

MOŽNOST REDUKCE TVORBY ÚSAD PŘI SKLADOVÁNÍ SUROVÉ ROPY POUŽITÍM POLYMERNÍCH ADITIV

Violetta Pospelová, Daniel Maxa, Petr Straka

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav technologie ropy a alternativních paliv
Violetta.Pospelova@vscht.cz*

Dlouhodobé skladování ropy je provázáno změnou její kvality zejména v důsledku sedimentace vody a pevných podílů, především parafinických uhlovodíků. Odstraňování a likvidace úsad ze dna skladovacích nádrží představují nejen finanční náklady spojené se ztrátou části skladovaného média a provozem čistících technologií, ale také zdržení při odstávkách nádrží. V současné době se používají především mechanické a chemické způsoby prevence či odstranění úsad. V práci byl experimentálně vyhodnocen způsob prevence či zpomalení vzniku úsad vlivem přidavku polymerních látek, které mohou zpomalovat sedimentaci pevných parafinických částic. Experimenty probíhaly ve zmenšeném laboratorním modelu skladovací nádrže, vznik úsad byl hodnocen na základě obsahu a distribuce n-alkanů ve spodních vrstvách modelu. Porovnány byly dva typy polymerních přípravků, původně navržených pro snížení tlakové ztráty v potrubí při čerpání, přičemž jeden z nich vykázal významné snížení rychlosti tvorby úsad.

Klíčová slova: ropné úsady, dlouhodobé skladování ropy, n-alkany

Došlo 19. 3. 2018, přijato 18. 5. 2018

1. Úvod

1.1. Skladování ropy a vliv na její kvalitu

Komplexní složení a heterogenní charakter surové ropy způsobuje technologické problémy v různých fázích těžby, transportu a zpracování této suroviny. Jedním z problémů je vylučování některých podílů a vznik úsad na stěnách potrubí či dnech skladovacích nádrží, což může vést ke zvýšenému opotřebení těžebního zařízení, komplikacím při dopravě suroviny ropovody a snižování kapacity skladovacích nádrží. Nádrže pro skladování ropy existují v různých provedeních, která se liší především podle kapacity a umístění, resp. technických a klimatických podmínek. V případě velkokapacitního skladování se jedná především o nadzemní vertikální válcové nádrže s plovoucí střechou s objemem 10000 – 125000 m³. V těchto zásobnících se ropa přechovává před dalším zpracováním v rafineriích. Zvláštní případ z hlediska skladování představují strategické hmotné rezervy, které se vytvářejí pro případ výpadku dodávek ropy například při havárii ropovodů. Objem, způsob tvorby a možnosti využití státních nouzových zásob ropy jsou upraveny legislativně [1].

Při dlouhodobém skladování dochází ke změně kvality rop zejména v důsledku sedimentace vody a pevných podílů, jejichž organická část sestává (hlavně u tzv. sladkých rop) především z vyšších parafinických uhlovodíků, jejichž rozpustnost při nízkých teplotách je malá a tak mají tendenci vylučovat se ve formě pevné fáze. Kromě parafinů se na tvorbě úsad mohou významně podílet další vysokomolekulární sloučeniny, zejména asfalteny, které mají schopnost interagovat s vyššími alkany a ovlivňovat jejich krystalizaci.

V současné době se problém tvorby úsad v nádržích řeší pravidelným mícháním např. pomocí vrtulových míchadel, dále lze již vytvořené úsady zpětně rozmíchat do

objemu ropy tryskovými míchadly, případně se vrstva úsad odstraňuje mechanicky. Všechny uvedené metody jsou spojeny s významnými náklady. Především odstraňování úsad, jejichž tvorbě se nepodařilo zabránit, resp. nebylo možné je resuspendovat, je časově, technicky i finančně náročné. Proto se používá prakticky pouze v případě pravidelných odstávek nádrží za účelem inspekce a oprav.

Další možností řešení problémů se sedimentací parafinických úsad jsou preventivní opatření spočívající v aditivaci skladované suroviny látkami, ovlivňujícími krystalizaci alkanů, případně chování vyloučené pevné fáze ve výsledné suspenzi.

