JOURNAL OF FUTURE
Journal homepage: future-journal.uz

Original Research Article
Volume 2, Issue 7, 2026

Publisher: Uranium Publishing LLC

НЕИОНОГЕННЫЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА, ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА И ПОЛУПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ИСПЫТАНИЕ НА МЕСТНЫХ НЕФТЯХ

Турсуной Эргашевна Хожимуродова[1,*], Элдор Эргашвой угли Машаев[1], Шерзод Шоимович Менглиев[1], Ахмадали Итолмас угли Худойбердиев[2]

[1] Ташкентский химико-технологический институт, кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа», Ташкент, Узбекистан
[2] Ташкентский химико-технологический институт, кафедра «Высокомолекулярные соединения и пластмассы», Ташкент, Узбекистан
[*] Corresponding author: xojimurodovatursunoy@gmail.com

ORCID: Э. Э. Машаев — 0000-0003-4594-3670; Ш. Ш. Менглиев — 0000-0001-6235-4400; А. И. Худойбердиев — 0000-0001-9495-5251

ARTICLE INFO

Dates:
Received: 05.10.2026
Revised: 16.10.2026
Accepted: 30.10.2026

DOI:
10.66960/jof.3093-8899.00052

Copyright:
CC BY 4.0

ANNOTATSIYA

O‘zbekiston Respublikasida ishlab chiqariladigan yarim mahsulotlardan noionogen va amfolit sirt-faol deemulgatorlar olishning ikki bosqichli usuli ishlab chiqildi: birinchi bosqichda glitserin geksametilentetramin (GMTA) parchalanish mahsulotlari — formaldegid va ammiak bilan kondensatlanib, oligomer polioksimetilen efirlari hosil qilinadi, ikkinchi bosqichda oligomer oktil spirti, monoetanolamin yoki olein kislotasi bilan gidrofoblanadi. DG-O, DG-A va DG-K deb belgilangan uch turdagi reagentlar olindi. Komponentlarning mol nisbati, harorat (200–280 °C) va sintez davomiyligining (120–300 min) mahsulotlar unumi (64–82 % mass.) va eruvchanligiga ta’siri aniqlandi. Eng yuqori unum (81–82 %) va 1,25 %-li suvli eritmaning eng past sirt tarangligi (41,5 mN/m) DG-K reagentiga xos bo‘lib, uning IQ-spektrida murakkab efir karbonil guruhi (1754 sm^{-1}) va oddiy efir C–O–C bog‘lari (1173 va 1045 sm^{-1}) chiziqlari mavjud. G‘arbiy Toshli va Garmiston konlari neftlari emulsiyalaridan 60 °C da va reagent sarfi 100 g/t bo‘lganda suvning ajralish kinetikasi Hill modeli bilan tavsiflandi; suvning yarmini ajratish vaqti DG-K uchun $\approx$ 13 min ni tashkil etadi, import deemulgator Declave V-1722 uchun esa 18–19 min va reagentsiz emulsiya uchun 34–52 min. 2 soat tindirish davomida DG-K suvning 95–97 % ini va tuzlarning 92–94 % ini ajratadi, model emulsiyada (19 % suv, 37 640 mg/l tuzlar) esa 37 g/t sarfda qoldiq suv miqdori 0,5 % dan oshmasligini va tuzlar miqdori 870 mg/l bo‘lishini ta’minlaydi. Hajmi 50 l bo‘lgan pilot qurilmada deemulgator olishning texnologik sxemasi va rejimi taklif etildi.

Kalit so‘zlar: suv-neft emulsiyasi, deemulgator, noionogen SFM, glitserin, geksametilentetramin, olein kislotasi, eterifikatsiya, suvsizlantirish, tuzsizlantirish, tindirish kinetikasi, importni o‘rnini bosish.

АННОТАЦИЯ

Разработан двухстадийный способ получения неионогенных и амфолитных поверхностно-активных деэмульгаторов из полупродуктов, производимых в Республике Узбекистан: на первой стадии глицерин конденсируют с продуктами разложения гексаметилентетрамина (ГМТА) — формальдегидом и аммиаком — с образованием олигомерных полиоксиметиленовых эфиров, на второй стадии олигомер гидрофобизируют октиловым спиртом, моноэтаноламином или олеиновой кислотой. Получены три типа реагентов, обозначенных ДГ-О, ДГ-А и ДГ-К. Установлено влияние мольного соотношения компонентов, температуры (200–280 °C) и продолжительности синтеза (120–300 мин) на выход (64–82 % масс.) и растворимость продуктов. Наибольший выход (81–82 %) и наименьшее поверхностное натяжение 1,25 %-ного водного раствора (41,5 мН/м) имеет реагент ДГ-К, в ИК-спектре которого присутствуют полосы сложноэфирной карбонильной группы (1754 $см^{-1}$) и простых эфирных связей С–О–С (1173 и 1045 $см^{-1}$). Кинетика отделения воды из эмульсий нефтей месторождений Западный Ташлы и Гармистон при 60 °C и расходе реагента 100 г/т описана моделью Хилла; время отделения половины воды для ДГ-К составляет $\approx$ 13 мин против 18–19 мин для импортного деэмульгатора Declave V-1722 и 34–52 мин для эмульсии без реагента. За 2 ч отстоя ДГ-К отделяет 95–97 % воды и 92–94 % солей, а в модельной эмульсии (19 % воды, 37 640 мг/л солей) при расходе 37 г/т обеспечивает остаточное содержание воды не более 0,5 % и солей 870 мг/л. Предложены технологическая схема и режим получения деэмульгатора на пилотной установке объёмом 50 л.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия, деэмульгатор, неионогенное ПАВ, глицерин, гексаметилентетрамин, олеиновая кислота, этерификация, обезвоживание, обессоливание, кинетика отстоя, импортозамещение.

ABSTRACT

A two-stage method has been developed for producing nonionic and ampholytic surface-active demulsifiers from intermediates manufactured in the Republic of Uzbekistan: in the first stage, glycerol is condensed with the decomposition products of hexamethylenetetramine (HMTA) — formaldehyde and ammonia — to form oligomeric polyoxymethylene ethers; in the second stage, the oligomer is hydrophobized with octyl alcohol, monoethanolamine or oleic acid. Three types of reagents, designated DG-O, DG-A and DG-K, were obtained. The effect of the molar ratio of the components, temperature (200–280 °C) and synthesis duration (120–300 min) on the yield (64–82 wt.%) and solubility of the products was established. The highest yield (81–82 %) and the lowest surface tension of a 1.25 % aqueous solution (41.5 mN/m) are shown by the DG-K reagent, whose IR spectrum contains bands of the ester carbonyl group (1754 cm^{-1}) and of the ether C–O–C bonds (1173 and 1045 cm^{-1}). The kinetics of water separation from emulsions of crude oils from the West Tashly and Garmiston fields at 60 °C and a reagent dosage of 100 g/t was described by the Hill model; the time required to separate half of the water is $\approx$ 13 min for DG-K, versus 18–19 min for the imported demulsifier Declave V-1722 and 34–52 min for the emulsion without a reagent. Within 2 h of settling, DG-K separates 95–97 % of the water and 92–94 % of the salts, and in a model emulsion (19 % water, 37,640 mg/L salts) at a dosage of 37 g/t it ensures a residual water content of no more than 0.5 % and a salt content of 870 mg/L. A process flow diagram and operating conditions for producing the demulsifier in a 50 L pilot unit are proposed.

Keywords: water-in-oil emulsion, demulsifier, nonionic surfactant, glycerol, hexamethylenetetramine, oleic acid, esterification, dehydration, desalting, settling kinetics, import substitution.

How to cite:
Khodjimurodova T.E., Mashaev E.E., Mengliev Sh.Sh., Khudoyberdiev A.I. (2026). Nonionic demulsifiers for water-in-oil emulsions based on glycerol, hexamethylenetetramine and intermediates of the chemical industry of the Republic of Uzbekistan: synthesis, properties and testing on local crude oils. *Journal of Future*, 2(7), 11–19. https://doi.org/10.66960/jof.3093-8899.00052

1. Введение

1.1. Водонефтяные эмульсии и их устойчивость

Добыча нефти практически на всех месторождениях сопровождается извлечением пластовой воды, которая при турбулентном движении в стволе скважины, штуцерах, насосах и промысловых трубопроводах диспергируется в нефти с образованием эмульсии обратного типа «вода в нефти». Содержание эмульгированной воды в продукции скважин на поздней стадии разработки может достигать десятков процентов, а растворённые в ней хлориды натрия, кальция и магния переходят в нефть вместе с каплями воды. Присутствие воды и солей увеличивает затраты на транспорт, вызывает коррозию трубопроводов и аппаратуры, отложение солей в теплообменниках и печах, отравление катализаторов вторичных процессов нефтепереработки; поэтому нефть перед подачей в магистральный трубопровод и на завод должна быть обезвожена и обессолена до нормативных значений [1].

Устойчивость нефтяных эмульсий обусловлена образованием на поверхности капель воды прочных межфазных плёнок, в состав которых входят природные поверхностно-активные компоненты нефти — асфальтены, смолы, нафтеновые кислоты, высокомолекулярные парафины, а также тонкодисперсные твёрдые частицы (глина, песок, продукты коррозии, кристаллы солей) [2, 3]. Ведущая роль в стабилизации принадлежит асфальтенам: их растворимость в нефтяной среде и степень агрегации определяют, будут ли они формировать на межфазной границе жёсткий вязкоупругий слой [4, 5]. Обобщение многолетних исследований показало, что такие слои обладают выраженной механической прочностью и препятствуют утончению и разрыву плёнки между сближающимися каплями, а их свойства изменяются во времени («старение» эмульсии) [6, 7]. Обсуждается и альтернативная точка зрения, согласно которой стабилизирующие свойства определяются не столько агрегатами асфальтенов, сколько наиболее поверхностно-активной их фракцией, способной образовывать сшитую межфазную сетку [8].

