

Wojciech Mazela, Wojciech Krasodomski, Michał Pajda
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Ocena efektywności rozdzielania emulsji woda–ropa naftowa za pomocą demulgatorów zawierających dendrymery

Wprowadzenie

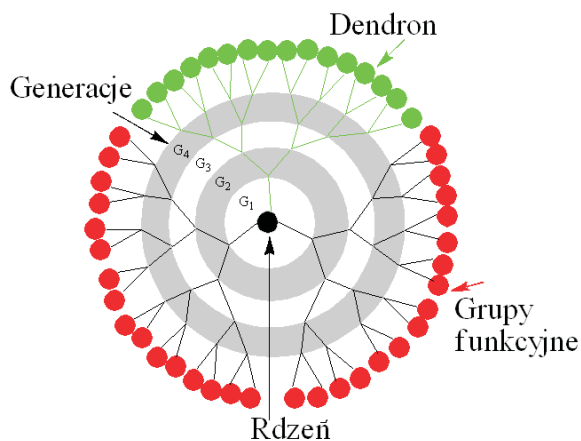
Jedną z metod rozdzielania emulsji, które tworzą się podczas wydobywania i przetwarzania ropy naftowej, jest stosowanie odpowiednich kompozycji środków chemicznych, tzw. demulgatorów. Ropa naftowa i woda występują zazwyczaj w złożu jako dwie oddzielne fazy, jednak na skutek ruchu turbulentnego, jaki ma miejsce podczas przepływu ropy i wody przez rury, tworzą się emulsje. W efekcie szacuje się, że ponad 80% wydobywanej na świecie ropy występuje w postaci emulsji [8]. Szczególnie w przypadku rop ciężkich rozdrobnione stałe wtrącenia mineralne mogą działać jak czynniki emulgujące, tworząc wokół kropeł fazy zdyspergowanej międzyfazowy film, który stanowi barierę opóźniającą lub wstrzymującą proces koalescencji kropeł wody [2]. Powstawanie emulsji w przypadku rop ciężkich związane jest również z obecnością związków takich jak asfalteny i kwasy naftenowe, dlatego wytworzone emulsje mogą być czasem bardzo trudne do rozdzielenia [5]. Polarne kwasy naftenowe i asfalteny w surowej ropie naftowej, wraz z submikronowej wielkości cząstkami stałymi, takimi jak: krzemionka, il i inne minerały, niepożądanie stabilizują emulsje ropy naftowej [9]. Demulgatory ograniczają aktywność związków powierzchniowo czynnych naturalnie występujących w ropie. Typowy skład demulgatora to jeden lub więcej środków powierzchniowo czynnych rozpuszczonych w rozpuszczalniku organicznym. Mechanizm procesu demulgowania oraz rodzaje związków chemicznych stosowanych jako demulgatory w układach produkty naftowe–woda opisano m.in. w publikacji [4]. W pracy omówiono układy o charakterze polieterów,

aminopolieterów, żywic fenolowo-formaldehydowych i soli oraz związków krzemoorganicznych.

Ze względu na fakt, że ropy pochodzące z różnych złóż mogą mieć inny skład, a tym samym różną zawartość naturalnie występujących związków powierzchniowo czynnych oraz różną zawartość wody, stale prowadzone są badania nad opracowaniem i doбором demulgatorów odpowiednich dla danego zastosowania. W szczególności dąży się do otrzymania demulgatorów charakteryzujących się szerokim zakresem stosowania, niskim poziomem dozowania oraz wysoką skutecznością, wymaganą szczególnie ze względów ekonomicznych i ekologicznych. Szczególnie ostatni z wymienionych aspektów nabiera coraz większego znaczenia, co wynika z faktu, że klasyczne demulgatory zawierają pochodne fenoli.

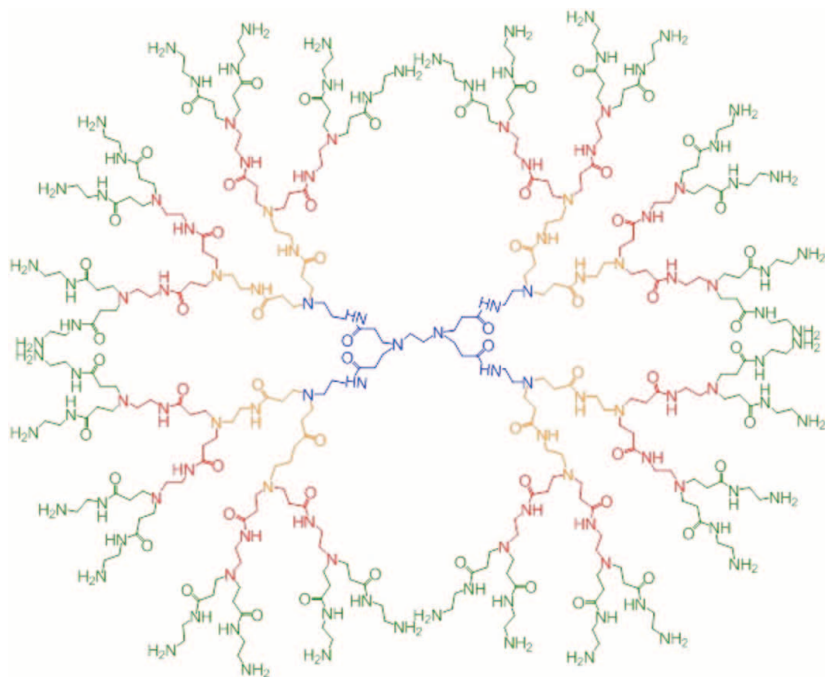
W niniejszej pracy poruszono problem możliwości wykorzystania dendrymerów jako demulgatorów lub ich składników. Dendrymery są stosunkowo nową grupą polimerów. Pierwszą koncepcję tego typu makrocząsteczek wprowadził pod koniec lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku F. Vögtle [1]. Nazwa dendrymery została zaproponowana przez D. A. Tomalię i określa grupę makrocząsteczek charakteryzujących się silnie rozgałęzioną, trójwymiarową budową o regularnym kształcie zbliżonym do kuli [7]. Inne nazwy tych związków to arborole lub molekuly kaskadowe. W budowie dendrymeru możemy wyróżnić trzy elementy strukturalne: rdzeń, jednostki rozgałęziające (dendrony) i reaktywne oraz powierzchniowe grupy funkcyjne (rysunek 1).

Polimery o strukturze dendrymerycznej wyróżniają się specyficzną budową, w odróżnieniu od klasycznych grup



Rys. 1. Schemat budowy dendrymeru

polimerów: liniowych, sieciowanych i rozgałęzionych. Szczególną cechą dendrymerów jest ich ściśle określona struktura i rodzaj grup funkcyjnych, znajdujących się na powierzchni dendrymeru, oraz możliwość zaprojektowania charakteru chemicznego wnętrza dendrymeru (hydrofobowy, hydrofilowy itp.). Przełomowe w tej dziedzinie były prace zespołów F. Vögtle'a, C. J. Hawkera i J. M. Frecheta oraz przede wszystkim D. A. Tomalia nad syntezą pierwszych wysokocząsteczkowych dendrymerów poli(amidoaminowych) typu PAMAM (ang. *polyamidoamine*) (rysunek 2), PPI (ang. *polypropylene imine*) i innych [3].



