

HODNOCENÍ SOLVATAČNÍCH ČINIDEL PRO ODSTRAŇOVÁNÍ ROPNÝCH ÚSAD

*František Procháska, Daniel Maxa,
Gustav Šebor, Jana Rychlá*

*Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie ropy a alternativních paliv
Technická 5, Praha 6, Frantisek.Prochaska@vscht.cz, tel./fax 220444237, http://www.vscht.cz/trp/*

Tvorba ropných úsad představuje závažný problém při těžbě, přepravě a skladování ropy. S tím souvisí i značná pozornost, která je problematice odstraňování ropných úsad věnována. Tato práce je zaměřena na posouzení možnosti odstraňování ropných úsad působením různých rozpouštědel a ropných frakcí bez i s použitím aditiv. Účinnost odstraňování úsad byla hodnocena vhodnými laboratorními metodami, navrženými pro tento účel.

Došlo 29. 4. 10, přijato 7. 6. 10

1. Úvod

Významný problém vyskytující se při těžbě, přepravě a skladování ropy je vylučování vysokomolekulárních parafinů a asfaltenů. Vyloučený pevný podíl způsobuje změny v reologických vlastnostech ropy, usazuje se na těžebním zařízení, ve skladovacích zásobnících a stěnách ropovodu, zužuje průtočný průřez a může být příčinou jeho neplánovaných odstávek. Vylučování a usazování těchto pevných podílů způsobuje ročně značné finanční ztráty. Vzhledem k tomu, že aktuálním celosvětovým trendem v rafinérském průmyslu je zpracování těžších rop a minimalizace provozních nákladů, je problematice tvorby úsad a jejich odstraňování věnována intenzivní pozornost.

Ropné úsady jsou složitou směsí vysokomolekulárních uhlovodíků, především n-alkanů nad C₃₅ a asfaltenů, přítomny dále mohou být i pryskyřice, oleje a anorganické látky [1]. Charakter všech uvedených látek a jejich vzájemné interakce souvisí zejména se složením rop. Dle převažujícího složení lze úsady rozdělit na parafinické a asfaltenické.

Pro předpověď tendence rop k tvorbě úsad a k popisu mechanismu jejich vzniku byly použity jak fyzikální, tak matematické modely, s jejichž využitím je popisován jak vznik pevné parafinické fáze, tak vznik parafinických úsad [2-4]. Rovněž byla studována souvislost mezi vybranými parametry (reologickými vlastnostmi, složením) a množstvím a rychlostí tvorby úsad [3-5]. Z hlediska odstraňování ropných úsad jsou důležité jejich mechanické vlastnosti, které závisí na podmínkách jejich vzniku [6].

Výběr vhodné techniky pro odstranění úsad souvisí s množstvím, charakterem a mechanismem vzniku úsad. V současnosti se k odstranění úsad z potrubí používají techniky na bázi mechanického odstraňování a rozpouštění úsad pomocí tepla produkovaného chemickou reakcí. Mechanické odstraňování za použití tzv. ježků je dnes standardní průmyslový postup. Metody mechanického odstraňování však nemohou být samostatně použity, pokud jsou vzniklé úsady příliš tvrdé. V takovém případě se používají termální postupy někdy i v kombinaci s přidáváním vhodných činidel umožňujících narušení, resp. změkčení úsad. Takto změkčené úsady jsou poté odstraňovány pomocí mechanických metod.

Jiné postupy se zaměřují na prevenci tvorby úsad. Jednou možností je vhodná úprava povrchu stěn potrubí ovlivňující jeho smáčivost a tím i náchylnost parafinů k usazování. Použití různých typů materiálů jako jsou fluorované plasty nebo silikonové kaučuky, které mají nízkou povrchovou energii (nízkou smáčivost), má pozitivní vliv na snížení usazování parafinů [7]. Další možností prevence tvorby úsad je pak přidavek lehkých rop či aditiv snižujících bod tuhnutí. Rovněž byl např. zkoumán vliv magnetického pole Nd-Fe-B magnetu na změnu chování ropy a její tendence k tvorbě úsad u dvou vietnamských rop s vysokým obsahem parafinů. Působením magnetického pole se snížila viskozita a mez toku testovaných rop. Zároveň se zvýšil obsah lehkých parafinů s15ti až 30ti uhlíky ve vzniklých úsádách. Tyto úsady pak byly měkčí a bylo snadnější je ze stěn odstranit [8].