1.2. Vliv jednotlivých podílů ropy na tvorbu úsad

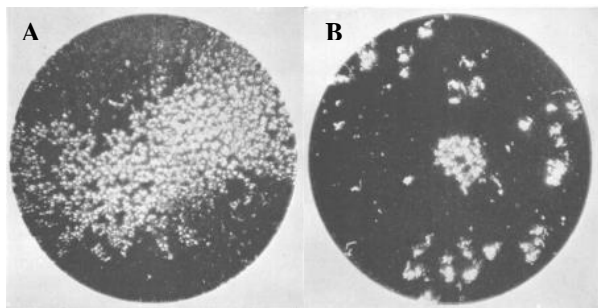
Uhlovodíkové sloučeniny přítomné v ropě lze rozdělit do skupin n-alkanů, izoalkanů, cykloalkanů a aromátů, přičemž do struktury uvedených sloučenin mohou být dále integrovány heteroatomy, cykloalkany a aromáty mohou být rozvětvené a mít více než jeden kruh [2, 3]. Většina uhlovodíků (izoalkany, cykloalkany, aromáty) tvoří kapalný podíl ropy, vysokomolekulární parafíny a asfalteny jsou pak tuhé látky, které jsou v ropě částečně rozpuštěny. Zastoupení složek se liší dle původu ropy a je charakteristickou vlastností pro každý druh ropy, resp. obchodované ropné směsi.

Z uhlovodíků se na tvorbě pevné fáze nejvíce podílejí n-alkany, protože jsou málo rozpustné v ropě při nízkých teplotách a mají tendenci krystalizovat. Podobné chování pak vykazují i další uhlovodíky, které mají dostatečně vysokou molekulovou hmotnost a v molekule obsaženou takovou část struktury, která je schopna zúčastnit se krystalizace. Uhlovodíky krystalizující při nízkých teplotách z ropy nebo jejich frakcí jsou pak označovány jako parafin. Jejich rozpustnost klesá s rostoucím počtem uhlíkových atomů a je velmi závislá na teplotě.

Např. v ropném ložisku jsou alkyly rozpouštěny v ropě, ale snížením teploty po vytěžení a při následné manipulaci a přepravě dojde ke změně rovnováhy a dochází k jejich krystalizaci. Zatímco teplota (a do jisté míry i tlak) rozhodují o množství vykrystalizované pevné fáze, další faktory jako průtok, rychlost změny teploty či přítomnost dalších látek ovlivňují morfologii vznikajících krystalů a částic a následně fyzikálně-chemické vlastnosti a chování ropy [4-7].

Parafíny se mohou dále dle struktury dělit na makrokrystalické a mikrokrystalické. Lineární alkyly jsou hlavními složkami makrokrystalických parafinů a vedou k vytváření krystalů jehlovitého tvaru, zatímco rozvětvené, cykloalkanické a aromatické složky s dlouhým řetězcem tvoří tzv. mikrokrystalické parafíny. Makrokrystalické přispívají k problémům během těžby a dopravy, mikrokrystalické se více podílejí na usazování krystalů na dně nádrží [6, 8].

Rozpustnost parafinů je přímo závislá na teplotě, proto teplota je dominantním a nejkritičtějším faktorem pro usazování parafinů [9]. Za podmínek panujících v ropném ložisku (především vysoká teplota) jsou parafíny většinou rozpouštěny v roztoku. Změny teploty, tlaku a množství rozpouštěných plynů při těžbě a proudění ropy na povrch a následně do zásobních nádrží jsou faktory, které způsobují snížení rozpustnosti parafinu. Teplota, při které se objevují první krystaly parafinických podílů, je označovaná jako teplota vylučování parafinů (WAT). V závislosti na hydrodynamických podmínkách či vlivu ostatních látek může dojít k jejich shlukování a usazování v potrubí anebo během skladování v nádržích. Průběh tvorby větších krystalových shluků je na obr. 1 [10-12].



Obr. 1 A- Čerstvě vyloučené krystaly parafinů, B- Krystaly parafinů po shlukování [12]

Fig. 1 A- Wax crystals freshly precipitated from crude oil, B- Wax crystals coagulated [12]

Při statických podmínkách a absenci toku vysrážené molekuly parafinu mohou vytvořit gel, v jehož struktuře se časem zvětšuje obsah parafinu a tím se zvyšuje jeho pevnost [13].

