

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

ТЕРТИШНА ОЛЕНА ВІКТОРІВНА

УДК 622.276.72(075.8)

**РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ РЕСУРОСОЗБЕРІГАЮЧОЇ
ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ**

Спеціальність 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних
матеріалів

161 – хімічні технології та інженерія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Дніпро – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Сухий Костянтин Михайлович,
Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», ректор університету

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Гринишин Олег Богданович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу

доктор технічних наук, професор
Бойченко Сергій Валерійович,
Національний авіаційний університет, професор
кафедри хімії і хімічної технології, науковий керівник
Українського науково-дослідного та навчального
центру хіммотології та сертифікації ПММ і ТР

доктор технічних наук, професор
Малий Євген Іванович,
Національна металургійна академія України, професор
кафедри металургійного палива та вогнетривів

Захист відбудеться 13 квітня 2021 р. об 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України за адресою: 49600, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4.

Факс: +38(056) 745 41 96, e-mail: d0808405-nmetau@metal.nmetau.edu.ua.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національної металургійної академії України (м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4).

Автореферат розісланий 04 березня 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 08.084.05,
канд. техн. наук, доцент

М.С. Чемеринський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Сучасні нафтопереробні підприємства працюють на сировині, склад та властивості якої – нестабільні і змінюються залежно від походження. На виробництві також має місце зміна як якості, так і кількості сировини, що надходить на переробку. Причинами зміни складу сировини є економічна кон'юнктура ринку нафтової сировини, внаслідок чого для забезпечення проектної продуктивності в сировину залучають додаткові потоки нафтової суміші із загальної транспортної трубопровідної мережі.

Переробка сумішевої сировини обумовлює необхідність пошуку критеріїв для раціонального змішування компонентів. Нафти змішують довільно, орієнтуючись на максимально-допустимі навантаження в ректифікаційних колонах, показники якості і вихід цільових фракцій.

Пошук оптимальної рецептури компаундування нафтової сировини, оцінка зміни глибини переробки нафтових сумішей для підвищення ефективності процесу перегонки з використанням програмних продуктів, адаптація технологічного режиму роботи установок у процесі коливання складу нафтової сировини з метою збільшення виходу світлих дистилатів, забезпечення заданої глибини відбору цільових фракцій і чіткості розділення є важливими науковими і прикладними завданнями нафтохімічних підприємств України.

Детальне систематизоване дослідження ресурсозбереження сировинного матеріалу, направлене на підвищення ефективності технологічної переробки сумішей нафт, розроблення раціональних технологій попередження осадоутворення та утилізація нафтових відкладів є важливою науково-прикладною проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки України на період до 2020 року згідно з п. 3 «енергетика та енергоефективність» і п. 4 «раціональне природокористування» статті 3 Закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» від 11.07.2001 № 2623-III; згідно з планами наукових досліджень кафедри технологій палива, полімерних та поліграфічних матеріалів Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» у межах науково-дослідних проектів: № 17140699 «Вуглеводневі дисперсійні системи та їх вплив на конструкційні матеріали» (державний реєстраційний номер 0114U002801), № 17/180899 «Переробка традиційних та альтернативних енергоресурсів» (державний реєстраційний номер 0118U000915), №35/200599 «Переробка енергоресурсів та інноваційних полімерних і еластомерних матеріалів» (державний реєстраційний номер 0120U100704), в яких здобувач виступав в ролі відповідального виконавця.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розвиток науково-технічних основ ресурсозберігаючих технологій переробки нафтових сумішей із залученням вторинної вуглеводневої сировини для забезпечення максимального виходу нафтопродуктів.

Для реалізації поставленої мети в роботі необхідно було вирішити наступні завдання:

- встановити основні закономірності підготовки сумішевої нафтової сировини з визначенням її оптимального складу, послідовності введення компонентів для збільшення виходу цільових фракцій, розробити алгоритм графоаналітичного методу та математичну модель процесу;
- визначити зміни фракційного складу нафтової сировини під час змішування різних видів нафти, провести дослідження процесу перегонки оптимізованих нафтових сумішей для оцінки ступеня підвищення виходу цільових фракцій відносно адитивно розрахованого потенціалу;
- встановити кінетичну стабільність сумішевої нафти та оцінити вплив окремих груп високомолекулярних компонентів (парафінів, смол і асфальтенів) на колоїдну рівновагу систем для попередження утворення осадів;
- встановити залежності осадоутворення в нафтах від концентрації смол, асфальтенів і твердих вуглеводнів, визначити вплив температурних факторів на динаміку накопичення асфальто-смоло- парафіністичних відкладів;
- дослідити вплив структуроутворюючих присадок на основі продуктів рослинного походження із відходів виробництва біодизеля на характеристики потенційно твердих складових нафти та встановити особливості їх взаємодії;
- визначити особливості процесів розчинення асфальто-смоло-парафіністичних відкладів для спрямованого вибору та оцінки ефективності розчинників осадів;
- обґрунтувати технологічні можливості утилізації та переробки нафтових відходів та розробити технологічні рішення використання органічної частини асфальто-смоло-парафіністичних відкладів у процесах одержання компонентів мастил, у сировині вісбрекінгу та асфальто-бетонних сумішей.

Об'єкт дослідження – процеси формування стабільних нафтових сумішей для одержання максимального виходу нафтопродуктів і технологія вилучення і промислового використання органічної частини нафтових відкладів.

Предмет дослідження – комплекс ресурсозберігаючих технологій підготовки стабільних нафтових сумішей родовищ України, підвищення стійкості до осадоутворення нафтових дисперсних систем, підготовки вторинної вуглеводневої сировини із нафтових відкладів для одержання компонентів мастил, сировини вісбрекінгу, асфальто-бетонних сумішей.

Методи дослідження. Основні експериментальні результати роботи отримано за допомогою стандартних методик. Хімічний склад речовин встановлено із застосуванням методології, заснованої на комбінації сучасних інструментальних методів дослідження: газо-рідинна хроматографія, інфрачервона спектроскопія, оптична мікроскопія, турбідиметрія. Для класифікації і групування фізико-хімічних властивостей нафт і визначення можливих кореляцій між ними, виявлення особливостей нафт залучено статистичні методи аналізу з використанням програм STATISTICA 10.0. та MS Excel. Стійкість нафтових систем до розшарування оцінювано крапельним методом. Динаміку формування відкладів в нафті вивчено методом «холодного стрижня». Виділення і визначення вмісту асфальтенів, смол,

парафінів та вуглеводнів у нафті і нафтових відкладах здійснено із застосуванням процесів розчинення, екстракції, адсорбції та ректифікації.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше розроблено та науково обґрунтовано теоретичні засади реалізації внутрішнього потенціалу нафти оптимізацією складу та співвідношення компонентів нафтових сумішей з використанням кластерного та факторного аналізів багатовимірних фізико-хімічних характеристик і нової форми графоаналітичного визначення фракційного складу та способу інтенсифікації перегонки вуглеводневої сировини, що забезпечує максимальний вихід цільових фракцій.

2 Вперше обґрунтовано спосіб формування стабільних багатокомпонентних сумішей нафти та розроблено алгоритм оцінювання стійкості нафтових дисперсних систем до випадіння осадів, що базується на аналізі групового та фракційного складу нафти.

3. Вперше виявлено залежності та особливості макрокінетики розчинення асфальто-смоло-парафіністих відкладів в аліфатичних та бінарних аліфатико-ароматичних системах в інтервалі температур 10 – 35 °С. Визначено, що динаміка зміни ступеня розчинення відкладів має експоненційний характер та включає дві стадії. Апробований спосіб визначення кінетичних характеристик процесів, що мають місце за різних температурних режимів дозволяє підібрати ефективні розчинники асфальто-смоло-парафіністих відкладів різного типу.

4. Набула подальшого розвитку на підставі кінетичних досліджень наукова уява процесу формування асфальто-смоло-парафіністих відкладів, що полягає в перенесенні розчинених потенційнотвердих складових із об'єму нафтового середовища до внутрішніх поверхонь обладнання через молекулярну дифузію під дією градієнта температур.

5. Набула подальшого розвитку уява механізму стабілізуючої дії синтезованого із відходів виробництва біодизелю діацилгліцериду як присадки з меншим параметром розчинності ніж у вуглеводнів. Стабілізуюча дія даної присадки полягає в адсорбції на поверхні парафінів його неполярних алкільних ланцюгів (до C₁₇) з одночасним орієнтуванням полярних частин (–ОН) в дисперсійне середовище, що створює сили відштовхування між агрегатами.

6. Встановлено характер зміни коефіцієнта флокуляції на прикладі модельних систем у присутності осадотвірних компонентів методом паперової хроматографії. Доведено пряму залежність зростання коефіцієнту флокуляції від концентрації твердих парафінів і асфальтенів у асфальтено-парафіністих сумішах та зворотну – від концентрації парафінів і смол. Підтверджено, що у смоло-парафіністих модельних сумішах смоли проявляють властивості природних поверхнево-активних речовин і уповільнюють процес кристалізації. Асфальтени, навпаки, в присутності твердих парафінів є додатковими центрами кристалізації.

Практичне значення отриманих результатів

1. Розроблено алгоритм та створено комп'ютерну програму (авторське право на твір 81635) графоаналітичного визначення інтенсивності кипіння нафти з використанням їх фракційного складу (кривих істинних температур кипіння) для формування оптимальних нафтових сумішей, що дозволило прогнозувати та регулювати вихід цільових фракцій.

2. Встановлено оптимальний склад багатокомпонентних нафтових сумішей спільно з ПАТ «Укртатнафта», за результатами якої встановлено послідовність змішування компонентів та їх кількісне співвідношення, що забезпечило підвищення виходу газової фракції на 3,5% (двокомпонентна суміш) і на 2,6% (трикомпонентна суміш) відносно адитивно розрахованого.

3. Розроблено способи використання вуглеводневих розчинників власного виробництва нафтопереробних підприємств для видалення нафтових відкладів та утилізації. Встановлено, що для розчинення парафіністих відкладів ефективно застосовувати прямогонні фракції 110 – 150 °С і 150 – 200 °С. Відклади з підвищеним вмістом асфальтенів розчиняються композицією аліфатично-ароматичних розчинників (бензол і гексан у співвідношенні 1:1) за максимально допустимої температури 35 °С. Використання синтезованої присадки рослинного походження (діацилгліцериду) дозволило збільшити ступінь розчинності компонентів відкладів через диспергувальну здатність (патент України на корисну модель 101003. Розроблено комп'ютерну програму визначення впливу депресорної присадки на температуру застигання нафтової сировини (авторське право на твір 90781).

4. Запропоновано технологічні рішення щодо використання до 10% мас органічної частини асфальто-смоло-парафіністих відкладів у виробництвах кальцієвих (патент на винахід 117417) і графітних мастил (патент на винахід 116077) на ТОВ «НВП Агрінол»; асфальтобетону (до 12% мас.) на КП «Кременчуцьке підрядне спеціалізоване шляхо-будівельне управління»; у процесі вісбрекінгу (до 20% мас.). Прибуток від переробки гудрону в суміші з 20% асфальто-смоло-парафіністих відкладів зростає в 1,2 рази порівняно з прибутком від використання традиційної сировини. Залучення відкладів до переробки гудрону є економічно вигідним рішенням, що дозволяє одержувати додаткову кількість компонентів палив. Запропоновано принципові технологічні схеми промислових установок утилізації нафтових відкладів.

5. Упроваджено результати досліджень зміни фізико-хімічних характеристик нафтових дисперсних систем під час змішування, переробки та зберігання для використання в навчальному процесі на кафедрі хімічної технології палив, полімерних та поліграфічних матеріалів (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет») під час викладання дисципліни «Фізика та хімія горючих копалин», «Теоретичні основи технологічних процесів переробки горючих копалин», «Первинна переробка нафти», «Математичне моделювання та оптимізація об'єктів хімічної технології»; на кафедрі металургійного палива та вогнетривів (Національна металургійна академія України) під час викладання дисциплін «Оптимізація хіміко-технологічних процесів», «Технологія переробки нафти та газу»; на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу (Національний університет «Львівська політехніка») під час викладання дисциплін «Хімія нафти і газу», «Технологія переробки нафти і газу, частина 1», «Технологія переробки нафти і газу, частина 2», «Математичні методи в хімії і хімічній технології».

Практична значимість роботи підтверджена двома патентами на винахід; двома патентами на корисну модель; трьома авторськими правами на твір, чотирма актами впровадження та чотирма актами випробування та апробації.

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні критичного аналізу умов порушення стабільності нафт і нафтових сумішей під час транспортування, зберігання та переробки, причин утворення асфальто-смоло-парафіністих відкладів та наявних способів запобігання осадоутворенню, систематизації й експериментальній перевірці тестів та критеріїв оцінювання стійкості нафтових дисперсних систем до випадіння осадів, проведенні кінетичних досліджень формування і розчинення асфальто-смоло-парафіністих відкладів, встановленні ефективних розчинників відкладів, випробуванні присадки рослинного походження, промислових присадок-інгібіторів та їх композицій для видалення відкладів, дослідженні способів інтенсифікації перегонки сумішевої нафтової сировини для одержання максимального виходу цільової фракції, створенні та апробації програмного продукту з оптимізації складу та порядку формування сумішевої сировини, розробленні технологічних параметрів виробництва кальцієвих і графітних мастил, асфальтобетону та процесу вісбрекінгу із додаванням певної кількості органічної частини асфальто-смоло-парафіністих відкладів. Внесок автора в роботи, опубліковано у співавторстві, полягав у реалізації досліджень, безпосередній участі в аналізі та інтерпретації даних, підготовці публікацій і проведенні дослідно-промислових випробувань.

Апробація результатів роботи. Матеріали дисертаційної роботи оприлюднено на наукових конференціях: Науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2009, 2012, 2014, 2016, 2018, 2020); Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми хімотології», (Київ, 2006, 2012); I Международная научно-практическая конференция (Чебоксары, 2011); XVIII Міжнародна науково-практична конференція НТТУ КПІ «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 2015); XVI Міжнародна наукова конференція «Удосконалення процесів і обладнання харчових та хімічних виробництв» (Одеса, 2016); Міжнародна науково-практична конференція «Chemical Technology and Engineering» (Львів, 2017); II Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин» (Харків, 2019).

Публікації. Основні матеріали дисертаційної роботи висвітлено в 54 опублікованих працях: розділи у 4 монографіях, 25 статей у наукових фахових виданнях, з яких 4 – входять до наукометричних баз Scopus; 5 – є періодичними виданнями інших держав; 2 патенти на винахід; 2 патенти на корисну модель; 3 авторських права на твір; 22 тез доповідей у матеріалах міжнародних та українських конференцій. Усі публікації містять результати особистої роботи автора на окремих етапах дослідження і відображають основні положення і висновки дисертаційної роботи.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, восьми розділів, висновків, додатків. Повний обсяг дисертації становить 352 сторінки: містить 57 таблиць за текстом, 82 рисунків за текстом, список використаних літературних джерел із 470 найменувань на 56 сторінках і 6 додатків на 18 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі висвітлено актуальність теми дослідження та його доцільність для розвитку нафтопереробного виробництва через критичний аналіз з визначенням сутності наукової проблеми; сформульовано мету дослідження і зазначено завдання, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети роботи; зазначено наукову новизну і практичну цінність роботи; представлено зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, обґрунтовано використання відповідних методів дослідження, вибір яких забезпечили достовірність отриманих результатів та висновків; розкрито реалізацію результатів роботи, а також визначено особистий внесок автора; подано перелік публікацій та інформацію про апробацію результатів дисертації.

Перший розділ містить інформацію про сучасну уяву щодо складу нафтових дисперсних систем та перспективи підвищення ефективності технології їх переробки. Аналіз літературних даних засвідчив відсутність загальних закономірностей і конкретних рекомендацій щодо визначення кількісних і якісних змін у процесі спільної перегонки різних видів сировини, що обумовлює важливість розробки наукових основ формування сумішевої нафтової сировини для забезпечення стабільно високих виходів цільових фракцій та інтенсифікації процесу первинної перегонки.

Виявлені розрізнені відомості про принципи підбирання присадок для регулювання структурно-механічних характеристик нафтових дисперсних систем свідчать про недостатність уваги до питань цілеспрямованого підбирання ефективних інгібіторів флокуляції стосовно потенційно твердих компонентів.

Вивчення питання утилізації нафтових відкладів засвідчило недосконалість наявних способів використання їх органічної частини та виявило необхідність подальшої розробки раціональних технологій використання накопичень для умов нафтопереробних підприємств.

На підставі узагальнення наукових даних сформульовано основну мету і завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі обґрунтовано вибір напряму досліджень, використано стандартизовані (ДСТУ, ISO, ASTM, DIN) та нестандартизовані науково обґрунтовані методи визначення фізико-хімічних властивостей речовин, встановлено характеристики досліджуваних нафтових сумішей. Для дослідження обрані нафти, що видобуваються в східному та західному нафтогазоносних районах України та нафта західного Казахстану (табл.1).