Možnostem odstraňování ropných úsad působením různých chemických látek a ropných frakcí (solvatačních činidel) bez i s použitím aditiva je také věnována tato práce, hodnocena je rovněž účinnost tohoto postupu vhodnými, za tímto účelem vypracovanými metodami.

2. Experimentální část

Přehled porovnávaných ropných úsad, odebraných z těžebních zařízení, ropovodu a skladovacích nádrží, aditiv a činidel použitých k extrakci je uveden níže.

Použité úsady

Úsady z vrtu Koryčany, MND

Úsady ropovodu IKL po přepravě ropy Azeri light

Úsady z ropy REB, skladovací nádrž

Solvatační činidla

Paraffin solvent (Brenntag)

Petrolej*

Plynový olej*

Střední destilát*

Lehký cyklový olej *

Bionafta (MN + 30 % hm. MEŘO)

Exxsol D 60 (Brenntag)

Aditiva

Aditivum N-spec TC25E (Brenntag)

*poskytnuto Českou rafinérskou, a.s., Litvínov

Extrakce (narušení vrstvy) ropných úsad. 1 g úsad zbavených těkavých podílů vroucích do 80 °C, mechanických nečistot a vody byl navážen do vialek o objemu 30 cm³, které byly poté umístěny do sušárny a zahřáty na teplotu 80 °C pro rozpuštění úsad a vytvoření definiovaného povrchu. Po vychladnutí bylo do vialek přidáno zhruba 14 cm³ daného solvatačního činidla. Při použití aditiva činila jeho koncentrace v činidle cca 2,5 % hm. Vialky obsahující úsadu a činidlo byly umístěny na třepačku a protřepávány při 150 cyklech za minutu po dobu 1 resp. 2; 4 a 6 hodin. Bezprostředně poté byly kapalně fáze (extrakty) z vialek odpipetovány.

Stanovení koncentrace ropných úsad UV spektrometrií. Stanovení koncentrace úsad v extraktech bylo provedeno stanovením velikosti plochy pod UV spektry změřenými na UV spektrometru SHIMADZU UV-1601 ve spojení se softwarem UV-1601PC po předchozí kalibraci pomocí standardních roztoků příslušných kombinací úsada/solvatační činidlo o koncentraci 4.10⁻² % hm. a 2.10⁻¹ % hm., v rozmezí vlnových délek 400 až 690 nm. Pro vzorky úsad rozpuštěných v lehkém cyklovém oleji (LCO) byly pro sledování absorpce záření z důvodu odlišného absorpčního chování zvoleny vlnové délky 550-690 nm. Při použití UV spektrometrie musely být některé vzorky extraktů dále ředěny příslušným činidlem s ohledem na měřicí rozsah UV spektrometru.

Stanovení koncentrace ropných úsad vysokoteplotní plynovou chromatografií. Stanovení bylo provedeno na chromatografu ThermoQuest TRACE 2000 s FID detektorem (HTGC-FID doplněném zařízením pro kryogenní chlazení pece kapalným dusíkem, se softwarem pro sběr a vyhodnocení dat Chrom-Card, resp. SimDiChrom. Ke kalibraci retenčního chování nasycených sloučenin v závislosti na jejich bodu varu byl použit sirouhlíkový roztok standardu obsahující n-alkany C₃ až C₁₀₀. Na chromatografickou kolonu byl dávčován vždy 1 µl sirouhlíkového roztoku.

Vyhodnocení extrakčních experimentů bylo provedeno na základě odečtení ploch extraktů a ploch příslušných čistých solvatačních činidel.

