



Preparation of Grafted Copolymer for Improving Egyptian Crude Oil Flow from Agro-industrial Wastes.

A Thesis Submitted by

Marwa Mohamed Mohamed Ramadan Elkatory
(M.Sc. Microbiology 2012)

For the Requirements of the Degree

***Of
Doctor of Philosophy (Ph.D)***

***To
Chemistry Department
Faculty of Science
Ain Shams University***

Cairo, Egypt

2017



Preparation of Grafted Copolymer for Improving Egyptian Crude Oil Flow from Agro-industrial Wastes.

Submitted by

Marwa Mohamed Mohamed Ramadan Elkatory

This thesis has been approved for submission by supervisors:

Thesis supervisors

Prof. Dr. Ahmed Ismail Hashem

Professor of Organic Chemistry-Faculty of Science
- Ain Shams University

Prof. Dr. Emad Ali Soliman

Professor of Polymer Science and Technology,
Head of Department of Polymeric Materials
Research, Advanced Technology and New
Materials, City of Scientific Research and
Technological Applications

Dr. Hesham Ibrahim Salah

Researches and laboratory studies general manager,
Amerya Petroleum Refining Co. (APRC),
Alexandria, Egypt

APPROVED

.....

.....

.....

Head of Chemistry Department

Prof. Dr. Ibrahim H.A. Badr



Approval Sheet

Ph.D. Thesis

Preparation of Grafted Copolymer for Improving Egyptian Crude Oil Flow from Agro-industrial Wastes.

Name of the candidate: **Marwa Mohamed Mohamed Ramadan Elkatory**

This thesis has been approved for submission by:

Thesis supervisors

Prof. Dr. Ahmed Ismail Hashem

Professor of Organic Chemistry - Ain Shams University

Prof. Dr. Emad Ali Soliman

Professor of Polymer Science and Technology, Head of Department of Polymeric Materials Research, Advanced Technology and New Materials, City of Scientific Research and Technological Applications

Dr. Hesham Ibrahim Salah

Researches and laboratory studies general manager, Amerya Petroleum Refining Co. (APRC), Alexandria, Egypt

SIGNATURE

.....

.....

.....

APPROVED

Government Committee

Prof. Dr. Ahmed Ismail Hashem

Professor of Organic Chemistry - Ain Shams University

Prof. Dr. Emad Ali Soliman

Professor of Polymer Science and Technology, Head of Department of Polymeric Materials Research, Advanced Technology and New Materials, City of Scientific Research and Technological Applications

Prof. Dr. Imtithal Ahmed El-Sawi

Professor of organic chemistry –Ain Shams university

Prof. Dr. Amal Saad Farag

Professor of petroleum Refining Division – Egyptian petroleum Research Institute

.....

.....

.....

.....

Head of Chemistry Department

Prof. Dr. Ibrahim Hussein Ali Badr



كلية العلوم
قسم الكيمياء

" تحضير البوليمرات التشاركية المطعمة لتحسين سريان الزيوت الخام
المصرية من المخلفات الزراعية الصناعية "

رسالة مقدمة من
مروة محمد محمد رمضان القطورى
(ماجستير الميكروبيولوجى 2012)

للحصول على درجة دكتوراه الفلسفه فى العلوم
(كيمياء عضوية)
إلى

قسم الكيمياء
كلية العلوم
جامعة عين شمس

2017



كلية العلوم
قسم الكيمياء

اسم الطالبة : مروة محمد محمد رمضان القطورى
الدرجة العلمية : الدكتوراه فى فلسفه العلوم تخصص الكيمياء العضوية
القسم التابع له : الكيمياء
الكلية : العلوم
الجامعة : عين شمس
سنة التخرج : 2008
سنة المنح : 2017



كلية العلوم
قسم الكيمياء

رسالة دكتوراة الفلسفة في العلوم (الكيمياء العضوية)
اسم الطالب: مروه محمد محمد رمضان القطورى

عنوان الرسالة :