Rys. 2. Dendrymer typu PAMAM

Pierwszą opracowaną metodą syntezy dendrymerów była tzw. metoda rozbieżna (ang. *divergent*), polegająca na

dołączaniu warstw cząsteczek, tworzących kolejne generacje dendrymeru, do wielofunkcyjnego rdzenia. Głównym problemem związanym z tą metodą jest stłoczenie końcowych grup funkcyjnych, powodujące obniżenie lub nawet zanik reaktywności niektórych z nich oraz nagromadzenie różnych defektów struktury, powodujących otrzymanie cząsteczek o masach mniejszych niż założona. Próba rozwiązania tego zagadnienia jest opracowana przez zespół Frecheta alternatywna metoda zwana syntezą zbieżną (ang. *convergent*). Polega ona na tym, że najpierw syntezuje się dendron – fragment rozgałęzionego polimeru posiadający tylko jedną grupę reaktywną, która łączy się z innymi, identycznie wykonanymi podjednostkami dendrymeru lub jego rdzeniem. Metoda ta umożliwi lepszą kontrolę procesu i pozwala otrzymać końcowy produkt o większej czystości. Powyżej wspomniane metody syntezy zbliżone są do metod otrzymywania związków małowcząsteczkowych, co powoduje, że w przeciwieństwie do typowych polimerów dendrymery charakteryzują się małym rozrzutem mas, a ich struktura w dużym stopniu jest powtarzalna i zdefiniowana. Daje to możliwość precyzyjnego planowania ich budowy, a w następstwie – właściwości chemicznych, fizycznych czy biologicznych. Szczególną zaletą tego typu związków jest poliwalentność – możliwość umieszczania w strukturze dendronu określonych podstawników przyłączonych wiązaniami kowalencyjnymi lub wprowadzania do wnętrza

struktury dendrymeru niezwiązanych chemicznie z polimerem cząsteczek (struktury niekowalencyjne).

Ze względu na strukturę makrocząsteczki dendrymery mają wyjątkowe właściwości fizyczne, chemiczne oraz inne parametry, od których zależy rozpuszczalność i zdolność do tworzenia dyspersji. Dendrymery z hydrofilowymi grupami na powierzchni są rozpuszczalne w wodzie, podczas gdy te z hydrofobowymi są rozpuszczalne w węglowodorach. Uwarunkowania steryczne, które dyktują kulisty kształt dendrymeru, wpływają na jego zdolność do oddziaływania z sąsiadującymi molekułami.

Dotychczas dendrymery znalazły najwięcej zastosowań jako nośniki leków oraz katalizatory. Mają one jednak bardzo duży potencjał aplikacyjny, wynikający z tego, że zewnętrzne grupy funkcyjne, wnętrza oraz rdzeń można zaprojektować i dostosować do wybranego przeznaczenia.

Ze względu na specyficzne właściwości rozpuszczalne w wodzie, amfifilowe dendrymery stanowią interesującą grupę polimerów dla wielu zastosowań. Mogą one być m.in. użyte do otrzymywania ciekłych kryształów, do kapsułkowania cząsteczek innych związków czy jako składniki demulgatorów do rozdzielania emulsji woda–olej. Pierwsze publikacje opisujące wykorzystanie struktur dendrymerycznych, w tym dendrymerów, jako substancji powierzchniowo czynnych wchodzących w skład demulgatorów do rozdzielania ropy naftowej pojawiały się w 2005 r. [10]. W cytowanej pracy przedstawiono wyniki badań nad oceną wpływu budowy blokowych kopolimerów, posiadających strukturę dendrymeryczną i rozgałęzienia zbudowane z tlenku etylenu i tlenku propylenu, na ich zdolność do rozdzielania emulsji wody i ropy naftowej. Autorzy stwierdzili, że decydujący wpływ na efektywność

działania badanych związków powierzchniowo czynnych ma ich budowa: im więcej rozgałęzień ma polimer, tym bardziej efektywnym jest demulgatorem.

Sposób otrzymywania demulgatorów opartych na dendrymerach oraz ich stosowania do rozdzielania ropy naftowej przedstawiono w publikacji patentowej [6], zgłoszonej przez firmę Clariant Corporation. Są to demulgatory niezawierające grup alkilofenolowych. Jako ich zalety, w stosunku do dotychczas znanych, wymieniono: wyższą efektywność, niższą koncentrację oraz lepszą biodegradowalność. Opisano zastosowanie alkoksylowanych dendrymerów o masie cząsteczkowej od 2400 g/mol do 100 000 g/mol, które otrzymano na drodze alkoksylowania za pomocą tlenku alkilenu C₂-C₄ lub mieszaniną tlenków, uzyskując alkoksylowane dendrymery o stopniu alkoksylowania od 1 do 100 segmentów tlenku alkilenu na jedną wolną grupę hydroksylową.

Część doświadczalna

Celem części doświadczalnej była laboratoryjna ocena możliwości wykorzystania związków powierzchniowo czynnych bazujących na strukturach dendrymerycznych jako składników demulgatorów przeznaczonych do rozdzielania emulsji lekkiej ropy naftowej. W badaniach wykorzystano handlowe dendrymery, jak również podjęto próbę modyfikacji wybranego dendrymerycznego polimeru typu polioliu o rozbudowanej strukturze i hydrofobowych rozgałęzieniach.

Wykorzystane w ramach pracy dendrymery to trzy handlowe produkty, których wybrane właściwości fizykochemiczne przedstawiono w tablicy 1. Pierwszy z nich (D1) to silnie rozgałęziony polimer dendrymeryczny o strukturze poliestru, zawierający 16 pierwszorzędowych grup hydroksylowych. W temperaturze pokojowej jest amorficznym ciałem stałym (rysunek 3). Drugi produkt (D2) jest dendrymerycznym polimerem typu polioliu o wysokiej funkcjonalności, silnie rozgałęzionych, elastycznych

łańcuchach bocznych z dużą ilością pierwszorzędowych grup hydroksylowych, zawiera około 10% wody i w temperaturze pokojowej stanowi ciecz o wysokiej lepkości. Rozpuszcza się w polieterach i polialkoholach. Natomiast D3 jest amfifilowym dendrymerycznym polimerem o rdzeniu analogicznym jak D1, zmodyfikowanym łańcuchami polieterowymi (odpowiadają one za właściwości hydrofilowe preparatu), zawierającym przyłączone wiązaniami estrowymi długie łańcuchy nienasyconych reszt kwasów tłuszczowych (odpowiadają za właściwości hydrofobowe polimeru). Taka struktura pozwala na osiągnięcie doskonałej dyspersyjności związku w wodzie. W temperaturze pokojowej jest on lepłą cieczą lub woskiem.