Динаміку формування відкладів в нафті вивчено методом «холодного стрижня» (рис.1). Склянку з нафтою (200 мл) поміщено у термостатну баню, де під час перемішування зі швидкістю 120 об. / хв нагріто сировину до температур 30, 40 і 50 °С. Попередньо зважену і знежирену мідну U-подібну трубку (далі – стрижень) з площею поверхні 744,45 мм² охолоджено проточною водою до температури 10 °С і занурено в центр склянки з нафтою. Трубку виймали з нафти кожні 5 хв і зважували. Невеликі інтервали експозиції (5 хв) були прийняті для мінімізації впливу термічного опору шару осаду.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні властивості зразків нафти

Найменування показника	Нафта				
	СРС Blend 03.16	СРС Blend 09.15	СУН 03.16	СУН 09.15	ЗУН 03.16
Масова частка води, %	0,03	Відс.	Відс.	0,03	0,12
Вміст солей, мг/дм ³	3,07	5,0	14,6	-	66,8
Густина при 20 ⁰ С, кг/ м ³	795,0	795,9	845,2	842,8	843,8
Масова частка сірки, %	0,56	0,59	0,79	0,68	0,43
Температура застигання, °С	-11	-14	-10	-9	13
Вміст сірчанокислих смол, об.%	4,0	3,0	6,0	5,07	4,02
Вміст парафінів, об.%	1,25	3,04	2,21	1,1	12,0
Вміст асфальтенів, % об	0,36	0,42	5,0	3,18	4,93
В'язкість умовна при 50 ⁰ С, гр. ВУ	1,0	1,24	1,2	1,2	1,2
Вміст розчинених газів, % мас.	2,88	0,82	0,39	0,38	0,82
Вихід бензинової фракції до 180 ⁰ С, % мас	44,63	42,53	31,83	26,32	25,7
Вихід фракції до 360 ⁰ С, мас.%	78,7	76,62	59,52	57,92	55,85
Класифікація за вмістом потенційно твердих компонентів					
За вмістом смол (С) і асфальтенів (А)	мало смолисті	мало смолисті	смолисті	смолисті	смолисті
За вмістом парафінів (П)	мало парафіністі	парафіністі	парафіністі	мало парафіністі	високо парафіністі

ЗУН – західно-українська нафта, **СУН** – східно-українська, **СРС Blend** – нафта західного Казахстану

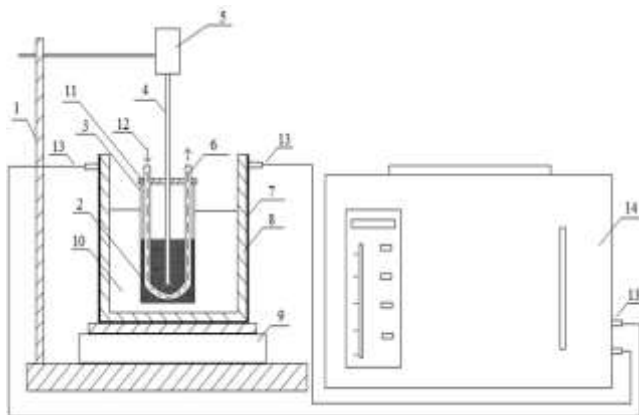


Рисунок 1 – Схема установки вивчення динаміки формування відкладів з нафти

1 – штатив; 2 – нафта; 3 – мірна склянка; 4 – мішалка; 5 – електродвигун; 6 – стрижень мідний; 7 – металева ємність; 8 – сорочка; 9 – електричний обігрівач; 10 – водяна баня; 11 – кришка; 12 – холодоагент (вода); 13 – теплоносій (вода); 14 – термостат

Стійкість нафтових систем під час транспортування і зберігання визначено за фактом розшарування нафти на фази додаванням осаджувача, який встановлювався за появою гетерогенної плями асоційованих частинок асфальтенів під час нанесення аналізованої суміші на фільтрувальний папір.

Кількісною мірою стійкості приймався коефіцієнт флокуляції, який визначався за об'ємом н-гептану, у процесі додавання якого з'являлася гетерогенна пляма:

$$K_F = V / (V + x_{\min}) \quad (1)$$

де x_{\min} – об'єм н-гептану для осадження, мл; V – об'єм проби нафти, мл.

Чим менша кількість гептану потрібна для появи плями, тим нижча стійкість системи.

Одержані експериментальні точки дозволили побудувати пряму в координатах: вісь абсцис – кількість введеного толуолу (мл), вісь ординат – кількість введеного гексану (мл), необхідного для появи плями в центрі краплі. Екстраполювання отриманої прямої на вісь ординат, відсікав відрізок x_{\min} , який

дорівнював гіпотетичному об'єму н-гептану для осадження (мл) при нульовому значенні концентрації толуолу і був необхідним параметром у рівнянні 1 для визначення коефіцієнта флокуляції.

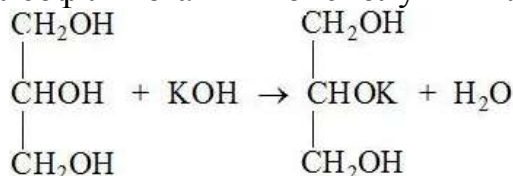
Вплив присадок на процес флокуляції нафти (модельних сумішей) вивчено після її додавання в кількості 0,1, 0,4, 1,2, 2 та 3,2% об. Пробу нафти (модельної суміші) з присадкою протягом 30 хв витримувано при температурі 70 °С і постійному перемішуванні. Далі було визначено коефіцієнт флокуляції нафти кожної проби.

Для приготування та дослідження депресорно-диспергуючої присадки рослинного походження використано побічний продукт виробництва біодизелю (ВАТ «Запорізький біопаливний завод») – гліцеринвмісну фракцію (складні етери жирних кислот C₁₆ – C₂₂). Переестерифікацію ріпакової та рицинової олій проведено очищеною гліцеринвмісною фракцією у присутності гідроксиду калію.

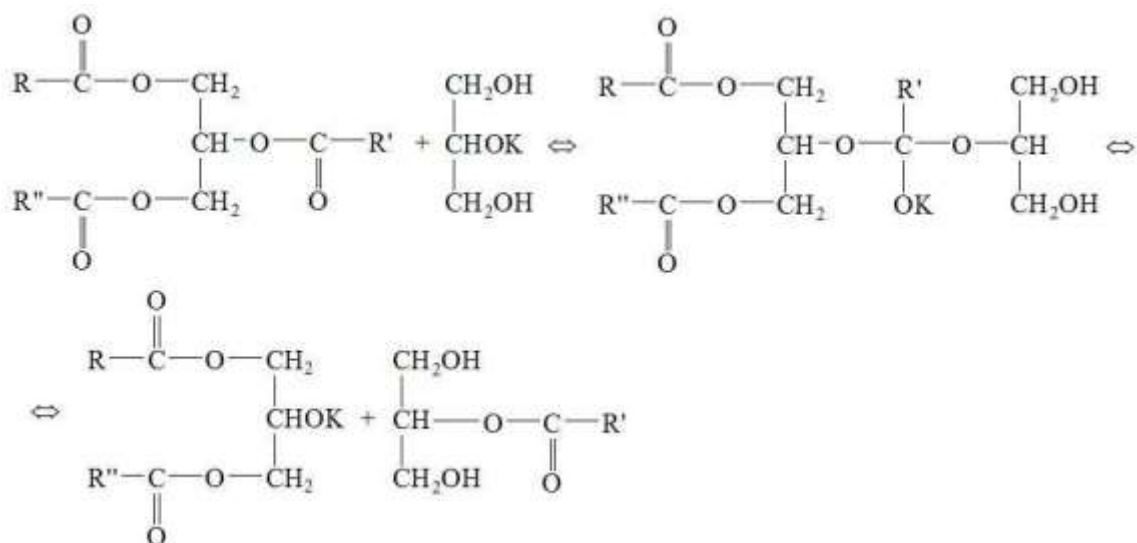
Перед проведенням синтезу з вихідної технічної гліцеринвмісної фракції (52 г), яка містила: 54,3% мас. гліцерину, 35,5% мас. метанолу, 10,2% мас. КОН відігнано метанол та відділено мила. В очищеній гліцеринвмісній фракції, яка містить 99,5% гліцерину, нагрітій до температури 100 – 120 °С, розчинено 0,7 г КОН та додано 540 г суміші ріпакової та рицинової олій у пропорції 8:2, що відповідало мольному співвідношенню гліцерин : олія 1:2. Для виведення води, що утворювалася в реакторі, додано азеотропотвірний агент – толуол (50 г). Реакційну масу перемішували при температурі 140-145 °С протягом п'яти годин.

Синтез продукту переробки рослинних олій поведено за наступною схемою:

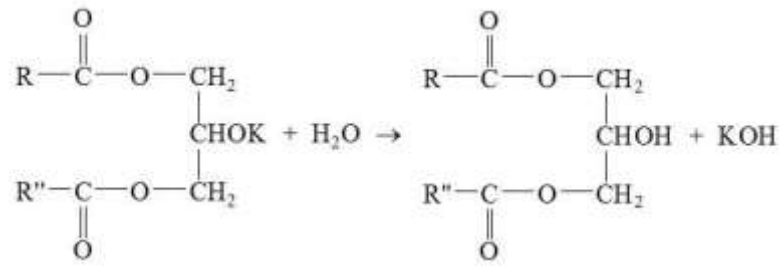
- 1) утворення нуклеофільно-активної сполуки – гліцерату калію



- 2) бімолекулярне нуклеофільне заміщення жирного залишку гліцеридним



3) рекомбінація каталізатора



Визначення структурного складу одержаної присадки виконано методом ІЧ спектроскопії на спектроскопі Spectrum ВХ ІІ в діапазоні 400-4000 cm^{-1} . За співвідношенням характеристичних смуг поглинання було оцінено: ступінь розгалуженості парафінів (C_p), ароматичність (C_{ap}) та аліфатичність системи ($C_{ал}$).

Для цього використано смуги поглинання: 1605 cm^{-1} , що характеризують наявність ароматичних структур у нафті; 727 і 1377 cm^{-1} , що характеризують смуги поглинання нерозгалужених парафіністих структур і розгалужених парафіністих структур:

$$C_p = \frac{T_{1377\text{cm}}^{-1}}{T_{727\text{cm}}^{-1}} \quad C_{ap} = \frac{T_{1605\text{cm}}^{-1}}{T_{727\text{cm}}^{-1}} \quad C_{ал} = \frac{T_{727} + T_{1377\text{cm}}^{-1}}{T_{1605\text{cm}}^{-1}}, \quad (2)$$

де T_{727} – довжина піку при частоті коливань 727 cm^{-1} , %; T_{1377} – довжина піку при частоті коливань 1377 cm^{-1} , %; T_{1605} – довжина піку при частоті коливань 1605 cm^{-1} , %.

Визначення компонентного складу отриманих діацилгліцеридів проведено методом газової хроматографії апаратом НР 6890 з полум'яно-іонізаційним детектором виробництва Hewlett Packard.

Оптимальну кількість присадки визначено методом турбідиметрії через додавання її до нафти у концентраціях 0,07; 0,09 і 0,12% об. Результати впливу присадок на стабільність нафти проаналізовано за зміною середнього діаметра часток дисперсної фази на спектрофотометрі ULAB 102 при довжинах хвиль 530 та 680 нм вимірюванням оптичної густини нафти з толуолом (у співвідношенні 1:1).

Приймали, що частки дисперсної фази сферичні і розраховано їх середній діаметр d_n (нм) за формулою:

$$d_n = 6000 / (\rho \cdot S), \quad (3)$$

де ρ – густина частинок дисперсної фази, $\rho=1,2$ г/см³; S – питома міжфазна поверхня, м²/г, розрахована за рівнянням:

$$S = 8,08 \cdot 10^3 \cdot \frac{\lg D_{\lambda_1} - \lg D_{\lambda_2}}{\lambda_1 - \lambda_2}, \quad (4)$$

де D_{λ_1} і D_{λ_2} – оптична густина при довжинах хвиль λ_1 та λ_2 .

Формування і випадіння твердих часток прискорювано центрифугуванням розчину нафти у толуолі (розчинник) з н-гексаном (осаджувач) протягом 12 хв на центрифугі Т-24. Швидкість обертання центрифуги 4000 об./хв. Визначено фактор стійкості, як відношення концентрацій компонентів (або властивостей) нафтової

дисперсної системи після центрифугування у двох шарах, віддалених один від одного на певній відстані в напрямку сил осадження.

Фактор стійкості розраховано за формулою:

$$F = \frac{D_1}{D_2}, \quad (5)$$

де D_1 , D_2 – оптична густина верхнього та нижнього шарів, відповідно, при довжині хвилі 680 нм.

Джерелом асфальтенів, смол та парафінів стали донні відклади резервуара зберігання нафти нафтопереробного підприємства ПАТ «Укртатнафта».

Для визначення вмісту мінеральної частини відкладів зразок попередньо було розплавлено і перемішано для досягнення однорідності. Пробу в кількості 5 – 10 г зважено і поміщено в патрон з декількох шарів фільтрувального паперу. Екстракцію органічної частини відкладів проведено хлороформом в апараті Соклетта до появи безбарвного розчинника. Патрон із залишком зразка висушено при температурі 100⁰С і знову зважено. Визначено вміст мінеральної частини відкладів.

Класифікацію і групування властивостей нафт з метою визначення можливих кореляцій між ними та виявлення особливостей нафт проведено з використанням кластерного і факторного аналізів. В якості інструменту для аналізу використано програму пакету STATISTIKA 10.0. Для об'єднання нафтових сумішей в однорідні групи (кластери) нафтові суміші проаналізовано за близькістю значень відповідних фізико-хімічних показників (густина, в'язкість, масова частка води, вміст солей, масова частка сірки, температура застигання, вміст сірчаноокислих смол, вміст парафінів, вміст асфальтенів, вміст розчинених газів, вихід бензинової фракції до 180 °С, вихід фракції до 360 °С табл.1). Кластерний аналіз дозволив згрупувати нафтові суміші у класи (кластери), залежно від 12 критеріїв. В якості правила об'єднання показників обрано метод повного зв'язку, в якості міри близькості – Евклідова відстань.

Аналіз характеристик нафти з урахуванням багатовимірності даних фізико-хімічних параметрів засвідчив потребу в їх більш компактному описі, стисненні інформації до більш важливих характеристик. Основна мета факторного аналізу – зниження числа змінних і наочна візуалізація отриманих даних.

У статистичній програмі STATISTIKA 10.0 отримано матриці факторних навантажень на змінні (фізико-хімічні параметри нафти), що дозволило виявити узагальнені головні фактори, незалежні між собою, і значимі параметри, які стоять за цими факторами.

Вихід вузьких фракцій під час перегонки нафтової суміші залежно від температури представлено у вигляді кривих істинних температур кипіння (ІТК) на проміжку від початку до кінця кипіння. Функція $G=f(t)$, що відповідає кривій ІТК неперервна, що дало можливість її диференціювати за аргументом. Залежність

$IK = \frac{d^2G}{dt^2}$ означуємо як інтенсивність кипіння (ІК) сировини.

Такий підхід дав можливість оцінити відносний вміст вузьких фракцій у сировині, а також визначити температури найбільш енергетично вигідного розподілу суміші ректифікацією, які відповідають області локальних мінімумів ІК.

Алгоритм оптимізації перегонки сумішевої сировини, компоненти якої значно розрізняються між собою за фракційним складом, передбачає визначення такого їх співвідношення, яке забезпечить максимальний вихід цільових фракцій від потенціалу.

Графоаналітичний метод визначення оптимального співвідношення компонентів суміші базувався на використанні кривих ІТК компонентів, що змішуються. За цим методом розраховано і побудовано графічні залежності других похідних кривих ІТК кожної сировини і їх сумішей з кроком 1 % мас.

Як інтенсифікатор процесу ректифікації прийнято компонент, який знижував інтенсивність кипіння цільової фракції і збільшував її вихід відносно адитивно розрахованого. Компонент-інтенсифікатор визначено через відношення сум площ кривих ІК вище і нижче лінії умовної сировини, що рівномірно википає:

$$\varphi(IK) = \frac{\int_{t_1}^{t_2} IK(t) dt \text{ нпу } IK(t) > 0}{\int_{t_1}^{t_2} IK(t) dt \text{ нпу } IK(t) < 0} \quad (6)$$

Величину $\varphi(IK)$ названо потенціалом інтенсивності кипіння. Потенціал ІК показує характер поведінки конкретної фракції. Якщо він менше 1, то в процесі перегонки ця фракція схильна до процесів конденсації, якщо більше – до процесів випаровування. Для отримання більшого виходу цільової фракції з суміші нафт з різними потенціалами інтенсивності кипіння, нафту з меншим значенням $\varphi(IK)$ розглядали як інтенсифікатор, з більшим – базовою, що встановлювало порядок змішування. До базової нафти додавали у визначеній кількості компонент-інтенсифікатор.

За лінію адитивності прийнято лінійну інтерполяцію отриманих значень. Відхилення від адитивності визначено як різницю функцій V_{IK} і V_{ad} :

$$V_{ad} = \sum V_{IKi} \times \omega_i \quad V_{IK} = \int_{t_1}^{t_2} IK(t) dt \text{ (нпу } IK(t) > 0) - \int_{t_1}^{t_2} IK(t) dt \text{ (нпу } IK(t) < 0) \quad (7)$$

де V_{ad} – середня швидкість википання фракцій суміші розрахована адитивно;

V_{IKi} – середня швидкість википання фракцій i -ї нафти розрахована за ІК;

V_{IK} – середня швидкість википання сумішевої сировини розрахована за ІК;

ω_i – масова частка i -ї нафти в суміші.

Аналогічним чином розраховано зміну швидкості википання цільової фракції для трикомпонентної суміші нафт. Для проведення подібних обчислень взято процентний вміст не однієї, а двох нафт, але інші етапи обчислень залишилися без змін.

