4.CONCLUSIONS

From the previous work it can be concluded that:

- The performance of PEAA-g-VA copolymers blended with hexaabietylamide as pour point depressant strongly depends on the copolymer composition and there is an optimum concentration to obtain the best efficiency.
- For the crude oils of Karama and BS 20% WR, the best performance as pour point depressant was obtained with PEAA- 3.
- There is an apparent disagreement between the pour point reduction and the rheological results obtained for the PEAA copolymers. This difference has been ascribed to the different wax particles behavior in the static pour point test and in the measurements involving shearing.
- A paraffin deposition flow system was constructed, which simulates the paraffin deposition in flow lines.
- The apparatus was used to test the paraffin deposition rates and wax mitigation methods such as pour point depressants for QPC wax crude oils.
- The paraffin deposition rates were calculated and plotted for each experiment and results analyzed.
- It was also determined that this paraffin dispersant was not effective in removing wax once it had already deposited.

- The prepared materials show good results as flow improver for the tested QPC crude oil at concentration 10,000ppm.

****

summary

5-SUMMARY

This work aims to solve the transportation problems of the waxy petroleum crude oil by preparation of modified polymers from a plastic waste and colophony. A series of rosin monoester and amide have been prepared by esterification of rosin acid with long chain alcohol blend (Nafol 20^{+}), polyethylene glycol (PEG 400, 600, 1000 and 4000) and hexadecylamine. The rosin diester derivatives were prepared by esterification of rosin -maleic anhydride adduct with Nafol 20^{+} only or polyethylene glycol-1000 and Nafol 20^{+} . These reactions were carried out to prepare eight rosin acid derivatives. The products purified and characterized by FTIR and ^{1}H NMR analysis.

Ethylene acrylic acid copolymer, PEAA, was selected to reuse by grafting reactions and to convert into useful products. This work aims to synthesize new modified polymers based on chemical modification of ethylene acrylic acid copolymer with ethanol and methanol followed by reaction with vinyl acetate to produce three types of esterified grafts. The three types of grafts were synthesized to study their capability as wax dispersants of wax crude oils of Qarun Petroleum company (QPC) to solve their transportation problem into petroleum pipe-lines. On the other hand, ester of colophony amide using hexadecyl amine was prepared and blended with ethylene acrylic acid copolymer ester. The blendes were tested as wax dispersant of QPC crude. Three crude oils produced by QPC

as Bani Suef, Karama and Wadi Rayan crude oils were selected to evaluate PEAA and colophony derivatives as wax dispersants.

Several techniques have been used to minimize the problems caused by the wax deposition, and the continuous addition of polymeric inhibitors is considered an attractive technological alternative. The additions of copolymers like PEAA esters permit to inhibit the deposition phenomenon; this effect is not specific, i.e. similar copolymers present different performance depending on their physico–chemical properties in solution. In this work, the influence of the PEAA ester content on the viscosity and the pour point of QPC crude oil were evaluated. A correlation between both results was also obtained. The solubility parameter of PEAA copolymers, with different vinyl acetate contents, were investigated together with an evaluation of the efficiency of these copolymers as pour point depressants for two different samples of crude oil. PEAA copolymers containing methyl ethyl and vinyl acetate were tested with the crude oil using 100, 250, 500, 1000, 2000, 5000 and 10,000 ppm of PEAA as pour point depressants additive (PPD). The prepared PEAA copolymers were blended with 50% of colophony amide to evaluate their efficiency as PPD for wax crude. The pour point results revealed blend of esterified PEAA graft with 30% of vinyl acetate and colophony amide to be the most efficient at 10,000 ppm concentration.

Transportation of paraffinic crude in a cold environment can result in wax depositions, which are solid deposits, on the pipe wall. The formation of paraffin in the bulk of the petroleum is a crystallization

process in solution. Such phenomenon occurs along the pipe connected to offshore wells and even onshore. Its main implication is a paraffin blockage with serious economical consequences. This work aims to learn about paraffin deposit formation using a cold finger methodology, in two types of Egyptian crude oils (Bensuif and Karama). The polythermal method is used in various experiments using different temperatures in both cold finger and bulk of the fluid. The experiments measure: the thickness of the deposits, as well as the deposition rates, degree of subcooling and, finally, the induction for the onset of wax. The methodology allows the evaluation of the critical time of deposition and the critical temperature difference between the hot petroleum source and the cold seawater temperature. It is shown that the deposit rate depends on this temperature difference, as well as the cooling surface, the nucleation kinetics and the growth of the crystals on the cold finger surface. The work discusses carefully the experiments design under the light of dimensional analysis.

The values of critical temperature differences are relatively small and show that the encrustation is easily attained in the petroleum flow. The methodology implemented is simple and allows the prediction of very important information about the mechanism of paraffin encrustation that could pave the way to avoid paraffin deposition in petroleum production due to high temperature differences between the heat petroleum sink source and the cold weather.

The rheological behavior of highly wax crude oils was studied to evaluate the transportation parameters of crude oils. For this reason we have designed the preparation of additives to be compatible with both wax and crude oil resins where they can surround the wax crystal to act as wax dispersants and consequently affect the rheological behaviors of wax crude oils. The results obtained from viscosity measurements showed that only below the temperature at which wax crystals start forming did the copolymer exhibit a strong influence in the reduction of oil viscosity, at an optimum concentration. The results obtained from both experiments showed that the viscosity and the pour point behaviors do not show good correlation. Not only the solubility parameter and the vinyl acetate content, but also the molecular weight and polydispersity have an important influence on both phase behavior and pour point depression. Furthermore, it was confirmed that the additive must present a reduced solubility at a temperature close to the crude oil cloud point. This, however, is not the only factor that determines the efficiency of the additive as paraffin/wax deposition inhibitor. In the present work, the rheological properties of three crude oils were measured at different temperatures in the range of 48^0C to 15 ^{0}C in presence and in absence of PEAA additives.

In this work, we described a laboratory simulation of paraffin deposition using a specially designed flow-tube apparatus. This was used to determine the deposition from the Qarun crude oil obtained from the QPC. The obtained four paraffin inhibitors were obtained for these crude and used to mitigate the wax deposition in these

experiments. The inhibitors were tested at different concentrations and the deposition rates were obtained for each of the inhibitors. Based on these experiments, the use of one of the inhibitors resulted in a reduction in wax deposition. However, it was also determined that these inhibitors were not effective in removing wax once it had already deposited.

