

VLIV TEPLOTNÍHO NAMÁHÁNÍ ROPY NA JEJÍ CHOVÁNÍ PŘI DLOUHODOBÉM SKLADOVÁNÍ

Lukáš Darebník, Daniel Maxa, Petr Straka, Gustav Šebor

Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha 6, tel.: 220444224, e-mail: darebnikl@seznam.cz

V laboratorním měřítku byly provedeny experimenty modelového skladování ropy. Zkoumaný vzorek byl nejprve teplotně namáhán - zahříván na čtyři různé teploty - 40, 60, 80 a 100 °C a po následném ochlazení na původní teplotu podroben modelovému skladování. Jako referenční vzorek posloužil vzorek ropy, který změnou teploty neprošel. Vyhodnocení procesu modelového skladování pak bylo provedeno na základě stanovení obsahu a distribuce n-alkanů ve vzniklých vrstvách úsad. V článku je podrobně diskutováno jak množství, tak kvalita úsad vzniklých během procesu modelového skladování s ohledem na rozdílnou počáteční teplotu ohřevu zkoumané ropy. Bylo zjištěno, že teplotní historie ropy výrazně ovlivňuje její chování během skladování.

Klíčová slova: ropné úsady, teplotní historie, dlouhodobé skladování ropy

Došlo 19. 2. 2013, přijato 29. 5. 2013

1. Úvod

Vylučování pevné fáze z ropy a následná tvorba úsad během jejího skladování představuje jeden ze závažných problémů, se kterým se ropný průmysl potýká. Vznikající ropné úsady jsou složitou multikomponentní směsí, která kromě přítomných nerozpustných podílů (minerální látky, pevné organické látky, produkty koroze technologického zařízení) obsahuje hlavně rozpustné organické látky, a to především vysokomolekulární nasycené uhlovodíky s převažujícím podílem n-alkanů a asfaltenu [1-5].

Jsou to právě vysokomolekulární n-alkany, které, jakožto látky s malou rozpustností za nízkých teplot, mají tendenci z ropy krystalizovat a tím způsobovat nežádoucí problémy nejen při jejím skladování, ale i při její těžbě a dopravě [6,7]. Platí, že čím vyšší je obsah těchto látek v ropě, tím větší (a tedy finančně více nákladné) potíže mohou nastat [8].

Asfaltenu pak, díky alifatickým řetězcům, které jsou součástí jejich struktury, mohou za určitých okolností s vysokomolekulárními n-alkany interagovat a ovlivňovat tak jejich nízkoteplotní chování [9].

Predikce stability ropy během jejího skladování pouze na základě získaných analytických údajů není z důvodu vzájemného ovlivňování jednotlivých skupin ropných látek dostatečně spolehlivá [10]. Z hlediska hodnocení a kvantifikace samotného procesu usazování (zvláště při reálných podmínkách, ať už v potrubí, či v nádrži) pak v literatuře existuje pouze několik seriózních studií [11]. Jedním ze způsobů, jak jednotlivé druhy rop hodnotit z hlediska jejich vhodnosti k dlouhodobému skladování je vytvoření modelu skladovací nádrže a modelové usazování rop [12].

Důležitým faktorem ovlivňujícím četnost, tvar a velikost parafinických krystalů při jejich vzniku v ropném základu je časový průběh teploty a mechanického namáhání ropy samotné. Ten označujeme souhrnným pojmem „teplotní a mechanická historie“ vzorku.

Je-li ropa během ochlazování míchána, dochází ke vzniku shluků krystalů, přičemž bylo zjištěno, že s vyšší rychlostí míchání a ochlazování vznikají shluky menších rozměrů [13].

Velikost vznikajících parafinických částic pak přímo ovlivňuje rychlost jejich sedimentace a následnou tvorbu úsad na dně skladovací nádrže.

Předkládaná práce měla za cíl sledovat změnu chování ropy za podmínek skladování, která nastane pouhou změnou velikosti a morfologie parafinických částic způsobenou tepelnou úpravou vzorku, aniž by se však změnilo jeho průměrné složení.

2. Experimentální část

2.1. Analyzované vzorky

V provedených experimentech byla použita ruská ropa REBCO (Russian Export Blend Crude Oil) odebraná přímo z ropovodu Družba na tankovišti společnosti MERO ČR, a.s.