З практичної точки зору, у процесі визначення оптимального складу суміші з декількох компонентів необхідно знайти область максимально ефективної дії інтенсифікатора. Обчислення оптимального складу обраної суміші в кількісному співвідношенні проведено відповідно до блок-схеми за розробленим алгоритмом

Алгоритм та блок-схема розрахунку та оптимізації сумішей

співвідношення компонентів нафтових сумішей $x_1 : x_2 : \dots : x_n \in$ ОПТИМАЛЬНИМ за умови $\Delta v(x_1 \dots x_n) \rightarrow \max$

$$\Delta v(x_1 \dots x_n) = v(x_1 \dots x_n) - v_{ad}(x_1 \dots x_n),$$

де $v(x_1 \dots x_n)$ – швидкість википання суміші $(x_1 \dots x_n)$; $x_1 \dots x_n$ – масові частки компонентів суміші; $v_{ad}(x_1 \dots x_n)$ – адитивно розрахована швидкість википання суміші складу $(x_1 \dots x_n)$

$$v(x_1 \dots x_n) = \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} > 0) - \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} < 0)$$

$\frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2}$ – друга похідна кривої ІТК $G=f(t)$ суміші складу $(x_1 \dots x_n)$

$$v_{ad}(x_1 \dots x_n) = \sum_{i=1}^n \left(\int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} > 0) - \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} < 0) \right) \cdot x_i$$

$\frac{d^2 G(t)_i}{dt^2}$ – друга похідна кривої ІТК $G=f(t)$ i -го компонента суміші

$$\Delta v(x_1 \dots x_n) = \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} > 0) - \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} < 0) -$$

$$- \sum_{i=1}^n \left(\int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} > 0) - \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} < 0) \right) \cdot x_i$$



Закономірності процесів флокуляції встановлено через аналіз і зіставлення взаємного впливу пар речовин: смол / парафінів та асфальтенів / парафінів. Експеримент проведено на бінарних модельних сумішах на основі гасу з додавання певної кількості смол, парафінів та асфальтенів. Кількісною мірою стійкості прийнято коефіцієнт флокуляції, визначений крапельним методом за об'ємом н-гептану, у процесі додавання якого з'являлася гетерогенна пляма на фільтрувальному папері, який визначено за формулою (1).

Для визначення коефіцієнта флокуляції в дослідну пробу об'ємом V , мл додано ароматичний розчинник – толуол до зникнення гетерогенної плями з фільтрувального паперу. Додаючи по 1 мл осаджувача, у ролі якого використано н-гексан, визначено об'єм, необхідний для появи плями в центрі краплі знову. В іншу пробу додано на 1 мл толуолу більше, ніж у попередньому випадку. Додавали гексан і фіксували необхідну його кількість для повторної появи гетерогенної плями.

Одержані експериментальні точки дозволили побудувати пряму в координатах: вісь абсцис – кількість уведеного толуолу, вісь ординат – кількість уведеного н-гексану (мл), необхідного для появи плями в центрі краплі. Екстраполювання отриманої прямої на вісь ординат, відсікав відрізок x_{\min} , який дорівнював гіпотетичному об'єму н-гексану для осадження при нульовому значенні концентрації толуолу і був необхідним параметром у рівнянні 10 для визначення коефіцієнта флокуляції.

Розчинення нафтових відкладів і ефективність розчинників визначено в лабораторних умовах з використанням патронів з фільтрувального паперу. Експерименти проведено в статичному і динамічному режимах.

При статичному методі об'єм розчинника, його склад, температура та тривалість досліду не змінювалися. Патрон із зразком відкладів занурено у розчинник об'ємом 40 мл на 1,5-2 год. Після закінчення визначеного часу зразок вилучено, висушено на відкритому повітрі і зважено. Визначено ефективність розчинника.

Розчинення проведено при фіксованих температурах 10 °С, 25 °С, 35 °С, які стабілізувалися термостатом. У методі за динамічним режимом встановлювалася ефективність розчинників залежно від тривалості експозиції. Готували 6 зразків відкладів масою до 1 г. Розчинник або композицію розчинників заливали у 6 склянок. У кожену склянку з розчином занурювали патрон зі зразком відкладів та фіксували час. Через кожні 20 – 30 хв – виймали по черзі один патрон. Після повного просушування було визначено залишкову масу відкладів.

У третьому розділі розглянуто динаміку та умови утворення відкладів на металевих поверхнях для вибору найбільш ефективного методу боротьби з їх утворенням та чіткою уявою про механізм і кінетику формування.

Процес формування парафінистих відкладів полягає у виділенні і рості кристалів парафіну на поверхні, яка контактує з нафтою, а потім на шарі відкладів, що утворився. При дифузійному механізмі нафта, під час контакту з холодною поверхнею, починає охолоджуватися. Виникає градієнт температур між внутрішньою стінкою обладнання і граничним шаром нафтового середовища. У процесі зниження температури нижче температури насичення нафти парафіном

починається процес кристалізації парафіністих складників, що знаходяться в розчиненому стані, і їх осадження на внутрішній поверхні.

У результаті цього концентрація розчинених парафінів біля поверхні знижується порівняно з їх концентрацією в об'ємі нафти – виникає градієнт концентрації розчиненого парафіну.

Під дією дифузійного процесу відбувається переміщення розчинених парафіністих складників з області з більшою концентрацією в область з меншою концентрацією, тобто з об'єму нафти до поверхні, де процес кристалізації продовжується. Коефіцієнт молекулярної дифузії парафіністих складників у нафті коливається в межах $10^{-10} - 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Після утворення першого шару парафіністих відкладів процес осадження кристалів парафіну продовжується, але вже на пограничній поверхні нафтового середовища.

У процесі утворення шару відкладів не всі парафіністі складники кристалізуються, деякі з них продовжують дифундувати в шарі відкладів. Внутрішня дифузія розчинених парафінів сприяє збільшенню парафіністої фракції в шарі відкладів. Перш ніж парафін виділяється на поверхні обладнання, відбувається перетворення структур кристалів, у результаті вони об'єднуються між собою, організують суцільну решітку. У такій формі адгезійні властивості парафіну посилюються і його здатність «прилипати» до твердих поверхонь значно інтенсифікується.

Більша частина парафіністих складників відкладів, які мають підвищену межу розчинності, можуть у подальшому кристалізуватися, і викликати затвердіння шару осаду.

Основною рушійною силою процесу формування асфальто-смоло-парафіністих відкладів є температурний градієнт. Кількість парафіністих відкладів, які формуються на внутрішній поверхні обладнання, можна зменшувати, впливаючи на температурний градієнт.

Динаміку формування відкладів на базі зразків нафти типу СУН 03.16 вивчено методом «холодного стрижня» на установці (рис.1), результати представлено в табл. 2.

Таблиця 2 – Маса відкладів на поверхні стрижня

Градієнт температури, °С	Час, хв					
	5	10	15	20	25	30
	Маса відкладів, мг					
20	1,45	2,8	4,1	5,15	5,86	6,1
30	1,87	3,53	4,93	6,13	7,1	7,4
40	2,73	5,27	7,53	9,53	10,15	10,25

Результати експерименту засвідчили, що на початковому етапі (15 – 20 хв) на поверхні стрижня (744,45 мм²) формується основна маса осаду – приблизно 83 – 93% від маси всіх відкладів. Після 20 хв осадження швидкість накопичення відкладів помітно знижується. Однією з причин уповільнення накопичення відкладів є виснаження об'єму нафти щодо потенційно твердих сполук.

Обробку експериментальних даних проведено з використанням логарифмічної й експоненційної кінетичних моделей, обраних для опису кінетики формування відкладів:

$$\frac{dm}{d\tau} = k_{1\log} \cdot k_{2\log}^{-m} \qquad \frac{dm}{d\tau} = k_{1\exp} - k_{2\exp} \cdot m, \quad (8)$$

де m – маса осаду; $k_{1\log}$, $k_{1\exp}$, $k_{2\log}$, $k_{2\exp}$ – константи швидкості; τ – тривалість осадження.

Константи $k_{1\log}$, $k_{1\exp}$ відповідають швидкості утворення маси осаду на стрижні в початковий момент часу. Значення констант, підібрано апроксимацією експериментальних даних за допомогою вбудованої функції *genfit* для нелінійної регресії загального вигляду в пакеті *Mathcad*. Результати розрахунку констант швидкості для обох рівнянь для трьох значень градієнта температури представлено в табл.3.

Таблиця 3 – Константи кінетичних моделей осадження асфальто-смоло-парафіністих відкладів

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\frac{dm}{d\tau} = k_{1\log} \cdot k_{2\log}^{-m}$		$\frac{dm}{d\tau} = k_{1\exp} - k_{2\exp} \cdot m$		$T^*, ^\circ\text{C}$
	$k_{1\log}$	$k_{2\log}$	$k_{1\exp}$	$k_{2\exp}$	
20	0,379	1,181	0,356	0,039	-0,93
30	0,477	1,159	0,440	0,045	-0,70
40	0,806	1,138	0,720	0,053	-0,56

T^* – безрозмірний температурний параметр, відповідний за рушійну силу процесу утворення відкладів:

$$T^* = \frac{T_z - T_n}{T_n}, \quad (9)$$

де T_z , T_n , T_n – температури застигання нафти, поверхні стрижня і нафти відповідно, $^\circ\text{C}$.

Якщо врахувати, що в обраних експериментальних умовах T_z , і T_n постійні, параметр T^* залежить тільки від температури нагрівання нафти. У процесі зниження температури застигання, яку можливо забезпечити хімічними методами, значення температурного параметра T^* і рушійна сила процесу утворення відкладів зменшиться. Регулювання низькотемпературних властивостей нафти можна здійснити управлінням міжмолекулярною взаємодією в ній, зокрема, за допомогою присадок-інгібіторів парафіноутворення.

З табл.3 видно, що для СУН 03.16 чисельні значення констант k_1 близькі для обох моделей, у той час як константи k_2 істотно розрізняються. Таке порівняння дозволило пролити світло на механізм утворення відкладів безпосередньо на поверхні в початкові моменти часу і в процесі їх накопичення. При малих значеннях константи k_1 швидкість миттєвого осадження досить низька для даного типу нафти, для якої значення $C / (A+П) = 0,83$, тобто співвідношення пептизаторів (смоли) до суми потенційно твердих компонентів, здатних кристалізуватися $(П+A) = 7,21$, невелике.

За знайденим значенням констант вирішено пряму задачу моделювання кінетики формування відкладів відповідно до рівнянь (8). Зіставлення розрахункових і експериментальних значень маси відкладів представлено на рис.2. Оцінку адекватності моделей проведено методом найменших квадратів. Аналіз даних суми квадратів відхилень експериментальних і розрахункових значень виявився мінімальним для логарифмічної моделі і підтвердив її адекватність.

Залежності констант швидкостей $k_1=f(T^*)$; $k_2=f(1/T^*)$ для логарифмічної моделі мають лінійний характер і дозволяють отримати рівняння, що зв'язує швидкість зростання відкладів з температурним параметром T^* :

$$\frac{dm}{d\tau} = (0,893 \cdot T^* + 0,130) \cdot (1,294 / T^* - 0,261)^{-m} \quad (10)$$

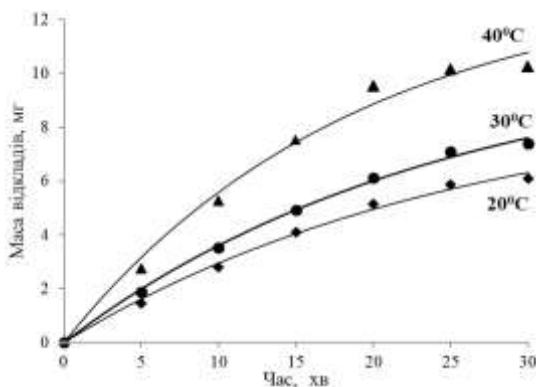


Рисунок 2 – Динаміка накопичення відкладів залежно від різниці температур між нафтою і поверхнею стрижня (значення на кривих): точки відповідають експериментальним даним, лінії – розрахунковим кривим за логарифмічним рівнянням (8)

швидкість формування відкладів. Асфальтени, пептизовані і стабілізовані смолами, характеризуються високими температурами плавлення (~ 300 °C) і знаходяться в нафті частково в твердому стані. Вони не формують з вуглеводнями спільних кристалів або твердих розчинів, а є лише центрами агрегації і кристалізації. Смоли утворюють у нафті істинні розчини і знаходяться в дисперсійному середовищі. Частина смол, температура застигання яких близька до температури застигання вуглеводнів, кристалізується, формуючи змішані кристали або тверді розчини. Інша частина утворює сольватні оболонки навколо твердих частинок. Асфальтени поведуться як коагулянти, а смоли – як пептизатори, запобігаючи злиттю кристалів і утворенню просторової сітки.

Аналіз фізико-хімічних властивостей кожної досліджуваної нафти дозволяє констатувати існування певної кореляції між температурою застигання і вмістом парафінів (табл.1). На перший погляд вплив вмісту смол і асфальтенів на температуру застигання має невизначений характер.

Для оцінки впливу товщини шару утвореного осаду на швидкість осадження порівняно динаміку одноразового (20 хв) і накопичувального (з проміжним вивантаженням кожні 5 хв) формування осаду. Виявилось, що при шарі відкладів товщиною 1 мм градієнт температур знижується в 5 разів, у внаслідок чого швидкість накопичення відкладів зменшується в 2,5 – 3 рази порівняно з чистим стрижнем.

У четвертому розділі вивчено фактори, які в процесі переробки нафти, сприяють формуванню відкладів. Співвідношення парафінів, смол і асфальтенів у нафті, гідродинамічні та температурні умови її транспортування й експлуатації впливають на

Спостерігається досить чітка залежність температури застигання (плюс 13°C) від концентрації потенційно твердих компонентів у нафті і, насамперед, від вмісту парафінів, вміст яких у нафті ЗУН 03.16 складає 12% об. Така залежність з деяким відхиленням показників зберігається як для парафінів, так і для асфальтенів. Зі зменшенням концентрації потенційно твердих компонентів (для СРС Blend 09.15 до 3,04% об. парафінів і до 0,42% об. асфальтенів) температура застигання знизилася до мінус 14 °С. Для СУН 03.16 підвищення концентрації смол (до 6% об.) з одночасним зростанням вмісту асфальтенів (до 5% об.) і відносно низьким вмістом парафінів температура застигання складає мінус 10°C. Це свідчить про неоднозначність впливу на температуру застигання нафти вмісту кожного з потенційно твердих компонентів.

Можна говорити лише про існування якісної тенденції. Аналіз даних свідчить, що при значенні $C / П = 0,335$ температура застигання нафти становить 13 °С, у процесі зростання цього співвідношення до 2,71 – температура застигання знижується до мінус 10°C. Для цих же зразків співвідношення $C / (П + А)$ складає 0,24 та 0,83 відповідно. При вмісті парафінів вище 5,4 об.% сольватуюча дія смол у даному випадку недостатня.

Переробка сумішевої сировини обумовлює необхідність пошуку критеріїв для раціонального змішування компонентів. Для повної й об'єктивної оцінки стабільності зразків нафти і факторів, які на неї впливають, а також можливості формування стабільних сумішей використано низку тестів.

Стійкість нафти до випадіння асфальтенів встановлено за параметром Хейтхауза, характеристикою якого є « P_v -значення» (P -value). Стандартні розчини зразків нафти підготовлено в різному співвідношенні нафта/толуол. Кожен розчин титровано n -гептаном дозованим введенням парафінистого осаджувача до початку випадіння часток асфальтенів визначеного «крапельним тестом» і зареєстрованого появою темної плями в центрі краплі нафти. Розчин, в якому починається осадження колоїдів, характеризується об'ємом толуолу і об'ємом n -гептану (у мілілітрах). За результатами побудовано графічну залежність об'єму n -гептану, що витрачено на титрування, від об'єму толуолу. Параметр P_v розраховано за формулою:

$$P_v = (1 + X_{\min}), \quad (11)$$

де X_{\min} – мінімальний об'єм n -гептану (мл), який необхідно додати до 1г зразку нафти, щоб викликати агрегацію асфальтенів. X_{\min} знайдено екстраполяцією даних вимірювань на нульову концентрацію толуолу.

Мінімальне значення $P_v=1$ свідчить про нестабільність нафти за асфальтенами. У даному випадку агрегація асфальтенів можлива без додавання n -гептану. Стабільність нафти зростає під час збільшення значення P_v . Якщо значення P_v менше 2,5, то нафта вважається потенційно нестабільною, в інтервалі від 2,5 до 3 нафта відносно стабільна, а при значенні P_v вище 3 – нафтова дисперсна система стабільна.

Критерії стійкості нафти за асфальтенами базуються на оцінці її групового складу, за індексом забрудненості – I_3 й індексом нестійкості – I_n :

$$I_3 = A/C, \quad I_n = (П + А) / (С + А_p), \quad (12)$$

де A_p – вміст ароматичних вуглеводнів.

Величина відношення $A / П > 0,35$ вказує на велику ймовірність випадіння твердого осаду з нафти. Нестабільними вважаємо нафти, для яких $I_3 < (15 - 17)$ і $I_n > 0,9$. Результати оцінювання стабільності зразків нафтової сировини: СРС Blend 09.15, СУН 09.15, ЗУН 03.16 представлено в табл.4.