REFERENCES

5. REFERENCES

1- Carnahan N.F., Paraffin deposition in petroleum production. *J. Pet. Technol.* **41** (10), 1025 (1989).

2- Hatch L.F. and Matter S., from Hydrocarbons to Petrochemicals, Gulf Publishing Company, (1981).

3- Won K.W.,_ Thermodynamic for Solid Solution/ Liquid Vapor Equilibria: Wax Phase Formation From Heavy Hydrocarbon Mixtures, Fluid phase Equilibria, .**30**, 265 (1986).

4- Jinxin L.I., Haihong X.u., and Guodong Yin, Determination of alkylated polystyrene pour point depressant by preparative gel permeation chromatography, infrared spectrometry and nuclear magnetic resonance spectrometry, *Analytica Chimica Acta.* **373**, 73 (1998).

5- Hongying L. I., Jiniun Zhang, A generalized model for predicting non –Newtonian viscosity of waxy crudes as a function of temperature and precipitated wax, *Fuel* **82**, 1387 (2003).

6- Liu Q., Quan Z., Role of some waxy crude oil components in heat treatment, *Acta Petrol Sinica in Chinese*, 7, 119 (1986).

7- Agarwal K.M., Purohit R.C., Surianarayanan M., Joshi G. C., and Krishna R., Influence of waxes on the flow properties of Bombay High crude, *Fuel*, **68**, 937 (1989).

8- Ronningsen H.P., Bjorndal B., Hansen A.B., and Pedersen W.B., Wax precipitation from north sea oils. Crystallization and dissolution temperature, and Newtonian and non-Newtonian flow properties, *Energy Fuels*, **5**, 895 (1991).

9- Lakshmi D.S., Purohit R.C., Srivastava S.P., Nautiyal S.P., Tiwari G.B., Rama Krishna M., Venkateswara Rao M., and Bhagxanth Rao M., low temperature flow characteristics of some waxy crude oils in relation to their composition, Effect of wax composition and concentration of dewaxed crude oils with /without additives. *Petrol Sci Technol*, **15**, 685 (1997).

10- Chanda D, Sarmah A, Borthakur, Rao K.V., and Subrahmanyam B., Combined effect of asphaltenes and flow improvers on the rheological behavior of India waxy crude oil, *Fuel* 77, 1163 (1998).

11- Wardhaugh L.T., Boger D.V., Flow characteristics of waxy crude oils, application to pipline design. *AIChE J*, **37**, 871 (1991).

References

12- Zhang J., Liu Z., Zhalg F., Huang Q., and Yan D., waxy crude treated with pour point depressants, flow behavior and its evaluation, Proceedings of the 1997 International Symposium on Multiphase Fluid, Non Newtonian Fluid and Physico Chemical Fluid Flows. ISMNP 97, Int Acad Publ, 715 (1997).

13- Hansen J.H., Fredenslund A., Pedersen K.S.and Ronningsen H.P., thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils, *AIChE. J.*, **34**, (12), 1937 (1988).

14- Datta P., Dubey H. and K.L, *Chemical Engineering World*,**25**, 43 (1990).

15- Misra S., Baruah S., and Singh K., Prediction of paraffin problems in crude oil production and transportation- areview, *Soc. Pet. Eng.*, **181**, 54 (1994).

16- André L.C. Machado, Elizabete F. Lucas, and Gaspar González, Poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crudeoil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions, *J. of petroleum science and Engineering* , **32**, 159 (2001).

17- Petinelli, J.C., *Rev. Inst. Fr. Pet.*, **34**,771 (1979).

18- El_Gamal I.M., Atta A.M., and Al-Sabbagh A.M., Polymeric structures as cold flow improvers for waxy residual fuel oil, *Fuel J*, **76**,1471 (1997).

19- Protap C.and Shantha KL, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 935 (1991).

20- Smith B., and Crest C.E., *Oil and Gas J.*, 111 (1949).

21- Uhole A, and Kopp G., *J. Inst. Pet.*, **57**, 63 (1971).

22- Hanh T.L., U.S. Pat .5, 015,406 (1991) ; chem. Abstr., 112, 1220,10 (1990)

23- Russel R.J. and Chapman E.D., *J. Inst. Pet.*, **57** (554), 117 (1971).

24- Smith B., *Oil and Gas J.*, **28**, 110 (1970).

25- Ronningsen H.P., *J. Pet. Sci. Eng.*, **7** (3), 177 (1992).

26- AL. Zahrani S.M. and Al – Fariss T. F., *Chem. Eng. Proc.*, **37** (5), 433 (1998).

27- Wardhangh L.T., Boger D.V. and Tonner S.P. International Meeting on Petroleum Engineering, Tianjin, China, 803 (1988).

28- Rao B.M.A., Mahajan S.P. and Khilar K.C., Can. *J. Chem. Eng.*, **63** (1), 170 (1985).

29- Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum oils, American Soc. For Testing and Materials, Philadelphia, 408 (1974).

30- Yan D., and Luo Z., Rheological properties of Daqing crude oil and their application in pipeline transportation, SPE Prod Engng , **2**, 267 (1987).

31- Holder G.A., and Winkler J., Wax crystallization from distillate fuels, *J. Inst. Petrol.*, **51**, 228 (1965).

32- Letoffe J.M., Claud Y.P., Kok M.V., Garcin M., and Valet J.L., Crude oils, Characterization of waxes precipitated on cooling by D.S.C. (differential scanning calorimetry) and Thermomicroscopy, *Fuel*, **74**, 810 (1995).

33- Bern P.A., Withers V.R. and Caims J.R., EuR 206 European Petroleum Conference, London, 21-24 (1980).

34- Burger E.D., Perkins T.K. and Striegler J.H., *J.Pet. Tech.*, 1075 (1981).

35- Smith B., *Oil and Gas J.*, 77 (29), 69 (1979).

36- Naik S., Pathak C. K. and Sharmn V.P. *IE (I) J.*, **69**, (2), 60 (1989)

37- Rao R., Sarkar B. and Dalal V., 3rd Latin American and Caribbean Petroleum Engineering conference., Buenos Aires, Argent.,**2**, 937 (1994).