Kromě aktuální teploty, je prokázán vliv „teplotní historie“ na množství vytvořených úsad. Experimentálně bylo např. zjištěno, že předehřev ropy na teplotu do 60 °C během dlouhodobého skladování vede k menšímu množství úsad, ale předehřev na vyšší teplotu kolem 80 °C se projeví větší náchylností k tvorbě úsad [14]. Toto cho-

vání však není u všech typů rop stejné. Dané vlivy souvisejí se změnou velikostí krystalů, jejich počtu a schopnosti tvořit větší shluky.

Mezi látky, které mohou mít velký vliv na počátek krystalizace i průběh vylučování parafinických uhlovodíků, patří pryskyřice a asfalteny. Základem molekul obou skupin látek jsou aromatické systémy, obsahující dlouhé parafinické alkylsubstituenty a cykloalkanické kruhy [3]. Pryskyřice a asfalteny se však liší velikostí aromatického systému a molekulovou hmotností, což má za následek rozdíl v rozpustnosti v alifatických uhlovodících. Podle tzv. koloidní teorie jsou molekuly asfaltenů dispergovány v ropě ve formě mikrokoloidních částic, či micel. Pryskyřice tyto částice obklopují a stabilizují tak celý koloidní systém [15]. Dojde-li k narušení systému (např. vymýváním pryskyřic), micely se seskupují do větších vysokomolekulárních celků a můžou se z ropy vyloučit a začít se usazovat [16].

Bylo prokázáno, že asfalteny slouží jako nukleační centra pro molekuly parafinů, přispívají k jejich srážení a zvýšení viskozity ropy při teplotách pod bodem krystalizace [11]. Dále se ukázalo, že dobře dispergované asfalteny snadno interagují s parafíny a mohou být i plně začleněny do jejich struktury. Důsledkem je pak pomalejší krystalizace, a z toho důvodu se mechanismus chování asfaltenů vůči parafinům považuje za podobný mechanismu působení polymerních inhibitorů krystalizace [11].

1.3. Proces sedimentace, stárnutí úsad

Pohyb sedimentující částice v kapalném prostředí je vyvoláván rozdílem její tíhy a vztlakové síly vyvolané kapalinou, a zároveň brzděn odporem prostředí. Pro malé kulové částice a tedy nízké hodnoty Reynoldsova čísla lze ustálenou rychlost usazování vypočítat podle vztahu [17, 18]:

$$v_u = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_p - \rho)}{\eta} \cdot r_p \cdot g,$$

Kde v_u je rychlost usazování, ρ_p a ρ hustoty prostředí a částice, η viskozita prostředí, r_p poloměr částice a g gravitační zrychlení. Ze vztahu vyplývá, že rychlost sedimentace je nepřímo úměrná viskozitě prostředí.

V případě sedimentace parafinických částic v ropách je popis usazování složitější z několika důvodů:

- Parafinické částice mají široké rozmezí velikostí, ale i tvarů (morfologie), často tvoří shluky.
- Hustota částice není rovna hustotě krystalů n-alkanů díky tomu, že uvnitř částic je uzavřen velký podíl kapalné ropné fáze.

Z faktorů rozhodujících o rychlosti usazování lze za určitých okolností ovlivnit morfologii a velikost parafinických částic (zmíněnou tepelnou a mechanickou historií) a viskozitu.

Souběžně s usazováním probíhají další procesy, a to rekrystalizace n-alkanů za prokázané interakce parafinických částic a asfaltenů, čímž dále dochází ke změnám tvarů a velikosti částic a tvorbě shluků. Krystalizací parafinů dochází nejen ke vzniku izolovaných částic, ale

také k tvorbě gelů s komplexní morfologií, které představují třírozměrnou síťovou strukturu vznikající propojováním krystalů parafinů, které se chovají jako porézní médium. Zejména v prostředí s teplotním gradientem (stěna potrubí) molekuly parafinických uhlovodíků dále difundují do této struktury, čímž se zvyšuje jejich celkový obsah a také pevnost vytvořených úsad. Jejich konzistenci a vlastnosti dále ovlivňuje obsah vody a anorganických podílů, jako např. písek, bahno a korozní produkty [19]. Sedimentací částic v konečné fázi vzniká na dnech nádrží suspenze smíšená s kapalným ropným podílem [2, 10].

