

**Nukleáris analitikai módszerfejlesztések a hatékony
petrolkémiai korrózióvédelmi kontroll biztosítására**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Pannon Egyetem

Vegyésszmérnöki- és Anyagtudományi Doktori Iskola

Készítette:

Katona Richárd

okleveles vegyésszmérnök

Témavezető:

Dr. Kovács Tibor

egyetemi docens

Radiokémiai és Radioökológiai Intézeti Tanszék

Veszprém

Kutatás jelentősége

Napjainkban a finomítók kőolaj vásárlási szokásai a piac változása miatt módosultak. Kereskedők beszámolója szerint Európában általános megközelítéssé vált, hogy a finomítók több, különböző régiókban kötnek szerződéseket és a kőolajár alapján folyamatosan változtatják a felvásárlásaikat. Az árelemzők az adott kőolajtípus API (American Petroleum Institute) sűrűsége és kéntartalma alapján magyarázzák az egyes kőolajtípusok közti árkülönbséget, habár a jegyzékben szereplő nyersolajtípusok számos jellemzőkben eltérnek egymástól. Egy év alatt 100 M\$-al is növelheti bevételeit egy 300 000 barrel/nap kapacitású finomító, ha kőolaj vásárlásával barrelenként 1 \$-al növeli a finomítói margint. Ez a jövedelmezőség azonban csak a korrózió és a lerakódás okozta költségek változása nélkül biztosított.

Jelen kutatómunka célja a folyamatosan változó, nagy só- és savtartalmú kőolajok bedolgozásának támogatása radioanalitikai módszerek fejlesztésével. Vizsgálat során az aktivációs analízis és a radioaktív nyomjelző technika olyan előnyei kerültek kihasználásra, mint az alacsony kimutatási határ, a nagyfokú érzékenység és a részletes reakciómechanizmus vizsgálat.

Célkitűzések

A kutatómunka során az alábbi célok kerültek megfogalmazásra:

1. Különböző típusú kőolajok elemzése az összetétel meghatározásával és a termelésre gyakorolt hatás előrejelzésére szolgáló analitikai módszerek fejlesztésével.
2. Kőolaj szervetlen klorid- és szerves klórtartalom meghatározására alkalmas vizsgálati módszerek értékelése. A vizsgálati technikák értékelésénél referenciamódszer a Neutron Aktivációs Analízis volt. A kiértékelt analitikai módszerek között a szabványos - és alternatív laboratóriumi technikák is szerepeltek.
3. Kőolaj szerves savkomponensei okozta korróziós károsodás vizsgálata. A korrozivitás és a korróziós inhibitorok hatása ^{14}C izotópos nyomjelző technikával került elemzésre magas savtartalmú közegben.

Anyag és módszer

A kutatáshoz felhasznált, különböző forrásból származó kőolajok elemzését követően radioanalitikai módszerek bevonásával értékeltem a kőolajok korróziós ágenseinek mennyiségi meghatározására szolgáló analitikai módszereket és korróziós inhibitor hatékonyságát.

Az alkalmazott analitikai módszerek a következők:

1. Kőolajok elemzése:

Szabványos mérések: API sűrűség, sav-, víz-, aszfaltén- és szilárd szennyeződés tartalom.

Egyedi, laboratóriumi modell berendezések:
Emulgeálási-, és lerakódási hajlam.

Inkompatibilitás teszt

2. Só- és szerves klórtartalom meghatározása:

Szabványos mérések: Só- és szerves klórtartalom meghatározása

Röntgenfluoreszcencia spektrometria

Neutron Aktivációs Analízis

3. Korróziós inhibitor hatékonyságának meghatározása:

Desztilláció soxhlet feltéttel

Folyadékszintillációs mérés technika

Tézisek

1. Kőolaj üzemi körülmények közötti viselkedésének előrejelzése

Kőolaj emulgeálási-, és lerakódási hajlamának előrejelzésére szolgáló egyedi analitikai módszercsomagot dolgoztam ki. Alkalmazásukkal a különböző forrásból származó kőolajok feldolgozás előtti jellemzése nem csak az összetétel meghatározásával, de az üzemi körülmények között a viselkedés számszerűsítésével is lehetővé válik.