2.2. Experimenty modelového skladování rop v laboratorním měřítku

Pro experimenty laboratorního skladování rop, jehož účelem byl odhad jejich stability během dlouhodobého skladování, byla vyvinuta metodika umožňující simulaci podmínek při skladování ve zmenšeném měřítku [12]. Jednotlivé postupy byly navrženy tak, aby bylo možno ve zkráceném čase získat pro další analýzu vzorky z různých vrstev sloupce ropy, skladované při dané teplotě, a zjistit, zda a v jaké míře dochází ke změně složení ropy, zejména v důsledku usazování vysokomolekulárních n-alkanů, případně asfaltenu.

2.3. Příprava vzorků před uložením

Použitá tepelná úprava vzorku de facto simuluje postupný pokles teploty, ke kterému dochází od těžby po finální úsek přepravy ropy, a při kterém se postupně

zvětšuje podíl vykrystalizovaných parafinických uhlovodíků. Při těchto procesech je ropa díky proudění (ve vrtu, v potrubí) v pohybu, proto celý postup tepelné předúpravy vzorku probíhá za mírného míchání. To zároveň zajišťuje, aby v průběhu předúpravy nedocházelo k sedimentaci pevných podílů.

Vzorek ropy ve skleněné nádobě o objemu 2 l, vybavené šroubovým uzávěrem s těsněním z Vitonu a nerezovým míchadlem, byl umístěn do termostatané cely, ohřát na zvolenou vyšší teplotu a při této teplotě udržován po dobu 1 hodiny. Potom byl vzorek ochlazen konstantní rychlostí 0,6 °C/hod na sedimentační teplotu 13,5 °C, která byla dále udržována po dobu 48 hodin. Po celou dobu teplotního programu byl vzorek ropy míchán rychlostí 200 ot./min. Sedimentační válce byly plněny v plášti chlazeném na sedimentační teplotu, aby nedošlo k výrazné teplotní změně zkoumaných vzorků.

Byly testovány čtyři teploty ohřevu vzorku ropy a to 40, 60, 80 a 100 °C. Výsledky byly porovnány s výsledky získanými u vzorku téže ropy přepravené do laboratoře po odběru z ropovodu tak, aby nedošlo k jeho teplotnímu namáhání. To bylo zajištěno transportem vzorku v mobilním termostataném boxu při teplotě 13,5 °C (aktuální teplota v ropovodu), okamžitým nalitím do sedimentačního válce a jeho umístěním do chlazeného inkubátoru nastaveného na stejnou teplotu. Tím došlo k vyloučení jakékoliv změny teplotní historie tohoto vzorku a jeho usazování v laboratorních podmínkách by mělo v maximální míře odpovídat usazování reálnému, opomineme-li mírné změny teplot v nádrži během roku.

2.4. Podmínky uložení, nádoby a zařízení

Pro vlastní modelové skladování byly zvoleny skleněné válce o vnitřním průměru 43 mm a výšce 900 mm. Výška sloupce ropy 800 mm je jedna dvacitina reálné výšky skladovací nádrže na tankovišti společnosti MERO ČR, a.s., přičemž při rychlosti usazování parafinických látek odpovídající skutečnosti by mělo dojít k dvacetinásobnému zkrácení procesu tvorby úsad. Válce byly umístěny do speciálně upraveného chlazeného inkubátoru, ve kterém byly ponechány 18 dní (odpovídá jednomu roku reálného usazování ve skladovací nádrži).

