

Organic Chemistry

Study and Wasteless Utilization of the Residue after Profilaxis of Oil Pipe-Line

Guram Khitiri*, Ioseb Chikvaidze*, Tinatin Gabunia**,
Madona Tsurtsunia**

* Department of Chemistry, I.Javakhishvili Tbilisi State University, Tbilisi

**P.Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi

(Presented by Academy Member Shota Samsoniya)

ABSTRACT. During the pipeline operation a large amount of heavy components are deposited in the form of semisolid, viscous-flow mass. The residue reduces a pipeline throughput capacity and causes various delays which may be followed by some serious accidents and ecological problems. To avoid such results it is necessary to inspect and clean the pipeline periodically. After cleaning the pipeline a heavy semisolid viscous mass of residue is accumulated, utilization of which is one of the topical problems of chemistry and ecology today. The residue is characterized by specific physical and chemical properties. The main components of residue are relatively high-molecular saturated naphthenic, aromatic hydrocarbons and heteroatomic compounds. Its composition is quite different from the oil wastes, and it is much more prospective for production of some deficient goods. The chromatomassspectrometric study of the sample of pipeline residue taken in 2013, show that it consists of: 5% resins, 5% -water, 17% liquid hydrocarbons, 72% solid hydrocarbons, among them octan, nonan, dakan, hydrocarbons of eikozan, tricozan, tetracozan groups, and the others. It should be noted that the sample-2013 contains approximately 28% of mechanical impurities, while the sample-2012 only 8.3%. As a result of vacuum fractionation of the residue in the rectifying column, five fractions under study were obtained: 80-190; 190-300; 300-350; 350-450°C and the residue >450°C. The main parameters of the fractions are determined: yield, inflammation and explosion points, acid number and the content of sulfur, paraffins, arenes, naphthenes, resins and pyrobitumens. Recommendations on the spheres of utilization of these fractions are worked out. The ecologically safe scheme is elaborated for wasteless processing of oil pipeline residue, which gives possibility to obtain high-quality deficient products by means of rectification and molecular distillation preventing cracking and bypassing expensive stages i.e. by a simple technique.
© 2015 Bull. Georg. Natl. Acad. Sci.

Key words: oil, oil residue, utilization, paraffin, wax, tar.

The throughput capacity of a new grandiose Baku-Tbilisi-Ceyhan pipeline is much greater, than that of the previous Baku-Batumi pipeline. It transports 20 million tons of oil per year, which will increase up to 30 million tons in future.

In the process of oil transportation a large amount of paraffin-aromatic, resinous-pyrobitumen and other types of compounds are deposited in the pipeline. The residual mass forms a stopper on the walls of the pipe reducing throughput capacity that might cause

Table. Parameters of Fractions: a) samples of the year 2012; b) samples of the year 2013.

Fraction °C		Yield % °C	Paraffins, %	Napht./resin/pyrobitum. %	Melting temp. °C	Explosion Temp. °C	Sulphur %	Acid number	Arenes %
80-190	a	12	-	-	-10	62	0.02	-	5
	b	6	-	-	-15	65	0.01	0.08	6
190-300	a	14	25	60	1	115	0.06	0.06	12
	b	12	25	60	-121	120	0.02	0.10	15
300-350	a	10	35	45	18	168	0.08	0.09	16
	b	7	40	50	5	165	0.04	0.12	10
350-450	a	18	70	20	55	178	0.079	0.10	10
	b	27	75	15	50	175	0.06	0.15	8
>450	a	41	35	38	85	250	0.17	0.15	26
	b	46.7	30	40	70	240	0.147	0.20	30

an accident and additional environmental risks [1]. Therefore it is necessary to clean the pipeline with a special device. After the cleaning process a heavy, semisolid, viscous sediment is amassed, utilization of which is one of the topical problems of chemistry and ecology. It should be taken into consideration that the amount of residue grows yearly. However, there is no practice of utilization of oil residue in Georgia so far. To solve the problem it is advisable to develop utilization technique for rational, wasteless use such a cheap residues in small-scale production, and, respectively, to avoid pollution of the environment caused by using residues as fuel.