"تحضير البوليمرات التشاركية المطعمة لتحسين سريان الزيوت الخام المصرية من
المخلفات الزراعية الصناعية "

اسم الدرجة: دكتوراة الفلسفة في العلوم (كيمياء عضوية)

لجنة الإشراف:

أ.د/احمد اسماعيل هاشم أستاذ الكيمياء العضوية المتفرغ كلية العلوم - جامعه عين

شمس

أ.د/ عماد على سليمان أستاذ علوم وتكنولوجيا البوليمرات رئيس قسم بحوث المواد

البوليمرية معهد بحوث التكنولوجيا المتقدمة والمواد

والجديدة مدينة الابحاث العلمية والتطبيقات التكنولوجية

د/ هشام ابراهيم صالح مدير معامل الابحاث - شركة العامرية لتكرير البترول

تاريخ البحث : / / 2017

لجنة التحكيم:

أستاذ الكيمياء العضوية المتفرغ - كلية العلوم
جامعة عين شمس

أ.د/ احمد اسماعيل هاشم

أستاذ علوم وتكنولوجيا البوليمرات رئيس قسم
بحوث المواد البوليمرية معهد بحوث

أ.د/ عماد على سليمان

التكنولوجيا المتقدمة والمواد والجديدة مدينة
الابحاث العلمية والتطبيقات التكنولوجية

أ.د/ امتثال احمد الصاوى

أستاذ الكيمياء العضوية المتفرغ - كلية البنات -
جامعة عين شمس

أ.د/ امال سعيد فرج

أستاذ بقسم تكرير البترول- معهد بحوث البترول

الدراسات العليا :

ختم الإجازة :أجيزت الرسالة بتاريخ

2017/ /

موافقة مجلس الجامعة

2017/ /

موافقة مجلس الكلية

2017/ /



كلية العلوم
قسم الكيمياء

"تحضير البوليمرات التشاركية المطعمة لتحسين سريان الزيوت الخام

المصرية من المخلفات الزراعية الصناعية"

رسالة مقدمة من

مروة محمد محمد رمضان القطورى

لجنة الإشراف:

أ.د/ احمد اسماعيل هاشم

أستاذ الكيمياء العضوية

كلية العلوم - جامعه عين شمس

أ.د/ عماد على سليمان

أستاذ علوم وتكنولوجيا البوليمرات

رئيس قسم بحوث المواد البوليمرية

معهد بحوث التكنولوجيا المتقدمة

والمواد والجديدة مدينة الابحاث العلمية

والتطبيقات التكنولوجية

د. / هشام ابراهيم صالح

مدير معامل الابحاث - شركة العامرية

لتكرير البترول.

رئيس قسم الكيمياء

أ.د/ إبراهيم حسيني على بدر

شكر وتقدير

بكل العرفان أتوجه بالشكر للسادة المشرفين على الرسالة
وهم

أ.د. أحمد اسماعيل هاشم
أستاذ الكيمياء العضوية - كلية العلوم - جامعة عين شمس

أ.د. عماد على سليمان
أستاذ علوم وتكنولوجيا البوليمرات رئيس قسم بحوث المواد البوليمرية معهد
بحوث التكنولوجيا المتقدمة والمواد والجديدة مدينة الابحاث العلمية
والتطبيقات التكنولوجية

على ما قدموه من جهد فى سبيل إخراج هذه الرسالة

كما اتقدم بجزيل الشكر للهنديات التالية

مدينة الابحاث العلمية والتطبيقات التكنولوجية
كلية العلوم – جامعة عين شمس

ACKNOWLEDGMENTS

This doctoral would never have been completed without the efforts of several people who really I appreciate their instructive support.

I am greatly indebted to **Prof. Dr. Ahmed Ismail Hashem** , Professor of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ain Shams University, Egypt and my supervisor for giving me the opportunity to perform this work under excellent working atmosphere, his encouragement, patience and interest that she showed in my work during the study period. I will always remember him with respect.