3. Výsledky a diskuse

Výsledky provedených analýz shrnuje tabulka 1. Z této tabulky je mimo jiné patrné, že výsledky stanovené metodou UV spektrometrie a vysokoteplotní plynové chromatografie s vyhodnocením pomocí odečtu ploch se v některých případech značně odlišují. Tyto odchylky jsou způsobeny tím, že metody mohou být zatíženy až cca 30 % chybou, která může dále mírně vzrůstat s nutností ředění vzorku před vlastní analýzou. V případě analýzy pomocí vysokoteplotní plynové chromatografie, kdy má signál rozpouštědla výrazně větší intenzitu než signál úsady. To je způsobeno pohybem v oblasti detekčního limitu FID detektoru při eluci látek ze sledovaných úsad. U analýzy pomocí UV spektrometrie snižuje absorpční hrana rozpouštědel použitelný interval vlnových délek, což má opět vliv na nárůst chyby stanovení.

Vzhledem k chybám použitých metod, které byly pozorovány při měření standardních roztoků lze konstatovat, že se pro výsledky stanovené oběma metodami řádově shodují.

Tabulka 1 Koncentrace úsad v extraktech stanovené UV spektrometrií a HTGC-FID (doba extrakce 1 hod.)

Úsada	Solvatační činidlo	Hustota činidla při 15 °C (kg.m ⁻³)	Výsledná koncentrace	
			UV (% hm)	GC-FID (%hm.)
Koryčany	Exxsol	792	0,17	0,19
	Paraffin solvent	875	0,14	0,22
	Petrolej	803	0,16	0,10
	Plynový olej	845	0,03	0,06
	Střední destilát	835	0,06	0,05
	LCO	968	0,07	0,00
	Bionafta	848	0,03	0,02
Azeri light	Exxsol	-	0,47	0,75
	Paraffin solvent	-	0,27	0,80
	Petrolej	-	0,47	0,34
	Plynový olej	-	0,22	0,10
	Střední destilát	-	0,18	0,41
	LCO	-	0,30	0,08
	Bionafta	-	0,25	0,10
REB	Exxsol	-	0,59	0,53
	Paraffin solvent	-	0,40	0,95
	Petrolej	-	0,64	0,31
	Plynový olej	-	0,33	0,15
	Střední destilát	-	0,29	0,13
	LCO	-	0,40	0,07
	Bionafta	-	0,32	0,10

Pro celkové hodnocení účinnosti testovaných solvatačních činidel byly použity výsledky získané UV spektrometrií, která se na základě experimentů provedených v průběhu kalibrace přístroje jevila přesnější. Toto hodnocení je uvedeno v tabulce 2, ve které číslice 1 označuje nejúčinnější a číslice 7 nejméně účinné solvatační činidlo.

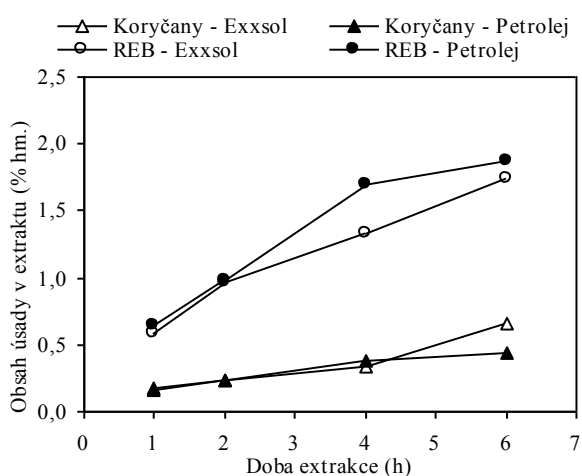
Jak vyplývá z tabulky 2, nejlepší schopnost odstraňovat úsady měl petrolej a činidlo Exxsol. Horší účinnost vykazoval Paraffin solvent a LCO. Jako nejméně účinná činidla byla vyhodnocena bionafta a střední ropný destilát.

Pro sledování vlivu času na odstraňování úsad byla vybrána nejúčinnější solvatační činidla, tj. Exxsol a petrolej. Z úsad pak byla vybrána parafinická úsada Koryčany a dále kvůli odlišnému charakteru způsobenému vyšším obsahem asfaltenu a jiným typovým složením úsada REB.