38- Adienka J.A. and Ikoku C.U., *J. pet. Sci. Eng.*, **13** (2), 87 (1995)

39- Chuanjie Wu., Jin-li Zhang, Wei Li, and Nan Wu., Molecular dynamics simulation guiding the improvement of EVA- type pour point depressant, *Fuel*, **84**, 2039 (2005).

40- Holder G.A., and Winkler J., *Nature*, **207**, 719 (1965).

41- Bunger J.W., and Li N.C.(eds), *Chemistry of Asphaltenes*, American Chemical Society, Advances in Chemistry Series, 195 (1981).

42- Fernandez-Lozano J.A., Androdriguez Y.M., *IEC Proceedings in Design Development*, **23**, 115 (1984).

43- Broad M., Dean B.D., and Rossi F., *J. of Institute Petroleum*, **57**(554), 110 (1971).

44- Price R. C., *J. Inst. Pet.*, **57**, 106 (1971).

45- Stifferman T.R., SPA P 7409, (1978).

46- Tuttle R.N., *J.Pet. Tech.*, **35** (7), 1192 (1983).

47- Sweeney W.M., *US Patent* No.3, 904 (1975).

48- Morducho Witz A. and Bialy J.J., *US Patent* No.4, 590 (1977)

49- Van der Meij P.H. and Bloembergen R.H., *US Patent* No. 3, **726**, 653 (1973).

50- El- Gamal I.M., and Al- Sabbagh A.M., *Fuel*, **75** (6), 743 (1996).

References

51- Cole E.W., Bialy J.J., and Sweeney W.M., US Patent No. 3, **792**, 984 (1974).

52- Ivanov I.V., Sharov G.A., Dushechkin P.A. and Shapkina N., Khimiyai Tekhnologiya Toplivi Masel, **2**, 29 (1983).

53- Miller F.R. and Tex H., US Patent No. 4, **419**, 106 (1983).

54- Abou El- Naga H.H., Wedad M., El- Azim A., and Ahmed M.M., *J. chem. Tech. Biotech*, **35**, 241 (1985).

55- Sunil Kumar M.N., Reveiws on Polymeric and Coploymeric Pour Point Depressant for Waxy Crude Oil, Institute of Petroleum, 47 (1989).

56- Husain S., Baskarra, V.S.and Nageswarara R., SPE, **1755**, 1 (1987).

57- Howell J.N. and Jessen E.W., *J.Pet. Technol.*, **95** (1956).

58- El- Gamal I. M., *Colloids and Surfaces* (A:Physicochemical and Engineerig Aspect, **135** (1-3), 283 (1998).

59- Sherman P., Industrial Theology, Acadimic Press Inc., London, 98. 137 (1970).

60- Wardhaugh L.T. and Boger D.V., *Chem. Eng. Res.*, Dev. **62**, 74 (1987).

61- Annual book of ASTM Standard- Petroleum Products & Lubricants, American, Society for Testing and Materials USA, 5 (1983).

62- Vora R.A. and Bahram D.P., *Indian J.Technol.* **31** (9), 633 (1993).

63- Jinli Zhang, Chuanjie Wu, Wei Li, Yipping Wang, and Zhenting Han, Study on performance mechanism of pour point depressant with differential scanning calorimeter and X-ray diffraction methods, *fuel*, **82**, 1419 (2003).

64- Coutinho JAP, Cauphin C., and Daridon J.L., *Fuel*, **79**, 607 (2000).

65- El-Gamal I.M., Khidr T.T., and Ghuiba F.M., *Fuel*, **77**, 375 (1998).

66- Jinwen Qian, Xiaohui Wang, and Guorong Q.I., et al. *Macromolecules*, **30**, 3283 (1997).

67- Handoo J., Srivastava S.P., and Agrawal K.M. et al., *Fuel*, **68**, 1346 (1989).

68- Srivastava S.P., Tendon R.S., and Verma P.S. et al., *Fuel*, **71**, 533 (1992).

69- Srivastava S.P., Tendon R.S., and Verma P.S. et al., *Fuel*, **74**, 928 (1995).

70- Faure Y., Létoffé J.M., and Claudy P. et al., *Fuel*, **79**, 479 (2000).

71- Dorset Douglas L., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8346 (2000).
72- Queimada António J.N., Dauphin C., and Marrucho Isabel M.et al., *Thermochim. Acta.*, **372**, 93 (2001).
73- Zuo Julian Y., Zhang Dan D., and Ng Heng-Joo., *Chem.. Engng. Sci.*, **56**, 6941 (2001).
74- Coutinho João A.P., *Fluid Phase Equilib.*, **160**, 447 (1999).
75- Mirante Fátima I.C., Coutinho João A.P., *Fluid Phase Equilib.*, **180**, 247 (2001).
76- Jinli Zhang, Chuanjie Wu, Wei Li, Yiping Wang, and Hui Cao, DFT and MM Calculation, the Performance mechanism of pour point depressants study, *Fuel*, **83**, 315 (2004).
77- Zhang J.L., Wu. C.J., and Li. W. et al. *Chem.. Ind. Engng. Prog.* (china), **21**, 239 (2002).
78- Duffy D.M., Rodger P.M., *PCCP*, **2**, 4802 (2000); Duffy D.M., Rodger P.M., *PCCP*, **3**, 3580 (2001); Duffy D.M., Rodger P.M., *PCCP*, **4**, 328 (2002).
79- Duffy D.M., Rodger P.M., *JACS*, **124**, 5206 (2002).
80- Lewis C., Proc. 7th Seminar, Misr Petroleum Company, Cairo, Egypt, (1989).
81- Smith B., *Oil Gas J.*, **28**, 111 (1979).
82- Wardhaugh L.T., Ph.D. Thersis, University of Melbourne, (1990).
83- Agrawal K.M., Purohit R.C., and Joshi G.C., *J. Fuel Sci. Technol. Int.*, **12**, 1245 (1994).
84- El- Gamal I. M., and Gad E.A.M., *J. Colloids Surf.* (1997).
85- Davenport C.T., Somper H.S.R., *J. Inst. Petrol.*, **57**, 86 (1971).
86- Van Engelen P.G., Kaul L.C., Vos B., and Aranha P.H., *J. Pet. Technol.* 2539 (1981).
87- Towel B.J.A., Proc. 1st Seminar, Misr Petroleum Company, Cairo, Egypt, 5 (1977).
88- Sifferman T.R., *J. Pet. Technol.*, 1042 (1979).
89- Barry G.F., J. Inst. Pet. **57** (554), 74 (1971).
90- El- Gamal I. M., El-Eman A.N., and El-Saied A.A., *Indian J. Technol.*, **29**, 584 (1991).
91- Gangulys, *URHA*, **26**(2), 33 (1989).
92- Gerhart P.M. and Gross R.J., Fundamentals of Fluid Mechanics; Addison-Wesley; Reading, PA, (1985).
93- Smith B., *Oil & Gas J.*, 77(23), 150 (1979).
94- Brodlkey R.S. and Hershey H.C., Transport Phenomenon; MC Graw-Hill: NewYork, (1988).