Для нефтей Узбекистана характерны высокое содержание парафинов и смолисто-асфальтеновых веществ, а для газоконденсатных месторождений — присутствие высокомолекулярных серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, которые также выполняют роль эмульгаторов. Электронно-микроскопическое исследование эмульсий нефтей месторождений Кокдумалак и Амударья показало, что глобулы воды окружены своеобразной «бронёй» из асфальтенов, смол, тонкодисперсных солей и механических примесей; промышленный деэмульгатор К-1 лишь частично укрупняет капли, а заметное ускорение обезвоживания достигается при его совместном применении с омылённым хлопковым соапстоком [9]. Это подтверждает необходимость подбора реагентов применительно к конкретным нефтям.

1.2. Способы разрушения нефтяных эмульсий

Для разрушения водонефтяных эмульсий применяют термические, механические (гравитационный отстой, центрифугирование, фильтрация через коалесцирующие насадки), электрические, ультразвуковые и химические методы, а также их сочетания [10, 11]. На промыслах наибольшее распространение получила комбинированная термохимическая обработка с последующим отстоем, а на завершающей стадии обессоливания — электродегидраторы, в которых коалесценция капель интенсифицируется электрическим полем [12]. Во всех этих схемах ключевым фактором остаётся химический реагент — деэмульгатор: от его эффективности зависят температура и продолжительность отстоя, полнота смешения пресной промывной воды с пластовой, остаточное содержание воды и солей в нефти и содержание нефтепродуктов в дренажной воде.

Механизм действия деэмульгатора включает несколько стадий: диффузию реагента из объёма нефти к межфазной границе, адсорбцию с вытеснением или пептизацией природных стабилизаторов, снижение межфазного натяжения и прочности бронирующей плёнки, флокуляцию капель и, наконец, их коалесценцию с образованием отделяющейся водной фазы (рис. 1). Деэмульгатор должен обладать более высокой поверхностной активностью, чем природные эмульгаторы, достаточной растворимостью в нефти для быстрого распределения по объёму эмульсии и одновременно способностью к частичному переходу в водную фазу [13].

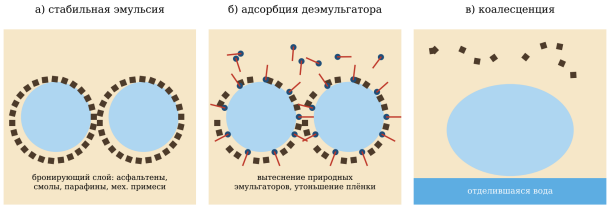


Рис. 1. Схема действия деэмульгатора: а — капли воды, стабилизированные бронирующим слоем природных эмульгаторов; б — адсорбция молекул деэмульгатора (гидрофильная «головка» и гидрофобный «хвост»), вытеснение стабилизаторов и утончение межфазной плёнки; в — коалесценция капель и отделение водной фазы

1.3. Строение и свойства деэмульгаторов

Современные промышленные деэмульгаторы являются преимущественно неионогенными ПАВ — блок-сополимерами оксидов этилена и пропилена с различными стартовыми молекулами (спиртами, аминами, алкилфенолформальдегидными смолами), их сшитыми и модифицированными производными, а также полиэфирами, полиуретанами и силиконовыми сополимерами [13]. Систематическое изучение серии реагентов показало, что их эффективность определяется соотношением гидрофильных и гидрофобных фрагментов, молекулярной массой и степенью разветвлённости: с ростом молекулярной массы и содержания оксиэтиленовых звеньев эффективность проходит через максимум, а оптимальный реагент сочетает высокую межфазную активность с умеренной растворимостью в воде [14]. Исследования на уровне межфазной реологии показали, что полимерный ЭО–ПО деэмульгатор необратимо адсорбируется на межфазной границе, разрыхляет асфальтеновую плёнку и делает её проницаемой для слияния капель [15]; аналогичный механизм установлен для этилцеллюлозы, которая вытесняет асфальтены и формирует флокулирующие «мостики» между каплями [16]. Сравнение реагентов различного строения на эмульсиях лёгкой нефти подтвердило, что эффективность определяется скоростью снижения межфазного натяжения и уменьшением прочности межфазного слоя [17].

По химической природе деэмульгаторы подразделяют на ионогенные (анионные — сульфонаты, сульфаты, мыла жирных кислот; катионные — четвертичные аммониевые соли; амфолитные — содержащие одновременно кислотные и основные группы) и неионогенные. Первые деэмульгаторы, применявшиеся в первой половине XX века, относились к анионным ПАВ (мылам, нефтяным сульфокислотам) и требовали расхода порядка килограммов на тонну нефти; переход к неионогенным блок-сополимерам позволил снизить расход до десятков граммов на тонну [11, 13]. Неионогенные реагенты не взаимодействуют с солями пластовых вод, не образуют осадков с ионами кальция и магния и сохраняют активность в широком интервале минерализации и pH, что и обусловило их преимущественное распространение. Амфолитные ПАВ представляют интерес как компоненты композиций для обессоливания, поскольку способны связывать катионы солей.

Для количественной характеристики соотношения гидрофильных и гидрофобных частей молекулы ПАВ используют число гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) [18]; эмульгаторы эмульсий «вода в нефти» имеют низкие значения ГЛБ (3–6), тогда как эффективные деэмульгаторы, как правило, характеризуются промежуточными значениями (8–12) и способны инвертировать природную эмульсию. Поверхностная активность, критическая концентрация мицеллообразования и способность к солюбилизации неионогенных ПАВ подробно рассмотрены в монографии [19]. Из этих представлений следует, что деэмульгатор должен содержать развитую гидрофильную часть (эфирные, гидроксильные, аминные или амидные группы) и длинноцепочечный гидрофобный радикал, обеспечивающий совместимость с нефтью.

1.4. Местная сырьевая база для синтеза деэмульгаторов

Промыслы и нефтеперерабатывающие предприятия Узбекистана используют в основном импортные деэмульгаторы (Declave V-1722, К-1 и др.), что делает актуальной задачу создания собственных реагентов из доступного сырья. В последние годы в республике предложены сульфированные деэмульгаторы на основе технического хлопкового масла, превосходящие по эффективности реагент К-1 [20], и композиционные деэмульгаторы, влияние которых на структуру эмульсии нефти месторождения Совлигор изучено методом ИК-спектроскопии [21]. Перспективным сырьём для синтеза неионогенных ПАВ является глицерин — побочный продукт масложировой промышленности и производства биодизеля, для которого разработаны многочисленные каталитические и некаталитические способы превращения в эфиры, олигомеры и другие ценные продукты [22, 23]. Гексаметилентетрамин (уротропин), выпускаемый на основе метанола и аммиака, является удобным источником формальдегида и аммиака *in situ* и широко используется в органическом синтезе как аминирующий и формилирующий реагент [24]. Олеиновая кислота доступна в составе продуктов переработки хлопкового масла, а моно- и диэтаноламины используются на газоперерабатывающих предприятиях в качестве абсорбентов кислых газов.

Ранее нами были исследованы состав и свойства побочных продуктов нефтехимических производств — жидких углеводородов, образующихся при получении полиэтиленового воска [25], — и разработаны подходы к извлечению ценных компонентов из технологических отходов [26] и к термоокислительной переработке изношенных шин [27]. Настоящая работа продолжает эти исследования в направлении вовлечения местных полупродуктов в получение реагентов для нефтедобычи.

Цель работы — разработать способ получения неионогенных и амфолитных деэмульгаторов на основе глицерина, ГМ-

ТА и гидрофобизирующих полупродуктов местного производства, установить влияние условий синтеза на их выход и коллоидно-химические свойства, охарактеризовать строение продуктов, количественно оценить кинетику и полноту обезвоживания и обессоливания эмульсий нефтей Узбекистана в сравнении с импортным реагентом и предложить аппаратурно-технологическое оформление процесса. Общая схема исследования приведена на рис. 2.

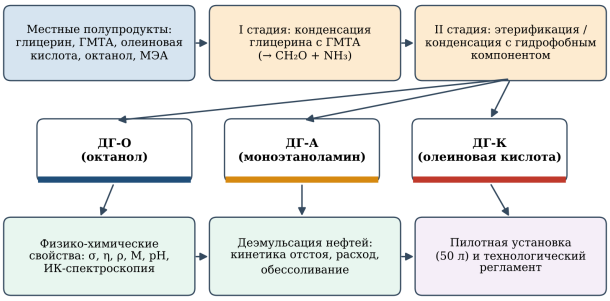


Рис. 2. Схема исследования: от местных полупродуктов через двухстадийный синтез к трём типам деэмульгаторов, их характеристике, испытанию на нефтях и пилотной технологии

2. Материалы и методы

2.1. Сырьё и реактивы

В качестве исходных веществ использовали глицерин (ГОСТ 6259 [28]), гексаметилентетрамин, олеиновую кислоту, октиловый спирт (технический, гидролизный или синтетический), моноэтаноламин, а также для сравнения — этиленгликоль, диэтиленгликоль, бутандиол, ди- и триэтаноламин, дигликоламин и метилдиэтаноламин. Катализатором этерификации служила концентрированная серная кислота, разбавителем реакционной массы — этиловый спирт. Характеристики сырьевых полупродуктов приведены в табл. 1 и на рис. 3. Все полупродукты, за исключением части этаноламинов, производятся или могут производиться на предприятиях химической и масложировой промышленности республики; моно- и диэтаноламины в настоящее время завозятся для очистки природного газа от сероводорода и диоксида углерода.