Таблиця 4 – Характеристика стабільності нафт до випадіння асфальтенів

Зразки суміші нафт	P_v	А/П	I_3	I_n
СРС Blend 09.15	3,70 стабільна	0,148 стабільна	0,14 стабільна	0,11 стабільна
СУН 09.15	1,17 потенційно нестабільна	2,89 нестабільна	0,83 стабільна	0,291 стабільна
ЗУН 03.16	1,052 потенційно нестабільна	0,41 нестабільна	1,23 стабільна	0,98 нестабільна

Нафта СРС Blend 09.15 за значеннями всіх чотирьох параметрів вважається стабільною і виділення твердої фази при температурах вище температури застигання мало ймовірно.

СУН 09.15 має показник нестійкості за параметром Хейтхауза і за співвідношенням А/П. Наявність навіть одного показника нестійкості говорить про можливість, при певних умовах, випадіння осаду при температурах вище температури застигання. ЗУН 03.16 має показники нестійкості за трьома параметрами і може класифікуватися як потенційно нестабільна.

Для формування стабільних нафтових сумішей використано критерій седиментаційної стійкості (СС) порівняно з визначеною максимальною критичною седиментаційною стійкістю ($KCC_{\text{макс.}}$).

Оцінку СС проведено за емпіричним рівнянням, яке базується на експериментальних даних перегонки нафтової сировини ІТК з урахуванням її густини (ρ_4^{20}). Криві ІТК інтегрували і розраховували середню об'ємну температуру кипіння $T_{\text{сер}}$, характеристичний фактор $\Phi_{\text{мод}}$ і здатність до розчинення за формулами (13).

Як еталони використано н-гептан і толуол. Н-гептан має нульову здатність до розчинення стосовно асфальтенів, а толуол – 100%.

$$T_{\text{сер}} = \int_0^{100} \frac{T(x)dx}{100} \quad \Phi_{\text{мод}} = \frac{(T_{\text{сер}})^{0,33}}{\rho_4^{20}} \quad CC = \left[\frac{\Phi_{\text{мод}} - 12,79}{10,196 - 12,79} \right] \cdot 100 \quad (13)$$

де $T(x)$ – температура кипіння відповідних фракцій нафти, °F.

Для визначення КСС було підготовлено розчини нафта : н-гептан у співвідношенні (% мас.): 10:90; 30:70; 70:30; 90:10. Після часткового осадження асфальтенів відстоюванням протягом 60 хв, зразки центрифуговано, промито розчинником, просушено та зважено. У процесі збільшення вмісту н-гептану у розчині кількість осаду в основному збільшується і, як правило, перевищує його кількість, виділену з вихідної нафти. З розчинів усіх зразків нафти у н-гептані зі співвідношеннями 10:90 виділилася найбільша відносна кількість осаду.

Аналіз стійкості трьох сумішей нафта : н-гептан у співвідношенні 10:90 проведено за показником седиментаційної стійкості і визначено суміш з максимальним значенням КСС. Максимальну седиментаційну стійкість $KCC_{\text{макс.}}=53,2$ мав розчин нафти CPC Blend 09.15, який в подальшому прийнято за базовий у процесі створення варіантів нафтових сумішей. Основною умовою підготовки стабільної нафтової суміші є дотримання співвідношення:

$$CC_{\text{мін}} \geq KCC_{\text{макс.}}, \quad (14)$$

де $CC_{\text{мін}}$ – сумарне значення седиментаційної стійкості нафтової суміші, розраховане відповідно до правил адитивності за показниками індивідуальних компонентів.

Оцінка стабільності зразків нафтових сумішей за показником седиментаційної здатності нафт CPC Blend 09.15, СУН 09.15, ЗУН 03.16 у певному співвідношенні представлено на гістограмі рис.3.

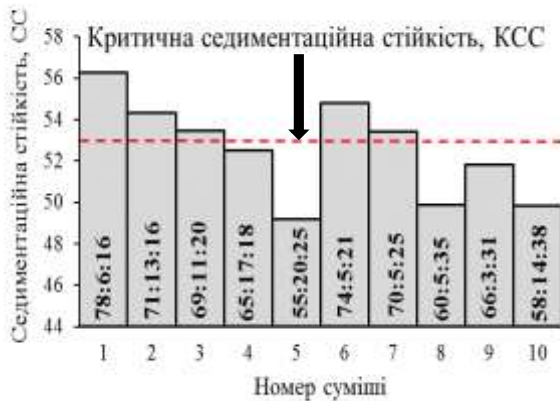


Рисунок 3 – Оцінка стабільності нафтових сумішей CPC Blend 09.15: СУН 09.15: ЗУН 03.16 за показником седиментаційної стійкості

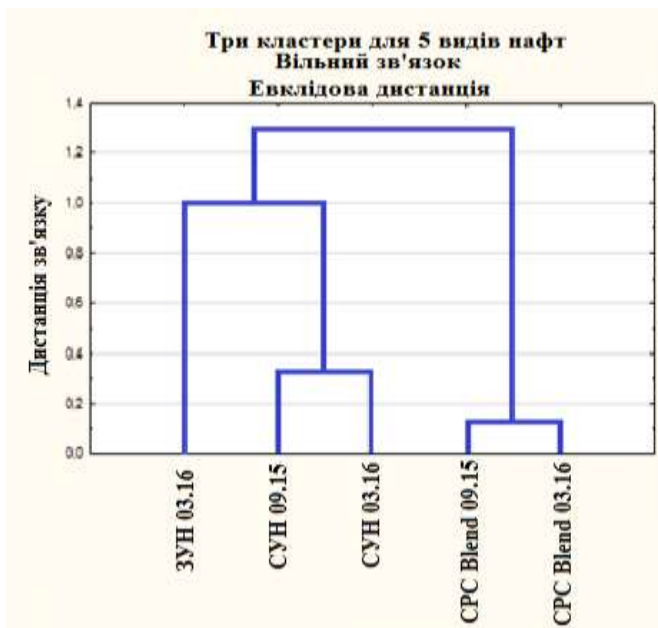


Рисунок 4 – Вертикальна дендрограма класифікації видів нафти

За значенням максимальної критичної седиментаційної стійкості для нафти CPC Blend 09.15 стабільними сумішами виявилися 1, 2, 3, 6 і 7, нестабільними – 4, 5, 8, 9 і 10. Експериментальна перевірка стійкості нафтових сумішей методом центрифугування підтвердила можливість прогнозування стійкості нафтових сумішей за показниками седиментаційної стійкості.

Використання даного критерію дозволило підібрати найбільш стійкі композиції з нафт різного хімічного і групового складу.

У п'ятому розділі на підставі методів факторного і кластерного аналізів визначено взаємні залежності між багатовимірними фізико-хімічними характеристиками. Кореляційна матриця нормованих властивостей дозволила визначити власні вектори факторних навантажень для основних показників нафти.

За результатами кластерного аналізу зразки нафти класифіковано за нормованими значеннями фізико-хімічних параметрів. Дендрограма класифікації представляє розподіл показників нафти на три кластери (рис. 4).

Перший об'єднує нафти СУН 03.16

і СУН 09.15, які мають близькі значення всіх показників з дистанцією 0,35. Другий кластер утворюється об'єднанням з першим нафти ЗУН 03.16. Дистанція зв'язку є найбільшою в 1,0, що пояснюється значною відмінністю показників температури застигання, вмісту парафінів, смол, асфальтенів та потенційного вмісту бензинових фракцій. Третій кластер об'єднує нафти Blend 03.16 і Blend 09.15 з найменшою дистанцією зв'язку 0,13. Рекомендовано змішувати між собою нафти, об'єднані в кластерах, дистанція зв'язку між якими максимальна, а саме Blend 03.16 з ЗУН 03.16 – двокомпонентна суміш. Для формування трикомпонентної суміші використано ЗУН 03.16, СУН 03.16 та СРС Blend 09.15.

Нафтові суміші, одержані за пропонованою рекомендацією, зберігають свій потенціал та фізико-хімічні показники і стабільність під час змішування, що є важливою технологічною інформацією для нафтопереробників. Потенціал нафти та її сумішей визначено графоаналітичним методом. Обрана методика дозволила оцінити відносний вміст вузьких фракцій у сировині, а також визначити температурні межі найбільш енергетично вигідного розділення суміші ректифікацією (області локальних мінімумів інтенсивності кипіння – ІК). За формою ІК сировини обґрунтовано необхідність застосування та підбирання інтенсифікатора

В якості цільової фракції обрано гасову з межами википання 140 – 240°C. Вибір базувався на продукті перегонки нафти, який користується більшим попитом споживачів сучасних нафтопереробних підприємств.

Для досліджуваних нафт побудовано залежність інтенсивності кипіння фракцій від їх середніх температур кипіння (рис. 5, 6).

Криві ІК дозволили більш повно охарактеризувати поведінку сировини в процесі її випаровування.

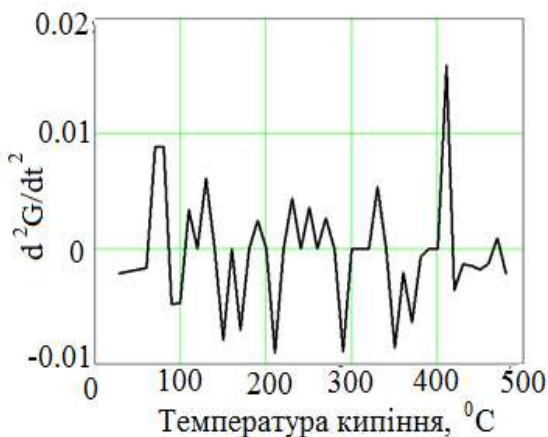


Рисунок 5 – Інтенсивність кипіння СРС Blend 03.16

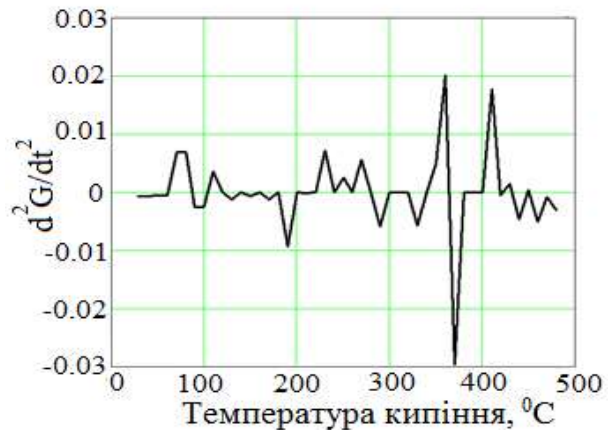


Рисунок 6 – Інтенсивність кипіння ЗУН 09.16

Позитивне значення інтенсивності кипіння, свідчить про прискорене зростання виходу відповідних фракцій у процесі поступової перегонки за наступний аналогічний інтервал температур, тобто крива ІК зменшує свій кут нахилу до осі виходу фракцій, процес кипіння суміші прискорюється. Негативні значення інтенсивності кипіння вказують на зниження темпів википання суміші, крива ІК збільшує свій кут нахилу.

Процес кипіння нафти типу CPC Blend 03.16 (рис. 5) характеризується як інтенсивний у всьому температурному інтервалі, причому величина піків і позитивних, і негативних достатньо велика. Для переробки даного типу нафти їй необхідно змішувати з нафтами більш стабільними для уповільнення інтенсивного кипіння та підвищення швидкості википання фракцій з негативними значеннями елементів графіка інтенсивності кипіння. На графіку ІК ЗУН 09.16 (рис. 6) чітко видно зони інтенсивного та зони уповільненого кипіння. В інтервалі 120 – 180 °С амплітуда коливань ІК стабілізується і для підвищення виходу газового дистилляту ця нафта може виступати інтенсифікатором.

Функціональні залежності інтенсивності кипіння в сукупності з кривою ІТК можна розглядати як паспорт фракційного складу вуглеводневої сировини. Цей підхід дозволить рекомендувати оптимальні температури або температурні інтервали розподілу сировини на цільові продукти. У процесі падіння інтенсивності кипіння нижче нульової лінії розділити сировину легше, а під час бурхливого кипіння для розподілу буде потрібно більше теоретичних тарілок і вище значення флегмового числа.

Порядок змішування компонентів суміші нафти визначено порівнянням потенціалів інтенсивності кипіння кожного. Потенціал інтенсивності кипіння визначали математичною обробкою других похідних ІТК в інтервалі температур кипіння газової фракції.

Для нафт типів CPC Blend 03.16, CPC Blend 09.15, ЗУН 09.16 потенціали інтенсивності кипіння менше 1 (0,640; 0,640; 0,333, відповідно), це свідчить, що в процесі перегонки газова фракція в інтервалі температур 140 – 240°C схильна до процесів конденсації. Нафти СУН 03.16 та СУН 09.15 з потенціалами інтенсивності кипіння 1,126 і 1,051, відповідно, навпаки, схильні до процесів випаровування.

Для отримання найбільшого виходу суми цільових фракцій з суміші нафт з різними потенціалами інтенсивності кипіння нафту з меншим значенням взято як інтенсифікатор, а з більшим – як базову, тобто під час приготування нафтової суміші до базової додавалася нафта-інтенсифікатор.

Для вивчення змін фракційного складу, що відбуваються у процесі змішування, в якості вихідних компонентів були обрані зразки нафти ЗУН 03.16 та CPC Blend 03.16. Вибір обумовлений результатами кластерного аналізу.

Оптимальний склад, який забезпечив максимальний вихід цільової газової фракції, визначено за допомогою авторської програми (рис.7).

Графік показує відхилення швидкості википання цільової фракції від розрахованого за правилом адитивності. Для двокомпонентної суміші CPC Blend 03.16 і нафти ЗУН 03.16 найбільш оптимальним є співвідношення компонентів 51:49.

Нафта ЗУН 03.16 виступила інтенсифікатором процесу перегонки, потенціал інтенсивності кипіння 0,333 і їй необхідно додавати до базової нафти CPC Blend 03.16, потенціал кипіння якої 0,640.

Навпаки, під час змішування даних типів нафти у співвідношенні 25:75 вихід газової фракції за розрахунками виявився мінімальним.

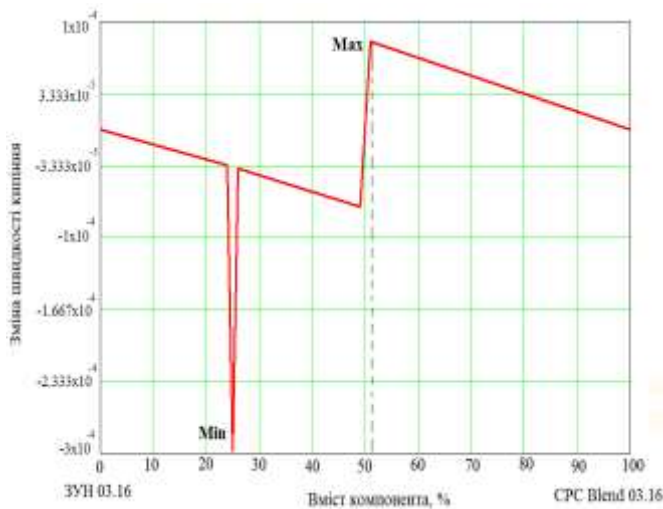


Рисунок 7 Графічна інтерпретація відхилення розрахункової швидкості кипіння двокомпонентної нафтової суміші від адитивних значень та визначення оптимального складу суміші нафти CPC Blend 03.16 та ЗУН 03.16

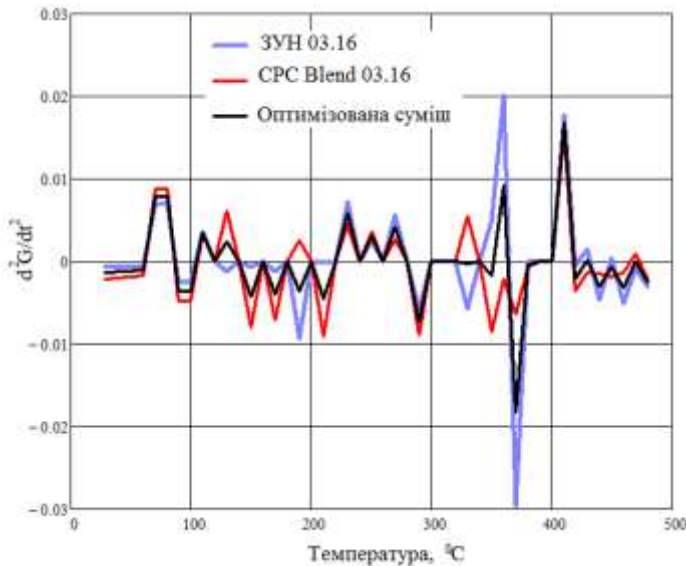


Рисунок 8 – Інтенсивність кипіння нафт 1– ЗУН 03.16; 2 – CPC Blend 03.16; 3 – оптимальна суміш у співвідношенні CPC Blend 03.16:ЗУН 03.16 як 51:49

визначається як складом сировини, так і параметрами ректифікації (температура, тиск, число теоретичних ступенів контакту, флегмове і парове число).

Якщо нафта, яка додається до базового компоненту сировини, збільшує відносний вміст вузької фракції в процесі перегонки, частина «надлишку» цієї фракції перерозподіляється в сусідні. Відповідно, під час зменшення питомого вмісту вузької фракції в суміші фактичний її вихід збільшиться через сусідні фракції. У процесі збільшення частки вуглеводнів у гіпотетичному компоненті (вузької фракції) зростає і парціальний тиск цих вуглеводнів у суміші. Оскільки технологічний режим перегонки не змінюється, відповідно до закону Дальтона, парціальний тиск суміжних вуглеводневих компонентів у суміші знижується для підтримки стану рівноваги. Система саморегулюється, у результаті вихід вузької

Результати лабораторної перегонки двокомпонентної нафтової суміші у виявленому співвідношенні CPC Blend 03.16:ЗУН 03.16 як 51:49, яке забезпечує максимальну зміну швидкості кипіння (рис.7), підтвердили збільшення виходу фракції (140-240°C) на 3,5% об. вище адитивного.