References

95- Ellison, B.T., Gallagher, C.T. and Lorimer, S.E., The Physical Chemistry of Wax, Hydrates, and Asphaltene. Offshore Technology Conference, OTC 11963, Houston, Texas, USA, 1–4 May (2000).

96- Ny′ vlt J. and Veverka F., Scale formation on cooling surfaces in crystallizers. Crystal Research and Technology, **32** (6), 781 (1997).

97- Ny′ vlt J., Hostomsky′ J., Giulietti M. and Cristalizacao, I., Sao Paulo, Ed. UFSCar/IPT (2001).

98- Matzain A., Apte, M.S., Brill J.P., et al., Investigation of paraffin deposition during multiphase flow in pipelines and well bores: part 1. Experiments. Proceedings of ETCE/OMAE2000 Joint Conference Energy for the New Millennium, 10080, New Orleans, LA, USA, 14–17 February (2000).

99- Hansen A.B., et al., Wax precipitation from north sea crude oils: 3. Precipitation and dissolution of wax studied by differential scanning calorimetry. *Energy and Fuels* **5** (6), 923 (1991).

100- Pedersen K.S., Skovborg P. and Rønningsen H.P., Wax precipitation from North Sea Crude Oils: Thermodynamic modeling, *Energy and Fuels* 5 (6), 932 (1991).

101- Apte M.S., Matzain A., Volk M., et al., Investigation of paraffin deposition during multiphase flow in pipelines and well bores: part 2. Modeling. Proceedings of ETCE/OMAE2000 Joint Conference Energy for the New Millennium, 10081, New Orleans, LA, USA, 14– 17 February (2000).

102- Creek J.L., Lund H.J. and Brill J.P., Wax deposition in single phase flow. Fluid Phase Equilibria 158, 801 (1999).

103- Misra S., Baruah S. and Singh K., Paraffin problems in crude oil production and transportation—a review. SPE Production and Facilities, 54 (1995).

104- Petinelli J.C., Influence des additifs sur la cristallization des n-parafinnis en mileu hidrocarbure. Ver. Inst. Franc. Du Pe′trole **46** (5), 649 (1991).

105- Rocha N.O., Effect of Magnetic Field on Deposition of Paraffins During Crude Oil Explotation. MSc thesis, Department of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brazil (in Portuguese) (1997).

106- White F.M., Fluid Mechanics, McGraw-Hill, New York (1999).

References

107- Santos J.S.T., Paraffination of Brazilian Petroleum of the Point of View of the Crystallization. M.Sc thesis, Ocean Janeiro, RJ, Brazil (in Portuguese) (2002).

108- Fusi L., Some new results on the flow of waxy crude oils in a loop, *Interfaces and Free Boundaries*, **4** (2), 225 (2002).

109- Fasano A., Some mathematical models for the flow of waxy crude oils, Transp. *Theory Stat. Phys.* **29**, 197(2000).

110- Brown T.S., Niesen V.G. and Erickson D.D., Measurement and prediction of the kinetics of paraffin deposition, *Soc. Pet. Eng.* **265**, 353 (1993) .

111- Burger E.D., Perkins T.K. and Striegler J.H., Studies of wax deposition in Trans Alaska pipeline. *J. of Pet. Technol.*, 1086 (1981).

112- Duvaut G. and Lions J.L., Inequality in Mechanics and Physics, in: Grundleheren der Mathematischen Wissenschaften, Vol. **219**, Springer, Berlin/New York, (1976).

113- Farina, Waxy crude oils: some aspects of their dynamics, Math. Models Methods *Appl. Sci.* **7** (4), 455 (1997).

114- Tuttle R.N., High pour point and asphaltic crude oils and condensates, *J. of Pet. Technol.*, **83**, 1196 (1983).

115- Denis J. and Durand J.P., Modification of wax crystallization in petroleum products. *Rev. Inst. Fr. Pet.* **46** (5), 649 (1991).

116- Ferris S.W. and Cowles H.C., Crystal behavior of paraffin wax, *Ind. Eng. Chem.* **37**, 1062 (1945).

117- Mark H. and Gaylord G., (Eds), *Encyclopedia of Polymer Science*, 2nd edn., **12**, 145, John Wiley, New York (1970).

118- Tan, l., Deng, J., Yang, W., *Polymer for advanced Techonologes*, **15**, 9, 523 (2004).

119- Penizk, P., Kicko-Walak, E., and Smolovik,E., *Plast. Massy.*, **6**, 11 (1977).

120- Maiti S., Das S., Maiti M., and Ray A., In Polymeric applications of renewable resource materials (edited by C. E. Carraher Jr and L.H.Sperling), *Polym. Sci. Techn.* Plenum Press, New York, **17**, 129(1983).

121- AL.sababagh, A.M., Khidr,T.T., Atta, A.M., *Petroleum Scince and Technology*, **20**, (7,8) 693 (2002).

122- Josue' da S.T. dos Santos, Antonio C. Fernandes, Marco Giulietti, *J. of Petrol. Sci. and Eng.*, **45**, 60 (2004).

123- Amr A., and Hefny Y., 14th petroleum conference, Cairo, vol. **1**, 269 (1998).

124- Jankova K., Chan X., Kops J., Bastsberg, W. Macromolecules, **31**, 568 (1998).