Таблица 1. Физико-химические свойства сырьевых полупродуктов синтеза деэмульгаторов

Полупродукт	Формула	M	$T_{кип}$	ρ	Раств.	Деэм.*
Этиленгликоль	$HOCH_2CH_2OH$	62,12	197	1,116	100	0,02
Диэтиленгликоль	$HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$	106,23	247,2	1,119	100	0,01
Бутандиол-2,3	$CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$	90,08	206,0	1,012	75	0,2
Моноэтаноламин	$H_2NCH_2CH_2OH$	61,10	172,2	1,018	60	0,2
Диэтаноламин	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	105,10	268,0	1,097	40	0,04
Триэтаноламин	$N(CH_2CH_2OH)_3$	149,21	279,4	1,124	35	0,02
ГМТА	$(CH_2)_6N_4$	140,1	246[a]	1,089	42	0,06
Дигликоламин	$H_2N(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$	105,1	221,5	1,055	65	0,01
Метилдиэтаноламин	$CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$	119,2	231,3	1,031	30	0,03
Глицерин	$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	92,2	224,6	1,001	100	0,01
Олеиновая к-та	$C_{17}H_{33}COOH$	282,5	225,0	0,895	н/р	0,2

M — г/моль; $T_{кип}$ — °C ([a] с разл.); ρ — г/см^3; Раств. — растворимость в воде при 20 °C, % (н/р — не раств.); * количество воды (г), отделяемое из 3 %-ной нефтяной эмульсии при введении индивидуального вещества (по данным первичных испытаний).

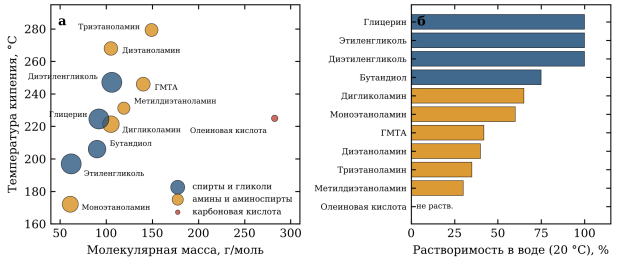


Рис. 3. Сырьевые полупродукты синтеза деэмульгаторов: а — положение на координатах «молекулярная масса — температура кипения» (размер маркера пропорционален растворимости в воде); б — растворимость в воде при 20 °C

Как видно из табл. 1, индивидуальные полупродукты сами по себе практически не обладают деэмульгирующим действием: количество отделяемой ими воды не превышает 0,2 г из 3 %-ной эмульсии. Гидрофильные компоненты (гликоли, глицерин, этаноламины) полностью или в значительной степени растворимы в воде, но не имеют гидрофобного фрагмента, а олеиновая кислота, напротив, нерастворима в воде. Отсюда следует принцип конструирования деэмульгатора: необходимо химически связать в одной молекуле олигомерную гидрофильную цепь, построенную из звеньев многоатомного спирта, и длинноцепочечный углеводородный радикал. Глицерин, имеющий три гидроксильные группы и наибольшую среди рассмотренных веществ растворимость в воде, выбран в качестве основы гидрофильной части.

2.2. Синтез деэмульгаторов

Синтез проводили в две стадии (рис. 4). На первой стадии глицерин нагревали с ГМТА в присутствии небольшого количества воды и кислотного катализатора; при этом ГМТА разлагается на формальдегид и аммиак (реакция 1), а образующийся формальдегид конденсируется с гидроксильными группами глицерина с образованием олигомерных полиоксиметиленовых эфиров (реакция 2). Ход реакции контролировали по объёму выделившегося аммиака, характеризующему степень термического распада ГМТА, и по количеству не вступившего в реакцию формальдегида. На второй стадии к олигомеру добавляли гидрофобизирующий компонент — октиловый спирт, моноэтаноламин или олеиновую кислоту — и проводили конденсацию или этерификацию при 200–280 °C (реакции 3–5). Реакционную массу при необходимости разбавляли этиловым спиртом для регулирования вязкости и кинетики процесса.

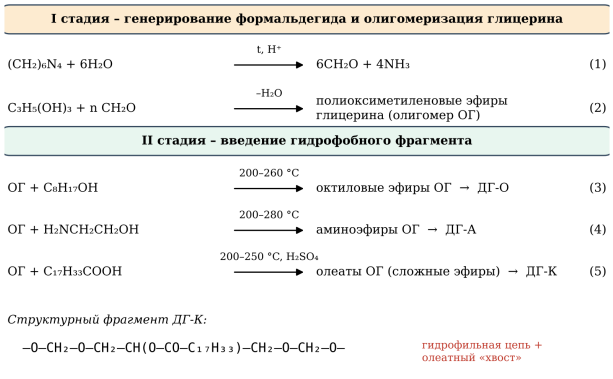


Рис. 4. Схема двухстадийного синтеза деэмульгаторов ДГ-О, ДГ-А и ДГ-К

Варьировали мольное соотношение глицерин : ГМТА : гидрофобизирующий компонент (от 2 : 1 : 1 до 12 : 3 : 3,5), температуру (200–280 °C) и продолжительность реакции (120–300 мин). Для каждого типа реагента проведено по три синтеза (табл. 4 раздела 3.1). Обозначения полученных продуктов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Обозначения и характеристика синтезированных деэмульгаторов

Реагент	Гидрофобизатор	Тип связи и функциональные группы	Внешний вид
ДГ-О	октиловый спирт $C_8H_{17}OH$	простые эфирные связи, гидроксильные группы	гелеобразная жидкость тёмно-красного цвета
ДГ-А	моноэтаноламин $H_2NCH_2CH_2OH$	эфирные, аминные и гидроксильные группы (амфолитный характер)	вязкая жидкость коричневого цвета
ДГ-К	олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$	сложноэфирные и простые эфирные связи, гидроксильные группы	водорастворимая жидкость красно-коричневого цвета

2.3. Физико-химические методы исследования

Для синтезированных продуктов определяли выход (% масс. от суммы загруженных компонентов), растворимость в воде (г на 100 г воды при комнатной температуре) и в нефти, pH 1,25 %-ного водного раствора, плотность (пикнометрически), динамическую вязкость и поверхностное натяжение 1,25 %-ных водных растворов при 20 °C, среднюю молекулярную массу. Строение продуктов изучали методом ИК-спектроскопии в области 4000–400 см$^{-1}$; отнесение полос проводили по характеристическим частотам функци-

ональных групп, используя подходы, применённые нами ранее при изучении строения органических соединений, содержащих карбонильные, эфирные и аминные группы [29, 30]. Для опытной партии реагента ДГ-О дополнительно определяли температуру кристаллизации, растворимость в углеводородах и пенообразующую способность 0,5 %-ного раствора.

2.4. Оценка деэмульгирующей активности

Деэмульгирующую активность реагентов оценивали методом бутылочной пробы на промысловых эмульсиях нефтей месторождений Западный Ташлы, Гармистон и Кокдумалак, а также на модельной эмульсии с высоким содержанием воды и солей (табл. 3). В качестве эталона сравнения использовали импортный деэмульгатор Declave V-1722, применяемый на промыслах УДП «Мубарекнефтегаз»; для сравнения привлекали также реагент К-1 и литературные данные по промышленным деэмульгаторам классов дипроксаминов, диссольванов и полиэтиленгликолевых эфиров алкилфенолов.

Таблица 3. Объекты и условия испытаний деэмульгаторов

Эмульсия	Характеристика	Условия испытания
Нефть Западный Ташлы	парафинистая нефть, промысловая эмульсия	60 °C; расход 100 г/т; отсчёт объёма воды через 5–120 мин
Нефть Гармистон	парафинистая нефть, промысловая эмульсия	60 °C; расход 100 г/т; 5–120 мин; определение остаточных солей
Нефтегазоконденсатная смесь Кокдумалак	4,5 % воды; 5,94 г/дм^3 NaCl	60 °C; расход 10–80 г/т (сравнение реагентов — 32 г/т); термический отстой 1–4 ч
Модельная эмульсия	19 % воды; 37 640 мг/л солей	перемешивание 10 мин (60 об/мин), отстой 2 ч при 60 °C; расход 37 г/т

Пробу эмульсии помещали в градуированные отстойные цилиндры, вводили расчётное количество деэмульгатора в виде раствора, перемешивали и термостатировали при 60 °C, фиксируя объём выделившейся воды через заданные интервалы времени. Объём отделившейся воды выражали в процентах от исходного количества эмульгированной воды в пробе. В модельном опыте к 150 г эмульсии добавляли деэмульгатор, перемешивали на мешалке Вагнера в течение 10 мин при 60 об/мин, отстаивали 2 ч при 60 °C, после чего сливали свободную воду. Остаточное содержание воды в нефти определяли методом Дина–Старка [31], содержание хлористых солей — по [32]. Степень обезвоживания и обессоливания рассчитывали по отношению удалённого количества воды (солей) к исходному.

2.5. Обработка кинетических данных

Кинетические кривые отделения воды $V(t)$ описывали сигмоидальной моделью Хилла, учитывающей наличие индукционного периода, связанного с разрушением бронирующих оболочек капель, и замедление процесса на поздних стадиях отстоя:

$$V(t) = \frac{V_\infty \cdot t^n}{\tau^n + t^n}, \qquad (1)$$

где V — доля отделившейся воды, %; V_∞ — предельная (равновесная) доля отделяемой воды, %; τ — время достижения половины предельного значения, мин; n — показатель, характеризующий крутизну кинетической кривой ($n > 1$ указывает на наличие индукционного периода). Параметры находили нелинейным методом наименьших квадратов; качество аппроксимации оценивали по коэффициенту детерминации R^2. Из найденных параметров рассчитывали время отделения 50 % исходной воды $t_{50} = \tau \cdot [50/(V_\infty - 50)]^{1/n}$, которое использовали как интегральную характеристику скорости деэмульсации.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Влияние условий синтеза на выход и растворимость продуктов

Условия синтеза и характеристики продуктов трёх серий приведены в табл. 4 и на рис. 5. Во всех сериях выход целевого продукта составил 64–82 % масс., а его растворимость в воде — 110–160 г на 100 г воды, т.е. все продукты являются водорастворимыми ПАВ. Вместе с тем влияние условий синтеза существенно различается в зависимости от природы гидрофобизирующего компонента.