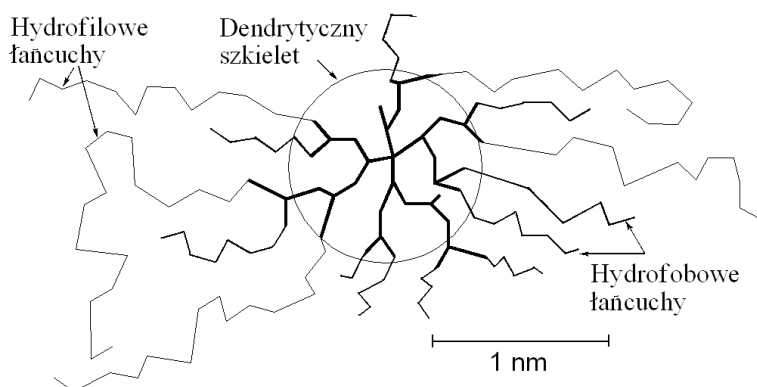
W celu otrzymania związku o rozbudowanej strukturze i hydrofobowych rozgałęzieniach, dendrymer D2, będący polimerem typu polioliu, poddano reakcji z tlenkiem propylenu. Reakcję prowadzono w reaktorze przepływowym, wyposażonym w dwie niezależne stacje mikroreaktorowe o pojemności 16 ml każda (rysunek 4). Mikroreaktory

umieszczone były na stacjach grzewczych, podgrzewanych elektrycznie za pomocą płyt grzewczych w zakresie temperatury od 20°C do 250°C, wyposażonych w próbnik temperatury PT 100 i cyfrowy wyświetlacz (system firmy Syrris, model Asia 110). W celu zapewnienia właściwego poziomu ciśnienia w przepływowym systemie mikroreaktorowym aparat wyposażony jest w kontroler ciśnienia wstecznego.

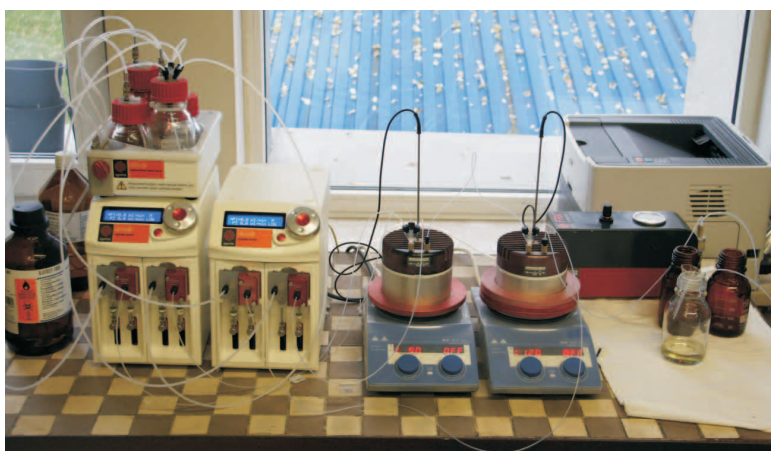
Tablica 1. Deklarowane przez producenta właściwości fizykochemiczne zastosowanych dendrymerów

Parametr	D1	D2	D3
Liczba hydroksylowa [mg KOH/g]	490÷530	230÷260*	–
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	max. 9	–	max. 10
Masa cząsteczkowa, M_w [g/mol]	2100	5700*	–
Polidispersyjność, M_w/M_n	1,3	–	–
Temperatura zeszklenia, T_g [°C]	30	–	–
pH	6÷7	6÷7	6÷7

* produkt pozbawiony wody



Rys. 3. Schematyczny rysunek struktury zastosowanych dendrymerów



Rys. 4. Mikrotektorowy system przepływowy firmy Syrris zastosowany do prowadzenia reakcji dendrymerów z tlenkiem propylenu

W tabelicy 2 przedstawiono warunki reakcji dla procesu prowadzonego bez katalizatora (reakcja I) i z udziałem katalizatora (reakcja II). W celu wydzielenia i oczyszczenia preparatu otrzymany produkt przemyto metanolem i zobojętniono roztworem kwasu solnego. Następnie produkt przesączono w celu oddzielenia powstałej soli i usunięto rozpuszczalnik na wyparce próżniowej.

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono widma FTIR dla wyjściowego dendrymeru oraz produktów otrzymanych

w reakcji I i II, podczas syntezy z tlenkiem propylenu bez i z udziałem katalizatora. Analizy FTIR wykonano stosując spektrofotometr Avatar firmy Thermo Nicolet.

W przypadku reakcji I – bez katalizatora – widmo otrzymanego produktu jest praktycznie identyczne z widmem dendrymeru D2, co wskazuje, że w warunkach wymienionych w opisie patentowym US 2007/0100002 A1 modyfikacja tego dendrymeru nie zachodzi. Natomiast w reakcji II, gdy zastosowano katalizator zasadowy, otrzymane wyniki pomiarów świadczą o przebiegu reakcji dendrymeru z tlenkiem propylenu. Na widmie FTIR obserwuje się przesunięcie pasma zasocjowanych grup hydroksylowych o ok. 40 cm^{-1} , zmianę kształtu pasma ok. 1470 cm^{-1} , niewielki wzrost intensywności przy około 1234 cm^{-1} oraz wyraźne zwiększenie intensywności pasma ok. 1050 cm^{-1} , co wskazuje na zwiększenie liczby wiązań eterowych w cząsteczce.

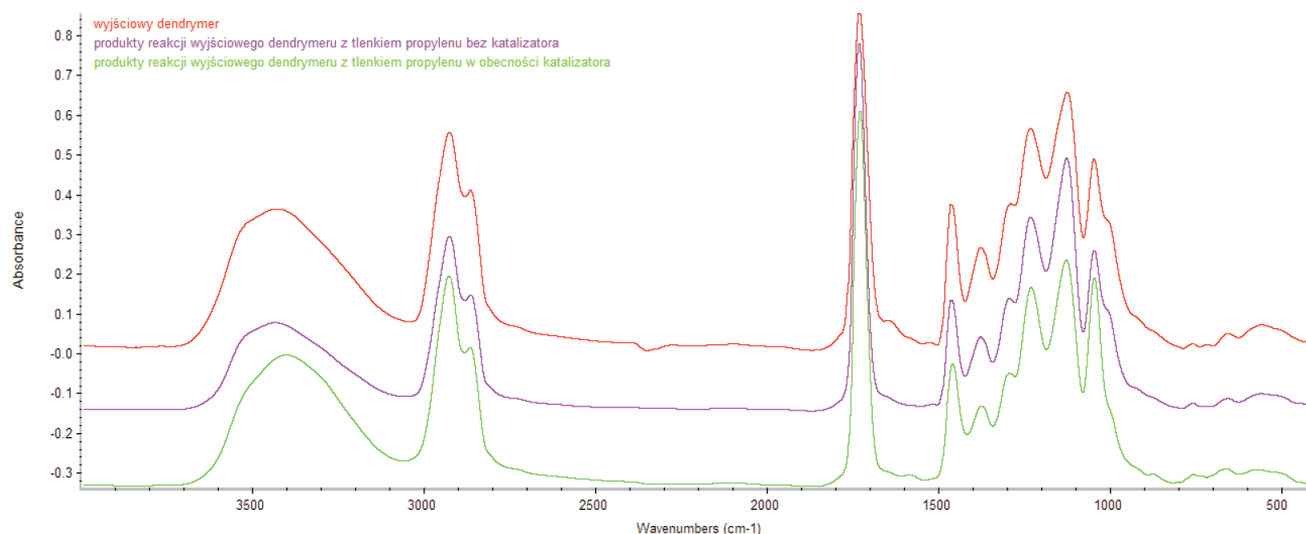
Do oceny efektywności działania demulgatorów wykorzystano lekką ropę typu Brent, o charakterystyce przedstawionej w tabelicy 3.