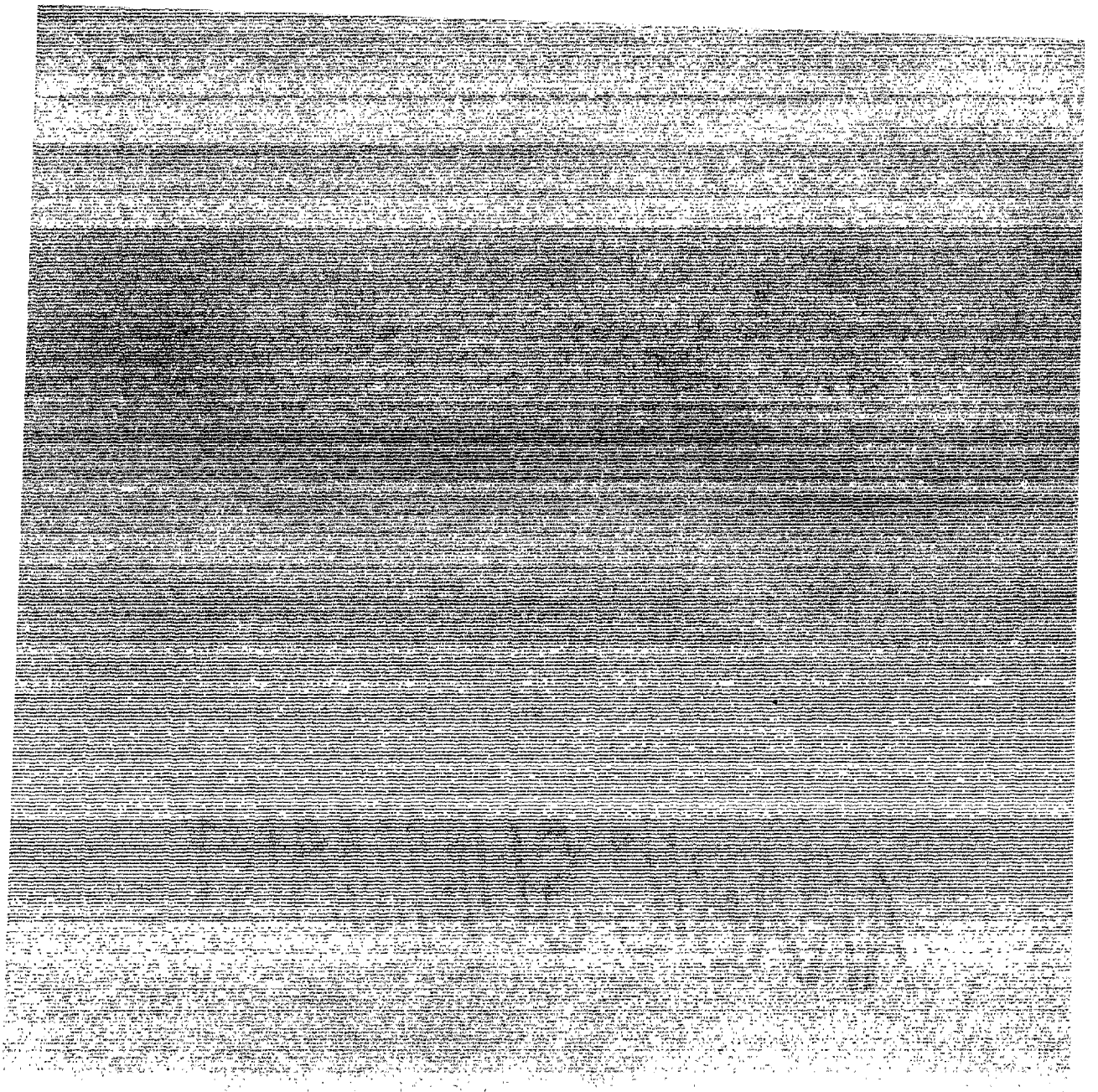
References

125- Gan L. H., Ooik S., Goh S.H., Chee K.K. *J. Appl. Polymer Sci.*, **46**, 329 (1992).
126- Wesslen B. and Wesslen K.B., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **27**, 3915 (1989).
127- Atta A. M. and Arndt K. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1138 (2002).
128- Jannasch P. and Wesslen B., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1519 (1993).
129- Pilar J., Sikora A., Labsky J. and Schlick S., Macromolecules, **26**, 137 (1993).
130- Jo, W. H and Lee S.C, Macromolecules, **23**, 2261 (1990).
131- Bo. G., Wesslen B. and Wesslen K. B., *J. Polym. Sci., PartA: Polym. Chem.*, **30**, 1799 (1992).
132- Khan I., Yuan Y., Fish D., Wu E., and Smid J., Macromolecules, **21**, 2684 -2689(1988).
133- Rempp P.F. and Franta E., *Adv. Polym. Sci.*, **58**, 37 (1984).
134- Derand H. and Wesslen B., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 571 (1995).
135- Shimura Y. and Hatakeyama T., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 653 (1975).
136- Koopmans R. J., Lihden R. and Vansant E. F.. *Polym. Engng. Sci.* **22**, 878 (1982).
137- Mirabella F. *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Edn* **20**, 2309 (1982).
138- Manteanu D., Toader M. and Liaber M.. Materialplast. **13**, 97 (1976).
139- Atta A., Maysour N. and Arndt K. F., *J. Polym. Research*, **13**, 53 (2006).
140- Nonaka T., Ogata T. and Kurihara S., J. *Appl. Polym. Sci.*, **52**, 951 (1994).
141- Nonaka T., Ogata T. and Kurihara S., *J. Membr. Sci.*, **103**, 159 (1995).
142- Okada T., Ikushige T., *Polym. J.* **9**, 121 (1977).
143- Barboiu V., Natansohn A. and Blum D., *Rev. roum. chim.* **25**, 933 (1980).
144- Tomassen H.P.M.,Eup. Pat.0,636,637 A2, (1994).
145- El-Gamal I.M., Atta A.M., Al-Sabagh A. M., *Fuel*, **75**, 743 (1996).
146- Pipenger G., Hydrocarbon Processing, 63 (1994).
147- Holdr G.A., Mills R., Proc. 11th Australlian conf., Brisbone, 4-7 Sep., 111 (1983).
148- Kejium S., lianzheyu Huayong, **29**, 28 (1998).
149- Liao K., Yachum Z., *Pet. Sci. Technol.*, **16**, 639 (1998).