Az emulgeálási hajlam laboratóriumi meghatározásához az üzemi körülményeket szimuláltam. A módszer teszteléséhez 5 db 29-46 API - és 0,017-2,05 % aszfalténtartalom tartományban változó kőolajat használtam fel. A kőolajok feldolgozása során mért üzemi paraméterek változásának értékelésével is igazoltam a laboratóriumi technika alkalmazhatóságát.

Különböző forrásokból származó kőolajok lerakódási hajlamát mértem meg laboratóriumi körülmények között. A lerakódási hajlam számszerűsítésére végzett mérési eredményeim és a kőolaj szilárd szennyeződés-, valamint aszfaltén tartalma közötti összefüggést detektálni tudtam.

2. Kőolaj klórtartalmának mérésére szolgáló analitikai módszerek

Megállapítottam, hogy a folyamatos áramoltatással bővített ASTM D7536 (aromások klórtartalmának mérése röntgenfluoreszcens spektrometriával) módszer alkalmasnak bizonyult kőolaj klórtartalmának mérésére. A vizsgálataimban referencia-módszernek a neutron aktivációs analízist alkalmaztam.

Az alternatív módszer mérési eredményeinek relatív sztenderd szórása 8-30 mg/kg klórkoncentráció tartományban átlagosan 10,22 %-al alacsonyabb a szabványos eljárások eredményeinek relatív sztenderd szórásához képest.

Az alternatív- és a radioanalitikai (referencia) módszerrel mért értékek átlagértékeinek a szórása 17,9 és 21,9 mg/kg klór koncentrációjú kőolajjal végzett vizsgálatban 0,48 mg/kg, valamint 0,28 mg/kg.

A szabványos és a radioanalitikai (referencia) módszerrel végzett vizsgálat átlageredményeinek a szórása ugyanezen klór koncentrációjú kőolajjal végzett vizsgálatban 0,21 mg/kg és 5,52 mg/kg.

3. Kőolaj szerves savkomponenseinek okozta korróziós károsodás folyamatának vizsgálata

Korróziós inhibitor hatékonyságát határoztam meg ecetsav okozta károsodás ellen radiotracer technikával desztilláló kolonna fejrendszerét modellező laboratóriumi berendezésben. A vizsgálatban az aktivitást folyadékszintillációs mérés technikával detektáltam. Vizsgálataimban 25 %-os inhibitor hatásfokot tudtam mérni, már az általam alkalmazott legkisebb, 20 ppm adagolási koncentrációban, de az inhibitor hatásának a koncentrációfüggését nem tudtam kimutatni.

Az eredmények gyakorlati hasznosítása

A bemutatott egyedi fejlesztésű laboratóriumi módszerek és a megszerzett tapasztalatok könnyen beépíthetők egy modern finomító mindennapjaiba. Alkalmazásukkal lehetővé válik az olcsó, magas só- és savtartalmú kőolajok bedolgozásával járó karbantartási költségek csökkentése és így a profit növelése.

Az egyedi fejlesztésű laboratóriumi modell berendezéseknek köszönhetően előre számszerűsíthető a kőolaj emulgeálási- és lerakódási hajlama, míg a radioaktív nyomjelző technikával a korróziós inhibitor hatékonysága került meghatározásra, specifikusan szerves sav okozta korrózióval szemben. Ez a laboratóriumi módszercsomag támogatja a kőolaj finomítói vegyszeres kezelés tervezését.

A kőolaj só- és szerves klórtartalom mérésére alkalmas módszerek kiértékelése a korrózióvédelem laboratóriumi hátterének a fejlesztéséhez járul hozzá. Az aktivációs analízissel végzett mérési eredmények összevetése a hagyományos (nem radioanalitikai) technikákkal mért koncentrációkkal szemben, nem csak a szabványos módszerek alkalmazhatóságát vizsgálja felül, hanem az új spektrometriai eljárást is vizsgálja.