Перегонка суміші даних зразків нафти у співвідношенні 75:25 знизила вихід газової фракції на 1,8% об.

Другі похідні ІТК вихідних нафт і їх суміші у визначеному співвідношенні (рис.8) підтвердили стабілізацію характеру кипіння цільової фракції.

Зміна виходу фракції пов'язана зі змінами фазної рівноваги системи. У процесі аналізу фракційного складу безперервних сумішей, таких як нафта, задаються не індивідуальними вуглеводнями, а вузькими фракціями, оскільки виділити індивідуальні вуглеводні з суміші практично неможливо. У вузьку фракцію нафти потрапляють не тільки вуглеводні, температури кипіння яких відповідають інтервалу википання фракції. У ній завжди містяться в певній кількості як більш легкокиплячі, так і більш високиплячі вуглеводні. Відповідно, завжди має місце накладення кінця кипіння легшою фракції і початку кипіння важчої. Ширина налягання

фракції зменшується, а сусідніх з нею фракцій, збільшується. Отже, збільшення або зниження виходу вузьких фракцій суміші з декількох компонентів відбувається в тих місцях, в яких створюється відповідно знижений або підвищений питомий вміст вуглеводнів.

Відхилення швидкості кипіння цільової фракції від розрахованого за правилом адитивності у процесі формування трикомпонентної суміші зі зразків нафти ЗУН 03.16, СУН 03.16 та СРС Blend 03.16, які за результатами кластерного аналізу знаходяться на максимальній відстані між собою, представлено графічно (рис. 9). Оптимізація цієї суміші виявила, що максимум відхилення розрахункової швидкості кипіння від адитивних значень спостерігається за співвідношенням компонентів 42:19:39, а мінімальне – за співвідношенням 6:26:68. Під час змішування нафта-інтенсифікатор ЗУН 03.16 (потенціал інтенсивності кипіння 0,333) додавалася до базової нафти СРС Blend 03.16 (потенціал інтенсивності кипіння 0,640). Утворена суміш (розрахунковий потенціал інтенсивності кипіння якої склав 0,505) додавалася у необхідній кількості до нафти СУН 03.16 (1,126).

У процесі перегонки трикомпонентної суміші в розрахованому співвідношенні 42:19:39 вихід газової фракції зріс на 2,6 % об. вище адитивного. Вихід газової фракції під час перегонки суміші у співвідношенні (6:26:68) зменшився на 1,9 %.об. відносно адитивного.

Розрахунок результату змішування трьох нафт: СУН 03.16, СУН 09.15 та СРС Blend 09.15, які виявили найменшу розбіжність за властивостями (найближче розташовані кластери (рис. 4) взагалі, не виявив оптимального співвідношення, яке б дало можливість отримати підвищену кількість газової фракції – максимум відсутній (рис.10).

Представлені в даному розділі графіки ІК можна легко визначати для будь-якої сировини на основі кривих розгонки з ректифікацією. Рекомендовано використання розрахунку інтенсивності кипіння в якості аналітичного інструменту для оперативного оцінювання можливостей спільної переробки визначених вуглеводневих ресурсів.

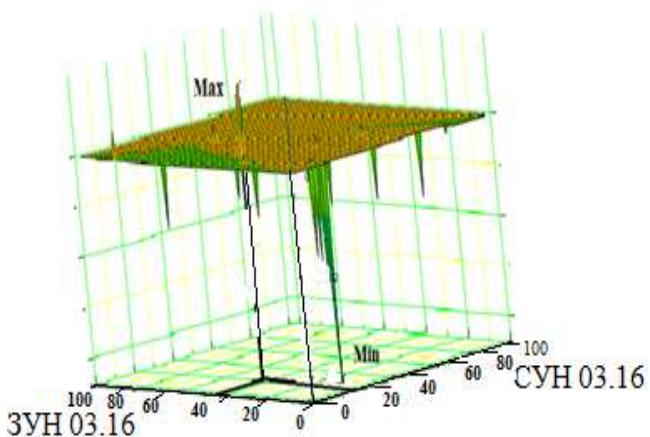


Рисунок 9 – Графічна інтерпретація відхилення розрахункової швидкості кипіння трикомпонентної нафтової суміші від адитивних значень та визначення оптимального складу суміші ЗУН 03.16, СУН 03.16 та СРС Blend 03.16

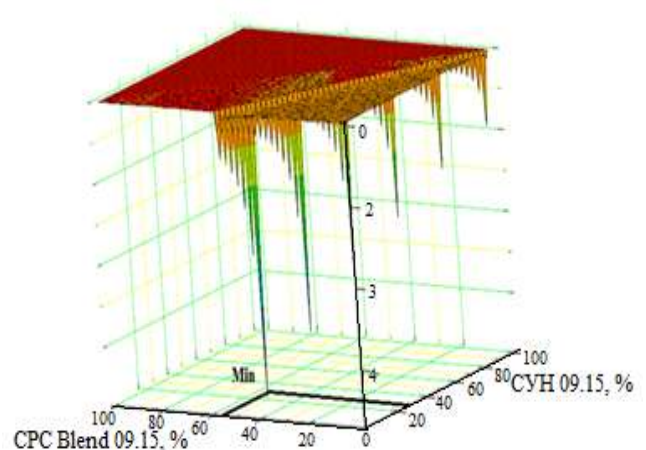


Рисунок 10 – Графічна інтерпретація відхилення розрахункової швидкості кипіння трикомпонентної нафтової суміші від адитивних значень суміші СУН 03.16, СУН 09.15 та СРС Blend 09.15

У шостому розділі розглянуто питання визначення ефективності синтезованих діацилгліцеридів на агрегативну стійкість нафти. Для зміщення міжфазної рівноваги в нафтовій дисперсній системі в бік рідини необхідно зменшити відношення активностей твердої фази до рідкої. Для цього доцільно ввести в систему речовини, які мають значно менший, ніж у вуглеводнів, параметр розчинності. Такими речовинами виявились дигліцериди жирних кислот. Порівняння їх параметрів розчинності із параметрами розчинності вуглеводнів наведено в табл. 5.

За результатами хроматографічного аналізу синтезованої присадки встановлено вміст діацилгліцеридів (у сполуках виду $CX:Y$, де X – кількість атомів карбону у кислотному залишку, Y – кількість кратних зв'язків): пальмітинової ($C16:0$) – 9,42%, стеаринової ($C18:0$) – 4,24%, олеїнової ($C18:1$) – 28,23%, лінолевої ($C18:2$) – 50,84%, ліноленої ($C18:3$) – 5,28% кислот, решта рицинолевої (12-гідроксі-9-цис-октадеценової кислоти) – 1,94% та домішки діацилгліцеридів міристинової кислоти ($C14:0$) – 0,051%.

Таблиця 5 – Порівняння параметрів розчинності n -алканів та дигліцеридів жирних кислот

Хімічна формула або назва речовини	Параметр розчинності компонента, $(\text{кДж}/\text{м}^3)^{0,5}$	
	у рідкій фазі	у твердій фазі
$n\text{-}C_{18}H_{38}$	16,311	28,54
$n\text{-}C_{22}H_{46}$	16,554	30,908
$n\text{-}C_{30}H_{62}$	16,93	34,566
$n\text{-}C_{40}H_{82}$	17,278	37,96
Дигліцерид олеїнової кислоти	11,6	17,4
Дигліцерид лінолевої кислоти	11,9	17,85
Дигліцерид ліноленої кислоти	10,81	16,22
Дигліцерид рицинолевої кислоти	10,82	16,23

Вплив присадки на стабілізацію середнього діаметра дисперсних часток встановлено методом турбідиметрії. Порівняння розміру дисперсних часток у верхньому і нижньому шарах нафтових зразків після центрифугування показало (рис.11), що дія присадки проявляється у запобіганні об'єднання часток і збільшення їх діаметра. У вихідній нафті різниця середнього розміру часток дисперсної фази в нижньому і верхньому шарах складала 52 нм.

Під час додавання 0,09% об. діацилгліцеридів різниця діаметрів у нижньому та верхньому шарах центрифугату становила лише 8 нм, що свідчить про її стабілізуючу дію. Залежність зміни середнього розміру дисперсних часток у нижньому шарі центрифугату має повну кореляцію зі зміною фактора стійкості – від 0,344 для вихідної нафти до 0,692 з додаванням 0,09% об. рослинної присадки (рис.12).

Ефективність дії діацилгліцеридів відповідає результативності відомих апробованих промислових присадок-інгібіторів парафіноутворення: *Rachem P – 505*, *Rachem P – 501*, *Rachem PS – 603/X*.

Моно- і діацилгліцериди присадки виявились солюбілізаторами та структуруючими агентами, які беруть участь у формуванні на межі «дисперсійне середовище – дисперсна фаза» рівноважної нафтової системи, що підтвердилося результатами ІЧ спектроскопії.

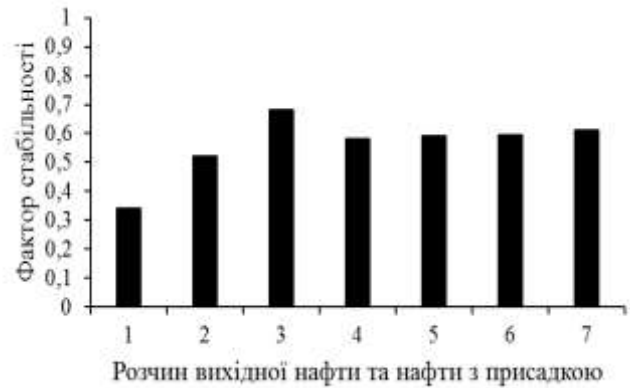
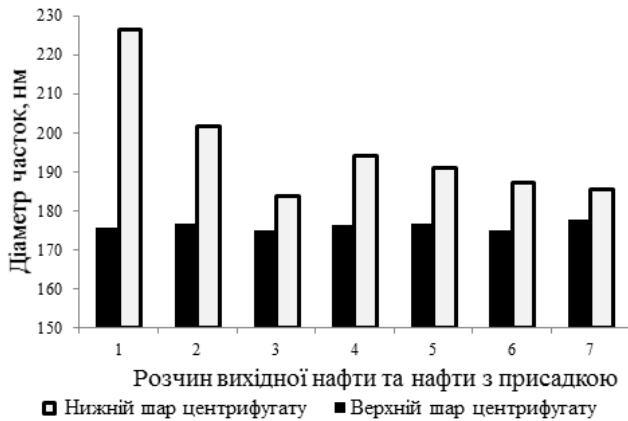


Рисунок 11 – Значення діаметра дисперсних часток у верхньому і нижньому шарах центрифугату зразків розчину нафти, нм: 1–вихідна нафта; нафта з добавкою діацилгліцеридів: 2 – 0,07%; 3 – 0,09%; 4 – 0,12%; промислових присадок: 5–0,07% Pachem P-505; 6–0,07% Pachem P-501; 7–0,1% Pachem PS-603/X

Рисунок 12 – Значення фактора стійкості дослідних зразків нафти: 1 – вихідна нафта; нафта з добавкою діацилгліцеридів: 2 – 0,07%; 3 – 0,09%; 4 – 0,12%; промислових присадок: 5–0,07% Pachem P-505; 6–0,07% Pachem P-501; 7–0,1% Pachem PS-603/X

Спектральні коефіцієнти підтвердили збільшення розгалуженості фрагментів зразка нафти з 2,06 до 2,61 у процесі введення 0,09 % об. присадки і підвищення ступеня аліфатичності з 5,20 до 6,44, що дозволило інтерпретувати зміни функціональних груп нафти, як наслідок стабілізуючої дії присадки.

У сьомому розділі вивчено вплив концентрацій і співвідношень нафтових високомолекулярних сполук на утворення осаду на дво- і трикомпонентних модельних сумішах. Як компоненти узято основні групи сполук, які беруть участь в процесі осадоутворення – тверді парафіни, смоли і асфальтени.

Двокомпонентні суміші приготовлені таким чином, що в них міститься два з компонентів-осадотвірників – тверді парафіни, смоли або асфальтени, кількість яких змінюється. Концентрації цих сполук обрано з урахуванням їх вмісту в природних об'єктах як низьке, середнє і високе. Основою для приготування сумішей взято газову прямогонну фракцію. У «смоло – парафінистих» сумішах вміст твердих парафінів фіксувався на рівні 6% мас., вміст смол складав 8, 10, 15% мас. «Асфальто-парафіниста» суміш містила, крім 6% мас. парафінів, 0,1, 0,5, 1,0% мас. асфальтенів. Стабільність модельних сумішей оцінювали за значенням коефіцієнту флокуляції, який визначався методом «паперової хроматографії». концентрації твердих парафінів і асфальтенів і зворотна – від концентрації парафінів і смол (рис. 13, 14).

У смоло-парафінистих модельних сумішах смоли проявляють властивості природних поверхнево-активних речовин і уповільнюють процес кристалізації парафінів, тим самим знижуючи коефіцієнт флокуляції і перспективу утворення осаду. Асфальтени, навпаки, у присутності твердих парафінів виступають у ролі додаткових центрів кристалізації.

Діацилгліцериди під час введення до трикомпонентних модельних сумішей (6%мас. парафінів, 10% мас. смол, 0,5% мас. асфальтенів) (рис.15) та нафти типу

ЗУН 03.16 (рис.16) проявляють пептизувальну дію на структуроутворюючі компоненти – асфальтени, смоли та парафіни.

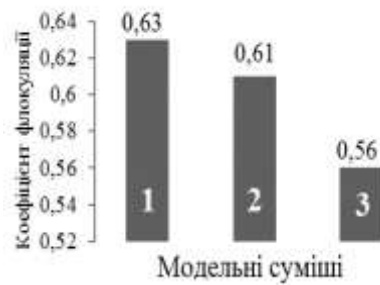
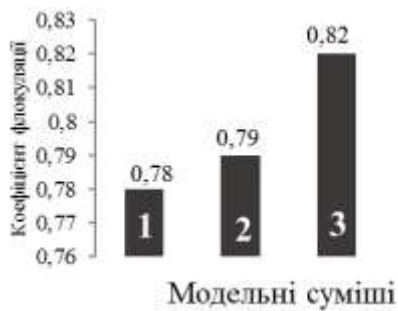


Рисунок 13 – Коефіцієнт флокуляції для двокомпонентних модельних сумішей з вмістом 6 % мас. парафінів. Кількість смол, %мас.: 1 – 8; 2 – 10; 3 – 15

Рисунок 14 – Коефіцієнт флокуляції для двокомпонентних модельних сумішей з вмістом 6 % мас. парафінів. Кількість асфальтенів, % мас.: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0.

У процесі визначення коефіцієнта флокуляції для високосмолистих парафінистих нафтових систем дія асфальтенів і смол на утворення відкладів має депресорний характер.

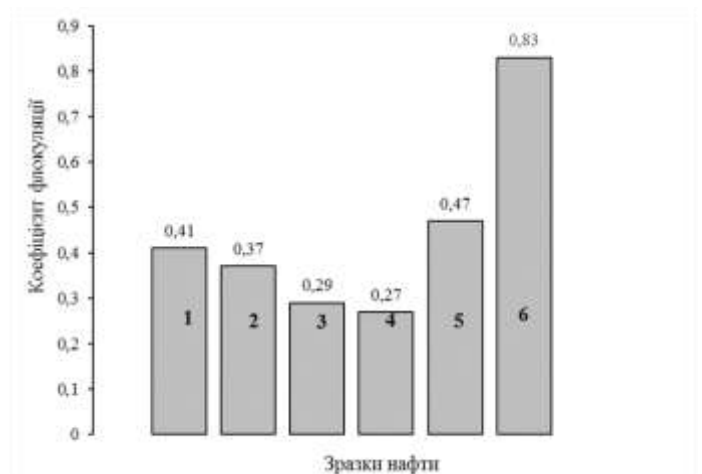
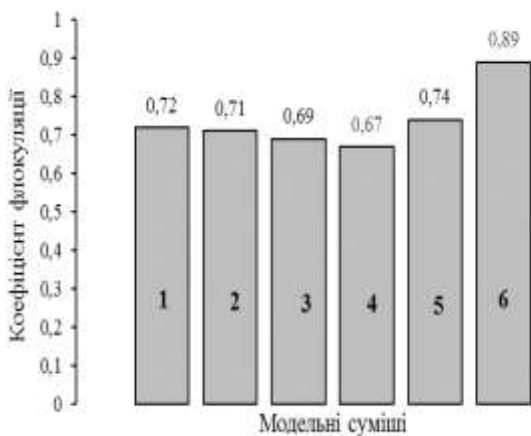


Рисунок 15 – Результати розрахунку коефіцієнта флокуляції для модельної асфальтено-смоло-парафінистої суміші та суміші із додаванням діацилгліцеридів у кількості, % мас.: 1 – 0,1; 2 – 0,4; 3 – 1,2; 4 – 2,0; 5 – 3,2; 6 – вихідна модельна суміш

Рисунок 16 – Результати розрахунку коефіцієнта флокуляції для нафти ЗУН 03.16 та нафти із додаванням діацилгліцеридів у кількості, % мас.: 1 – 0,1; 2 – 0,4; 3 – 1,2; 4 – 2,0; 5 – 3,2; 6 – вихідна нафта

Практично, з однакових початкових значень коефіцієнтів флокуляції у вихідних модельній і нафтовій сумішах (0,86 і 0,83) під час додавання синтезованої присадки відбулось їх зниження: у модельній суміші – на 24,7%; У зразку нафти – на 67,5%. У природній нафтовій дисперсній парафінистій системі більший ефект диспергувальної дії діацилгліцеридів можна пояснити утворенням додаткових центрів кристалізації асфальтенами і блокуванням росту їх розмірів. Стабілізація нафти, на відміну від модельної суміші, забезпечується також наявністю ароматичних і нафтоених сполук. Низький вміст асфальтенів (0,5%) у модельній системі виявився недостатнім для підтримки сольватувальної дії смол.