References

150- Jinshen D., Cheng Z., Yingjie L., Yanhi Z., Shiyou Lianshi Yu Hungong, **28**, 43 (1997).
151- Lykov O.P., Khim, *Teknol. Topl. Masel.*, **1**, 16 (1996).
152- Skelland A.H., Perry G., Cand J., Chem.: *Chem. Eng.*, **67**, 262 (1989).
153- Ramos J.I., *Chem. Engin. Comm.*, **160**, 157 (1997).
154- Jinnam C., *J. of Beijing Institute of Technology*, **5**, 107 (1996).
155- Jordan E. F., Jr Smith, S., Jr Ruth, D. Z. and Wrigley A. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1547 (1978).
156- Husain S., Rao V. and Rao R. N., ErdOl Kohle, *Erdgas,Petrochem.*, **43**, 115 (1990).
157- Gavlin, G., Svire, E. A. and Jones, S. P. Jr., Ind. Eng. Chem. 45, 2327 (1953).
158- Alain H. and Bernard P., *J. Colloid Interface Sci.*, **153**, 378 (1992).
159- Schuster D. A. and Magill, J. H., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **61**, 242 (1989).
160- Lonensen, L. E., Am. *Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Preprints*, 7 (4), B-61 (1962).
161- Pennewiss H. and Auschra C., in Proceedings of the 9th international colloquium on ecological and economical aspects of tribologt, Esslingen, Germany, 11-13 January, (1994).
162- Machado A.L.C. et al., *J. of Pet. Sci. and Engin.*, **32**, 159–165 (2001).
163- Bilderback C.A. and McDougall L.A., Complete paraffin control in petroleum production. *J. Pet. Technol.*, 1151 (1969).
164- Giorgio S. and Kern R., Crystallization of paraffin by additives. Filtration of the precipitates. 4th International Colloquium. Technishe Akademie Esslingen II. Paper 8.7 (1986).
165- McClaflin, G.G., Control of paraffin deposition in production operations. SPE 12204, Presented at 58th Annual Conference of SPE, San Francisco, CA. Oct 5– 8 (1983).
166- Yong F., Chemical removal of formation damage form paraffin deposition: Part I –Solubility and dissolution rate. Paper SPE 31128, Presented at SPE International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana. Feb (1996).
167- Weingarten, J.S. and Euchner, J.A., Methods of predicting wax precipitation and deposition. SPE 15654, Presented at 61st Annual Conference of SPE, New Orleans, LA. Oct 5 – 8 (1986).

ARABIC SUMMARY



جامعة الأزهر
كلية العلوم
قسم الكيمياء

تخليق بعض مشتقات البوليمرات المعتمدة على القلوفونية لحل مشكلة نقل بعض الخامات البترولية المصرية

رسالة مقدمه من

حسين شافعي إسماعيل إبراهيم
باحث مساعد- معهد بحوث البترول

(ماجستير العلوم فى الكيمياء العضوية التطبيقية)
٢٠٠٤

للحصول على درجة دكتوراة الفلسفة فى العلوم -الكيمياء العضوية التطبيقية

مـــن

جامعة الأزهر الشريف – كلية العلوم

٢٠٠٧

اسم مقدم الرسالة: حسين شافعي اسماعيل ابراهيم

موضوع الرسالة:" تخليق بعض مشتقات البوليمرات المعتمدة علي القلوفونية لحل مشكلة نقل بعض الخامات البترولية المصرية"

"Synthesis of some Polymeric Derivatives Based on Colophony to Solve the Transportation Problem of some Egyptian Waxy Crude oils"

أعضاء لجنة الاشراف:

الاسم	الوظيفة	التوقيع
١-أ.د./ ابراهيم عبدالسلام صباح	أستاذ الكيمياء العضوية - كلية العلوم- جامعة الازهر.	
٢-أ.د./ ماهر عباس السكري	الأستاذ المتفرغ ومدير معهد بحوث البترول السابق.	
٣-أ.د./ أيمن محمدي السيد عطا	أستاذ الكيمياء العضوية - معهد بحوث البترول.	

أعضاء لجنة الحكم:

الاسم	الوظيفة	التوقيع
١-أ.د./ ابراهيم عبدالسلام صباح	أستاذ الكيمياء العضوية- كلية العلوم- جامعة الازهر	
٢-أ.د./ ماهر عباس السكري	الأستاذ المتفرغ ومدير معهد بحوث البترول السابق.	
٣- أ.د./ عبد الرحمن مختار ناصر	أستاذ الكيمياء العضوية المتفرغ- كلية العلوم- جامعة الازهر	
٤- أ.د./ احمد سالم بدران	استاذ ورئيس قسم البلمرات والمخضبات -المركز القومي للبحوث	

المختص ( )

شئون التعليم ( )

مدير ادارة الكلية ( )

عميد الكلية ( )

بسم الله الرحمن الرحيم

ألم نشرح لك صدرك * ووضعنا عنك وزرك* الذي أنقض ظهرك * ورفعنا لك ذكرك* فإن مع العسر يسرا* إن مع العسر يسرا* فإذا فرغت فانصب* وإلى ربك فارغب *