The component elements exist in initial, natural form in the residue in difference from other sediments, e.g. mazut, tar, which are obtained after high-temperature processing of oil. Therefore, residue taken in pipeline is much more prospective to produce some small-scale scarce goods.

This residue is of interest due to its unique composition, in particular, the high content of aromatic compounds and paraffins. We aimed to obtain valuable products from the residue such as solid paraffin and ceresin of high melting point, plastic

lubricant, condensed polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures with high luminescent parameters, insulation materials and bitumen for various purposes, electrode coke and others.

In the scientific literature there is too little information today on utilization and refinement of the pipeline residue. The main direction of our study is to avoid formation of stoppers.

The increase of the throughput capacity of Baku-Tbilisi-Ceyhan oil pipeline will cause the increase of the residue amount. The problem of residue utilization is studied in the present paper.

As a result of chromatomassspectrometric study, the content of the pipeline residue sample taken in June-July, 2013, was determined as: 5% resins, 5% -water, 17% liquid hydrocarbons, 72% solid hydrocarbons [2], among them octan, nonan, dakan, hydrocarbons of eikozan, tricozan, tetracozan groups, and the others. It should be noted that the sample-2013 contains approximately 28% of mechanical impurities, while the sample-2012 only 8.3% [2].

Besides ecological problems, our interest in pipeline residue is conditioned by the possibility of

its rational utilization. In order to study the residue better, we fractionated it in vacuum. To this end we used a modified rectifying column VKL 70-4R. Black viscous liquid obtained by heating of a semisolid mass was placed into the distillatory cube and heated up to temperature interval 80-450°C under the pressure of 1 atm-10⁻³ mm Hg [2]. As a result of rectification the following close-cut fractions were collected: 80-120; 120-150; 150-190; 190-250; 250-300; 300-350; 350-400; 400-450°C, also a residue not refined at 450°C. Combining some fractions, five fractions under study were obtained: 80-190; 190-300; 300-350; 350-450°C and the residue >450°C.

The results are given in the Table.

Recommendations on spheres of utilization of fractions.

Fraction 80-190°C - Technical solvent, gasoline component;

Fraction 190-300°C - Summer diesel fuel (oil);

Fraction 300-350°C - Component of diesel fuel;

Fraction 350-450°C – Contains solid paraffins up to 75%, which is very rare. Therefore, it is a good source of paraffins and ceresins, mastics and technical vaseline.

Residue >450°C is used in the production of raw insulating materials and high-melting point asphalt without supplementary reprocessing (contains solid residue: sample-2012 – 20.4%, sample-2013 – 60%). It represents also a good raw material for electrode coke and luminescence components.

The mixture of paraffin and ceresin isolated and

cleaned from the fraction 350-450°C has rather high melting point, 65-67°C (a) and 78-82 °C (b), respectively. This fact allows their utilization in production of various candles, mastics and technical vaselines.

The fraction >450 °C is a raw material for electrode coke, insulation materials, bitumens, luminescent components and others. After removal of paraffins, resins and asphaltenes from the fraction a mixture of condensed polycyclic aromatic hydrocarbons remains of highly luminescent characters: yellow-greenish fluorescence, quantum yield 0.4 (a) and 0.45 (b), respectively (measured with a luxometer P-116). The fraction is prospective to be used in luminescent defectoscopy.

It is impossible to interpret unambiguously the chromate-mass spectrum of a luminophor. We tried to recognize some aromatic compounds by means of the spectrum. Comparative analysis of the masses corresponding to the existing peaks allows to consider existence of anthracene and phenanthrene (m/z=178), chrysene, benzantracene, benzphenanthrene and tetracene (m/z=228), pentacene (m/z=228) and another compounds in the mixture.

Thus, we elaborated an ecologically safe scheme of wasteless processing of the oil pipeline residue, allowing to obtain high-quality deficient products by means of rectification and molecular distillation preventing cracking and bypassing expensive stages, i.e. by a simple technique.