Modelowa woda morska, stosowana do wytworzenia emulsji, przygotowana została zgodnie z PN-ISO 7120:2011, a jej skład przedstawiono w tabelicy 4.

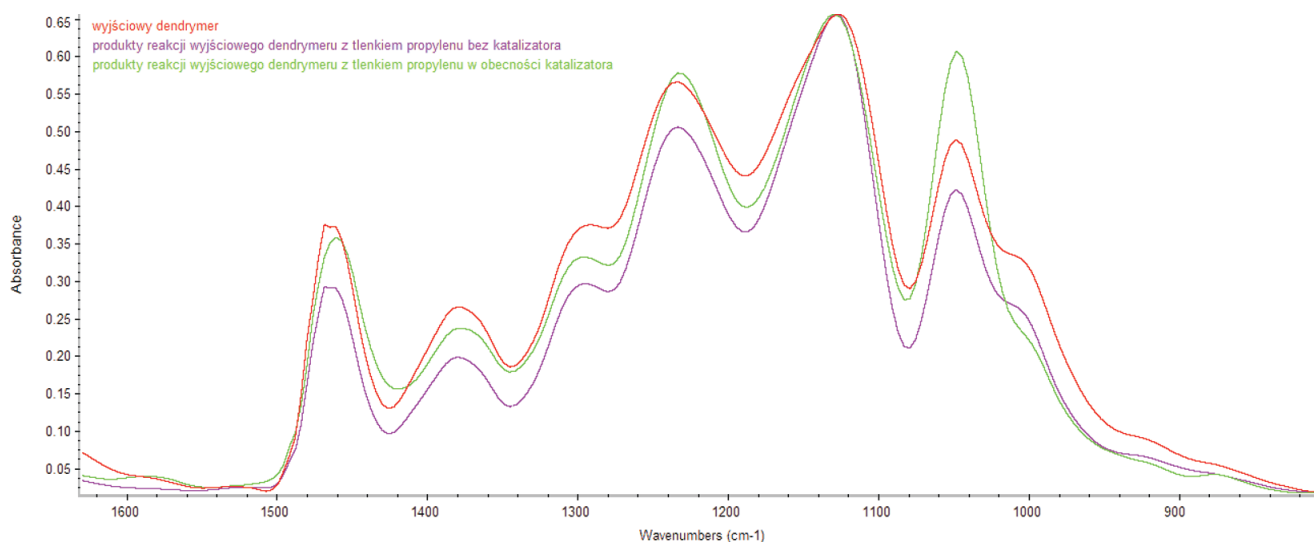
Do oceny efektywności działania przygotowanych demulgatorów zastosowano metodę opracowaną w INiG na podstawie normy PN-ISO 6614:2010. Metoda ta polega na wytworzeniu emulsji przez zmieszanie badanej ropy naftowej i wody morskiej (naturalnej lub modelowej, sporządzonej w laboratorium) w cylindrze pomiarowym, dodaniu wybranego demulgatora i ocenie skuteczności jego działania w czasie do 24 godzin. Badanie prowadzi się w temperaturze 25°C , a jego wynikiem jest wizualna ocena

Tabela 2. Warunki propoksylowania dendrymeru D2 w mikrotektorze przepływowym

Parametr	Reakcja I	Reakcja II
Przepływ całkowity przez mikroreaktory [$\mu\text{l}/\text{min}$]	800	815
Przepływ reagenta 1 – roztwór D2 w ksylenie [$\mu\text{l}/\text{min}$]	500	500
Przepływ reagenta 2 – tlenek propylenu [$\mu\text{l}/\text{min}$]	300	300
Przepływ roztworu katalizatora – KOH w metanolu [$\mu\text{l}/\text{min}$]	–	15
Mikroreaktor 1: $T = 90^{\circ}\text{C}$, czas przebywania mieszaniny reakcyjnej [min]	~ 20	~ 20
Mikroreaktor 2: $T = 140^{\circ}\text{C}$, czas przebywania mieszaniny reakcyjnej [min]	~ 20	~ 20
Ciśnienie na wejściu do pierwszego mikroreaktora [atm]	$\sim 5,5$ ($\sim 0,55\text{ MPa}$)	$\sim 5,5$ ($\sim 0,55\text{ MPa}$)
Ciśnienie na wyjściu z drugiego mikroreaktora [atm]	$\sim 5,0$ ($\sim 0,5\text{ MPa}$)	$\sim 5,0$ ($\sim 0,5\text{ MPa}$)



Rys. 5. Widma FTIR dla wyjściowego dendrymeru D2 oraz produktów reakcji z tlenkiem propylenu (linia czerwona – D2, linia fioletowa – produkt syntezy bez katalizatora, linia zielona – produkt syntezy z udziałem katalizatora)



Rys. 6. Widma FTIR dla wyjściowego dendrymeru D2 oraz produktów reakcji z tlenkiem propylenu (linia czerwona – D2, linia fioletowa – produkt syntezy bez katalizatora, linia zielona – produkt syntezy z udziałem katalizatora) – zakres 1550÷800 cm^{-1}

ilości: oddzielonej wody, oddzielonej ropy naftowej, warstwy międzyfazowej (emulsji) oraz wody pozostałej w ropie po demulgowaniu (oznaczenie metodą odwirowania). Liczbę wydzielanych faz kontrolowano po 2, 3, 5 i 7 minutach.

