorka technologii olejów obróbkowych i płynów do chłodnic. Współtwórcza kilkunastu patentów.