No words can express my sincere gratitude to **Prof. Dr. Emad Ali soliman** , *Professor of Polymer Science and Technology, Head of Department of Polymeric Materials Research, Advanced Technology and New Materials, City of Scientific Research and Technological Application*, Egypt for his guidance and help during the preparation for this work, assisting me during the research activities, for creative ideas, and especially for the careful reading of my thesis. I found him a true academician and I will always remember him with respect.

Special thanks are extended to **Dr. Hesham Salah** , for his participation in the this study, his encouragement and his great support at the beginning of my practical work.

I am grateful to all my colleagues especially **Dr. Eslam Hafez** for working assistance whenever necessary, and for providing and sharing his scientific knowledge .

Marwa

LIST OF ABBREVIATIONS

ASTM	American Society for Testing Materials
A	Shear stress factor
AO	Alkyl oleate.
AL	Alkyl linoleate.
°API	API stock tank gravity (degree)
CP	Cloud point.
DSC	Differential scanning calorimetry
D	Shear rate
EVA	Ethylene vinyl acetate.
EFFA	Esters of free fatty acids.
FTIR	Fourier Transform Infrared.
FI	Flow improvers.
FPSO	Floating Production Storage and Offloading
G	Instrumental factor.
GC	Gas Chromatography.
η	Apparent viscosity
M	Shear rate factor
N	The actual test speed.
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PTSA	p- toluene sulfonic acid.
PSMA	polystyrene-maleic anhydride
PP	Pour Point.
PPDs	Pour Point depressants.
PI	Paraffin inhibitor.
PAOCOSA	poly (n-alkyl oleate-co-succinic anhydride)
PALCOSA	poly (n-alkyl linoleate-co-succinic anhydride)
PFECOSA	poly (fatty esters-co-succinic anhydride)
PAOCODE	Poly (n-alkyl oleate-co-di-ester)
PALCOTE	Poly (n-alkyl linoleate-co-tetra-ester)
PFES	poly (fatty esters)

SEM	Scanning electron microscopy
S	The measuring value.
T	Shear stress
TGA	Thermal gravimetric analysis
WAT	Wax appearance temperature
XRD	X-ray diffractometer

Content

Item No.	Subject	Page
	Abstract	
	Summary	
	1.Introduction	1
	2.Aim of the work	4
3.	Review of Literature	6
3.1.	Formation of crude oil	6
3.2.	Crude oil composition and characterization	8
3.3.	paraffinic wax	9
3.3.1.	Wax crystallization and precipitation and deposition	10
3.3.1.1.	Nucleation	12
3.3.1.2.	Crystal growth	12
3.3.1.3.	Agglomeration	13
3.3.2.	Factors affecting wax deposition	14
3.3.2.1.	Flow rate	14
3.3.2.2.	Temperature differential and cooling rate	14
3.3.2.3.	Surface properties	15
3.3.2.4.	Pressure	15
3.3.2.5.	Chemical nature	16
3.3.2.6.	Wax ageing	17
3.3.3.	Control and remediation of wax deposits	18
3.3.3.1.	Physical treatments	18
3.3.3.1.1.	Mechanical treatment	18
3.3.3.2.	Surface treatment (internal coating)	19
3.3.3.3.	Thermal treatment	19
3.3.3.4.	Electromagnetic treatments	20
3.3.3.5.	Mechanochemical treatments	20
3.3.3.6.	Thermochemical treatment	21
3.3.3.7.	Microbial treatment	22
3.3.3.8.	Chemical Treatments	23
3.3.3.8.1.	Solvent	24
3.3.3.8.2.	Dispersants	25
3.3.3.8.3.	Crystal Modifiers or pour point depressant	26
3.3.4.	Types of pour point depressants	30
3.3.4.1.	Ethylene copolymers	31
3.3.4.2.	Comb shaped polymers	32
3.3.4.3.	Maleic Anhydride based copolymers	33
4.	Materials and Methods	35
4.1.	Materials	35
4.1.1	Waste vegetable Oils selection	35
4.1.2.	Waxy Crude Oil Used	36