Celem pierwszego etapu badań była ocena wpływu kompozycji demulgującej dendrymer – znany demulgator – na efektywność rozdzielania przez taką kompozycję emulsji ropy naftowej. Do porównania wybrano demulgator opracowany w INiG, o oznaczeniu D701, opisany w polskim zgłoszeniu patentowym nr P.390091 pt.: *Demulgator o działaniu odsalającym do ropy naftowej* oraz bazujące na nim produkty D701a i D702b, różniące się rodzajem zawartych w ich składzie niejonowych związków powierzchniowo czynnych. D701a zawiera w składzie

oksyalkilenowane aminy tłuszczowe o średniej liczbie moli EO/PO = 7, natomiast 701b – oksyetylenowane aminy tłuszczowe o średniej liczbie moli EO/PO = 25. W badaniach wykorzystano również demulgator handlowy oparty na związkach powierzchniowo czynnych typu silikonów, oznaczony jako DH. W pierwszej kolejności przygotowano roztwory alkoholowe dendrymerów D2 i D3, oznaczając je odpowiednio: r.D2 i r.D3. Następnie przygotowano mieszaniny z demulgatorami D701, D701a oraz D701b, zawierające 5%, 10% lub 15% *m/m* wcześniej sporządzonego roztworu wybranego dendrymeru.

W przypadku produktu D3, który jest dendrymerycznym polimerem typu polioliu, w mieszaninie z demulgatorem D701 zaobserwowano zmniejszenie efektywności

Tablica 3. Charakterystyka ropy naftowej wykorzystanej do oceny demulgatorów

Wygląd w 20°C	brunatna ciecz
Temperatura płynięcia [°C]	poniżej –30
Gęstość, 20°C [g/cm ³]	0,812
Zawartość wody [% (m/m)]	0,25
Temperatura początku destylacji [°C]	37,7
– do temp. 100°C destyluje [% (v/v)]	10,1
– do temp. 150°C destyluje [% (v/v)]	21,3
– do temp. 200°C destyluje [% (v/v)]	31,3
– do temp. 250°C destyluje [% (v/v)]	40,7
– do temp. 300°C destyluje [% (v/v)]	51,2
– do temp. 350°C destyluje [% (v/v)]	63,4
Zawartość parafiny [% (m/m)]	1,9
Zawartość asfaltenów [% (m/m)]	poniżej 0,01
Zawartość żywic [% (m/m)]	3,0
Zawartość siarki [% (m/m)]	0,075
Temperatura zapłonu [°C]	poniżej –30
Zawartość chlorków [g NaCl/l]	16,8

rozdzielania w stosunku do wyjściowego demulgatora (rysunek 7). Podobnie pogorszenie właściwości demulgacyjnych zaobserwowano w przypadku kompozycji z amfifilowym dendrymerem D2 (rysunek 8). Jednakże należy tutaj podkreślić fakt, że rzeczywisty udział substancji czynnej – dendrymeru – w mieszaninie przy największym stężeniu nie przekraczał 3%.

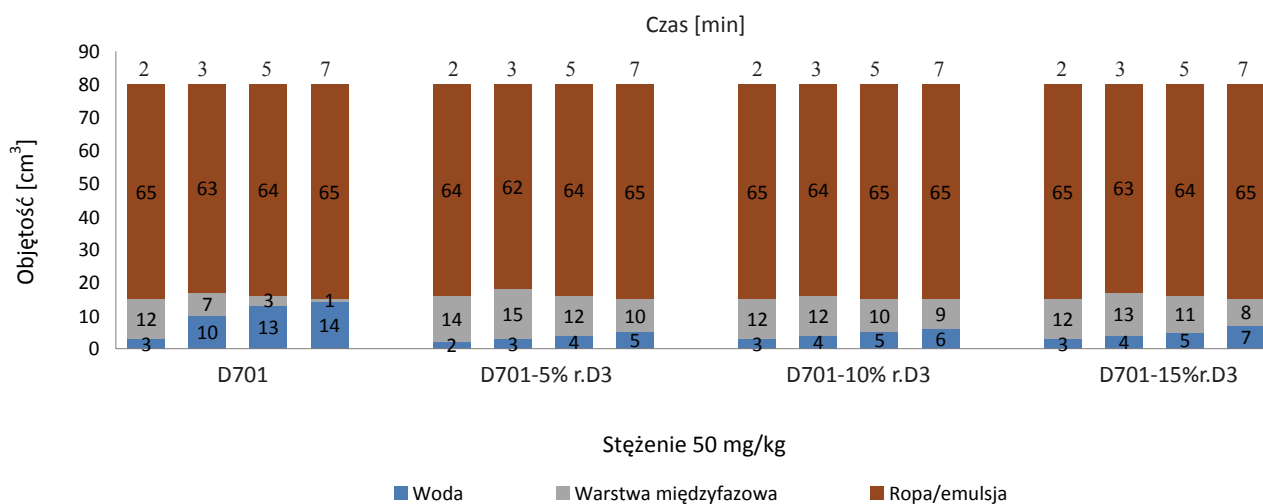
Odmienne wyniki otrzymano dla mieszanin z demulgatorem handlowym DH (rysunek 9). Po 5 minutach emulsja rozdzieliła się w takim samym stopniu przy zastosowaniu wyjściowego demulgatora, jak i jego mieszaniny z den-

Tablica 4. Skład modelowej wody morskiej zastosowanej do przygotowania emulsji

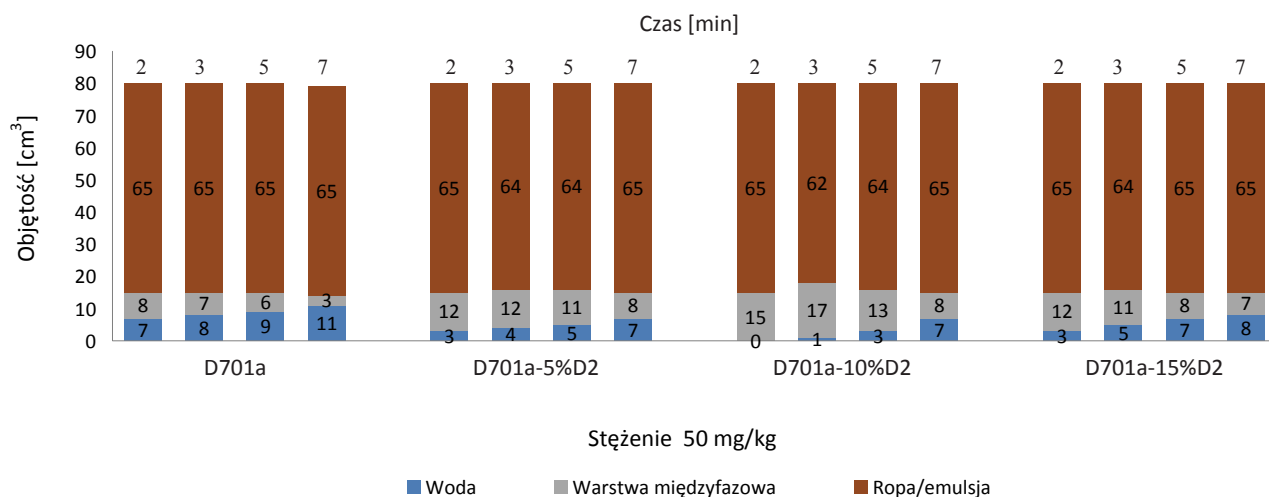
Składnik	Zawartość [% (m/m)]
MgCl ₂ · 6H ₂ O	11,10
CaCl ₂ bezwodny	1,16
SrCl ₂ · 6H ₂ O	0,04
KCl	0,69
NaHCO ₃	0,20
KBr	0,10
H ₃ BO ₃	0,03
NaF	0,003
NaCl	2,454
Na ₂ SO ₄	0,409
Woda destylowana	do 100

drymerem D2. Pomimo że w przypadku mieszaniny z dendrymerem (DH-15%r.D2) do układu wprowadzono 12% rozpuszczalnika, a tylko 3% substancji aktywnej (dendrymeru D2), zaobserwowano podobną efektywność rozdzielania, co może świadczyć o dużej aktywności dendrymeru.