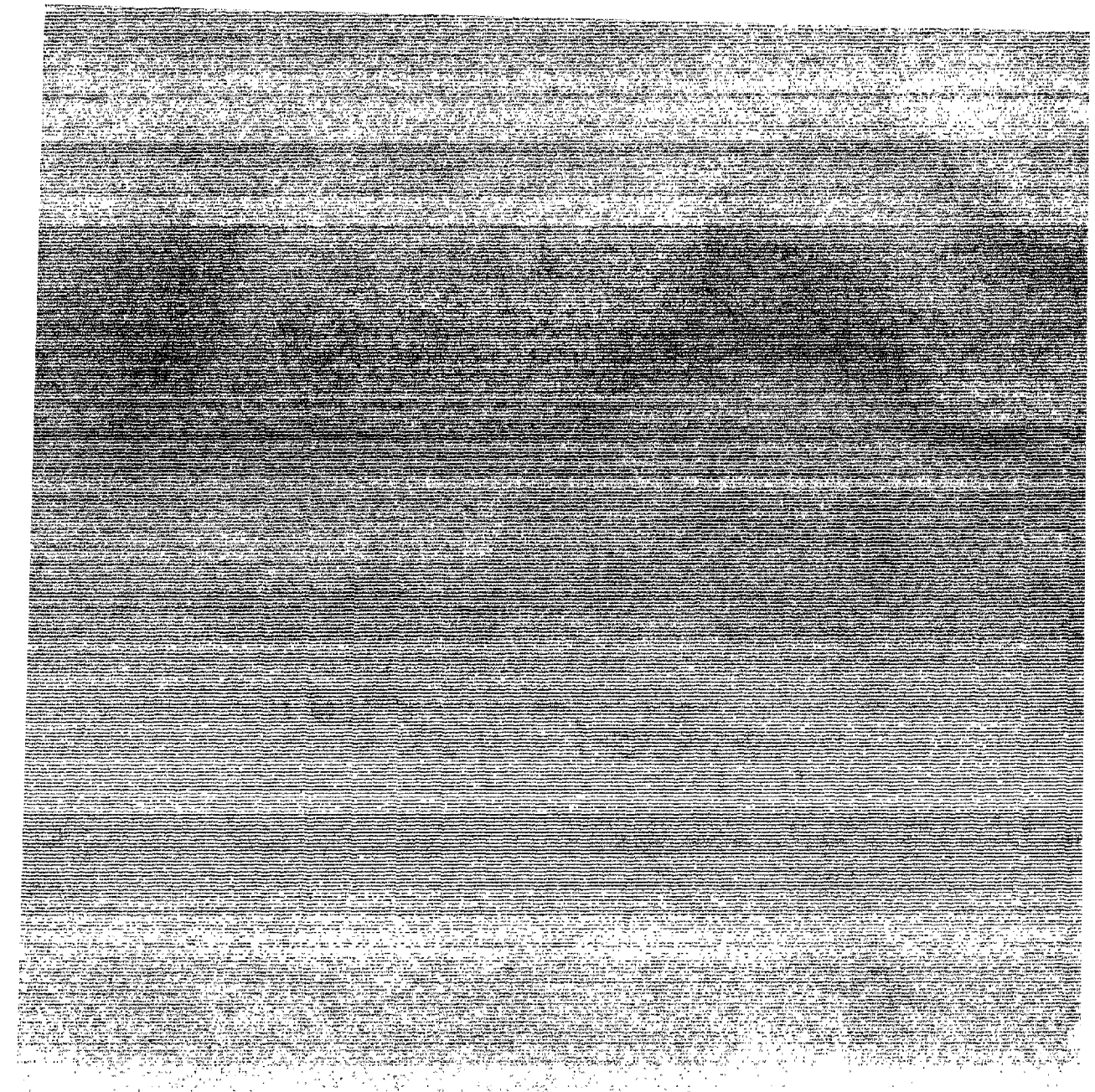
(سورة الشرح)

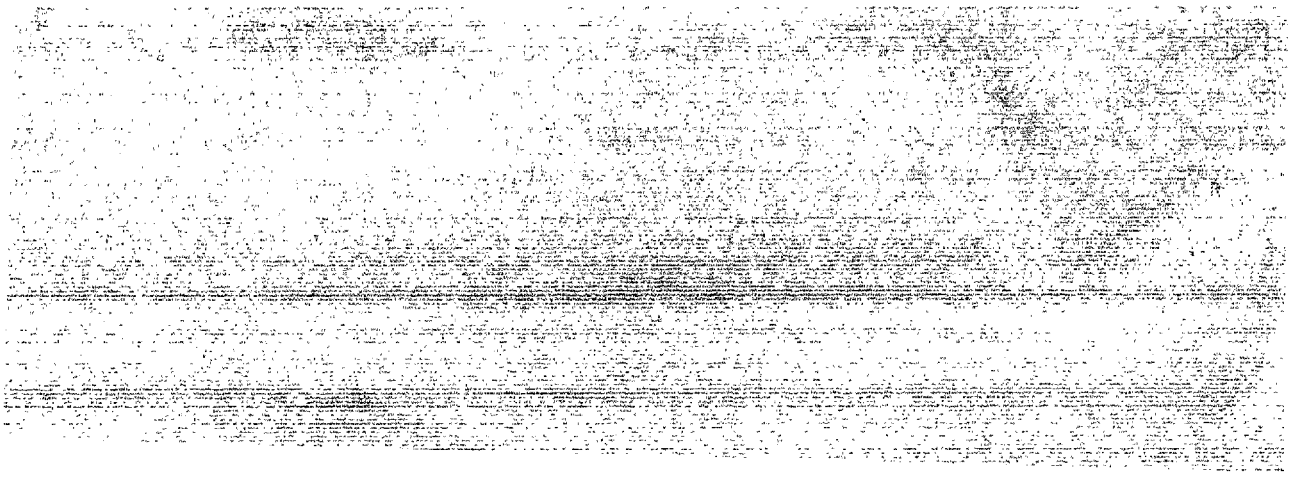
المستخلص العربي

استعرضت الرسالة الطرق المختلفة التي تستخدم لتسهيل وحل مشكلة نقل البترول الخام بجميع أنواعه المختلفة. وقد تم تحضير المواد من خامات متوفرة محليا وبأسعار رخيصة نظرا لان مصدر هذه المواد يعتمد علي مخلفات البلاستيك المستخدمة داخل جمهورية مصر العربية وكذلك مركب القلوفونية. ويعتمد التحضير علي عمل أسترات عضوية لتحسين التراكيب الكيميائية وزيادة الوزن الجزيئي عن طريق كحوليات متوفرة محليا. وقد تم إثبات التركيب الكيميائي للمواد المحضرة.

وتم اختيار مخلفات ايثلين الاكرليك والمستخدمة في أعمال تغليف خطوط الأنابيب بمصانع شركة بتر وجت بالسويس وبور سعيد. حيث أن هناك كميات من هذه المخلفات لا تستخدم عمليا داخل نطاق المصنع . كما تم تحضير مركبات أخري تعتمد علي تحسين سريان الخامات البترولية الشمعية والتابعة لشركة قارون والتي تعاني من ندرة المواد والطرق لتحسين سريان تلك الخامات. . ولقد تم دراسة الخواص الريولوجية لهذه الإضافات عند درجات حرارة مختلفة في وجود المواد المحضرة عند تركيزات مختلفة. وذلك لاختيار انسب الظروف لنقل وتخزين الخامات الشمعية دون إحداث مشاكل.

الملخص العربي





الملخص العربي

تناولت العديد من الدراسات تحضير مواد كيميائية ذات تركيبات بوليمرية لتحسين سريان المواد البترولية أو تقليل درجة الانسكاب أو إضافة مواد ذات وزن جزيئي عالي لتقليل درجة الاحتكاك بين الجدار الداخلي للأنابيب وخام البترول المنقول. و اتفقت تلك الدراسات على أن المعالجة الكيميائية هي الأهم حيث أن تختصر الوقت ويمكن استخدامها بطرق عديدة سواء كانت في بداية أو نهاية الإنتاج.