1.4. Řešení problémů vzniku ropných úsad

Postupný nárůst vrstvy úsad de facto snižuje skladovací kapacitu zásobníků, ale může způsobovat další technické problémy. Preventivně se problém tvorby úsad v nádržích řeší pravidelným mícháním např. pomocí vrtulových míchadel. Díky postupnému nárůstu viskozity úsad způsobenému stárnutím se zpětné rozmíchání úsad do objemu skladovaného materiálu, případně jejich mechanické odstranění stává obtížnějším. Z tohoto důvodu je nutné kal pravidelně odstraňovat, nebo je nutno preventivně zabránit jeho usazení [2, 20, 21].

Tradiční způsoby čištění skladovacích nádrží jsou založeny na jedné ze čtyř metod. Ruční odstraňování kalu je nejběžnější a nejlevnější způsob čištění nádrží, je však obvykle časově náročné a potřebná doba odstávky nádrží a nevyužití skladovací kapacity znamená ekonomické ztráty. Většina kalů se obvykle musí zpracovat a pak likvidovat jako nebezpečný odpad, navíc je ruční čištění spojeno s prací v prostředí obsahujícím toxické a hořlavé páry uhlovodíků uvolňujících se ze zbytků ropy a úsad [24]. Automatizované čištění je variací ruční metody, kdy manuální činnosti nahrazuje činnost dálkově ovládaného zařízení. Tato metoda je ovšem drahá a neřeší nutnost odvětrávání hořlavých par a likvidaci odpadů [22]. Čištění může být podpořeno použitím pomocí různých povrchově aktivních látek nebo rozpouštědel, popsány byly metody využívající činnosti mikroorganismů. Tyto metody jsou účinné při použití v kombinaci s míchacím zařízením, zajišťujícím dokonalý styk činidla s kalem. V posledních letech se rozšířila aplikace tryskových míchadel (jet mixer), pracujících na principu cirkulace obsahu nádrže pomocí trysek, umístěných v její dolní části. V současnosti je tato technologie pravidelně používána k míchání a čištění nádrží na centrálním tankovišti ropy (CTR) Nelahozeves [22].

Prevence či inhibice tvorby úsad může být založena na účinku různých typů látek [8]:

- Disperzanty (povrchově aktivní látky, prevence shlukování částic do větších celků a jejich ulpívání na površích).
- Inhibitory krystalizace nebo modifikátory krystalů parafinů (ovlivnění velikosti a morfologie částic v době jejich vzniku) [23, 24].

Preventivní metody mají potenciál pro významné úspory oproti postupům dodatečného odstraňování. Jejich nevýhodou je citlivost na složení konkrétních typů

rop [8]. I to může být důvod, proč se přídavky uvedených látek pro omezení tvorby úsad v nádržích před skladováním prakticky nepoužívají, dostupné zdroje literatury uvádí jen prevenci proti usazování parafinů v potrubí.

1.5. Návrh způsobu ovlivnění tvorby ropných úsad

V rámci práce byl ověřen způsob ovlivnění chování ropy během sedimentace pevných podílů přídavkem polymerních látek, původně určených pro snížení hydrodynamického odporu v potrubí, kde určitým způsobem ovlivňují reologické vlastnosti ropy nebo ropných produktů. Předpokladem účinnosti přídavku těchto látek za statických podmínek skladování je změna zdánlivé dynamické viskozity za podmínek pohybu sedimentující parafinické částice, která způsobí zpomalení sedimentace a následně tvorby úsad.

Úspěšné použití aditivace snižující rychlost usazování by umožnilo eliminaci nebo alespoň snížení četnosti míchání nádrží, případně problémy s dodatečným odstraňováním úsad. Aditiva snižující hydrodynamický odpor, tzv. DRA (drag reducing agent) [25] pomáhají řešit energetickou náročnost ropovodní a produktovodní přepravy, která je dána nutností překonávání tlakové ztráty způsobené třením v potrubí. Čerpání ropy a ropných produktů zpravidla probíhá za podmínek turbulentního proudění, charakterizovaného vysokou hodnotou Reynoldsova čísla. Za těchto podmínek se významná část kinetické energie kapaliny maří vytvářením turbulencí a vírů. Přídavkem malého množství DRA (desetiny až stovky $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) lze snížit náchylnost kapaliny k tvorbě turbulencí a tedy ztrátám energie, což se v praxi projeví snížením tlakové ztráty a úměrně tomu také výkonu potřebného pro čerpání.