ორგანული ქიმია

ნავთობსადენის პროფილაქტიკის შედეგად მიღებული ნარჩენის შესწავლა და უნარჩენო გადამუშავება

გ. ხიტირი*, ი. ჩიკვაიძე*, თ. გაბუნია**, მ. წურწუშია**

* ი. ჯგაზიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ქიმიის დეპარტამენტი, თბილისი

**პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, თბილისი

(წარმოდგენილია აკადემიის წევრის შ.სამსონიას მიერ)

ნავთობსადენის ექსპლოატაციისას მასში საკმარის რაოდენობით ილექება მძიმე კომპონენტები ნახევრადმყარი, ბლანტდენადი მასის სახით. ეს ნარჩენი ამცირებს ნავთობსადენის გამტარუნარიანობას და იწვევს სხვადასხვა სახის შეფერხებებს, რასაც შეიძლება მოჰყვეს სერიოზული ავარიები და მძიმე ეკოლოგიური შედეგებიც. ამის გამო პერიოდულად ტარდება მისი გაწმენდა-პროფილაქტიკა. შედეგად გროვდება ნარჩენი მძიმე, ნახევრადმყარი, ბლანტი მასის სახით, რომლის უტილიზაციის საკითხი დღეისათვის ერთ-ერთ აქტუალურ ქიმიურ-ეკოლოგიურ პრობლემას წარმოადგენს. აღნიშნული ნარჩენი ხასიათდება საინტერესო შედეგნილობით და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით. ნარჩენის ძირითადი კომპონენტებია შედარებით მაღალმოლეკულური ნაჯერი, ნაფტენური, არომატული და სხვა ნახშირწყალბადები და ჰეტეროატომიანი ნაერთები. ნარჩენი ძალიან განსხვავდება თავისი შემადგენლობით ნავთობური ნარჩენებისაგან. ამიტომ იგი გაცილებით პერსპექტიულია დეფიციტური პროდუქტების მისაღებად. ქრომატომასსპექტრომეტრული შესწავლის შედეგად დადგინდა 2013 წლის ივნისში აღებული სინჯის შედგენილობა – 5% ფისები, 5% წყალი, 17% თხევადი ნახშირწყალბადები, 72% მყარი ნახშირწყალბადები, მათ შორის ოქტანი, ნონანი, დაკანი, ეიკოზანის, ტრიკოზანის, ტეტრაკოზანის ჯგუფების ნახშირწყალბადები, 28%-მდე მექანიკური მინარეგები. ჩვენ მოვახდინეთ მისი ფრაქციონირება ვაკუუმში მოდიფიცირებული სარექტიფიკაციო სვეტში VKL 70-4R. 80-450°C ტემპერატურულ ინტერვალში 1 ატმ. – 10-3 მმ ვერცხლწყ. სვ. წნევის პირობებში. მივიღეთ ხუთი საკვლევი ფრაქცია: 80-190; 190-300; 300-350; 350-450°C და ნარჩენი >450°C. დადგენილია ამ ფრაქციების ძირითადი პარამეტრები: გამოსავლიანობა, აალების და ფეთქების ტემპერატურები, მჟავური რიცხვი, გოგირდის, პარაფინების, არენების, ნაფტენების, ფისების და ასფალტენების შემცველობა. შემუშავებულია რეკომენდაციები ფრაქციების გამოყენების სფეროების შესახებ. შემუშავებულია ნავთობსადენის ნარჩენის, უნარჩენო უტილიზაციის ეკოლოგიურად უსაფრთხო სქემა, რომელიც საშუალებას იძლევა ნარჩენის რექტიფიკაციით და მოლეკულური დისტილაციით მიღებულ იქნეს მაღალხარისხიანი, დეფიციტური პროდუქტები კრეკინგისა და ძვირადღირებული სტადიების გვერდის ავლით, ანუ მარტივი ტექნოლოგიით.

REFERENCES

1. Tiagunova G.V., Iaroshenko Iu.G. (2005) Ecology. M. 504 p. (in Russian)
2. Khitiri G., Chikvaidze I., Gabunia T., Tsurtsunia M. (2013), Georgian Chemical Journal, 13, 2: 57-59.

Received September, 2015