Таблица 4. Условия синтеза деэмульгаторов и характеристики продуктов

Реагент	Время, мин	T, °C	Глиц., моль	ГМТА, моль	Гидроф., моль	Выход / раств.*
ДГ-О	180	200	3	1,5	2,0	72 / 120
ДГ-О	240	230	4	2,5	2,5	70 / 135
ДГ-О	300	260	5	3,0	3,0	75 / 110
ДГ-А	120	200	4	1,5	1,5	65,0 / 140
ДГ-А	180	240	2	2,0	2,5	70,7 / 160
ДГ-А	240	280	5	2,5	3,5	64,3 / 160
ДГ-К	180	200	5	1,0	1,0	77 / 120
ДГ-К	240	220	10	2,0	1,5	81 / 150
ДГ-К	300	240	12	1,5	2,0	82 / 110

* Выход — % масс.; растворимость — г на 100 г воды при комнатной температуре. Гидрофобизатор: для ДГ-О — октиловый спирт, для ДГ-А — моноэтаноламин, для ДГ-К — олеиновая кислота.

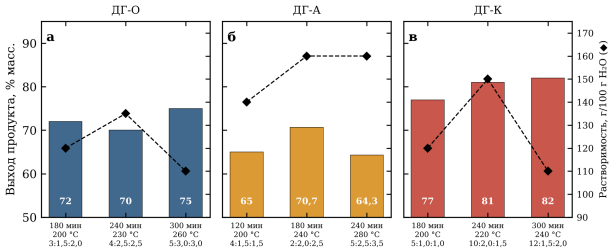


Рис. 5. Выход (столбцы) и растворимость в воде (◆, правая ось) продуктов синтеза при различных режимах: а — ДГ-О; б — ДГ-А; в — ДГ-К. Под столбцами указаны продолжительность, температура и мольное соотношение глицерин : ГМТА : гидрофобизатор

Для реагентов ДГ-К выход монотонно возрастает с увеличением доли глицерина и ужесточением режима: от 77 % (5 : 1 : 1, 200 °C, 180 мин) до 81 % (10 : 2 : 1,5, 220 °C, 240 мин) и 82 % (12 : 1,5 : 2, 240 °C, 300 мин). Растворимость при этом изменяется немонотонно и максимальна (150 г/100 г) у продукта среднего режима. Снижение растворимости при наиболее жёстких условиях объясняется ростом степени олигомеризации и увеличением доли олеатных фрагментов: молекула становится более гидрофобной, что для деэмульгатора, работающего в нефтяной фазе, не является недостатком. В серии ДГ-А выход проходит через максимум (70,7 %) при соотношении 2 : 2 : 2,5 и 240 °C; дальнейшее повышение температуры до 280 °C снижает выход до 64,3 % вследствие побочных процессов дезаминирования и осмоления, тогда как растворимость остаётся максимальной (160 г/100 г), что согласуется с присутствием в молекуле протонируемых аминогрупп. Для ДГ-О выход мало зависит от режима (70–75 %), а растворимость минимальна при 260 °C и 300 мин.

Кинетика реакций второй стадии различается в зависимости от природы гидрофобизатора. Конденсация октилового спирта с олигомером протекает с умеренным ростом молекулярной массы продукта во времени. Этерификация олеиновой кислотой, напротив, сопровождается интенсивным выделением формальдегида и аммиака из массы поликонденсата, а основной прирост молекулярной массы происходит в интервале 180–210 мин реакции. Различие кинетических областей связано с двойной конденсацией мономеров по аминным и гидроксильным группам с участием формальдегида в практически безводной среде. Сопоставление данных табл. 4 позволяет выделить для ДГ-К рациональную область условий синтеза: мольное соотношение глицерин : ГМТА : олеиновая кислота (10–12) : (1,5–2) : (1,5–2), температура 220–240 °C, продолжительность 4–5 ч.

3.2. Физико-химические свойства деэмульгаторов

Свойства продуктов, полученных в оптимальных для каждой серии условиях, приведены в табл. 5 и на рис. 6. Все три реагента имеют близкую к нейтральной реакцию водных растворов (pH 7,1–7,6), плотность 1,025–1,045 г/см^3 и среднюю молекулярную массу 625–740 г/моль, что соответствует олигомерам со степенью поликонденсации 4–6 звеньев. Существенное различие наблюдается по поверхностному натяжению: если 1,25 %-ные растворы ДГ-О и ДГ-А снижают поверхностное натяжение воды (72,8 мН/м) до 58,0 и 56,1 мН/м соответственно, то раствор ДГ-К — до 41,5 мН/м. При концентрации 1 % реагент ДГ-К снижает поверхностное натя-

жение до 38 мН/м. По сочетанию поверхностной активности, нейтральной реакции раствора и удельной электропроводности ДГ-К является неионогенным ПАВ.

Таблица 5. Физико-химические свойства синтезированных деэмульгаторов

Реагент	Выход, %	pH (1,25%)	M, г/моль	ρ^{20}, г/см^3	η^{20}, мПа·с	σ^{20}, мН/м
ДГ-О	75	7,1	625	1,045	7,1	58,0
ДГ-А	70,7	7,2	740	1,025	6,1	56,1
ДГ-К	82	7,6	710	1,030	7,2	41,5

Вязкость η и поверхностное натяжение σ определены для 1,25 %-ных водных растворов при 20 °C.

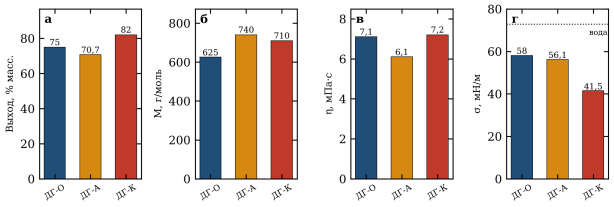


Рис. 6. Свойства деэмульгаторов: а — выход; б — средняя молекулярная масса; в — вязкость и г — поверхностное натяжение 1,25 %-ных водных растворов (пунктир — поверхностное натяжение воды)

Высокая поверхностная активность ДГ-К обусловлена тем, что в его молекуле гидрофильная полиоксиметиленглицериновая цепь сочетается с длинным (C_{17}) олеатным радикалом, тогда как в ДГ-О гидрофобный фрагмент вдвое короче (C_8), а в ДГ-А роль гидрофобной части выполняют лишь метиленовые звенья олигомера. Наличие двойной связи в олеатном радикале придаёт ему изогнутую конформацию, препятствует плотной упаковке молекул на межфазной границе и тем самым способствует разрыхлению бронирующей плёнки — эффект, аналогичный описанному для разветвлённых полимерных деэмульгаторов [14, 15].

Помимо трёх основных реагентов получена серия олигомеров многоатомных спиртов с карбамидными и амидными фрагментами (табл. 6). Все они полностью растворимы в воде и частично (27,5–39,8 %) — в нефтях, т.е. обладают двойной растворимостью, необходимой для эффективного деэмульгатора. Кроме того, на основе октилбензилсульфата, октилбензиламида и октилбензилсульфоамида получены амфолитные ПАВ, способные к ионному взаимодействию с катионами минеральных солей пластовых вод; применение функциональных реагентов (диметилсульфата, монохлоруксусной кислоты, оксикислот) позволяет рассматривать их как основу для локального производства амфолитных деэмульгаторов, предназначенных прежде всего для обессоливания «рапы».

Таблица 6. Свойства олигомеров многоатомных спиртов

Олигомер	Внешний вид	ρ, г/см^3	Раств. в орг. ср.	Раств. вода/нефть, %
Полиглицеридокарбамид	жёлто-оранжевая вязко-текучая жидкость	1,145	спирт; част. хлороформ	100 / 32,1
Полигликокарбамид	светло-коричневая жидкость	1,086	хлороформ, бензол (част.)	100 / 27,5
Полигликодиэтоксиамид	тёмно-коричневая жидкость	1,125	хлороформ (част.)	100 / 39,8

Для опытной партии реагента ДГ-О, полученной олигомеризацией глицерина с последующей конденсацией с диэтаноламином в среде октилового спирта (мольное соотношение 5 : 3 : 3, 260 °C, 5 ч), определён расширенный набор показателей (табл. 7). В этих условиях достигается более глубокая поликонденсация, чем в лабораторной серии (табл. 5): средняя молекулярная масса продукта возрастает до 1600 г/моль. Реагент сохраняет высокую растворимость в воде и в углеводородах (46,5 %) и обеспечивает 88 % обезвоживания при расходе 70 г/т и 98 % — при 100 г/т.

Таблица 7. Показатели опытной партии деэмульгатора ДГ-О

Показатель	Значение
Средняя молекулярная масса, г/моль	1600
Плотность, кг/м^3	1106
Температура кристаллизации, °C	6
Растворимость в воде, г/100 г	120
Растворимость в углеводородах, %	46,5
Поверхностное натяжение 0,5 %-ного раствора, мН/м	48,5
Пенообразующая способность 0,5 %-ного раствора за 5 с, мм	60
Деэмульгирующая способность при расходе 70 г/т, %	88
Деэмульгирующая способность при расходе 100 г/т, %	98

3.3. ИК-спектроскопическая характеристика реагента ДГ-К

ИК-спектр наиболее эффективного реагента ДГ-К представлен на рис. 7, отнесение основных полос — в табл. 8. Широкая интенсивная полоса с максимумом около 3300 см$^{-1}$ относится к валентным колебаниям ассоциированных гидроксильных групп глицериновых фрагментов и N–H-групп, образующихся при участии аммиака — продукта разложения ГМТА. Интенсивные полосы 2928 и 2880 см$^{-1}$ соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям метиленовых групп олеатного радикала и олигомерной цепи; полосы 1459 и 1421 см$^{-1}$ — их деформационным колебаниям.