Tabulka 2 Hodnocení účinnosti jednotlivých rozpouštědel při odstraňování dané úsady

Úsada	Solvatační činidlo						
	Exxsol	Paraffin solvent	Petrolej	Plynový olej	Střední destilát	LCO	Bionafta
Koryčany	1	3	2	6	5	4	7
Azeri light	2	4	1	6	7	3	5
REB	2	3	1	5	7	4	6
Celkové hodnocení	2	3	1	5	7	4	6

Vliv času na vyextrahované množství jednotlivých úsad je uveden na obrázku 1. Tato časová závislost byla stanovena analýzou získaných extraktů pomocí UV spektrometrie.

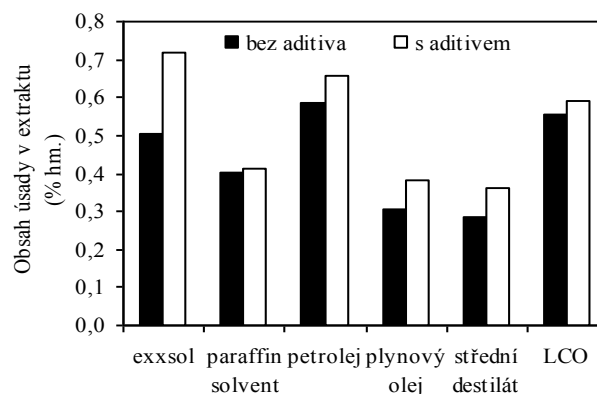
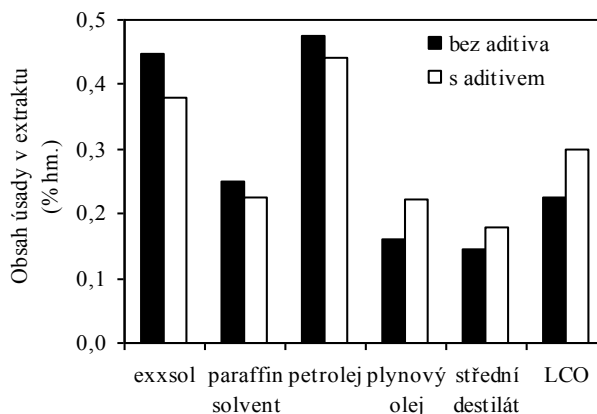
**Obr. 1** Vliv doby extrakce na odstraňování úsad

Z výsledků je patrný pouze mírný nárůst množství odstraněné úsady Koryčany v závislosti na prodlužující se době extrakce, a to v případě obou použitých solvatačních činidel. Snaha zvýšit množství odstraněné úsady cestou prodlužování doby působení solvatačních činidel se v tomto případě jevila jako ne zcela efektivní. Naproti tomu výraznější nárůst odstraněného množství při použití obou solvatačních činidel pak byl pozorován v případě úsady REB.

Dále byl zkoumán vliv aditivace solvatačních činidel, a to na úsádách Azeri light a REB, při přidávku cca 2,5 % hm. aditiva N-spec TC25E. Takovýto přírůstek aditiva byl zvolen jakožto maximální možné ekonomicky únosné řešení. Ostatní podmínky extrakčního experimentu byly analogické jako při odstraňování úsad bez aditivace. Vyhodnocení bylo realizováno UV spektrometrií, přičemž bylo ověřeno, že přírůstek aditiva nemá vliv na provedenou kalibraci. Výsledky experimentů jsou uvedeny na obrázku 2 a 3.

Ze získaných výsledků vyplývá jistý pozitivní efekt aditivace solvatačních činidel na odstraňování úsady REB, jehož velikost je závislá na konkrétní kombinaci úsada – činidlo. U úsady Azeri light pak docházelo při některých kombinacích úsada/činidlo dokonce ke snížení množství odstraněné úsady při použití aditiva.