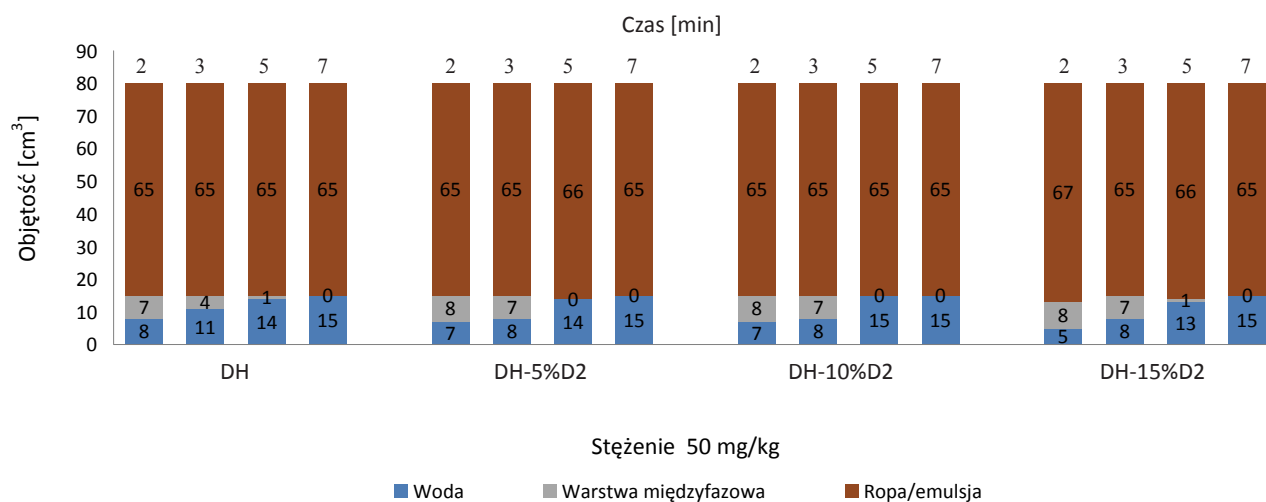
Potwierdzeniem tego wydają się wyniki kolejnych badań. Jeżeli w recepturze demulgatora jeden ze składników – niejonowy związek powierzchniowo czynny typu glikolowego (kopolimer blokowy tlenu etylenu i tlenu propylenu – KG) – zastąpimy roztworem dendrymeru, to ze wzrostem zawartości dendrymeru w demulgatorze obserwujemy zwiększanie się jego efektywności do poziomu zbliżonego dla wyjściowego demulgatora (rysunek 10, próbka D701-r.D3 (15/0)). Takie zachowanie się demulgatora zaobserwowano zarówno dla mieszanin



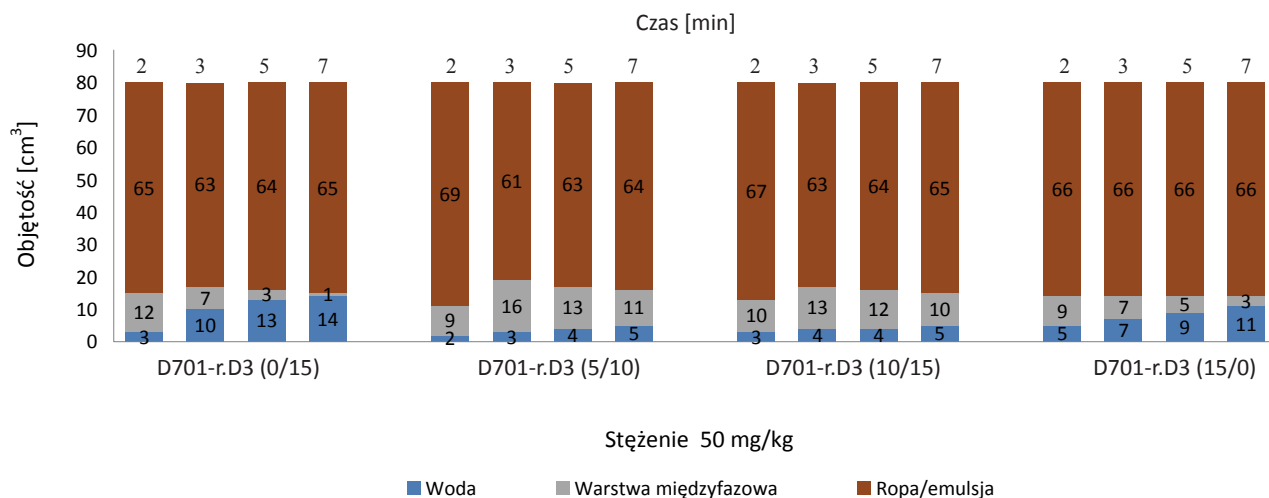
Rys. 7. Wyniki oceny efektywności rozdzielania emulsji ropy naftowej dla demulgatora D701 w kompozycji z dendrymerem D3



Rys. 8. Wyniki oceny efektywności rozdzielania emulsji ropy naftowej dla demulgatora D701a w kompozycji z dendrymerem D2



Rys. 9. Wyniki oceny efektywności rozdzielania emulsji ropy naftowej dla demulgatora DH z udziałem dendrymeru D2