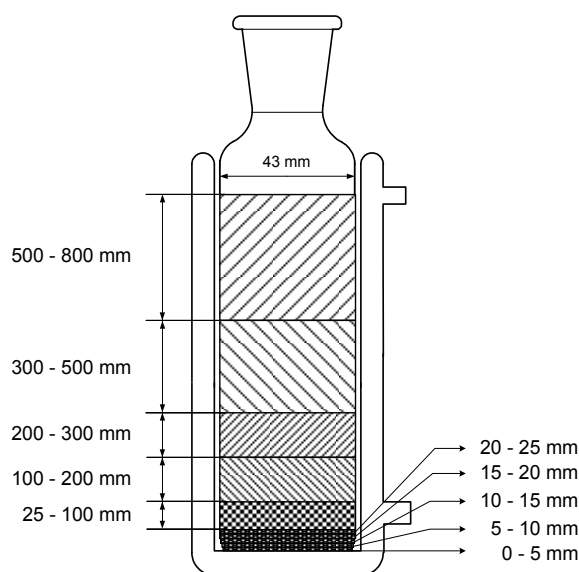
2.5. Odběry vzorků ze sloupců rop

Po vlastním procesu usazování byl každý válec zvážen a umístěn do stejného chladicího pláště jako při plnění, aby při vlastním, časově relativně náročném, odběru nedošlo k nežádoucím výkyvům teploty. Jednotlivé vrstvy byly odběrovým zařízením odebírány tak, jak je naznačeno na obr. 1 a po odběru byly vždy zváženy. První čtyři horní vrstvy a část vrstvy páté byly odsávy teflonovou kapilárou s vnitřním průměrem 2 mm, zbytek páté vrstvy a posledních pět vrstev o tloušťce 5 mm bylo odebíráno nerezovou kapilárou o vnitřním průměru 1 mm. Postupné odsávání jednotlivých vrstev bylo prováděno pomalu, s důrazem na co nejmenší

promísení jednotlivých vrstev. Z každého sloupce ropy tak bylo odebráno celkem deset vrstev o známé hmotnosti, které byly následně podrobeny detailnější charakterizaci.

2.6. Stanovení obsahu a distribuce n-alkanů v odebraných vzorcích

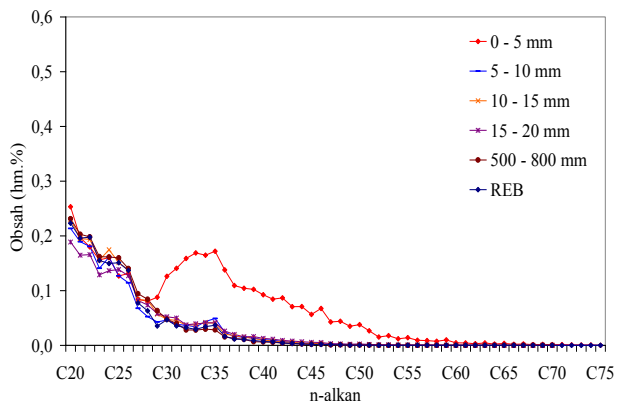
Obsah a distribuce n-alkanů v odebraných vrstvách úsad byl stanoven kombinací kapalinové adsorpční chromatografie za zvýšené teploty a vysokoteplotní kapilární plynové chromatografie [12].



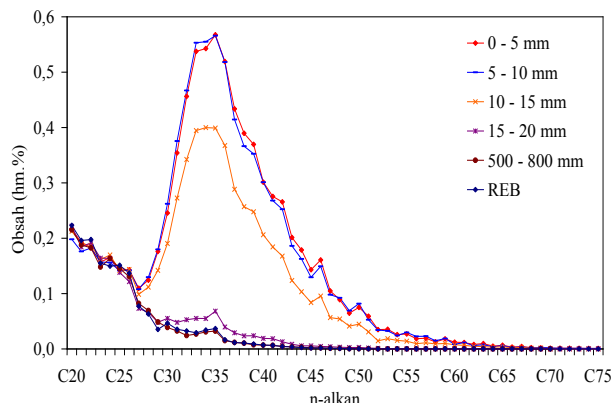
Obr. 1: Způsob odběru jednotlivých vrstev ze sedimentačního válce

3. Výsledky a diskuse

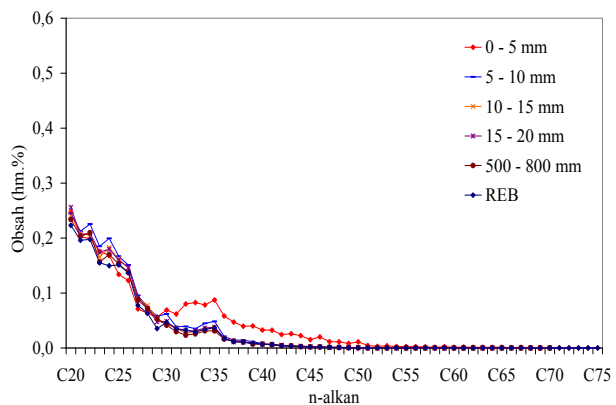
Na obr. 2 - 5 jsou uvedeny distribuce n-alkanů v jednotlivých vrstvách ropy odebraných po modelovém skladování ropy s předchozím ohřevem na různé teploty. Na obr. 6 je stejným způsobem uvedeno složení vrstev ropy bez výše uvedené tepelné úpravy. Z distribuce n-alkanů ve vrstvách ropných úsad je zřejmé, že jsou skutečně jejich dominantní složkou a že jejich vypařování je spojeno s omezenou rozpustností při teplotě skladování. Maximální koncentrace zejména ve spodních vrstvách úsad dosahují n-alkany s počtem uhlíkových atomů cca 34. Směrem k vyššímu počtu uhlíkových atomů v n-alkanech se jejich koncentrace v úsadách snižuje díky jejich nižšímu podílu v původní ropě, směrem k nižšímu pak díky jejich vyšší rozpustnosti. Koncentrace n-tetrakosanu (C_{24}) a nižších n-alkanů je pak prakticky stejná v úsadách i původní ropě, což lze interpretovat tak, že jejich rozpustnost při teplotě skladování je dostatečná a proto nedochází k jejich krystalizaci.