У восьмому розділі розглянуто питання вилучення, розчинення осадів та їх утилізації. Відмінності в складі відкладів визначають особливості їх розчинення в реагентах різної хімічної структури. Комплекс експериментальних досліджень засвідчив, що для розчинення відкладів з підвищеним вмістом асфальтенових складових доцільно застосовувати композицію ароматично-аліфатичних розчинників на основі бензолу і гексану у співвідношенні 1:1 за максимально допустимої температури 35 °С (рис.17).

Аналіз отриманих даних підтвердив, що використання прямогонних нафтових фракцій для розчинення відкладів з підвищеним вмістом парафінів не забезпечує необхідну ефективність.

Максимальний ступінь розчинення у процесі використання фракцій 110 – 150 °С і 150 – 200 °С компонентів осадів даного типу через диспергувальну здатність з 0,57 до 0,73 під час застосування діацилгліцеридів, до 0,78 – Pachim P – 501, до 0,8 – Pachim P – 505 і до 0,96 для композиції з трьох присадок (рис. 18).

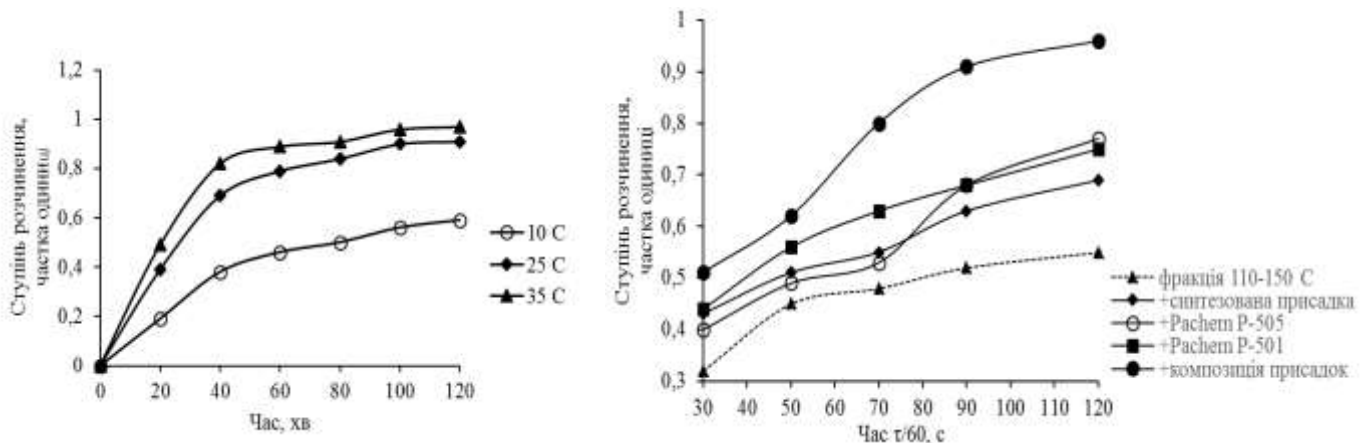


Рисунок 17 – Експериментальні кінетичні криві розчинення осадів асфальтенового типу залежно від тривалості процесу в модельній суміші ГБС (1:1) за температури, °С: 10, 25, 35.

Рисунок 18 – Ступінь розчинення осадів парафінистого типу в прямогонній нафтовій фракції 110 – 150 °С та в прямогонній нафтовій фракції 110 – 150 °С з 5 % об. присадок: синтезованої, Pachim P – 505, Pachim P – 501 і композиції присадок складу: 1,5% об. синтезованої, 1,5% об. Pachim P – 505, 2% об. Pachim P – 501 за температури 35 °С.

Застосування багатофункціональних присадок та їх композицій з урахуванням синергетичної дії та особливостей спільного протікання процесів підвищує ефективність розчинення і диспергування осадів.

Подібні процеси з позиції формальної кінетики відповідають першому порядку реакції. Ступінь розчинення добре описується рівнянням: $\alpha = 1 - e^{-k\tau}$ (де k – постійна, яка визначає константу швидкості процесу розчинення; τ – тривалість процесу). Динаміка зміни ступеня розчинення відкладів має експоненційний характер та включає дві стадії.

Максимальна швидкість розчинення спостерігалась у перші хвилини процесу.

Через 40 хв швидкість розчинення поступово знижується. Обробка експериментальних даних дозволила встановити константи швидкості та умовну енергії активації кожної стадії (табл.6).

Таблиця 6 – Основні кінетичні характеристики розчинення відкладів

Стадії розчинення	k_0, c^{-1}		E, кДж/моль	
	Відклади асфальт. типу	Відклади параф. типу	Відклади асфальт. типу	Відклади параф. типу
перша	$3,84 \cdot 10^{13}$	$5,63 \cdot 10^4$	97,76	50,14
друга	$1,43 \cdot 10^{15}$	$2,04 \cdot 10^3$	108,69	44,38

Дані про вплив хімічної природи розчинників осадів, а також вивчені закономірності й особливості кінетики розчинення в різних вуглеводневих системах можуть бути використані для моделювання процесів і ухвалення технологічних рішень.

Розроблено основи технології вісбрекінгу гудрону із додаванням 20% мас. органічної частини асфальто-смоло-парафінистих відкладів. Узагальнені результати вивчення впливу вмісту підготовленого відкладу на якісні характеристики сировинної суміші унаочнено на рис. 19, вплив асфальто-смоло-парафінистих відкладів на кількість та в'язкість отриманих продуктів вісбрекінгу – на рис. 20.

У всьому діапазоні зміни вмісту органічної частини відкладів у гудроні від 0 до 40% відмічається зменшення показників густини і температури застигання сировини, що відповідає властивостям вихідних компонентів. Вплив вмісту відкладів на динаміку змін розмірів дисперсних часток, в'язкості та температури застигання починає помітно проявлятися з перевищенням 20% порогу.

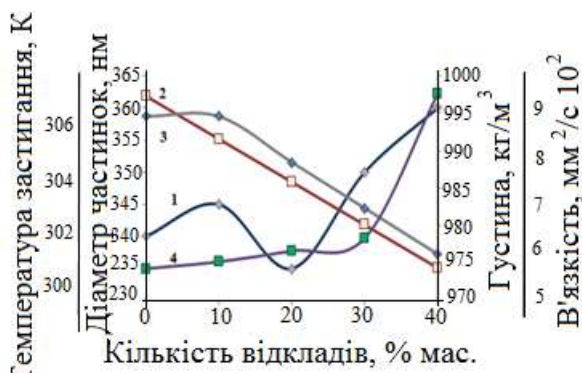


Рисунок 19 – Залежність температури застигання, діаметра частинок, густини та в'язкості сумішевої сировини від вмісту відкладів 1 – діаметр частинок, нм; 2 – густина, кг/м³; 3 – температура застигання, К; 4 – в'язкість, мм²/с при 353К.

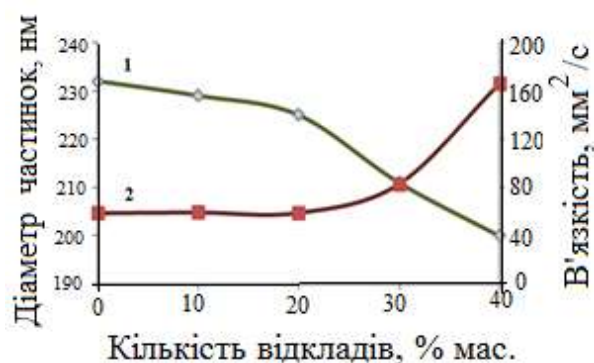


Рисунок 20 – Залежність діаметра частинок та в'язкості крекінг-залишку від вмісту відкладів 1 – діаметр частинок, нм; 2 – в'язкість вісбрекінг-залишку при 353 К, мм²/с.

У процесі введення в сировину суміші понад 20% асфальто-смоло-парафінистих відкладів спостерігається інтенсивне укрупнення дисперсних часток, зниження температури застигання та підвищення в'язкості. Це пояснюється зростаючим впливом асфальтенів на агрегативну стійкість колоїдно-дисперсної системи.

Під час додавання 10% мас. відкладів спостерігався дещо збільшений вихід дистилятних фракцій, несуттєве коксоутворення, незначна зміна в'язкості крекінг-залишку порівняно з в'язкістю залишку, одержаного в процесі вісбрекінгу гудрону. Збільшення кількості відкладів у сировині до 20% супроводжувалося підвищенням виходу бензинових та газойлевих фракцій, зменшенням в'язкості вісбрекінг-залишку до величини, яка відповідає нормативним вимогам на котельне паливо. У процесі додавання 30 і 40% асфальто-смоло-парафіністих відкладів спостерігалось суттєве зростання коксоутворення, підвищення в'язкості вихідної сировини та зростання в'язкості вісбрекінг-залишку.

Такі результати пояснюються змінами вуглеводневого складу вихідної сумішевої сировини. Додавання асфальто-смоло-парафіністих відкладів підвищує відносний вміст асфальтенів і парафінів, знижує кількість смол і ароматичних сполук. У процесі вісбрекінгу асфальтени відносно слабо піддаються трансформаціям, тоді як смоли перетворюються на більш легкі вуглеводні, що мають характеристики дистилятів. Чим вищий вміст асфальтенів в сировині і менше в ньому смол, тим менше зниження в'язкості в залишку вісбрекінгу. Одночасно, особливістю ароматичних вуглеводнів є схильність їх до реакцій ущільнення з утворенням конденсованих ароматичних вуглеводнів. Продукти ущільнення є вихідним матеріалом для утворення смолисто-асфальтових і коксоподібних речовин. Сировина, багата ароматичними вуглеводнями, є найменш бажаною для переробки з отриманням світлих продуктів – вона передбачає жорсткий режим проведення процесу і матиме значну схильність до коксоутворення.

Експериментально встановлено, що додавання до сировини вісбрекінгу до 20% мас. асфальто-смоло-парафіністих відкладів не суттєво збільшує відносний вміст асфальтенів і ароматики, не порушує агрегативну стійкість сировини і істотно не впливає на якісні і кількісні показники кінцевих продуктів процесу.

За результатами моделювання в лабораторних умовах процесу вісбрекінгу з виносною реакційною камерою із залученням відкладів до сировини запропоновано принципову технологічну схему промислової установки (рис. 21). Розраховані економічні показники ефективності впровадження в промисловість вісбрекінгу сумішевої сировини на прикладі установки потужністю 50 тис. тон на рік довели, що використання відкладів дає помітний економічний ефект через отримання додаткової кількості світлих нафтопродуктів і котельного палива. Прибуток від переробки гудрону у суміші з 20% відкладів збільшиться в 1,2 рази відносно прибутку від переробки чистого гудрону.

Експериментально підтверджено, що введення до 10% мас. відкладів у процесі виробництва кальцієвих і графітних мастил позитивно впливає на експлуатаційні властивості і їхню якість.

Додавання асфальто-смоло-парафіністих відкладів суттєво не впливає на фізико-хімічні характеристики кальцієвого мастила. Деякі коливання значень показників якості присутні, але знаходяться у нормованих межах. Одержане мастило з наповнювачем вирізняється нормальною консистенцією, густотою (м'якістю) і здатне нести навантаження та чинити опір видавлюванню його з вузла тертя про що свідчить значення показника мастила за пенетрацією при 25°C у межах 263 – 282 мм 10⁻¹. Температура краплепадіння при 103 °C надасть даному мастилу

можливість надійно утримуватися в механізмах: не витікати з підшипників, не сповзати з поверхні під дією сили тяжіння та розбризкуватися під дією відцентрових сил і, як наслідок, – подовжує термін його експлуатації без поповнення. Крім того, мастило з таким значенням температури краплепадіння унеможливує перегрівання деталей у процесі терт. Показник навантаження зварювання (1568 Н) в результаті додавання 10% мас. органічної частини асфальто-смоло-парафінистих відкладів характеризує знижені антизадирні властивості пластичного мастила, відхилення становить 4,5%, що є в межах норми.

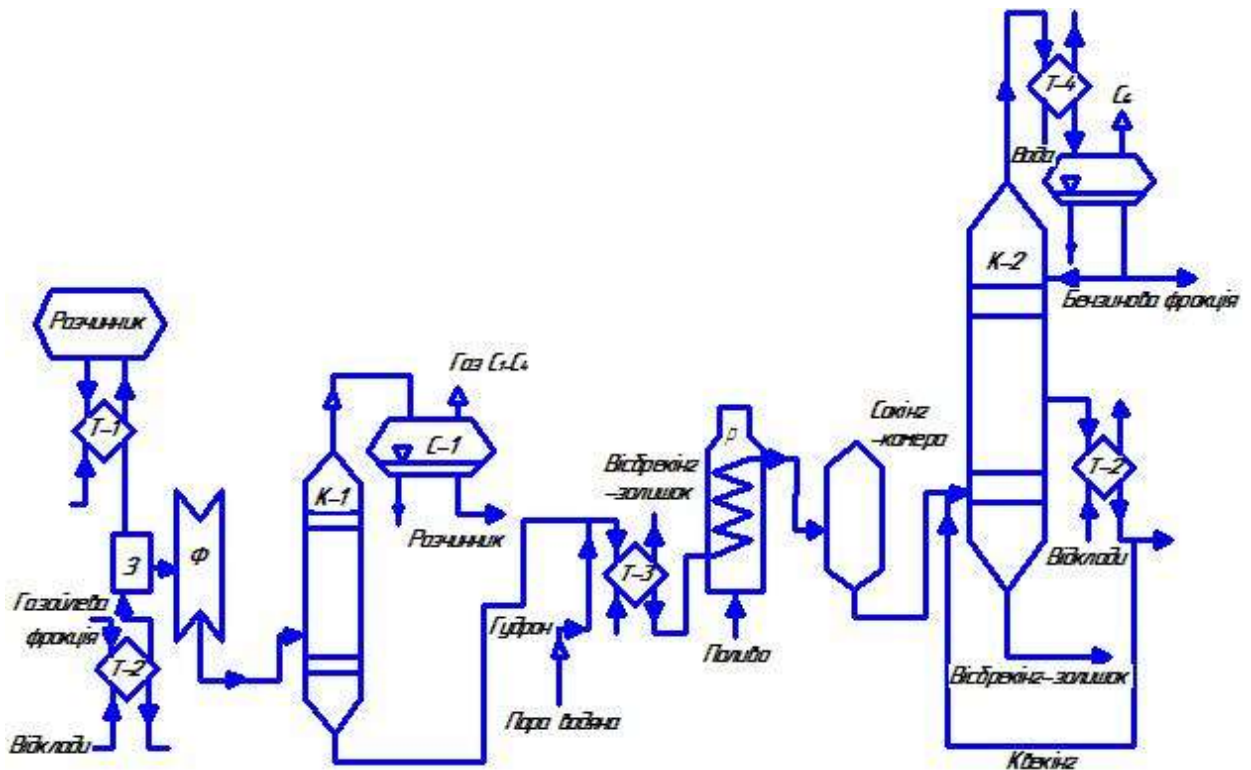


Рисунок 21 – Комбінована технологічна схема процесу висбрекінгу гудрону із залученням органічної частини відкладів: Т-1, 2, 3, 4 – теплообмінники; Ф – апарат для фільтрації під вакуумом; С-1, 2 – сепаратори; К-1, 2 – ректифікаційні колони; П – піч, З – змішувач

У процесі додавання асфальто-смоло-парафінистих відкладів більшість фізико-хімічних характеристик графітного мастила залишилися в межах нормативів. Поява невеликої кількості оливи, що виділиться під час його зберігання не є недоліком. Мастило за таким значенням показника належить до категорії із задовільною колоїдною стабільністю. Незначне виділення оливи інколи бажано, особливо для змащування підшипників кочення. Значенням межі міцності на зрушення (160 Па) свідчить про доцільність заміни частини нафтових оливи відкладами, які позитивно вплинули на експлуатаційні властивості та якість мастил.

Органічну частину асфальто-смоло-парафінистих відкладів для експериментальної перевірки додавали в нафтові дорожні бітуми марок БНД 60/90 і БНД 90/130.

Зі зростанням вмісту асфальто-смоло-парафінистих відкладів у бітумі значення пенетрації знижується з 68 до 40 одиниць для БНД 60 / 90 і з 97 до 86 для БНД 90 / 130. Бітуми з вищою пенетрацією мають більш низькі значення

температури розм'якшення. Це пояснюється тим, що за обидва дослідних параметри відповідає надмолекулярна структура бітуму, яка впливає на реологічні властивості в'язучого. Чим більша концентрація надмолекулярних утворень, тим нижча penetрація і вище температура розм'якшення.

Penetraція бітуму при 25 °C є не стільки характеристикою його в'язкості, скільки характеристикою його міцності на зрушення в результаті проникнення в нього стандартної голки.

Чим нижча penetрація, тим міцніший шар бітуму, який склеює частки мінеральних матеріалів в асфальтобетоні.

