ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

АНОТАЦІЯ

Замікула К.О. Поліпшення експлуатаційних характеристик нафтопродуктів поліфункціональними присадками рослинного походження – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія). – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко- технологічний університет», Дніпро, 2023.

Під час транспортування і зберігання важких високов'язких нафтопродуктів, особливо за низьких температур, виникають серйозні проблеми через накопичення нафтошламів на поверхні технологічного обладнання, в резервуарах та трубопроводах. Парафінові відклади зменшують корисний перетин трубопроводів і, як наслідок, значно ускладнюють перекачку нафтопродуктів з одночасним збільшенням витрат електроенергії, призводять до підвищеного зносу устаткування, втрат нафтопродуктів та погіршення екологічного стану. Періодично, після очищення резервуарів та інших ємностей, нафтошлами і забруднений ґрунт накопичуються і зберігаються в різних технологічних сховищах, ставках-відстійниках, амбарах, на спеціально облаштованих майданчиках та шламонакопичувачах, які займають великі площі і отруюють навколишнє середовище.

Запобігти кристалізації парафіну можливо за рахунок нагріву нафтопродуктів, проте такий спосіб веде до зайвих витрат і економічно невиправданий. У деяких випадках проведення цієї процедури взагалі неможливо. Зниження температури кристалізації парафіну досягається шляхом змішування

високопарафінистих нафтопродуктів з низькопарафінистими або з розчинниками, що також веде до додаткових витрат ресурсів і часу.

На практиці підприємства використовують найпростіші способи – захоронення таких відходів або спалюють їх на полігонах.

Під час зберігання та підготовки вуглеводневих сумішей до транспортування з метою уникнення засмічення трубопроводів, технологічного обладнання запропоновано враховувати властивості основних їх показників (густина, в'язкість), залежно від співвідношення компонентів.

В роботі проаналізовано процес парафіноутворення, включаючи особливості будови парафінів в результаті фазних переходів під час зниження температури. Розроблено математичні моделі термодинамічних і кінетичних розрахунків фазної рівноваги системи «тверде тіло-рідина». Встановлено, що для зміщення рівноваги в системі «мазут-парафін» в бік рідини необхідно зменшити відношення активностей твердої і рідкої фаз шляхом введення речовини з меншим параметром розчинності, ніж у осадоутворюючих компонентів.

Синтезовано присадки для підвищення стабільності і покращення структурно-механічних характеристик нафтових дисперсних систем. Досліджено фазні переходи на прикладі мазуту залежно від температури з додаванням депресорної присадки на рослинній основі.

Викладено результати дослідження впливу добавок рослинного походження на агрегативну стабільність нафтових дисперсних систем, що обумовлено наявністю асфальтенів. Визначено фактор стабільності системи. Прискорення процесу осадження центрифугуванням показало суттєве зменшення різниці середнього діаметру частинок у верхньому та нижньому шарах центрифугату після введення присадок на рослинній основі, про що свідчить зменшення різниці опитчної густини верхнього та нижнього шарів центрифугату.

Запропоновано та відпрацьовано методики отримання природних та біосинтетичних поверхнево-активних речовин різного складу на основі ріпакової олії: діетаноламідів, моно-, дигліцеридів, жирних кислот, їх сульфосукцинатів та фосфатидів. Методом інфрачервоної спектроскопії підтверджено повноту

хімічних перетворень та формування цільових функціональних груп. Проаналізовано вплив додавання природних та біосинтетичних поверхнево-активних речовин на низькотемпературні властивості нафтового палива та трибологічні характеристики літійового мастила. Експериментально підтверджено доцільність використання даних речовин в якості депресорних присадок до нафтового палива в кількості 0,25-0,5% мас. (досягнуто зниження температури застигання нафтового палива на 12ºС) та в якості протизадирних присадок до мастил (діаметр плями зносу після додавання присадок зменшився з 0,8 до 0,38 мм).