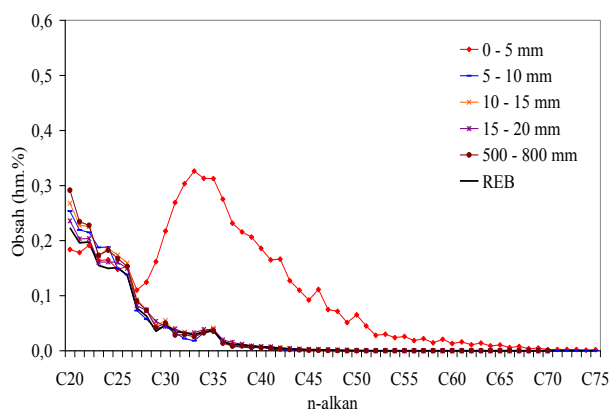
Obr. 2: Obsah a distribuce n-alkanů ve vrstvách po modelovém skladování ropy REBCO při teplotě 13,5 °C - ohřev na 40 °C



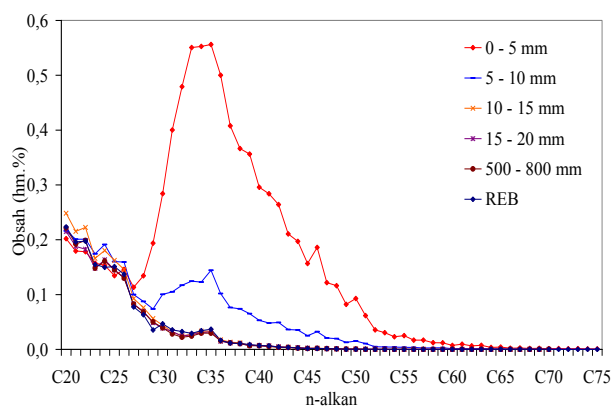
Obr. 5: Obsah a distribuce n-alkanů ve vrstvách po modelovém skladování ropy REBCO při teplotě 13,5 °C - ohřev na 100 °C



Obr. 3: Obsah a distribuce n-alkanů ve vrstvách po modelovém skladování ropy REBCO při teplotě 13,5 °C - ohřev na 60 °C



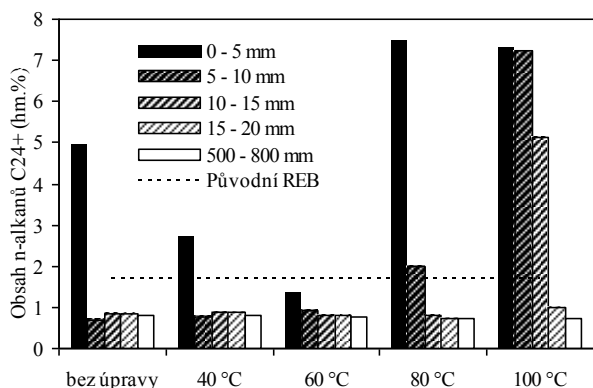
Obr. 6: Obsah a distribuce n-alkanů ve vrstvách po modelovém skladování ropy REBCO při teplotě 13,5 °C - bez teplotního namáhání



Obr. 4: Obsah a distribuce n-alkanů ve vrstvách po modelovém skladování ropy REBCO při teplotě 13,5 °C - ohřev na 80 °C

Na obr. 7 jsou shrnuty výsledky analýz jednotlivých vrstev úsad v závislosti na teplotě předehřevu při tepelné úpravě ropy před jejím modelovým skladováním. Z výsledků je patrné, že ropa zahřátá na teplotu 60 °C měla po programovém ochlazení na sedimentační teplotu jen minimální tendenci k tvorbě úsad na dně sedimentačního válce. Naopak tepelná úprava zahrnující ohřev ropy na 100 °C způsobila vznik trojnásobného množství ropných úsad s vyšším obsahem n-alkanů C_{24}^+ v porovnání s ropou skladovanou bez předchozího teplotního namáhání.