Чим вища температура розм'якшення, тим більша температуростійкість бітуму і ймовірніше, що асфальтобетонне покриття, в якому він використаний, не зазнає пластичних (незворотних) деформацій. Зменшення показника penetрації при 25 °C та підвищення температури розм'якшення в дослідних зразках бітумів сприяли покращенню їх експлуатаційних показників.

Наявність дисперсної фази та задовільні характеристики таких бітумів за пластичністю підтверджує показник індексу penetрації, значення якого знаходиться в нормативних межах мінус 0,43÷ мінус 0,44. Одержані бітуми за показником penetрації відповідають вимогам стандарту.

Розроблено одностадійну схему підготовки бітуму модифікованого полімерами та додатками асфальто-смоло-парафіністих відкладів.

ВИСНОВКИ

1. Одержані наукові та експериментальні результати дозволили вирішити конкретну науково-практичну проблему – розробити технологію переробки нафтових сумішей з підвищеним виходом цільових фракцій інтенсифікацією процесу фракціонування оптимізацією складу і послідовності введення компонентів відповідно до запропонованого алгоритму та математичної моделі, що спрямовано на ресурсозбереження нафтової сировини.

2. Вперше з використанням кластерного та факторного аналізів багатовимірних фізико-хімічних характеристик та принципово нової форми графоаналітичного визначення фракційного складу вуглеводневої сировини реалізовано збільшення виходу газової фракції для двокомпонентних сумішей нафт марки CPC Blend та західно-українських родовищ (ЗУН) на 3,5%, для трикомпонентної суміші нафт марки CPC Blend, західно-українських та східно-українських (СУН) родовищ на 2,6% відносно адитивно розрахованих.

3. На підставі кінетичних досліджень розширено наукову уяву процесу формування асфальто-смоло-парафіністих відкладів і встановлено, що швидкість формування парафіністих відкладів з найбільшою достовірністю описуються логарифмічним кінетичним рівнянням, чисельні параметри якого залежать від співвідношення температур нафти, поверхні і температури застигання нафти. Підтверджено, що шар відкладів товщиною 1 мм знижує градієнт температур у 5 разів і швидкість накопичення відкладів зменшує в 2,5 – 3 рази.

4. Розроблено протоколи оцінки стійкості нафтових систем з використанням яких встановлено, що промислові зразки нафтових сумішей марки CPC Blend стійкі до випадіння асфальтенів за всіма значеннями обраних критеріїв;

СУН – за двома показниками характеризується як потенційно нестійка і за певних обставин, здатна втратити стабільність; ЗУН – за всіма критеріями є нестійкою. На основі одержаних даних запропоновано низку багатокомпонентних сумішей промислових зразків нафти, стійких до випадіння осадів.

5. Вперше на прикладі модельних систем показано, що в присутності осадотвірних компонентів (тверді парафіни, смоли, асфальтени) спостерігається пряма залежність зростання коефіцієнта флокуляції від концентрації твердих парафінів та асфальтенів і зворотна – від концентрації парафінів і смол. У смоло-парафінистих модельних сумішах смоли проявляють властивості природних поверхнево-активних речовин і уповільнюють процес кристалізації парафінів, тим самим знижуючи коефіцієнт флокуляції і перспективу утворення осаду. Асфальтени, навпаки, у присутності твердих парафінів є додатковими центрами кристалізації.

6. Обґрунтовано й експериментально доведено механізм стабілізуючої дії синтезованих діацилгліцеридів із відходів виробництва біодизеля, який полягає в адсорбції на поверхні парафінів їх неполярних алкільних ланцюгів з одночасним орієнтуванням полярних частин у дисперсійне середовище, що створює сили відштовхування між агрегатами через менше значення параметра розчинності ніж у вуглеводнів (у рідкій фазі на 27 – 37%, у твердій фазі на 37 – 57%) і супроводжується зниженням когезії між частками твердої фази. Підтверджено ефективність діацилгліцеридів як інгібіторів флокуляції асфальтенів додаванням до нафти у кількості до 0,1% об. з підвищенням фактора стійкості сировини у 2 рази.

7. Доведено, що для розчинення парафінистих відкладів ефективними виявились прямогонні фракції 110 – 150 °С і 150 – 200 °С, для відкладів з підвищеним вмістом асфальтенових складових доцільно застосовувати композицію ароматично-аліфатичних розчинників на основі бензолу і гексану у співвідношенні 1:1 за максимально допустимої температури 35 °С, яка обумовлена технологічними вимогами. Використання присадок-інгібіторів збільшує ступінь розчинності компонентів відкладів через диспергувальну здатність з 0,57 до 0,73 у процесі застосування діацилгліцеридів; промислових присадок Pachim P – 501 і Pachim P – 505 до 0,78 і 0,8, відповідно, і до 0,96 для композицій з трьох вищезазначених присадок. Динаміка зміни ступеня розчинення відкладів має експоненціальний характер та включає дві стадії: власне активне поверхневе розчинення асфальто-смоло-парафінистих відкладів та дифузійне повільне проникнення розчинника в середину твердого матеріалу і зворотній рух розчину. Розраховані константи швидкості і умовна енергія активації кожної стадії та одержані дані про вплив хімічної природи розчинників відкладів і особливості кінетики розчинення в різних вуглеводневих системах є науковою основою для ухвалення рішень у розробці ресурсозберігаючих технологій утилізації відкладів.

8. Розроблено рекомендації щодо заміни до 10 % мас. нафтових олив органічною частиною асфальто-смоло-парафінистих відкладів у виробництві кальцієвих і графітних мастил; введення 12% мас. до бітумів у виробництві асфальтобетону; додавання 20% мас. підготовлених відкладів до сировини вісбрекінгу. Запропоновано принципові технологічні схеми промислових установок утилізації нафтових відкладів та ресурсозбереження вуглеводневої сировини. Прогнозовані економічні показники залучення у процес вісбрекінгу сумішевої сировини забезпечать зростання прибутку відносно переробки вихідного гудрону.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Монографії

1. Tertyshna O.V. Estimatin of oil mixture componets compatibility by oscillator methodology / O.V. Tertyshna, K.V. Roienko, O.O. Kalinichenko, L.O. Snizhko // Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: монографія. – Київ: НАУ, 2014. – С.159 – 164. – 369 с. *Дисертантом запропоновано метод регулювання інтенсивності кипіння сумішевих нафтових систем, розроблено алгоритм розрахунку порядку змішування та визначення співвідношення компонентів для збільшення виходу цільових фракцій.*

2. Тертишна О. Формування нафтових сумішей з метою підвищення виходу цільових фракцій / О. Тертишна, К. Замікула, В. Мартиненко // Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: монографія. – Київ: Центр учбової літератури, 2017. – С.116 – 119. – 452 с. *Дисертантом запропоновано загальну ідею оцінювання впливу складу сировини та основних параметрів фракціонування нафти на результати процесу і його інтенсифікацію.*

3. Тертишна О. Формування нафтових сумішей на основі елементів статистичного аналізу / О. Тертишна, В. Мартиненко, К. Роєнко // Проблеми імотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: монографія. – Київ: Центр учбової літератури, 2017. – С.120 – 123. – 452 с. *Дисертантом запропоновано основну ідею порядку формування нафтових сумішей і проведено групову класифікацію нафт з використанням методів кластерного та факторного аналізів.*

4. Tertyshna O. The problems of formation of asphalt-resin-paraffin deposits. Prevention and utilization / O. Tertyshna, K. Zamikula, O. Tertyshnyi // Selected aspects of providing the chemmotological reliability of the engineering: monograph – Paris: Center for Educational Literature, 2019. – P.5 – 20. – 342 p. *Дисертантом встановлені кінетичні параметри процесу формування нафтових відкладів, вивчено вплив присадок на дисперсні характеристики нафти, а також розроблено технологію вісбрекінгу із залученням до сировини органічної частини асфальто-смоло-парафіністих відкладів.*

Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних

5. Тертышная Е.В. Анализ потенциальной несовместимости компонентов нефтяных смесей / Е.В. Тертышная, Е.В. Роенко, О.А. Калиниченко, Л.А. Снежко // Промышленный сервис, 2014. – № 2. – С.23 – 27. *Дисертантом запропоновано основну ідею роботи аналізу та визначено емпіричні критерії стабільності нафтових дисперсних систем.*

6. E.V. Roenko Photometric Study of the Compatibility of Crude-Oil Blends / E.V. Roenko, O.A. Kalinichenko, E.V. Tertyshnaya, L.A. Snezhko, // Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2014. – V. 50. – P. 217 – 224. <https://doi.org/10.1007/s10553-014-0512-6> *Дисертантом сформульовано мету та*

завдання досліджень, оброблено експериментальні дані сумісності і несумісності нафтових сумішей методом фотометрії.

7. Тертышная Е.В. Формирование нефтяных смесей с целью увеличения отбора масляных фракций / Е.В. Тертышная, А.И. Запорожец, Е.В. Роечко, Л.А. Снежко // Технологии нефти и газа, 2014. – № 4. – С. 15 – 18. Дисертантом запропоновано основну ідею щодо застосування методу визначення інтенсивності та потенціалу кипіння, розроблено алгоритм та проведено експериментальні дослідження.

8. Тертышная Е.В. Кинетические особенности образования асфальто-смоло-парафиновых отложений / Е.В. Тертышная, В.О. Мартиненко, В.А. Головенко, Н.Л. Гуревина, Л.А. Снежко // Технологии нефти и газа, 2016. – № 1. – С. 17 – 21. Дисертантом сформульовано мету та завдання досліджень кінетики формування асфальто-смоло-парафіністих відкладів методом «холодного стрижня», проведено розрахунки щодо встановлення впливу товщини шару осаду на режим та швидкість руху нафти по трубопроводах.

9. Tertyshna O. The utilization of asphalt-resin-paraffin deposits as a component of raw material for visbreaking / O. Tertyshna, K. Roienko, V. Martynenko, V. Smesova, A. Gyrenko, P. Topilnitskiy // Chemistry and Chemical Technology, 2016. – Vol. 10. – No. 3. – P. 361 – 366. Дисертантом запропоновано основну ідею експериментального дослідження процесу вісбрекінгу з використанням в якості сировинного компонента органічної частини асфальто-смоло-парафіністих відкладів, а також проведено аналіз економічних показників модернізованого процесу.

10. Tertyshna O. Forming of crude oil mixtures with increased yield of target fractions / O. Tertyshna, V. Martynenko, K. Zamikula, P. Topilnytskyu // Chemistry&Chemical Technology, 2017. – Vol.11. – № 3. – P. 383 – 386. Дисертантом проаналізовано і узагальнено результати дослідження компонентного складу і фізико-хімічних властивостей зразків нафти.

11. Tertyshna O. The influence of the additive of vegetable origin on the aggregative stability of oil / O. Tertyshna, V. Martynenko, A. Gyrenko, O. Tertyshnyi, K. Zamikula // SOCAR Proceedings, 2018. – № 1. – P. 52 – 58. Дисертантом запропоновано основну ідею роботи, досліджено вплив добавок рослинного походження на агрегатну стабільність нафтових дисперсних систем.

Статті у наукових фахових виданнях України

12. Гулямов Ю.М. Одержання багатофункціональної присадки для середньодистилятних палив / Ю.М. Гулямов, О.В. Тертишна // Вісник Національного авіаційного університету, 2006. – Т. 27. – № 1. – С.218 – 219. Дисертантом запропоновано основну ідею роботи щодо дослідження експлуатаційних і технологічних характеристик середньодистилятних палив, а також розроблено технологію одержання присадки.

13. Тертишна О.В. Дослідження методів видалення бензолних сполук каталізаторів риформінгу в умовах АТ «Укртатанафта» / О.В. Тертишна, А.В. Долженко, А.М. Денисюк, Л.С. Раскіна // Вопросы химии и химической технологии, 2009. – № 5. – С. 58 – 61. Дисертантом запропоновано основну ідею роботи щодо способу видалення бензолвмісної фракції з нестабільного каталізатору та подальшого її концентрування.

14. Тертишна О.В. Прогнозування формування відкладень в процесі технологічного перероблення нафти / О.В. Тертишна, Ю.Ю. Симонов, А.М. Денисюк., Н.В. Бондарь, А.І. Дяченко, К.В. Афанасьєва, Л.О. Сніжко // Вопросы химии и химической технологии, 2011. – № 5. – С.72 – 74. Дисертаментом запропоновано методу прогнозування можливості формування твердих відкладів на поверхнях технологічного обладнання.

15. Снежко Л.А. Экспресс-метод определения состава биоэтанола / Л.А. Снежко, Е.В. Тертышная, Ю.Ю. Симонов, А.В. Макачук // Вопросы химии и химической технологии, 2011. – № 6. – С. 130 – 132. Дисертаментом запропонована основна ідея експрес-контролю якості біоетанолу, а також оброблено експериментальні дослідження з отриманням емпіричних формул для перерахунку певних показників.

16. Тертышная Е.В. Синтез и применение присадки комплексного действия для дизельных топлив / Е.В. Тертышная, Ю.Ю. Симонов, Л.А. Снежко // Вопросы химии и химической технологии, 2012. – № 1. – С. 94 – 96. Дисертаментом сформульовано мету і завдання досліджень стосовно вирішення проблеми експлуатації палив у зимовий період року використанням депресорної присадки та проведено її синтез.

17. Тертишна О.В. Кінетичний аналіз утворення асфальтосмолопарафіністих відкладень / О.В. Тертишна, Ю.Ю. Симонов, Н.Л. Гуревіна, Л.О. Сніжко // Нафтова і газова промисловість. – 2012. – № 4. – С.44 – 47. Дисертаментом запропоновано основну ідею способу визначення кінетичних параметрів асфальто-смоло-парафіністих відкладів, а також оброблено результати експерименту за допомогою логарифмічної моделі.

18. Тертишна О.В. Динаміка формування асфальто-смоло-парафіністих відкладень / О.В. Тертишна, Ю.Ю. Симонов, К.В. Афанасьєва, Л.О. Сніжко // Нафтова і газова промисловість, 2012. – № 5. – С.48 – 50. Дисертаментом запропоновано спосіб дослідження кінетики взаємодії компонентів під час їх охолодження, проаналізовано вплив фізико-хімічних властивостей нафти і швидкості її перемішування на інтенсивність утворення відкладів.

19. Тертишна О.В. Дослідження деяких розчинників асфальто-смолисто-парафіністих відкладень заводського походження / О.В. Тертишна // Вісник Національного авіаційного університету, 2013. – № 2. – С.219 – 223.

20. Афанасьєва Е.В. Термогравиметрическое исследование нефтяных обложений / Е.В. Афанасьєва, Е.В. Тертышная, Н.Л. Гуревина, Л.А. Снежко // Вопросы химии и химической технологии, 2013. – №3. – С. 91–94. Дисертаментом запропоновано основна ідея дослідження стосовно напряму утилізації нафтових відкладів та оброблено експеримент за термічними перетвореннями осади.

21. Bondar N. Asphalt-resin-wax deposits analysis with petroleum refinery equipment usage / N. Bondar, A. Denysyuk, Y. Simonov, O. Tertyshna, L. Snizhko // Proceedings of the National aviation university, 2013. – No 4. – P. 139 – 143. Дисертаментом проведено аналіз ряду асфальто-смоло-парафіністих відкладів та оброблено експериментальні дані.

22. Роенко К.В. Прогнозування складу асфальто-смоло-парафіністих відкладень під час зберігання нафти в резервуарах / К.В. Роенко, О.В. Тертишна, А.А. Чернишов, О.О. Калініченко, Л.О. Сніжко // Нафтогазова галузь України, 2014. – № 2. – С.30 – 34. Дисертаментом запропоновано загальну ідею

порівняння властивостей нафти й осадів, які з неї випали, проведено обробку експериментальних даних, а також сформульовано загальні висновки.

23. Тертишна О.В. Визначення стійкості нафтових дисперсних систем / О.В. Тертишна // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій, 2014. – № 45. – Т.2. – С. 34 – 38.

24. Тертишна О.В. Використання асфальто-смоло-парафіністих відкладень як додатків до нафтових дорожніх бітумів / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко, Л.О. Сніжко // Нафтогазова галузь України, 2015. – № 3. – С. 33 – 35. *Дисертантом визначено загальний напрям поліпшення експлуатаційних показників дорожніх бітумів із одночасним вирішенням питання утилізації асфальто-смоло-парафіністих відкладів, виявлено, що введення їх органічної частини у вихідний бітум підвищує температуру розм'якшення та теплостійкість.*

25. Tertyshna O.V. Kinetics of asphalt-resin-paraffin deposits formation from oil / O.V. Tertyshna, V.O. Martynenko, A.O. Gyrenko, L.O. Snizhko, P.I. Topilnitskiy // Вісник Національного університету «Львівська політехніка», 2016. – № 841. – С. 128 – 134. *Дисертантом досліджено кінетику формування асфальто-смоло-парафіністих відкладів, а також визначено, що швидкість росту відкладів залежать від температурного фактору.*

Відкриття та патенти України й інших країн

26. Пат. на корисну модель 98369 Україна. МПК С09К 8/524. Композиція для розчинення асфальто-смоло-парафіністих відкладень / Л.О. Сніжко, О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, П.І. Топільницький, В.В. Романчук; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка», Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» u201412161, заявл. 10.11.14, опубл. 27.04.15, Бюл. № 8. *Дисертантом сформульовано основне положення про формування композиції з використанням суміші ароматичного й аліфатичного розчинників. Запропоновано формулу корисної моделі.*

27. Пат. на корисну модель 101003 Україна. МПК С09К 8/524, С11С 3/06. Композиція для ефективного видалення асфальто-смоло-парафіністих відкладень нафтового походження та попередження їх утворення на металевих поверхнях / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко, Л.О. Сніжко, В.І. Кириченко, В.В. Кириченко; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Хмельницький національний університет u201500134, заявл. 12.01.15, опубл. 25.08.15, Бюл. № 16. *Дисертантом запропоновано використання додатків рослинного походження для підвищення ефективності композиції. Розроблено програму експериментальних досліджень та узагальнено одержані результати.*

28. Пат. на винахід 116077 Україна. МПК С10М 159/12, С10М 161/00, С10М 167/00. Графітне мастило з наповнювачем відходів нафтопереробки / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко, В.В. Поліщук, Ю.Г. Горпинко, А.П. Пушак; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» a201703671 заявл. 14.04.17, опубл. 25.01.18, Бюл. № 2. *Дисертантом запропоновано замінити частину*

нафтової оливи органічною частиною асфальто-смоло-парафіністих відкладів. Погоджено програму досліджень. Запропоновано формулу винаходу.