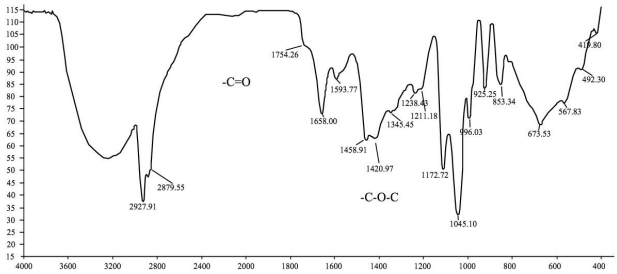


Рис. 7. ИК-спектр деэмульгатора ДГ-К (воспроизведён по положению и относительной интенсивности полос исходного спектра) с отнесением характеристических полос

Ключевое значение для подтверждения строения имеют полосы в области 1800–1000 см$^{-1}$. Полоса 1754 см$^{-1}$ относится к валентным колебаниям карбонильной группы сложного эфира и свидетельствует о протекании этерификации олеиновой кислоты гидроксильными группами олигомера; отсутствие интенсивной полосы свободной карбоксильной группы в области 1710 см$^{-1}$ указывает на высокую степень превращения кислоты. Полоса 1658 см$^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям C=N или амидных фрагментов (амид I), образующихся при взаимодействии аммиака с карбонильными соединениями, а полоса 1594 см$^{-1}$ — к деформационным колебаниям N–H. Наиболее интенсивные полосы спектра — 1173 и 1045 см$^{-1}$ — соответствуют асимметричным валентным колебаниям простой эфирной связи C–O–C и валентным колебаниям C–O спиртовых групп; их высокая интенсивность подтверждает формирование полиоксиметиленовой (ацетальной) цепи при конденсации глицерина с формальдегидом. Совокупность данных согласуется со схемой синтеза, приведённой на рис. 4.

Таблица 8. Отнесение полос поглощения в ИК-спектре ДГ-К

ν, см$^{-1}$	Интенсивность	Отнесение
≈ 3300	с., широкая	ν(O–H) ассоциированных гидроксилов, ν(N–H)
2928; 2880	оч. с.; с.	$\nu_{as}(CH_2)$, $\nu_s(CH_2)$ олеатного радикала и олигомерной цепи
1754	сл. (плечо)	ν(C=O) сложноэфирной группы
1658; 1594	ср.; сл.	ν(C=N) / амид I; δ(N–H)
1459; 1421; 1345	ср.	$\delta(CH_2)$, $\delta(CH_3)$, δ(O–H)
1238; 1211	сл.	ν(C–O) сложноэфирной группы
1173	с.	ν_{as}(C–O–C) простой эфирной связи
1045	оч. с.	ν(C–O) первичных и вторичных спиртовых групп, ацетальные C–O–C
996; 925; 853	ср.; сл.	скелетные колебания C–C, $\rho(CH_2)$
674; 568	ср.	внеплоскостные деформационные колебания O–H, N–H

Обозначения интенсивности: оч. с. — очень сильная; с. — сильная; ср. — средняя; сл. — слабая.

3.4. Кинетика деэмульсации нефтей Западный Ташлы и Гармистон

Данные о количестве воды, отделившейся из эмульсий парафинистых нефтей месторождений Западный Ташлы и Гармистон при 60 °C и расходе реагентов 100 г/т, приведены в табл. 9 и на рис. 8.

Без деэмульгатора отделение воды начинается лишь через 10–15 мин (индукционный период) и за 2 ч достигает 65–68 %. Все реагенты устраняют индукционный период: уже через 5 мин отделяется 10–18 % воды. Наиболее быстро процесс протекает с ДГ-К: за 30 мин из эмульсии нефти Западный Ташлы выделяется 88 % воды против 72 % для Declave V-1722 и 62 % для ДГ-О, а через 2 ч — соответственно 97, 92 и 90 %. Для нефти Гармистон получены аналогичные результаты: 95 % воды для ДГ-К, 90 % для Declave V-1722 и 86 % для ДГ-О.

Таблица 9. Отделение воды из эмульсий (% от исходной) при 60 °C и расходе реагента 100 г/т

Реагент	5	10	15	20	25	30	60	90	120
Нефть Западный Ташлы									
без реагента	0	0	12	21	36	45	58	65	68
Declave V-1722	14	28	42	53	65	72	80	88	92
ДГ-К	18	32	58	67	76	88	90	92	97
ДГ-О	12	23	35	40	55	62	76	82	90
Нефть Гармистон									
без реагента	0	0	0	12	20	35	45	60	65
Declave V-1722	12	25	40	50	65	70	78	86	90
ДГ-К	16	30	55	75	82	88	90	92	95
ДГ-О	10	20	32	37	41	60	75	80	86

В заголовке столбцов — время отстоя, мин.

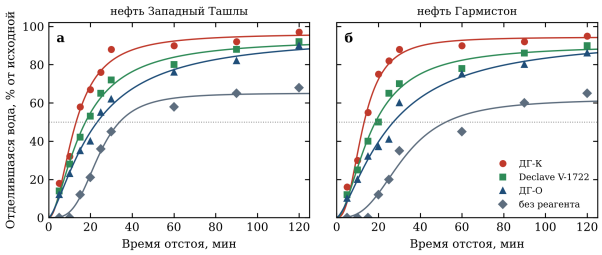


Рис. 8. Кинетические кривые отделения воды из эмульсий нефтей Западный Ташлы (а) и Гармистон (б) при 60 °C и расходе реагентов 100 г/т: точки — эксперимент, линии — аппроксимация моделью Хилла

Аппроксимация кинетических кривых моделью Хилла (раздел 2.5) даёт коэффициенты детерминации 0,966–0,992 (табл. 10). Для эмульсий без реагента показатель n принимает наибольшие значения (2,9–3,5), что отражает ярко выраженный индукционный период, а предельная доля отделяемой воды не превышает 65 %. Введение деэмульгаторов увеличивает V_∞ до 90–96 % и уменьшает время полуотделения τ. Интегральная характеристика — время отделения 50 % исходной воды t_{50} — для ДГ-К составляет 13,2 мин, для Declave V-1722 — 17,6–18,6 мин, для ДГ-О — 23,3–27,2 мин, а без реагента — 34,0–52,4 мин (рис. 9). Таким образом, ДГ-К ускоряет деэмульсацию в 1,4 раза по сравнению с импортным реагентом и в 2,6–4,0 раза по сравнению с эмульсией без реагента.

Таблица 10. Параметры модели Хилла для кинетики отделения воды

Реагент	V_∞, %	τ, мин	n	t_{50}, мин	R^2
Нефть Западный Ташлы					
ДГ-К	96,3	12,7	2,01	13,2	0,983
Declave V-1722	93,6	16,2	1,65	17,6	0,992
ДГ-О	95,4	21,8	1,44	23,3	0,990
без реагента	65,1	24,1	3,45	34,0	0,992
Нефть Гармистон					
ДГ-К	94,5	12,6	2,55	13,2	0,983
Declave V-1722	90,4	16,5	1,80	18,6	0,990
ДГ-О	94,8	25,2	1,44	27,2	0,984
без реагента	62,1	32,0	2,89	52,4	0,966

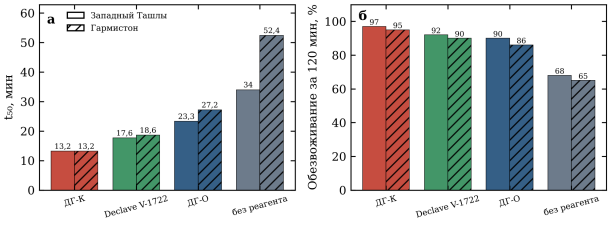


Рис. 9. Сравнение реагентов: а — время отделения 50 % исходной воды t_{50}; б — степень обезвоживания за 120 мин (сплошная заливка — нефть Западный Ташлы, штриховка — нефть Гармистон)

Следует отметить, что для ДГ-О расчётная предельная доля отделяемой воды (95 %) выше достигнутой за 2 ч, поскольку процесс с этим реагентом протекает медленнее и не выходит на плато за время опыта; оценка V_∞ в этом случае является экстраполяцией и требует подтверждения более длительными опытами. Для ДГ-К и Declave V-1722 кривые выходят на плато уже через 40–60 мин, и рассчитанные значения V_∞ близки к экспериментальным.

Различие эффективности реагентов на двух нефтях объясняется различным содержанием в них парафинов. Высокомолекулярные парафины, кристаллизующиеся на межфазной границе, участвуют в формировании бронирующих оболочек капель и вместе с асфальтенами и смолами определяют их прочность [3, 6]. Реагент ДГ-К, обладающий наибольшей поверхностной активностью и длинным гидрофобным радикалом, совместимым с парафиновыми цепями, эффективнее ДГ-О разрушает такие оболочки, что особенно заметно на начальной стадии отстоя (5–30 мин).