Značný vliv tepelné úpravy ropy na její chování lze bezpochyby přičíst změnám ve velikosti parafinických částic, které následně tvoří ropné úsady, případně změnám jejich struktury či schopnosti tvořit větší shluky. Pouhou tepelnou úpravou vzorku beze změny složení nelze ovlivnit rozpustnost pevných uhlovodíků, resp. rovnováhu kapalina/pevná fáze při finální teplotě skladování.



Obr. 7: Vliv tepelné úpravy ropy na koncentraci n-alkanů v jednotlivých vrstvách úsad vzniklých po modelovém skladování

Praktická nepřítomnost úsad např. v případě vzorku podrobeného přehřevu na teplotu 60 °C je způsobena pouze velmi malou rychlostí usazování pevných částic nebo jejich shluků. Rychlost usazování částice je přitom ovlivněna viskozitou ropného olejového základu, velikostí částice a rozdílem hustot mezi materiálem částice a olejové fáze (Stokesův zákon).

Ke změně velikosti a hustoty částic při tepelné úpravě vzorků pravděpodobně dochází několika mechanismy. První skupina dějů se uplatní při zvyšování teploty:

- rozpad shluků částic uvolňováním vzájemných vazeb při zvyšování teploty,
- rozpouštění (zmenšování objemu) částic,
- úplný zánik některých částic a tedy krystalizačních jader, která by se uplatnila při následném snížení teploty,
- úplný zánik všech částic při překročení teploty vylučování parafinu (WAT).

Druhá skupina dějů pak probíhá při snižování teploty, resp. jejím ustálení:

- „rušená“ krystalizace způsobená posunem rovnováhy snížením teploty; ta přednostně probíhá na existujících krystalizačních jádrech a velikost výsledných krystalů je dána četností (koncentrací) těchto jader,
- tzv. zrání (Ostwald ripening), tedy rekrystalizace, při které se dále zvětšují velké krystaly na úkor menších,
- shlukování krystalů do větších celků propojením díky van der Waalsovým silám.

Výrazná změna chování ropy při její tepelné úpravě, která navíc vykazuje složitý průběh v závislosti na maximální dosažené teplotě, naznačuje, že výše uvedené mechanismy se uplatňují v různých fázích ohřevu a chlazení různou měrou. Postupný pokles tendence k tvorbě úsad způsobený přehřevem k teplotě 60 °C může být způsoben především rozpadem shluků částic na menší, které se při následném ochlazení již nespojí. Při přehřevu na vyšší teploty se pak mohlo uplatnit úplné rozpouštění některých částic s následkem úbytku krystalizačních jader pro následné ochlazení. Menší

četnost krystalizačních jader při krystalizaci způsobuje větší velikost výsledných krystalů.

Vzhledem ke komplexnímu složení ropy se dá předpokládat, že významnou roli při uvedených dějích mohou hrát i další látky, jako např. asfalteny, které se samy o sobě vyznačují složitým chováním a interakcí s ostatními složkami v systému kapalina/pevná fáze.

Zjištěné chování je v rozporu s obecně přijímaným předpokladem, že nad teplotou vylučování parafinu (WAT), která i pro parafinické ropy většinou nepřekračuje 50 °C, jsou veškeré parafinické uhlovodíky rozpuštěny a nedochází tedy k dalším fázovým změnám, které by mohly ovlivnit krystalizaci při následném ochlazení. Z dosažených výsledků lze vyvodit, že i nad WAT existují v ropě malá množství nerozpuštěných krystalů nejvyšších n-alkanů, které ale použité techniky stanovení WAT nejsou schopny zachytit. Druhou možností je, že při teplotách nad WAT stále dochází ke změnám částic jiných látek, které mohou působit jako krystalizační centra, například asfaltenů.