Розглянуто ряд існуючих диспергаторів асфальтенів в нафтових дисперсних системах – нафторозчинні поверхнево-активні речовини різної природи. Запропоновано використання в якості диспергаторів асфальтенів поверхнево-активних речовин рослинного походження – фосфатидного концентрату та натрію сульфосукцинату. Досліджено процес флокуляції асфальтенів на модельних сумішах асфальтенів з толуолом та осадниками, а також вплив запропонованих присадок на агрегативну стійкість сумішей. Фотоколориметичним методом визначено точку початку флокуляції (онсет) кожної суміші.

Визначено кінетичні параметри процесу розчинення асфальто-смоло-парафінових відкладів (АСПВ) нафтовими фракціями, а також розчинниками та композиціями на їх основі. Вивчення кінетики розчинення відкладів та впливу присадок на цей процес підтвердило їх ефективність, оскільки застосування розчинників з синтезованими присадками дозволить зменшити витрати на очищення та ремонт технологічного обладнання нафтопереробних підприємств.

Визначено, що вагомим фактором, який впливає на ефективність депресорних присадок, є нижче значення їх параметру розчинності у порівнянні з параметрами розчинності вуглеводнів нафтової дисперсної системи.

Розглянуто вплив співвідношення компонентів при формуванні вуглеводневих сумішей на зміну густини (середньо неадитивної) та в’язкості (суттєво неадитивної). Розроблено математичні моделі визначення даних властивостей сумішей з урахуванням групового складу вихідних компонентів.

Встановлено, що значення густини та кінематичної в’язкості сумішей відхиляються від адитивно розрахованих в бік значень, характерних для компонентів з великим вмістом алканів та малим вмістом аренів. Проведено перевірку створених моделей на адекватність та порівняння із існуючими методами опису фізико-хімічних властивостей нафтопродуктів. Запропоновано підхід до створення оптимальних із технологічної точки зору рецептур компаундування нафтопродуктів різних типів.

Виконані виробничі випробування показали, що впровадження у виробництво розроблених поліфункціональних присадок на рослинній основі сприятиме вирішенню зазначених вище ряду проблем, виправленню ситуації з накопиченням та зберіганням екологічно небезпечних нафтових відкладів і покращенню експлуатаційних характеристик нафтопродуктів. Для реалізації даної розробки запропоновано технологічну схему блоку синтезу присадки, який доцільно включати до складу установки атмосферної перегонки нафти.

Ключові слова: НАФТОВІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ, РОСЛИННІ ОЛІЇ, ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ ПРИСАДКИ, СТАБІЛЬНІСТЬ, ТЕРМОДИНАМІКА, ПАРАМЕТР РОЗЧИННОСТІ, КІНЕТИКА РОЗЧИНЕННЯ ВІДКЛАДІВ

ABSTRACT

Zamikula K.O. Improvement of exploitative characteristics of oil products with polyfunctional additives of plant origin – Qualification research paper with manuscript rights.

Thesis for a PhD degree in specialty 161 Chemical Technologies and Engineering (field of knowledge 16 Chemical and bioengineering). – State Higher Education Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnipro, 2023.

During the transportation and storage of heavy, highly viscous oil products, especially at low temperatures, serious problems arise due to the accumulation of oil sludge on the surface of oil technological equipment, in tanks and pipelines. Paraffin deposits reduce the useful cross-section of pipelines and, as a result, significantly complicate the pumping of oil products with a simultaneous increase in electricity consumption, lead to increased wear and tear of equipment, losses of oil products, and deterioration of the environmental condition. Periodically, after the cleaning of tanks and other containers, oil sludge and contaminated soil accumulate and are stored in various technological storage facilities, sedimentation ponds, barns, on specially equipped sites and sludge accumulators, which occupy large areas and poison the environment.

It is possible to prevent the crystallization of paraffin by heating oil products, but this method leads to unnecessary costs and is economically unjustified. In some cases, this procedure is not possible at all. Decreasing the temperature of paraffin crystallization is achieved by mixing high-paraffin oil products with low-paraffin oil or with solvents, which also leads to additional resource and time costs.

In practice, enterprises use the simplest methods – burying such waste or burning it in landfills.

During storage and preparation of hydrocarbon mixtures for transportation in order to avoid clogging of pipelines and technological equipment, it is suggested to take into account the values of their main indicators (density, viscosity), depending on the ratio of

components.