3.5. Влияние расхода деэмульгатора

Зависимость степени обезвоживания от расхода реагентов в интервале 20–160 г/т приведена на рис. 10. Для всех реагентов степень обезвоживания растёт с увеличением расхода до 80–110 г/т, после чего выходит на плато, а для ДГ-О и ДГ-А при дальнейшем увеличении расхода даже несколько снижается. При расходе 100 г/т степень обезвоживания составляет 92 % для ДГ-К, 89 % для ДГ-О и 87 % для ДГ-А; импортный реагент Declave V-1722 в этой серии опытов обеспечивает 95 %. Экстремальный характер зависимостей типичен для неионогенных деэмульгаторов: при избыточной концентрации реагент начинает стабилизировать межфазную границу сам, выступая в роли эмульгатора, а избыток гидрофильных молекул способствует образованию мелкодисперсной «вторичной» эмульсии [11, 13]. Поэтому каждый реагент характеризуется собственной оптимальной рабочей концентрацией, которая для разработанных реагентов составляет 70–110 г/т.

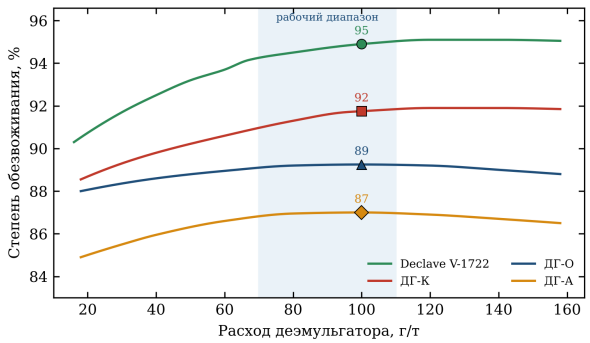


Рис. 10. Зависимость степени обезвоживания нефти от расхода деэмульгаторов (кривые воспроизведены по экспериментальным данным; маркерами отмечены значения при 100 г/т)

Таким образом, в зависимости от эмульсии и условий опыта ДГ-К либо превосходит импортный реагент (кинетические опыты на нефтях Западный Ташлы и Гармистон), либо уступает ему 2–3 % по степени обезвоживания (серия по влиянию расхода). В целом эффективность ДГ-К следует считать сопоставимой с эффективностью Declave V-1722, что делает его реальным кандидатом для импортозамещения.

3.6. Испытания на нефтегазоконденсатной смеси месторождения Кокдумалак

Особенность нефтегазоконденсатной смеси месторождения Кокдумалак заключается в том, что эмульсия образуется при участии кристаллизационной воды и высокомолекулярных углеводородных соединений, содержащих атомы серы, азота и кислорода; именно эти гетероатомные соединения выполняют роль эмульгаторов. Результаты сравнительного испытания реагентов при 60 °C, продолжительности обработки 4 ч и одинаковом расходе 32 г/т приведены в табл. 11 и на рис. 11.

Таблица 11. Результаты испытания деэмульгаторов (60 °C, 4 ч, расход 32 г/т)

Реагент	Вода, г/л	Время отстоя, мин	Осажд. вода, г/л	Эффектив-ность, %
Declave V-1722 (импорт)	11	185	7	90
ДГ-О	17	176	12	89
ДГ-К	18	172	16	92
ДГ-А	14	180	10	87

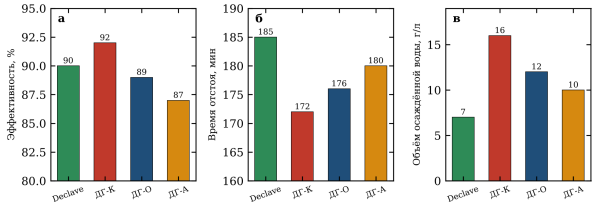


Рис. 11. Сравнительные показатели деэмульгаторов на нефтегазоконденсатной смеси Кокдумалак: а — эффективность; б — время отстоя; в — объём осаждённой воды

По совокупности показателей ДГ-К превосходит импортный реагент: при наибольшей эффективности (92 % против 90 %) он обеспечивает наименьшее время отстоя (172 мин против 185 мин) и наибольший объём осаждённой воды (16 г/л против 7 г/л). Реагенты ДГ-О и ДГ-А по эффективности (89 и 87 %) близки к эталону. При расходе реагента 10–80 г/т и отборе проб через 1, 2 и 3 ч термического отстоя установлено, что оптимальное время пребывания нефти в термоотстойнике составляет 3–4 ч. В этих условиях ДГ-К обеспечивает 97 % обезвоживания и 94 % обессоливания нефти Кокдумалак.

Влияние условий синтеза ДГ-К на его эффективность по остаточному содержанию воды в нефти Гармистон показано в табл. 12. Введение серной кислоты как катализатора этерификации и повышение температуры до 230–250 °C позволяют снизить остаточное содержание воды с 1,5 до 0,5 %. Продукт, полученный без катализатора при 120–140 °C, характеризуется недостаточной глубиной этерификации и наименьшей активностью.

Таблица 12. Влияние условий синтеза ДГ-К на остаточное содержание воды в нефти Гармистон

Глицерин : ГМТА : H_2SO_4 : олеиновая к-та	T, °C	Время, ч	Остат. вода, %
12 : 1,5 : 0 : 2,0	120–140	5,0	1,5
5 : 1 : 1 : 1	180–190	4,5	1,0
10 : 2 : 1 : 1,5	230–250	4,0	0,5

3.7. Сопоставление с промышленными деэмульгаторами

В табл. 13 и на рис. 12 разработанные реагенты сопоставлены с традиционными промышленными деэмульгаторами — блоксополимерами оксидов этилена и пропилена с этилендиамином (дипроксамин), конденсатами олигомеров оксида пропилена с диаминами и спиртами (диссольваны) и смесью полиэтиленгликолевых эфиров алкилфенолов. Промышленные реагенты имеют значительно бóльшую молекулярную массу (1400–2600 г/моль) и, как правило, меньший оптимальный расход.

Таблица 13. Сравнение разработанных и промышленных деэмульгаторов

Деэмульгатор	Строение, $M_{ср}$	Расход, г/т	Конц. эм., %	Степень деэм., %
ДГ-А	олигомер глицерина с этаноламином, 740	90	8,5–9,0	87
ДГ-О	октиловые эфиры олигомера глицерина, 625	80–90	9,0–10	89
ДГ-К	олеаты олигомера глицерина, 710	70–80	6,5–7,0	92
Дипроксамин	$H(C_2H_4O)_{2n}N(CH_2)_2N(C_3H_6O)_mH$, n, m = 17–20; до 2000	40–80	6,5–7,0	92
Диссольван	$R(C_3H_6O)_n–N(CH_2)_n–(C_3H_6O)_nH$, R=$C_8H_{17}$, n = 7–8; до 2600	40–45	6,0–6,5	94
ПЭГ-эфиры алкилфенолов	$R–C_6H_4–O(C_2H_4O)_nH$, R=$C_{12}H_{25}$, n = 30–36; до 1400	80–90	7,5–8,0	85

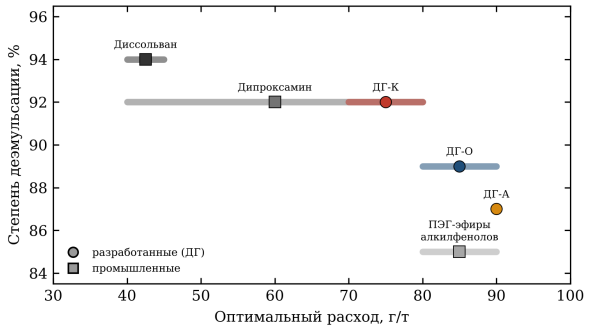


Рис. 12. Оптимальный расход и степень деэмульсации разработанных (●) и промышленных (■) деэмульгаторов; горизонтальные полосы — интервал оптимального расхода

По степени деэмульсации ДГ-К (92 %) равноценен дипроксамину и уступает лишь диссольвану (94 %), превосходя полиэтиленгликолевые эфиры алкилфенолов (85 %), которые к тому же ограничены в применении из-за низкой биоразлагаемости алкилфенольных фрагментов. При этом молекулярная масса ДГ-К в 3–4 раза меньше, чем у промышленных реагентов, а сырьё для его получения производится в республике. Более высокий оптимальный расход ДГ-К (70–80 г/т против 40–45 г/т у диссольвана) компенсируется доступностью и низкой стоимостью исходных компонентов.

3.8. Обезвоживание и обессоливание: обобщение результатов

Сводные данные по степени обезвоживания и обессоливания нефтей разработанными реагентами приведены на рис. 13. На нефти Гармистон ДГ-К при 60 °C за 2 ч удаляет 95 % воды и 92 % солей (Declave V-1722 — 90 % воды, без реагента — 65 %), на нефти Кокдумалак — 97 % воды и 94 % солей. Амфолитный реагент ДГ-А при расходе 100 г/т за 2 ч удаляет из нефти Гармистон 70 % воды и 68 % солей, из нефти Кокдумалак — 70 % воды и 65 % солей; его преимуществом является способность связывать ионы Na^+ и K^+ пластовых вод за счёт аминогрупп.

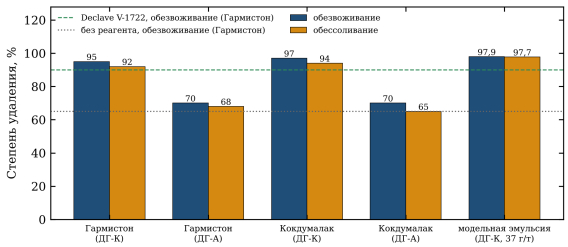


Рис. 13. Степень обезвоживания и обессоливания нефтей разработанными деэмульгаторами (линии — обезвоживание нефти Гармистон с Declave V-1722 и без реагента)

Наиболее показателен опыт на модельной эмульсии с высоким содержанием воды (19 %) и солей (37 640 мг/л). При расходе ДГ-К всего 37 г/т после 2 ч отстоя при 60 °C остаточное содержание воды

в нефти не превысило 0,5 %, а солей — 870 мг/л. Это соответствует удалению не менее 97,9 % эмульгированной воды и 97,7 % солей. Обобщая полученные данные, можно выделить следующие закономерности: эффективность обезвоживания разработанными реагентами составляет 80–97 %; степень удаления хлоридов растёт с увеличением концентрации деэмульгатора, и для наиболее эффективных реагентов 91 %-ное обессоливание достигается при расходе около 1 г/кг; зависимость остаточного содержания хлоридов от концентрации неионогенного деэмульгатора имеет экстремальный характер, связанный с его каплеобразующими свойствами.