4. Závěr

Teplotní historie ropy výrazně ovlivňuje její chování během dlouhodobého skladování. Tepelnou úpravou, zahrnující přehřev ropy a její následné pomalé ochlazení, se výrazně změnila intenzita tvorby úsad v modelovém systému simulujícím velkokapacitní zásobník. Zatímco tendence k tvorbě parafinických úsad při přehřevu na teplotu do cca 60 °C se zmenšuje, při přehřevu na teplotu vyšší (80 °C, 100 °C) se naopak tato tendence zvětšuje. Uvedené složité chování ropy lze vysvětlit pouze kombinovaným vlivem několika procesů, ke kterým při jejím ohřevu a ochlazení dochází. Tyto procesy pravděpodobně zahrnují v závislosti na teplotě nejen úbytek objemu parafinických částic, ale i jejich úplné rozpouštění, které má za následek úbytek krystalizačních jader a změnu výsledného počtu a velikosti částic. Významná je pravděpodobně i změna v počtu, velikosti a struktuře shluků, které parafinické částice v ropě vytvářejí. Výsledkem je odlišná rychlost usazování, daná nejen velikostí částic, ale i jejich hustotou, resp. kompaktností v případě shluků.

Poděkování

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

Literatura

1. Xiaoli Y., Kilpatrick P.: Asphaltenes and Waxes do not interact synergistically and coprecipitate in solid organic deposit; *Energy & Fuels* 19, 2005, s. 1360.
2. 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, 2005, s. 1974.

3. Fazal S. A., Zarakkar S. S., Joshi G. C.: Studies on sludge from storage tank of waxy crude-oil. 1. Structure and composition of distillate fractions; Fuel Science & Technology International 13, 1995, s. 881.
4. Fazal S. A., Zarakkar S. S., Joshi G. C.: Studies on sludge from waxy crude-oil storage tank. 2. Solvent fractionation; Fuel Science & Technology International 13, 1995, s. 1239.
5. Fazal S. A., Rai R., Joshi G. C.: Characterization of sludge waxes from crude oil storage tanks handling offshore crude; Pet. Sci. & Technol. 15, 1997, s. 755.
6. Kasumu S. A., Arumugam S., Mehrotra K. A.: Effect of cooling rate on the wax precipitation temperature of "waxy" mixtures; Fuel 103, 2013, s. 1144.
7. Lin M., Li Ch., Yang F., Ma Y.: Isothermal structure development of Qinghai waxy crude oil after static and dynamic cooling; Pet. Sci. & Eng. 77, 2011, s. 351.
8. Kuzmič A. E., Radošević M., Bogdanič G., Sriča V., Vukovič R.: Studies on the influence of long chain acrylic esters polymers with polar monomers as crude oil flow improver additives; Fuel 87, 2008, s. 2943.
9. Alcazar-Vara A. L., Buenrostro-Gonzalez E.: Characterization of the wax precipitation in Mexican crude oils; Fuel Processing Technology 92, 2011, s. 2366.
10. García M. C., Carbognani L.: Asphaltene-Paraffin structural interaction. Effect on crude oil stability; Energy & Fuels 15, 2001, s. 1021.
11. Zougari I. M.: Shear driven crude oil wax deposition evaluation; J. of Pet. Sci. & Eng. 70, 2010, s. 28.
12. Straka P., Maxa D., Šebor G., Šimáček P.: Sborník 14. konference Aprochem 2005, Milovy, s. 339.
13. Kané M., Djabourov M., Volle J. L., Lecharine J. P., Frebourg G.: Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow; Fuel 82, 2003, s. 127.

Summary

*L. Darebník, D. Maxa, P. Straka and G. Šebor
Department of Petroleum Technology and Alternative
Fuels, Institute of Chemical Technology, Prague*

The influence of thermal strain on crude-oil behavior during its long-term storage

Experiments with model storage of crude oil were carried out in laboratory scale. Crude oil samples were thermally treated by heating and successive cooling to the temperature of model storage. Maximum temperature of the temperature program used was 40 °C, 60 °C, 80 °C and 100 °C. The crude oil sample, which did not undergo the thermal treatment used, was taken as a reference. The content and distribution of n-alkanes in the emerging deposits after the process of simulated crude oil storage were evaluated. The effect of heating temperature upon quantity and quality of deposits is discussed. It was found that the thermal history of crude oil had a strong influence on its behavior during model storage.