و تعتمد المواد المراد تحضيرها في هذة الرسالة على إنتاج مواد يمكن استخدامها في تشتيت المواد البارافينية للخام البترولي الشمعي لتحسين سريان تلك الخامات.

وتهتم الرسالة بحل مشكلة نقل البترول الخام المنتج من شركة قارون للبترول و تقليل التكلفة الاقتصادية الناتجة من استيراد المواد البوليميرية و معالجة التلوث البيئي الناتج عن تراكم المخلفات البلاستيكية. وقد تم اختيار مادة القلوفونية رخيصة الثمن مع كوبوليمر (الاثيلين-حمض الاكريليك) والمستخدم في مصانع تغليف أنابيب البترول للاستفادة منه في تحضير مواد بوليمرية لحل مشكلة نقل البترول.

و تهدف الدراسة إلى عمل تفاعلات الاستر والاميد لمتراكب القلوفونية-انهيدريد الماليك مع الكحولات الالفاتية و بولي اثيلين جليكول وهيكساديسيل الامين و ذلك لإنتاج ثلاث مجموعات مختلفة. وقد تم التعريف على التركيبات الكيميائية و الجزيئية للمركبات عن طريق استخدام تحاليل الأشعة تحت الحمراء وذلك للتأكد من التركيب الكيميائي للمواد المحضرة.

كما تم اختيار كوبوليمر (الاثيلين-حمض الاكريليك) والمستخدم في مصانع تغليف أنابيب البترول بشركة بتروجت للاستفادة منه في تحضير مواد بوليمرية لحل مشكلة نقل البترول. و تهدف الدراسة إلى عمل تفاعلات استره و تطعيم لمجموعة حمض الاكريليك عن طريق تفاعلات مع الايثانول أو الميثانول وتطعيمها بحوالي ٣٠% من مونومر فينيل الاسيتات و ذلك لإنتاج أربع مجموعات مختلفة. وقد تم تحضير هيكسابتيل الاميد من مركب القلفونية والمتوفر بكميات كبيرة داخل جمهورية مصر العربية. وتم خلط هذا المركب مع البوليمرات المعدلة بنسبة متساوية ٥٠ % بالوزن. وتم تحضير أربع إضافات للمجموعات الأربعة وأذابتها في السولار بنسبة ١٠ % بالوزن. تم قياس قدرة الإضافات على تشتيت المواد الشمعية للخامات البترولية لحل مشكلة نقل البترول الخام من خلال خطوط أنابيب البترول. وقد تم التعرف على التركيبات الكيميائية و الجزيئية للمركبات عن طريق استخدام تحاليل الأشعة تحت الحمراء و مقارنة الناتج بتحاليل الرنين النووي المغناطيسي وذلك للتأكد من التركيب الكيميائي

للمواد المحضرة. وتم تعيين الوزن الجزيئي للشموع بعد فصلها من الخامات البترولية لشركة قارون للبترول وذلك عن طريق تحاليل الكروماتوجرافيا (G P C).

وقد تم اختيار ثلاث خامات بترولية شمعية مختلفة لدراسة إمكانية استخدام المركبات المحضرة كمخفضات لدرجة الانسكاب وتحسين سريان تلك الخامات. و قد تم تقييم المواد المحضرة عن طريق قياس نقطة الانسكاب وقياس الشموع المترسبة بالتبريد. و قد تم دراسة الخواص الريولوجية للمركبات المحضرة مع الخامات البترولية الشمعية عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين٤٨ الى ١٥م^{0} عند تركيزات تتراوح بين ١٠٠ -١٠٠٠٠ جزء في المليون. وقد أثبتت النتائج أن إضافة البوليمرات التي تحتوى على ايثيل واسيتات الفينيل تجعل الخامات تسلك السلوك النيوتونى عند در جات الحرارة المختلفة و يكون لها كفاءة عالية في تحسين خواص الخامات البترولية مما يسهل من عملية نقل تلك الخامات. وبالرغم من إن بعض المركبات تسلك سلوك غير نيوتونى إلا إنها تقلل من لزوجة الخامات وعامل التشغيل للخامات حتى عند در جات حرارة منخفضة. و لقد أثبتت النتائج أن الانخفاض في قيم اللزوجة و عامل التشغيل تعتمد على تركيب الخامات البترولية و التركيب الكيميائي للإضافات المستخدمة. ودلت النتائج أن قيم اللزوجة و عامل التشغيل تقل عند استخدام ١٠٠٠٠جزء من المليون للإضافات عند درجات حرارة ١٥م^{0}.

كما تم عمل نموذج معملي لمحاكاة الواقع الحقلي لتلك الخامات وتم قياس تـأثير الإضافات علي سريان تلك الخامات من خلال قياس اللزوجة ودرجـة الانـسكاب وتأثير الإضافات علي سريان وترسيب الشموع. ولقد أظهر محـسن الـسريان المستخدم كفاءة عالية في تحسين خواص السريان في درجة الحرارة المنخفضة أثناء التبريد الإستاتيكى ومع ذلك فأن التأثير المجمع لمحسن السريان قد حققـا المزيد من الانخفاض في قوة التركيب الهلامي للخام و اللزوجة.

و قد أثبتت النتائج أن البوليمرات الأربع المحضرة لها كفاءة مختلفة في خفـض درجة حرارة انسكاب الخامات البترولية عند استخدام تركيزات مختلفة تتـراوح بين ١٠٠جزء في المليون حتى ١٠٠٠٠جزء في المليون. و دلت النتائج على انخفاض درجة حرارة انسكاب الخامات حتى تركيز ١٠٠٠٠جزء في المليـون. وتم ترتيب كفاءة المواد المحضرة في تخفيض درجة حرارة انـسكاب الخامـات تبعا للتركيب الكيميائي للبوليمرات و مكونات الخامات البترولية (بـولى إيثيلـين أكريليك اسيد-٣ > بولى إيثيلين أكريليك اسيد-١> بولى إيثيلين أكريليك اسيد-٤> بولى إيثيلين أكريليك اسيد-٢).

مما سبق يمكن استخدام تلك المواد في تحسين سريان الخامات البترولية لشركة قارون عن طريق تخفيض ترسيب المواد الشمعية وتقليل لزوجة الخامات.