29. Пат. на винахід 117417 Україна. МПК С10М 159/12, С10М 161/00. Кальцієве мастило з додаванням відходів нафтопереробки / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко, В.В. Поліщук, Ю.Г. Горпинко, А. П. Пушак; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» а201703680 заявл. 14.04.17, опубл. 25.07.18, Бюл. № 14. *Дисертантом запропоновано вводити до вихідної сировини до 10% органічної частини асфальто-смоло-парафіністих відкладів, узагальнено результати випробувань та підготовлено проєкт формули винаходу.*

30. Авторське право на твір 81635 Україна. Комп'ютерна програма «Визначення порядку змішування та кількісного співвідношення компонентів нафтових сумішей для збільшення виходу цільових фракцій в процесах нафтопереробки» («Комп'ютерна програма формування оптимальних нафтових сумішей») / О.В. Тертишна, К.О. Замікула; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» реєстр. 21.09.18, Бюл. № 50. *Дисертантом на основі експериментальних даних запропоновано математичну модель розрахунку. Проведено перевірку комп'ютерної програми в умовах підприємства.*

31. Авторське право на твір 90781 Україна. Комп'ютерна програма «Комп'ютерна програма «Визначення впливу депресорної присадки на температуру застигання нафтової сировини» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» реєстр. 16.07.19, Бюл. № 53. *Дисертантом розроблено математичну модель розрахунку та перевірено адекватність комп'ютерної програми.*

32. Авторське право на твір 99020 Україна. Комп'ютерна програма «Розрахунки густини суміші палив з урахуванням її групового складу» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» реєстр. 13.08.20, Бюл. № 60. *Дисертантом досліджено залежність густини суміші палив від групового складу, розроблено математична модель розрахунку. Перевірено адекватність комп'ютерної програми.*

Публікації у збірниках матеріалів та тез доповідей міжнародних і вітчизняних наукових конференцій

33. Шевченко О. Вплив типу рослинної сировини та етерифікуючих агентів на якість біодизельного палива / О. Шевченко, І. Качкуркіна, О. Тертишна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доповідей V Науково-технічної конференції, Львів, 9 – 12 червня 2009 р. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2009. – С. 190 – 191. *Дисертантом досліджено кількісний вихід діацилгліцеридів в процесі переетерифікації рослинних олій.*

34. Афанасьєва К.В. Прогнозування інтенсивності відкладень в процесах технологічної переробки нафти / К.В. Афанасьєва, О.В. Тертишна, Ю.Ю. Симонов, Л.О. Сніжко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості:

збірник тез доповідей VI Науково-технічної конференції, Львів, 25 – 28 квітня 2012 року / Національний університет «Львівська політехніка», Українська нафтогазова академія. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – С. 91. *Дисертантом запропоновано основні завдання, та обґрунтовано напрям дослідження щодо можливостей прогнозування стану нафтової дисперсної системи до утворення відкладів.*

35. Найда Р. Кинетика формирования твердых отложений из нефти / Р. Найда, А. Попова, И. Шурыгина, Т. Петренко, Ю. Симонов, Е. Тертышная, Л. Снежко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : збірник тез доповідей VI Науково-технічної конференції, Львів, 25 – 28 квітня 2012 року / Національний університет «Львівська політехніка», Українська нафтогазова академія. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – С. 99. *Дисертантом запропоновано план вивчення кінетики формування відкладів та проведено обробку результатів за експоненційною та логарифмічною моделями.*

36. Найда Р. Фазовые переходы в многокомпонентных углеводородных смесях / Р. Найда, А. Ю. Симонов, Е. Тертышная, Л. Снежко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доповідей, VI Науково-технічна конференція, Львів, 25 – 28 квітня 2012 року / Національний університет «Львівська політехніка», Українська нафтогазова академія. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – С. 100. *Дисертантом застосовано пакет PIPESIM для аналітичного моделювання і діагностики рівноваги багатозафазних нафтових систем і підтверджено його надійність.*

37. Попова А.В. Изучение эффективности применения растворителей для удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений / А.В. Попова, Ю.Ю. Симонов, Е. В. Тертышная, Л. А. Снежко // Проблеми хімотології: матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції, 24 – 28 вересня 2012 р. Національний авіаційний університет, Київ, 2012. – С. 184 – 186. *Дисертантом розроблено програму досліджень, сформульовано висновки.*

38. Сніжко Л.О. Утворення асфальто-смолисто-парафіністих відкладень у динамічних умовах / Л.О. Сніжко, Ю.Ю. Симонов, О.В. Тертишна, Р.В. Найда // Проблеми хімотології: матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції, 24 – 28 вересня 2012 р. Національний авіаційний університет, Київ, 2012. – С.186 – 190. *Дисертантом проведено кінетичні дослідження в динамічних умовах, узагальнено результати.*

39. Тертышная Е.В. Определение потенциальной устойчивости нефтяных смесей / Е.В. Тертышная // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VII Міжнародної науково-техн. конференції, 19 – 24 травня 2014 р. ; Львів, 2014. – С. 42 – 48.

40. Роенко К. Оптичні дослідження сумісності нафт / К. Роенко, О. Калініченко, О. Тертишна, Л. Сніжко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VII Міжнародної науково-техн. конференції, 19 – 24 травня 2014 р. ; Львів, 2014. – С. 71 – 74. *Дисертантом сформульовано мету, запропоновано порядок досліджень, узагальнено результати.*

41. Тертышная Е. Принцип формирования стабильных нефтяных смесей / Е. Тертышная, Е. Роенко, Л. Снежко, А. Чернышов // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VII Міжнародної Науково-технічної конференції, 19 – 24 травня 2014р., Львів. – С. 32. *Дисертантом*

розроблено план та проведено дослідження стабільності кількох промислових нафт.

42. Роєнко К.В. Дослідження сумісності компонентів нафтових сумішей методом фотометрії / К.В. Роєнко, О.О. Калініченко, О.В. Тертишна, А.А. Чернишов, Л.О. Сніжко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VII Міжнародна науково-технічна конференція, 19 – 24 травня 2014 р. ; Львів, 2014. – С. 46. *Дисертантом застосовано метод фотометричного визначення стабільності нафтових сумішей.*

43. Тертишна О.В. Перспективний напрямок використання асфальто-смоло-парафіністих осадів / О.В. Тертишна, В.О. Мартиненко, А.А. Чернишов, Л.О. Сніжко // Екологія. Людина. Суспільство: збірка тез доп. XVIII Міжнародної наук.-практ. конференції НТТУ КПІ. – Київ, 27 – 29 травня 2015 р. – С. 136 – 137. *Дисертантом досліджено вплив додавання органічної частини нафтових відкладів на експлуатаційні властивості дорожніх бітумів.*

44. Ткач І. Нафтові суміші із заданими властивостями цільових фракцій / І. Ткач., В. Мартиненко, Є. Шиловська, О. Тертишна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції, Львів. – 16 – 21 травня 2016 р. – С. 90. *Дисертантом досліджено методику раціонального змішування нафт Українського походження.*

45. Мартиненко В. Визначення параметрів дисперсної фази в нафтових системах / В. Мартиненко, О. Тертишна, В. Кириченко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції, Львів. – 16 – 21 травня 2016 р. – С. 39. *Дисертантом вивчено вплив ароматичних вуглеводнів на характеристики дисперсної фази.*

46. Тертишна О.В. Формування нафтових сумішей для переробки / О.В. Тертишна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції, Львів. – 16 – 21 травня 2016 р. – С. 24.

47. Тертишна О.В. Утилізація відкладів з нафти у процесі вісбрекінгу / О.В. Тертишна, О.О. Тертишний // Удосконалення процесів і обладнання харчових та хімічних виробництв: збірник праць XVI Міжнародної наукової конференції, Одеса, 5 – 9 вересня 2016 р. – С.314 – 322. *Дисертантом запропоновано технологію утилізації нафтових відкладів у процесах вісбрекінгу та експериментально доведено її ефективність.*

48. Тертишна О.В. Використання нафтових відкладів в якості компоненту пластичного мастила / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко, Ю.Г. Горпинко, В.В. Поліщук // Хімія та сучасні технології: збірник тез доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції, том 3, 26 – 28 квітня 2017 р.; Дніпро, 2017. – С. 41. *Дисертантом запропоновано додавати до складу вихідної сировини виробництва пластичних мастил органічну частину нафтових відкладів. Узагальнено результати випробувань зразків мастила.*

49. Мартиненко В. Вплив рослинної добавки на стабільність нафти / В. Мартиненко, О. Тертишна // Chemical Technology and Engineering (Хімічна технологія та інженерія): збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції. – 26 – 30 червня 2017 року, м. Львів. – Львів: Видавництво Львівської

політехніки, 2017. – С. 275. *Дисертантом доведено стабілізувальний ефект рослинної добавки та встановлено механізм її дії.*

50. Замікула К. Агрегація асфальтенів у нафтових дисперсних системах / К. Замікула, О. Тертишна, О. Тертишний // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. ІХ Міжнародної науково-технічної конференції, 14 – 18 травня 2018 року, Львів. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2018. – С. 114 – 117. *Дисертантом визначено мету та програму досліджень, узагальнено отримані результати.*

51. Замікула К. Підготовка нафти до транспортування і зберігання з використанням методів математичного моделювання / К. Замікула, О. Тертишна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали ІХ Міжнародної науково-технічної конференції, 14 – 18 травня 2018 року, Львів. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2018. – С. 87 – 90. *Дисертантом на основі експериментальних досліджень розроблено алгоритм розрахунку фазної рівноваги нафтових систем. Перевірено адекватність створеної комп'ютерної програми у процесі формування сумішей з депресантами рослинного походження.*

52. Білокрилова Е.Є. Депресорно-диспергаторна присадка з відновлюваної сировини / Е.Є. Білокрилова, К.О. Замікула, О.О. Тертишний, О.В. Тертишна // Chemistry and modern technologies (part II): матеріали Міжнародної науково-технічної конференції, Дніпро, 2019. – С. 40 – 41. *Дисертантом методом газової хроматографії встановлено компонентний склад діацилгліцеридів, запропоновано технологію синтезу присадки.*

53. Очерідник П.М. Регулювання стабільності нафтових дисперсних систем присадками рослинного походження / П.М. Очерідник, К.О. Замікула, О.О. Тертишний, О.В. Тертишна // Chemistry and modern technologies (part II): матеріали Міжнародної науково-технічної конференції, Дніпро, 2019. – С. 51 – 52. *Дисертантом проведено оцінку ефективності діацилгліцеридів на зразках мазуту з застосуванням оптичної густини та фактору стійкості.*

54. Тертишна О. Визначення коефіцієнта флокуляції нафтових та модельних сумішей / О. Тертишна, К. Замікула, О. Тертишний, Л. Соколова // Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості: матеріали конференції Х Міжнародної науково-технічної конференції, 18 – 23 травня 2020 р. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2020. – С. 19 – 22. *Дисертантом застосовано капілярну хроматографію для визначення коефіцієнта флокуляції. Узагальнено результати випробувань нафтових та модельних сумішей.*

АНОТАЦІЯ

Тертишна О.В. Розвиток наукових основ ресурсозберігаючої технології переробки нафти. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів (161 – хімічні технології та інженерія). Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», спеціалізована вчена рада Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України, Дніпро, 2021.

У дисертаційній роботі вирішено науково-технічну проблему підвищення ефективності первинної перегонки сумішевих нафтових дисперсних систем через

розвиток наукових основ і уявлень про вплив групового складу, фізико-хімічних характеристик вуглеводневої сировини на порядок змішування і регулювання її компонентного складу для збільшення виходу цільових фракцій від потенціалу.

Методами моделювання, кластерного та факторного аналізів зразки нафти згруповані за ознакою подібності. Використання виявлених закономірностей дозволило формувати нафтові суміші за результативною ознакою – збільшення глибини відбору цільових фракцій. Розроблено алгоритм та математичну модель оцінювання їх інтенсифікуючої здатності для визначення оптимального складу сумішевої нафтової сировини.

Підібрано низку стійких до випадіння осадів багатоконпонентних сумішей промислових зразків нафти застосуванням тестів і критеріїв оцінювання стабільності нафтових дисперсних систем, які базуються на груповому складі та даних перегонки нафтової сировини.

Визначення коефіцієнта флокуляції дало підстави для правильного підбирання інгібіторів асфальто-смоло-парафіністих відкладів. Установлено, що в присутності осадотвірних компонентів спостерігається пряма залежність зростання коефіцієнта флокуляції від концентрації твердих парафінів і асфальтенів і зворотна – від концентрації парафінів і смол. У нафтових дисперсних системах, що містять два осадотвірних компоненти, на процес осадження у присутності парафінів впливають смоли або асфальтени. У смоло-парафіністих модельних сумішах смоли проявляють властивості природних поверхнево-активних речовин і уповільнюють процес кристалізації парафінів. Асфальтени, навпаки, у присутності твердих парафінів виступають у ролі додаткових центрів кристалізації.

Експериментально доведено депресорну, пептизувальну та диспергувальну дію синтезованої присадки рослинного походження на структуротвірні компоненти – асфальтени, смоли і парафіни. Виявлено взаємозв'язок будови молекули присадки та її ефективності як інгібітора флокуляції асфальтенів.

Вивчено закономірності й особливості кінетики формування та осадження потенційно твердих компонентів нафтових дисперсних систем і їх розчинення.

Розроблено основи технології вісбрекінгу гудрону із додаванням до 20% мас. органічної частини нафтових відкладів та запропоновано принципову технологічну схему промислової установки. Експериментально підтверджено доцільність введення до 10% мас. відкладів у процесі виробництва кальцієвих і графітних мастил. Запропоновано схему підготовки бітуму, модифікованого полімерами та відкладами.

Ключові слова: нафтові дисперсні системи, фракційний склад, змішування, асфальто-смоло-парафіністі відклади, стабільність, розчинення, кінетика, присадка, утилізація.

ABSTRACT

Tertyshna O.V. Development the basis of alternative oil refining technologies. – The manuscript of a qualification scientific work.

The Abstract of the dissertation works for obtaining a Technical Sciences Doctoral degree, on specialty 05.17.07 – The Chemical Technology of Fuel and Lubricants (161 Chemical technology). – State Higher Education institution “Ukrainian State

University of Chemical Engineering”, the Specialized Scientific Councils – D 08.084.05 of a “National Metallurgical Academy of Ukraine”, Dnipro city, 2021.

At this work is solved the fundamental problem – increasing the efficiency of primary distillation of the dispersed oil mixtures by the way of a development a scientific bases and abstractions about: compounds compositions, physicochemical characteristics of hydrocarbons at the dependence of mixing and regulation of the component compositions in the way of fraction output increasing.

By a cluster and factor analysis modeling, the oil samples were grouped by the basis of similarity. The established patterns is allow to manufacture a specific oils mixtures by the way of resulting principles – a deeply fraction extraction.

On the basis of a graphical-analytical method of a fractional composition representation of a hydrocarbon component was developed an algorithm and their mathematical model with intensifying ability determination of an optimal composition, for maximized fraction output.

Was selected a number of commercially produced oil mixtures which got resistance to fallout. This was established by the way of using tests and criteria of a disperse oil system stability which based on group composition and data of distillation. Investigation of high molecular compounds (asphaltenes and resins) in oils disperse state was carried out by determination of flocculation coefficient values. This method allows to determinate a change depending on components of the hydrocarbon mixture. The obtained information is given the right selection method for choosing inhibitors of asphalt-resin-paraffin fallout during oil mixtures storage, transportation, and processing. On the model sample systems by droplet method was established that in presence of fallout initiation components can be observed the direct dependence of flocculation coefficient increasing depending on solid paraffins and asphaltenes concentration and inverse – from concentration of paraffins and resins. In oil dispersed systems with a two fallout initiation components, the paraffins fallout depends on presence of paraffins or resins. At paraffin-resin model mixtures, the resins appear like natural surface-active compounds that slow down the processes of paraffin crystallization with decreasing of floatation coefficient with a possibility of fallout decreasing.

It’s experimentally proved depressant, peptizing and dispersing action of additive on structure forming components – asphaltenes, resins and paraffins. Was established the relationships between additive chemical structure and asphaltenes floatation inhibition.

The principles of potential solid oil mixtures components solubility and formation kinetics were studied also as a rate constant and energy of that process activation.

Key words: oil dispersed systems, fractional composition, mixing, asphalt-resin-paraffin deposits, stability, dissolving, kinetics, additive, utilization.