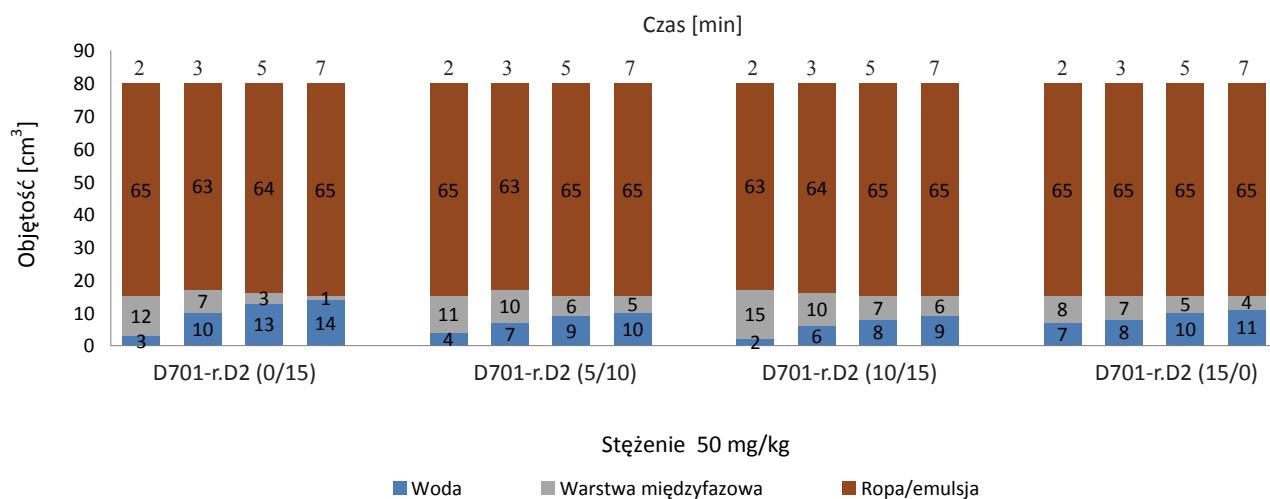


Rys. 10. Wyniki oceny efektywności rozdzielania emulsji ropy naftowej dla demulgatora D701, w którego recepturze składnik KG zastąpiono dendrymerem D3. D701-r.D3 (dendrymer/KG)

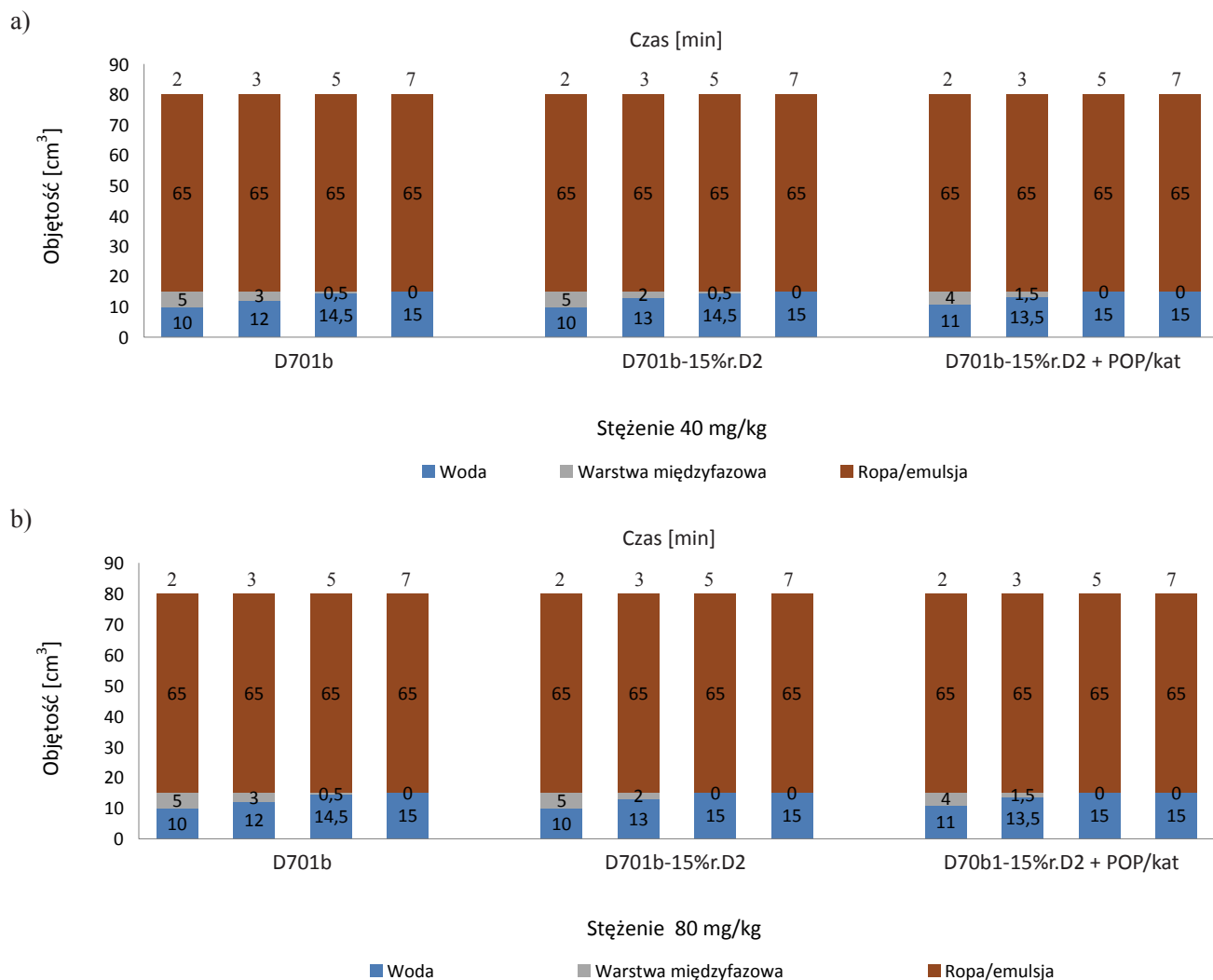
z udziałem dendrymerycznego polimeru typu polioliu – D2, jak i amfifilowego dendrymeru D3 (rysunek 11).

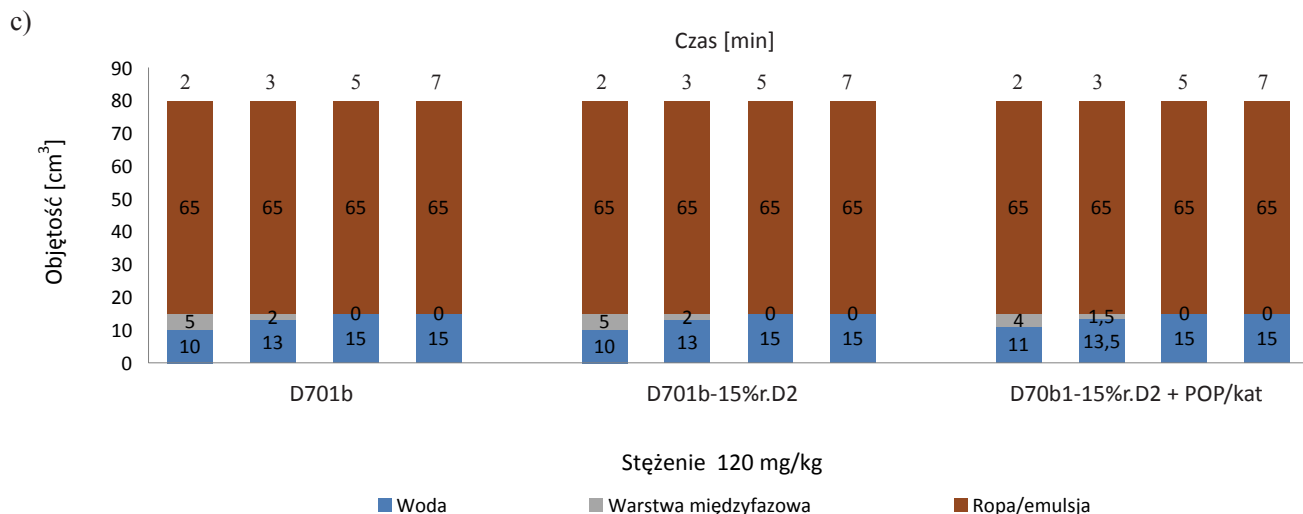
Celem kolejnej części pracy było uzyskanie odpowiedzi na pytanie, jak wpływa rozbudowa cząsteczki dendrymeru – przyłączenie łańcuchów hydrofilowych – na efektyw-

ność jego działania w układzie ze znanym demulgatorem. W badaniach wykorzystano dendrymeryczny polimer D2, który poddano reakcji z tlenkiem propylenu. Próby demulgowania wykonano przy trzech poziomach dozowania demulgatora (rysunek 12).