Tudományos publikációk jegyzéke

Tézishez kapcsolódó publikációk

Folyóiratban megjelent publikációk

1. R., Katona; R., Locskai; G., Bátor; A., Krójer; T., Kovács: Analysis of crude oil in terms of fouling and corrosion, Hungarian Journal of Industry and Chemistry, 47, 2-5, 2019.
2. R., Katona; A., Krójer; R., Locskai; G., Bátor; T., Kovács: Comparison of analytical methods for measuring chloride content in crude oil, Applied Radiation and Isotopes, 109594, 2021.
3. A., Rivonkar; R., Katona; M., Robin; T., Suzuki-Muresan; A., Abdelouas; M., Mokili; G., Bátor; T., Kovács: Optimization of the Chemical Oxidation Reduction Process (CORD) on surrogate stainless steel in regards to its efficiency and secondary wastes, Frontiers in Nuclear Engineering, 10.3389/fnuen.2022.1080954, 2022

Konferencia kiadványok

1. R., Katona; A., Krójer; T., Kovács: Analitikai módszerfejlesztések a hatékony petrolkémiai korrózióvédelmi kontroll biztosítására; 2019. évi VEKOR konferencia, 2019.

2. R., Katona; R., Locskai; A., Krójer; T., Kovács: Klórtartalom meghatározás kőolajban; VIII. Interdiszciplináris Doktorandusz Konferencia 2019: absztraktkötet, 15, 2019.

3. R., Katona; R., Locskai; A., Krójer; E., Tóth-Bodrogi; T., Kovács: 14C analysis to determine the sources of organic acids in oil industry. VII. Terrestrial Radioisotopes in Environment. International Conference on Environmental Protection, 75, 2020

4. R., Katona; A., Krójer; G., Bátor; T., Kovács: Neutron activation analysis for determining the chlorine content of crude oil; 6th Educational Symposium on Radiation And Health by Young Scientists (ESRAH 2019), 2019.

5. R., Katona; A., Krójer; R., Locskai; T., Kovács: Evaluation of analytical methods to measure chloride content in crude oil; 7th Educational Symposium on Radiation And Health by Young Scientists (ESRAH 2020), 2020

6. R., Katona; R., Locskai; A., Krójer; A., Csordás; T., Kovács: 14C Analysis of organic acids in hydrocarbon mixture, EUROCORR Conference, 2020

További publikációk

Folyóiratban megjelent publikációk

4. É., Makó; A., Kovács; R., Katona; T., Kristóf: Characterization of kaolinite-cetyltrimethylammonium chloride intercalation complex synthesized through eco-friendly kaolinite-urea pre-intercalation complex, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 508, 265-273, 2016

5. Katona, R.; A., Rivonkar; Locskai, R.; Bátor, G.; A., Abdelouas; Somlai, J.; Kovács, T.: Tafel-analysis of the AP-CITROX decontamination technology of Inconel alloy 690, Applied Radiation and Isotopes, 110073, 2022

Konferencia kiadványok

7. A., Csordás; R., Katona; E., Tóth-Bodrogi; G., Bátor; T., Kovács: Radon measurements in the water and air of a planned thermal bath complex in China; In: 9th International Conference on High Level Environmental Radiation Areas (ICHLERA) : For Understanding Chronic Low-Dose-Rate Radiation Exposure Health Effects and Social Impacts, 133, 2018.

8. A., Rivonkar; T., Suzuki-Muresan; A., Abdelouas; M., Mokili; Katona, R.; Kovács, T.: Study of existing chemical decontamination methods of radioactive metals with a view on their optimization, International Conference on Radioactive Waste Management: Solutions for Sustainable Future, 199, 2021

9. R., Katona; A., Rivonkar; M., Robin; T., Suzuki-Muresan; A., Abdelouas; G., Bátor; T., Kovács: Optimisation of decontamination of Ni-alloys. VIII. Terrestrial Radioisotopes in Environment. International Conference on Environmental Protection, 14, 2022

10. R., Katona; A., Rivonkar; M., Robin; T., Suzuki-Muresan; A., Abdelouas; G., Bátor; T., Kovács: Study of chemical decontamination technology in the view of radioactive waste management; 9th Educational Symposium on Radiation And Health by Young Scientists (ESRAH 2022), 2022.

11. D-B., Tran; T., Vu; D-Q., Tran; T-T., Nguyen; R., Katona; T., Kovács; M., Hegedűs; V-H., Duong: Application of machine learning method for prediction of radon release from copper ore mining at Sin Quyen deposit, Lao Cai, Vietnam. VIII. Terrestrial Radioisotopes in Environment. International Conference on Environmental Protection, 59, 2022