3.9. Пилотная установка и технология получения деэмульгатора

На основании результатов лабораторных исследований разработаны технология получения неионогенного деэмульгатора ДГ-К и технологический регламент процесса. Для наработки опытных партий создана пилотная установка производительностью 5 кг готового продукта за цикл, принципиальная схема которой приведена на рис. 14, а режим работы — в табл. 14.

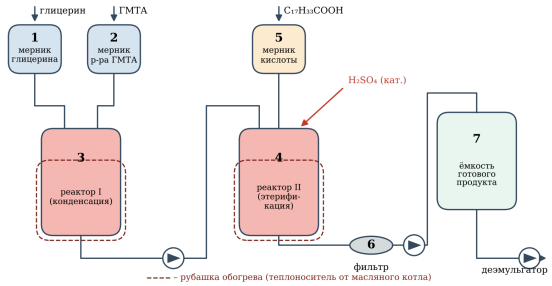


Рис. 14. Принципиальная технологическая схема пилотной установки получения деэмульгатора ДГ-К: 1 — мерник глицерина; 2 — мерник раствора ГМТА; 3 — реактор конденсации глицерина с ГМТА; 4 — реактор этерификации; 5 — мерник олеиновой кислоты; 6 — фильтр; 7 — ёмкость готового продукта

Глицерин из мерника 1 и спиртовой (60 %-ный) раствор ГМТА из мерника 2 подают в реактор 3, снабжённый якорной мешалкой и обогреваемой рубашкой, где протекает конденсация глицерина с продуктами разложения ГМТА, инициируемая катализатором. Реакционную смесь насосом перекачивают в реактор 4, куда из мерника 5 дозируют олеиновую кислоту и вводят серную кислоту как катализатор этерификации. Глубину реакции регулируют расходом катализатора и содержанием спирта-растворителя. Готовый продукт через фильтр 6 поступает в ёмкость 7, где его разбавляют до требуемой вязкости и затем микродозирующим плунжерным насосом подают в систему подготовки нефти. Реакторы обогреваются теплоносителем от масляного котла; температуру поднимают от 120 °C в начале процесса до 200 °C в конце.

Таблица 14. Загрузка и режим пилотного синтеза ДГ-К (реактор объёмом 50 л)

Стадия	Загрузка	T, °C	Время, ч
I — конденсация	глицерин 19 л; ГМТА 2 кг (в виде 60 %-ного спиртового раствора)	140	2,0
II — этерификация	олеиновая кислота 3 л; H_2SO_4 (конц.) 0,25 л	180–190	2,5
Подготовка товарной формы	фильтрация, разбавление до рабочей вязкости	—	—

Испытания показали, что технология не требует специального оборудования и может быть реализована в условиях промыслов УДП «Мубарекнефтегаз» на основе функциональных соединений, полупродуктов и отходов местных химических производств. Аналогичная схема с заменой олеиновой кислоты на моноэтаноламин или октиловый спирт может использоваться для получения реагентов ДГ-А и ДГ-О.

3.10. Обсуждение: связь строения и деэмульгирующей активности

Сопоставление полученных данных позволяет выявить ряд закономерностей. Во-первых, эффективность реагентов коррелирует с их поверхностной активностью: реагент с наименьшим поверхностным натяжением раствора (ДГ-К, 41,5 мН/м) имеет наименьшее t_{50} и наибольшую степень обезвоживания, а реагенты ДГ-О и ДГ-А с близкими значениями σ (56–58 мН/м) близки и по активности. Это согласуется с представлением о том, что определяющей стадией деэмульсации является вытеснение природных стабилизаторов с межфазной границы, скорость которого тем выше, чем больше поверхностная активность реагента [14, 17].

Во-вторых, решающую роль играет гидрофобный фрагмент. Замена октильного радикала (ДГ-О) олеатным (ДГ-К) при близкой молекулярной массе олигомера (625 и 710 г/моль) уменьшает t_{50} почти вдвое. Длинный ненасыщенный радикал обеспечивает растворимость реагента в нефтяной фазе и его эффективную диффузию к каплям, а изогнутая конформация препятствует образованию плотного межфазного слоя самим деэмульгатором. Аминные группы ДГ-А придают реагенту амфолитные свойства и повышают его растворимость в воде (до 160 г/100 г), но недостаточная гидрофобность ограничивает его эффективность в обезвоживании.

В-третьих, полученные олигомеры при относительно низкой молекулярной массе (600–750 г/моль) обеспечивают эффективность, сопоставимую с промышленными реагентами с $M = 1400$–2600 г/моль. Это открывает возможность дальнейшего повышения активности за счёт регулирования степени олигомеризации (как показывает пример опытной партии ДГ-О с $M = 1600$ г/моль, обеспечивающей 98 % обезвоживания при 100 г/т), а также создания композиций разработанных реагентов друг с другом или с омылённым соапстоком, синергический эффект которого показан ранее [9].

Наконец, существенным преимуществом разработанных реагентов является их сырьевая база. Глицерин, ГМТА, олеиновая кислота и октиловый спирт производятся или могут производиться в республике, а в перспективе часть сырья может быть заменена отходами масложировых и нефтехимических производств [22, 25]. Организация производства деэмульгаторов на этой основе позволит снизить зависимость промыслов от импортных реагентов.

3.11. Практические рекомендации по применению разработанных реагентов

На основании полученных результатов сформулированы рекомендации по применению разработанных деэмульгаторов в зависимости от типа сырья и решаемой задачи (табл. 15). Реагент ДГ-К, как наиболее поверхностно-активный и быстродействующий, рекомендуется в качестве основного деэмульгатора для обезвоживания и обессоливания парафинистых нефтей и нефтегазоконденсатных смесей на установках термохимической подготовки нефти. Реагенты ДГ-О и ДГ-А целесообразно использовать в составе композиций: ДГ-О — как компонент, повышающий растворимость композиции в нефтяной фазе, ДГ-А — как амфолитный компонент, усиливающий связывание катионов солей при промывке нефти пресной водой.

Таблица 15. Рекомендуемые области и режимы применения деэмульгаторов

Реагент	Рекомендуемая область применения	Расход, г/т	T, °C	Время, ч
ДГ-К	обезвоживание и обессоливание парафинистых нефтей и нефтегазоконденсатных смесей; основной реагент	35–100	60	2–4
ДГ-О	компонент композиций для нефтей с высоким содержанием парафинов; опытная партия с $M \approx 1600$ — самостоятельно	70–100	60	2–4
ДГ-А	амфолитный компонент композиций для обессоливания, обработка эмульсий с высокоминерализованной водой («рапой»)	90–100	60	2–4

При внедрении реагентов следует учитывать, что их оптимальный расход зависит от состава конкретной нефти, содержания и минерализации воды, а также от режима работы установки, поэтому перед промышленным применением необходима его корректировка по результатам бутылочных проб на текущей продукции скважин. Реагенты подаются в поток эмульсии в виде спиртовых или водно-спиртовых растворов с помощью дозировочных насосов на приёме сырьевых насосов или перед теплообменниками, что обеспечивает их равномерное распределение и достаточное время контакта с эмульсией до входа в отстойную аппаратуру.

С экологической точки зрения разработанные реагенты выгодно отличаются от полиэтиленгликолевых эфиров алкилфенолов

отсутствием в их составе алкилфенольных фрагментов, продукты разложения которых относятся к стойким загрязнителям водной среды. Основу реагентов составляют глицерин и олеиновая кислота — вещества природного происхождения, что позволяет ожидать их более высокой биоразлагаемости. Вместе с тем оценка токсичности и биоразлагаемости реагентов, а также их влияния на качество дренажной воды и на последующие процессы нефтепереработки является предметом дальнейших исследований.

4. Выводы

1. Разработан двухстадийный способ получения неионогенных и амфолитных деэмульгаторов из полупродуктов местного производства: конденсация глицерина с продуктами разложения гексаметилентетрамина с образованием олигомерных полиоксиметиленовых эфиров и последующая гидрофобизация олигомера октиловым спиртом (ДГ-О), моноэтаноламином (ДГ-А) или олеиновой кислотой (ДГ-К). Выход продуктов составляет 64–82 % масс.; все они растворимы в воде (110–160 г/100 г) и частично в нефти.

2. Наибольший выход (81–82 %) и наилучшие коллоидно-химические свойства имеет реагент ДГ-К, получаемый при мольном соотношении глицерин : ГМТА : олеиновая кислота (10–12) : (1,5–2) : (1,5–2), 220–250 °C и продолжительности 4–5 ч; введение H_2SO_4 как катализатора этерификации снижает остаточное содержание воды в обработанной нефти с 1,5 до 0,5 %. Реагент является неионогенным ПАВ: 1,25 %-ный раствор снижает поверхностное натяжение воды до 41,5 мН/м, 1 %-ный — до 38 мН/м.

3. Методом ИК-спектроскопии подтверждено строение ДГ-К: присутствуют полосы сложноэфирной карбонильной группы (1754 $см^{-1}$), простых эфирных и спиртовых связей C–O–C и C–O (1173 и 1045 $см^{-1}$), метиленовых групп олеатного радикала (2928 и 2880 $см^{-1}$) и ассоциированных O–H/N–H-групп ($\approx$ 3300 $см^{-1}$).