4.2.	Methods	38
4.2.1.	Preparation of polymeric additives	38
4.2.1.1.	Esterification of fatty acids.	38
4.2.1.2.	Preparation of copolymers	38
4.2.1.3	Esterification of copolymers	38
4.2.2.	Characterization of Structural Properties of Polymeric Additives	41
4.2.2.1.	Proton Nuclear Magnetic Resonance (1H NMR) Spectroscopic Analysis.....	41
4.2.2.2.	Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopic Analysis	41
4.2.2.3.	X-ray Diffractometry (XRD).....	42
4.2.2.4.	Scanning electron microscopy (SEM)	42
4.2.2.5.	Thermal stability	42
4.2.3.	Performance Evaluation of the Synthesized Polymeric Additives	43
4.2.3.1.	Pour Point (PP) Measurements (ASTM D97).....	43
4.2.3.2.	Rheological Measurements	43
4.3.	Crystallization behavior and morphological features examination	45
4.3.1.	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	45
4.3.2.	X-ray diffractometry	45
4.3.3.	Photomicrography	45
4.2.3.1.	Scanning electron microscope (SEM)	46
5.	Results and Discussion	47
5.1.	The structural properties of copolymers	49
5.2.	Functional properties of co-polymers	63
5.3.	Evidence for esterification of copolymers , characterization and its evaluation.	80
5.4.	Evaluation of esterified copolymers	91
	Conclusion	121
	References	122
	Arabic Summary	131
	Arabic Abstract	133

List of tables

<u>Table</u>	<u>Title</u>	<u>Page</u>
Table (4.1)	Physical characteristics of Alamin crude oil	36
Table (5.1)	Free fatty acids wastes of sunflower and soyabean	49
Table(5.2)	Effect of types of copolymer-based additive and their dosage on pour point	66
Table(5.3)	Rheological measurements of Alamin crude	69
Table(5.4)	Effect of co-polymeric additives on transition temperatures and energies of crude oil (Alamin)	74
Table(5.5)	Effect of esterified copolymers additives on the pour point of Egyptian heavy crude oil (Alamin)	94
Table(5.6)	Rheological properties of Egyptian heavy crude oil (Alamin)	98
Table(5.7)	Effect of esterified co-polymeric additives on transition temperatures and energies of crude oil (Alamin)	111

List of figures

Figure no.	Title	page
Figure (3.1)	Representative geologic structure of an oil trap: a salt dome	7
Figure (3.2)	Main structures of paraffinic wax	10
Figure(3.3)	schematic representation for interactions between the long alkyl chain of wax with Asphaltene	12
Figure (3.4)	The thermochemical reaction used as wax deposition removal	22
Figure (3.5)	An example of a wax dispersant, alkyl sulphonate. The R group is usually an alkyl or aryl group	26
Figure(3.6)	Schematic representation of wax crystal modifier co-crystallization with wax crystals	27
Figure (3.7)	The mechanism of the pour point depressant performance	30
Figure (3.8)	Ethylene/vinyl acetate (left) and ethylene/acrylonitrile copolymers (right)	31
Figure (3.9)	Characteristic structure of a comb polymer PPD	33
Figure (3.10)	The chemical structures of maleic anhydride based copolymers	34
Figure (4.1)	Carbon number distribution of n-paraffin Egyptian waxy crude oil (Alamin)	37
Figure (4.2)	Scheme of oleic acids polymerization	39
Figure (4.3)	Scheme of linoleic acids polymerization	40
Figure (5.1)	FTIR spectra of fatty esters (alkyl oleate (AO), alkyl linoleate (AL) and esters of fatty acids from vegetable oil refinery wastes)	53
Figure (5.2)	FTIR of The purified copolymer prepared from grafted wax ester of fatty acids and waste vegetable oil	55
Figure (5.3)	Raman scattering spectra of copolymers (PAOCOSA, PALCOSA and PFECOSA)	56
Figure (5.4)	¹ H NMR spectra of copolymers (PAOCOSA, PALCOSA and PFECOSA)	58