The process of paraffin formation, including the features of the structure of paraffins as a result of phase transitions during temperature reduction is analyzed in the paper. Mathematical models of thermodynamic and kinetic calculations of the phase equilibrium of the "solid-liquid" system have been developed. It was established that in order to shift the equilibrium in the "fuel oil-paraffin" system towards the liquid side, it is necessary to reduce the ratio of the activities of the solid and liquid phases by introducing a substance with a lower solubility parameter than that of the sediment-forming components.

Additives have been synthesized to increase the stability and improve the structural and mechanical characteristics of oil dispersion systems. Phase transitions were studied using the example of fuel oil depending on the temperature with the addition of a plant-based depressant additive.

The results of the research of the effect of the plant origin additives on the aggregative stability of oil dispersed systems, which is caused by the presence of asphaltenes, are presented. The stability factor of the system is determined. Acceleration of the sedimentation process by centrifugation showed a significant decrease in the difference in the average diameter of the particles in the upper and lower layers of the centrifuge after the introduction of plant-based additives, which is evidenced by a decrease in the difference in the sample optical density of the upper and lower layers of the centrifuge.

Methods of obtaining natural and biosynthetic surfactants of various compositions based on rapeseed oil: diethanolamides, mono- and diglycerides of fatty acids, their sulfosuccinates and phosphatides have been proposed and worked out. Infrared spectroscopy confirmed the completeness of chemical transformations and the formation of target functional groups. The effect of adding natural and biosynthetic surface-active substances on low-temperature properties of oil fuel and tribological characteristics of lithium grease was analyzed. The expediency of using these substances as depressant additives to oil fuel in the amount of 0.25-0.5% by weight has been experimentally confirmed. (the pour point of oil fuel was reduced by 12ºC) and as anti-seize additives

for lubricants (the diameter of the wear spot after adding the additives decreased from 0.8 to 0.38 mm).

A number of existing dispersants of asphaltenes in oil dispersed systems – oil soluble surfactants of various nature – were considered. The use of surfactants of plant origin – phosphatide concentrate and sodium sulfosuccinate – as asphaltene dispersants is proposed. The process of flocculation of asphaltenes on model mixtures of asphaltenes with toluene and precipitants, as well as the influence of the proposed additives on the aggregative stability of the mixtures, was studied. The starting point of flocculation (onset) of each mixture was determined by the photocolorimetric method.

The kinetic parameters of the process of dissolution of asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) with oil fractions, as well as solvents and compositions based on them, were determined. The study of sediment dissolution kinetics and the influence of additives on this process confirmed their effectiveness, since the use of solvents with synthesized additives will reduce the costs of cleaning and repairing technological equipment of oil refineries.

It was determined that a significant factor affecting the effectiveness of depressant additives is the lower value of their solubility parameter in comparison with the solubility parameters of hydrocarbons in the oil dispersed system.

The effect of the ratio of components in the formation of hydrocarbon mixtures on the change in density (moderately non-additive) and viscosity (significantly non-additive) is considered. Mathematical models for determining the given properties of mixtures, taking into account the group composition of the initial components, have been developed. It was established that the values of the density and kinematic viscosity of the mixtures deviate from the additively calculated towards the values typical for components with a high content of alkanes and a low content of arenes. The created models were checked for adequacy and compared with existing methods of describing the physical and chemical properties of oil products. An approach to creating technologically optimal recipes for compounding oil products of various types is proposed.

Completed production tests showed that the introduction into production of the

developed polyfunctional plant-based additives will contribute to the solution of a number of problems mentioned above, the correction of the situation with the accumulation and storage of environmentally hazardous oil deposits, and the improvement of the operational characteristics of oil products. For the implementation of this development, a technological scheme of the additive synthesis unit is proposed, which should be included in the composition of the crude distillation unit.

Keywords: OIL DISPERSED SYSTEMS, VEGETABLE OILS, POLYFUNCTIONAL ADDITIVES, STABILITY, THERMODYNAMICS, SOLUBILITY PARAMETER, DEPOSITS DISSOLUTION KINETICS