4. Кинетика отделения воды из эмульсий нефтей Западный Ташлы и Гармистон (60 °C, 100 г/т) адекватно описывается моделью Хилла ($R^2 = 0{,}97$–$0{,}99$). Время отделения 50 % воды для ДГ-К составляет около 13 мин против 18–19 мин для импортного Declave V-1722 и 34–52 мин без реагента; за 2 ч ДГ-К отделяет 95–97 % воды против 90–92 % для эталона.

5. На нефтегазоконденсатной смеси Кокдумалак ДГ-К при расходе 32 г/т обеспечивает эффективность 92 % (Declave V-1722 — 90 %) при меньшем времени отстоя; при оптимальном времени пребывания в термоотстойнике 3–4 ч достигается 97 % обезвоживания и 94 % обессоливания. В модельной эмульсии (19 % воды, 37 640 мг/л солей) при расходе 37 г/т удаляется не менее 97,9 % воды и 97,7 % солей. Оптимальный расход разработанных реагентов составляет 70–110 г/т; при избыточной концентрации эффективность снижается.

6. По степени деэмульсации ДГ-К сопоставим с промышленными деэмульгаторами (дипроксамин, диссольван) при в 3–4 раза меньшей молекулярной массе. Разработаны технологическая схема и режим получения ДГ-К на пилотной установке объёмом 50 л (5 кг продукта за цикл); производство может быть организовано на базе предприятий НХК «Узбекнефтегаз» с использованием местного сырья, что позволит заменить импортные деэмульгаторы.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Kokal S. Crude-oil emulsions: A state-of-the-art review // SPE Production & Facilities. — 2005. — Vol. 20, No. 1. — P. 5–13. — DOI: https://doi.org/10.2118/77497-PA.

[2] Umar A.A., Saaid I.B.M., Sulaimon A.A., Pilus R.B.M. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids // Journal of Petroleum Science and Engineering. — 2018. — Vol. 165. — P. 673–690. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.014.

[3] Raya S.A., Mohd Saaid I., Abbas Ahmed A., Abubakar Umar A. A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. — 2020. — Vol. 10, No. 4. — P. 1711–1728. — DOI: https://doi.org/10.1007/s13202-020-00830-7.

[4] 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, No. 2. — P. 242–253. — DOI: https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4807.

[5] Spiecker P.M., Gawrys K.L., Kilpatrick P.K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions // Journal of Colloid and Interface Science. — 2003. — Vol. 267, No. 1. — P. 178–193. — DOI: https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00641-6.

[6] Sjöblom J., Aske N., Auflem I.H., Brandal Ø., Havre T.E., Sæther Ø., Westvik A., Johnsen E.E., Kallevik H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance // Advances in Colloid and Interface Science. — 2003. — Vol. 100–102. — P. 399–473. — DOI: https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00066-0.

[7] Kilpatrick P.K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions // Energy & Fuels. — 2012. — Vol. 26, No. 7. — P. 4017–4026. — DOI: https://doi.org/10.1021/ef3003262.

[8] Czarnecki J., Tchoukov P., Dabros T. Possible role of asphaltenes in the stabilization of water-in-crude oil emulsions // Energy & Fuels. — 2012. — Vol. 26, No. 9. — P. 5782–5786. — DOI: https://doi.org/10.1021/ef300904a.

[9] Khajimuradova T.E., Ergashev J.R., Omonov Sh.A., Mashaev E.E. SEM study of water globule localization in water-oil emulsions // Qo'qon DPI. Ilmiy xabarlar. — 2026. — № 2 (A seriya). — P. 733–745.

[10] Zolfaghari R., Fakhru'l-Razi A., Abdullah L.C., Elnashaie S.S.E.H., Pendashteh A. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry // Separation and Purification Technology. — 2016. — Vol. 170. — P. 377–407. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.026.

[11] Abdulredha M.M., Hussain S.A., Abdullah L.C. Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques // Arabian Journal of Chemistry. — 2020. — Vol. 13, No. 1. — P. 3403–3428. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.11.014.

[12] Eow J.S., Ghadiri M., Sharif A.O., Williams T.J. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the current understanding // Chemical Engineering Journal. — 2001. — Vol. 84, No. 3. — P. 173–192. — DOI: https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00386-7.

[13] Al-Sabagh A.M., Kandile N.G., Noor El-Din M.R. Functions of demulsifiers in the petroleum industry // Separation Science and Technology. — 2011. — Vol. 46, No. 7. — P. 1144–1163. — DOI: https://doi.org/10.1080/01496395.2010.550595.

[14] Kailey I., Feng X. Influence of structural variations of demulsifiers on their performance // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2013. — Vol. 52, No. 2. — P. 785–793. — DOI: https://doi.org/10.1021/ie3028137.

[15] Pensini E., Harbottle D., Yang F., Tchoukov P., Li Z., Kailey I., Behles J., Masliyah J., Xu Z. Demulsification mechanism of asphaltene-stabilized water-in-oil emulsions by a polymeric ethylene oxide–propylene oxide demulsifier // Energy & Fuels. — 2014. — Vol. 28, No. 11. — P. 6760–6771. — DOI: https://doi.org/10.1021/ef501387k.

[16] Feng X., Mussone P., Gao S., Wang S., Wu S.-Y., Masliyah J.H., Xu Z. Mechanistic study on demulsification of water-in-diluted bitumen emulsions by ethylcellulose // Langmuir. — 2010. — Vol. 26, No. 5. — P. 3050–3057. — DOI: https://doi.org/10.1021/la9029563.

[17] Kang W., Yin X., Yang H., Zhao Y., Huang Z., Hou X., Sarsenbekuly B., Zhu Z., Wang P., Zhang X., Geng J., Aidarova S. Demulsification performance, behavior and mechanism of different demulsifiers on the light crude oil emulsions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2018. — Vol. 545. — P. 197–204. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.02.055.

[18] Griffin W.C. Classification of surface-active agents by «HLB» // Journal of the Society of Cosmetic Chemists. — 1949. — Vol. 1, No. 5. — P. 311–326.

[19] Rosen M.J., Kunjappu J.T. Surfactants and Interfacial Phenomena. — 4th ed. — Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. — 600 p. — DOI: https://doi.org/10.1002/9781118228920.

[20] Abdirakhimov I.E. Development of effective demulsifiers on the basis of local raw materials // Universum: технические науки. — 2021. — № 2 (83). — P. 36–39. — DOI: https://doi.org/10.32743/UniTech.2021.83.2-4.36-39.

[21] Негматов С.С., Исмаилов Р.И., Негматова К.С., Раупова Д.Н., Мусабеков Д.Х., Рахимов Х.Ю. Изменения нефтеэмульсии месторождения «Совлигор» по данным ИК-спектроскопии после обработки деэмульгатором // Universum: технические науки. — 2026. — № 8 (149). — URL: https://7universum.com/en/tech/archive/item/23052.

[22] Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M., Della Pina C. From glycerol to value-added products // Angewandte Chemie International Edition. — 2007. — Vol. 46, No. 24. — P. 4434–4440. — DOI: https://doi.org/10.1002/anie.200604694.

[23] Zhou C.-H., Beltramini J.N., Fan Y.-X., Lu G.Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals // Chemical Society Reviews. — 2008. — Vol. 37, No. 3. — P. 527–549. — DOI: https://doi.org/10.1039/B707343G.

[24] Blažević N., Kolbah D., Belin B., Šunjić V., Kajfež F. Hexamethylenetetramine, a versatile reagent in organic synthesis // Synthesis. — 1979. — No. 3. — P. 161–176. — DOI: https://doi.org/10.1055/s-1979-28602.

[25] Mashaev E.E., Xudoyberdiyev A.I., Talipova I.E., Lukasheva D.E., Mezentseva Y.Y., Urakov X.B., Pardayeva M.S. Characterization of hydrocarbon liquid by-product from polyethylene wax production: GC–MS composition and fuel property evaluation // Journal of Future. — 2026. — Vol. 2, Iss. 2. — P. 13–26. — DOI: https://doi.org/10.66960/jof.3093-8899.00022.

[26] Khojakulov A., Ruziyev U., Boymurodov N., Shernazarov I., Mashaev E., Shoyimova K. Research and determination of parameters for extracting valuable components from technological waste // BIO Web of Conferences. — 2024. — Vol. 149. — Art. 01049. — DOI: https://doi.org/10.1051/bioconf/202414901049.

[27] Juraev V.N., Mirzaakbarov R.M., Makhsumov A.G., Mashaev E.E. Thermal-oxidative pyrolysis of waste tires: product characterization and potential for resource recovery and bitumen modification // Journal of Future. — 2026. — Vol. 2, Iss. 1. — P. 32–40. — DOI: https://doi.org/10.66960/jof.3093-8899.00017.

[28] ГОСТ 6259-75. Реактивы. Глицерин. Технические условия. — М.: Издательство стандартов, 1975.

[29] Mashaev E., Makhsumov A., Ziyadullaev O., Otamukhamedova G. Studying the structure of bis-carbamate of the MEE series by IR spectral analysis method // Science and Innovation. — 2024. — Vol. 3, No. A1. — P. 85–90. — DOI: https://doi.org/10.5281/zenodo.10511127.

[30] Mashaev E., Makhsumov A., Shapatov F. Elemental analysis of bis-carbamate MEE-1 // Oriental Renaissance: Innovative, Educational, Natural and Social Sciences. — 2023. — Vol. 3, No. 12. — P. 421–426.

[31] ГОСТ 2477-2014. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды. — М.: Стандартинформ, 2015.

[32] ГОСТ 21534-2021. Нефть. Методы определения содержания хлористых солей. — М.: Российский институт стандартизации, 2021.