Rys. 11. Wyniki oceny efektywności rozdzielania emulsji ropy naftowej dla demulgatora D701, w którego recepturze składnik KG zastąpiono dendrymerem D2. D701-r.D2 (dendrymer/KG)





Rys. 12. Wyniki oceny efektywności rozdzielania emulsji ropy naftowej dla demulgatora D701b oraz jego mieszanin z handlowym i alkoksylowanym D2 (15%). Próby wykonano przy trzech poziomach dozowania demulgatora: a) 40 mg/kg, b) 80 mg/kg i c) 120 mg/kg

Podobnie jak we wcześniejszych badaniach, najpierw przygotowano roztwory dendrymeru D2 i jego propoksylowanego analogu, a następnie sporządzono mieszaniny z demulgatorem D701b zawierające 15% alkoholowego roztworu dendrymeru. Wyjściowy demulgator D701b charakteryzuje się bardzo wysoką skutecznością rozdzielania emulsji w krótkim czasie. Choć po wprowadzeniu do demulgatora roztworu dendrymeru nie zaobserwowano

dużych zmian, to w przypadku mieszanin zawierających alkoksylowany D2 widać tendencję do szybszego zmniejszania się warstwy międzyfazowej. Zjawisko to widoczne było szczególnie przy niższych poziomach dozowania, tj. 40 mg/kg i 80 mg/kg. Stosując wyjściowy demulgator, po 3 min wydzielano się ok. 12 ml ropy, natomiast użycie mieszaniny z propoksylovanym dendrymerem powodowało wydzielenie ok. 13,5 ml ropy.

Podsumowanie i wnioski

Amfifilowe dendrymery rozpuszczalne w wodzie posiadają wyjątkowe właściwości, dzięki którym znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak: przygotowanie ciekłych kryształów, molekularna hermetyzacja czy produkcja związków powierzchniowo czynnych. Kolejny potencjalny obszar ich wykorzystania to otrzymywanie demulgatorów. Dodatkowym ich atutem jest tutaj możliwość otrzymania dendrymerów o lepszej biodegradowalności niż związki stosowane w konwencjonalnych demulgatorach. Z analizy literaturowej wynika, że badania nad demulgatorami do ropy naftowej opartymi na strukturach dendrymerycznych są stosunkowo nowym zagadnieniem, a literatura zawiera tylko nieliczne prace poświęcone tej tematyce. Jednak wyniki tych prac, jak również rezultaty przedstawione w amerykańskim zgłoszeniu patentowym [6], gdzie wykorzystano alkoksylowane handlowe dendrymery, świadczą o tym, że jest to perspektywiczny obszar badań, który może prowadzić do otrzymania nowej

grupy demulgatorów przeznaczonych do rozdzielania emulsji woda–ropa naftowa.

Badania procesu rozdzielania emulsji lekkiej ropy naftowej wykazały, że w analizowanych przypadkach zastosowanie demulgatorów z udziałem dendrymerów pozwala na zachowanie wysokiej skuteczności demulgatora przy mniejszym udziale zawartego w nim składnika aktywnego (dendrymeru). Stwierdzono również możliwość skrócenia czasu demulgowania, którą zaobserwowano w przypadku mieszanin z alkoksylowanym dendrymerem D2. Powyższe wyniki badań wskazują, że wykorzystanie dendrymerów może być bardzo korzystne ze względu na ich wysoką aktywność, a tym samym skuteczność zawierającego je demulgatora. Istotny jest również fakt, że w odróżnieniu od demulgatorów opartych na związkach fenolowych dendrymery o charakterze poliesterów, polioli i polieterów, związków ulegających biodegradacji, nie stanowią istotnego zagrożenia dla środowiska.

Literatura

- [1] Buhleier E., Wehner W., Vögtle F.: *Cascade and Non-skid-chain-like Synthesis of Molecular Cavity Topologies*. „Synthesis” 1978, vol. 2, s. 155–158.
- [2] Djuve J., Yang X., Fjellanger I. J., Sjoblom J., Pelizzetti E.: *Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions*. Colloid. Polym. Sci. 2001, vol. 279, s. 232–239.
- [3] Frehet M. J., Tomalia D. A.: *Dendrimers and other Dendritic Polymers*. John Wiley & Sons Ltd., 2002.
- [4] Krasodomski W., Krasodomski M., Siwiec D.: *Demulgatory w produktach naftowych*. „Nafta-Gaz” 2005, nr 12, s. 557.
- [5] Simanzhenkov V., Idem R.: *Crude Oil Chemistry*. Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [6] US 2007/0100002 A1.
- [7] Vögtle F., Richardt G., Werner N.: *Dendrimer Chemistry*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [8] Xia L., Lu S., Cao G. J.: *Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins*. J. Colloid Interface Sci. 2004, vol. 271, s. 504–506.
- [9] Yan N., Masliyah J. H.: *Characterization and demulsification of solids-stabilized oil-in-water emulsions, Part 2. Demulsification by the addition of fresh oil*. „Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects” 1995, vol. 96, s. 229–242.
- [10] Zhang Z., Xu G., Wang F., Dong S., Chen Y. J.: *Demulsification by amphiphilic dendrimer copolymers*. J. Colloid Interface Sci. 2005, vol. 282, s. 1–4.



Dr Wojciech KRASODOMSKI – Kierownik Laboratorium Analiz Dodatków w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Zajmuje się zarówno zagadnieniami analitycznymi, jak i technologią dodatków oraz badaniami eksperckimi.



Dr inż. Wojciech MAZELA – Kierownik Laboratorium Nowych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Obecnie zajmuje się problematyką otrzymywania środków chemicznych stosowanych podczas wydobycia i transportu ropy naftowej oraz gazu ziemnego. Ponadto prowadzi badania w zakresie możliwości wykorzystania nanocząstek do uszlachetniania produktów naftowych.



Dr inż. Michał PAJDA – absolwent Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, obecnie adiunkt w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Zajmuje się między innymi tematyką środków chemicznych stosowanych podczas wydobycia i transportu ropy naftowej oraz gazu ziemnego.