Všechny tyto výsledky je však nutné vzhledem k možné chybě stanovení pomocí UV spektrometrie považovat za ne zcela průkazné.

**Obr. 2** Porovnání odstraňování úsady REB neaditivovanými a aditivovanými solvatačními činidly**Obr. 3** Porovnání odstraňování úsady Azeri light neaditivovanými a aditivovanými solvatačními činidly

4. Závěr

Porovnání účinnosti solvatačních činidel při odstraňování, resp. narušení pevnosti ropných úsad bylo provedeno pomocí extrakčních experimentů s jednotlivými kombinacemi úsada – solvatační činidlo. Tyto experimenty byly vyhodnoceny jednak UV spektrometrií a vysokoteplotní plynovou chromatografií

s FID detektorem. UV spektrometrie se na základě poznatků zjištěných v průběhu kalibrace jevila jako metoda přesnější,

Nejlépejší schopnost odstraňovat úsady měl petrolej a činidlo Exxsol. Horší účinnost vykazoval Paraffin solvent a LCO. Jako nejméně účinná činidla byla vyhodnocena bionafta a střední ropný destilát.

S prodlužující se dobou extrakce docházelo k určitému nárůstu odstraněného množství úsad.

U úsady REB byl pozorován pozitivní efekt aditivace solvatačních činidel na odstraněné množství, přičemž jeho velikost byla závislá na konkrétní kombinaci úsada – solvatací činidlo. U úsady Azeri light byl efekt aktivace nejednoznačný.

Poděkování

Tato práce byla realizována za finanční podpory MŠMT ČR v rámci projektu č. MSM 6046137304 a za finanční podpory akciové společnosti MERO ČR, a.s.

Literatura

1. Boukadi A., Philp R. P., Thanh N. X.: Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography. *Applied geochemistry* 20, No. 10, s. 1974 – 1983, (2005).
2. Adewusi V. A.: Prediction of wax deposition potential of hydrocarbon systems from viscosity-pressure correlations. *Fuel* 76, No. 12, s. 1079 – 1083, (1997).
3. Riberio F. S., Souza Mendest P. R., Braga S. L.: Obstruction of pipelines due to paraffin deposition during the flow of crude oils. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 40, No. 18, s. 4319 – 4328, (1997).
4. Fusi L.: On the stationary flow of a waxy crude oil with deposition mechanism. *Nonlinear Analysis* 53, s. 507 – 526, (2003).
5. Létoffé J. M., Claudy P., Kok M. V., Garcin M., Volle J. L.: Crude oils: characterization of waxes precipitated on cooling by d.s.c. and thermomicroscopy. *Fuel* 74, No. 6, s. 810 – 817. (1995).
6. Venkatesan R., Nagarajan N. R., Paso K., Yi Y. B., Sastry A. M., Fogler H. S.: The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. *Chemical Engineering Science* 60, s. 3587 – 3598, (2005).
7. Zhang X., Tian J., Wang L., Zhou Z.: Wettability effect of coatings on drag reduction and paraffin deposition prevention in oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 36, s. 87 – 95, (2002).
8. Tung N. P., Vinh N. Q., Phong N. T. P., Long B. Q., Hung P. V.: Perspective for using Nd – Fe – B magnets as a tool for the improvement of the production and transportation of Vietnamese crude oil with high paraffin content. *Physica B* 327, s. 443 – 447, (2003).

Summary

*František Procháska, Daniel Maxa,
Gustav Šebor, Jana Rychlá*

*Vysoká škola chemicko-technologická
Ústav technologie ropy a alternativních paliv
Technická 5, Praha 6, Frantisek.Prochaska@vscht.cz,
tel./fax 220444237, http://www.vscht.cz/trp/*

Evaluation of solvation agents for crude oil deposit removal

Crude oil deposits formation represents a serious problem for crude oil production, transport and storage. Considering this fact a great attention has been paid to removing of crude oil deposits. This work deals with the removing of crude oil deposits using chemical substances and petroleum fraction with and without addition of paraffin removal agent. Efficiency of this procedure is also evaluated using suitable methods.