Existují dvě přijatelná vysvětlení mechanismu snížení odporu pomocí roztoků polymeru. První teorie je založena na elastických vlastnostech polymeru. Roztok polymeru i ve zředěné formě může být považován za viskoelastickou tekutinu. Polymer má schopnost uchovávat elastickou energii a šířit příčné vlny, které pak tlumí vznikající malé víry. Druhý teoretický mechanismus je založený na prodloužení stočených polymerních molekul. Protahování takových polymerních struktur vede ke zvýšení viskozity u stěny potrubí a tím vlastně snížení Re. Důsledkem je menší tvorba turbulencí a snížení hydrodynamického odporu [25].

DRA jsou nejčastěji polymery anebo povrchově aktivní látky. Je známo, že následující charakteristiky DRA zlepšují jeho účinnost [25]:

- Vysoká molekulová hmotnost. Je důležitějším parametrem kvality DRA, čím větší je molekulová hmotnost, tím menší množství DRA je potřebné jako pracovní koncentrace. Zpravidla polymery s menší molekulovou hmotností než 10^5 g/mol nejsou aktivní pro snížení aerodynamického odporu.
- Odolnost proti degradaci ve smyku.
- Rychlá rozpustnost v přepravující se kapalině
- Odolnost proti degradaci teplem, světlem, chemicky anebo biologicky.

Mezi polymery rozpustnými v uhlovodících jsou di- enové kaučuky, amorfni polyolefiny, vyšší polyalkylakryláty a polyalkylmethakryláty, polyalkylstyreny, polyvinylalkylethery a některé další méně dostupné polymery. Bylo prokázáno, že poly- α -olefiny mají nejlepší kompatibilitu se surovou ropou. Účinnost DRA je závislá na dávkování - se zvyšující se koncentrací DRA se dosahuje výraznější snížení aerodynamického odporu [25]. Pracovní koncentrace účinných typů polymerů však zpravidla nepřevyšuje 10 ppm [26]. Překročení doporučené dávky DRA může díky zvýšení viskozity mít opačný efekt na snížení odporu [25].

Cílem práce je ověření možnosti ovlivnění chování ropy během dlouhodobého skladování jako prevence tvorby úsad pomocí přídatku komerčních DRA aditiv jako látek zpomalujících sedimentaci, a vyhodnocení jejich účinnosti v laboratorním modelu skladovací nádrže.

2. Experimentální část

Vyhodnocení účinnosti přídatku polymerních přísad, původně určených jako DRA aditiva, pro omezení vzniku úsad při dlouhodobém skladování rop byl použit laboratorní model – válcová nádoba, v níž byly skladovány jak vzorky čistých rop, tak ropy aditivované dvěma přípravky DRA o různých koncentracích při teplotě 10 °C. Tvorba úsad byla vyhodnocena na základě analýz vrstev nade dnem nádoby, zaměřených na celkovou koncentraci a složení přítomných n-alkanů.

2.1. Použité vzorky

Pro experimenty byla použita surová ropa Arabian Light s charakteristikami uvedenými v tabulce 1.

Tab. 1 Základní parametry testované ropy [24]

Tab. 1 Basic parameters of the tested oil [24]

Parametr	Hodnota
Hustota při 15 °C (kg.m ⁻³)	865,8
Složení (%hm.):	
nasyčené uhlovodíky	51
aromáty	39
pryskyřice	6
asfalteny	3
parafíny	5

Pro danou experimentální práci byla vybrána dvě různá polymerní aditiva, jejichž základní parametry jsou shrnuty v tabulce 2.

2.2. Příprava směsí

Simulace uskladnění rop v laboratoři byla prováděna v sedimentačních válkách o objemu přibližně 0,25 l a výšce cca 800 mm. Zpočátku byla připravena koncentrovaná směs surové ropy a aditiva o koncentraci 500 mg/l, aditivum bylo dispergováno v ropě pomocí magnetického míchadla.

Tab. 2 Porovnávaná aditiva a jejich základní charakteristiky

Tab. 2 Used additives and their basic characteristics

Označení:	A	B
Vzhled	Bílá kapalina	Bílá kapalina
Složení	Polyalfaolefin, směs alkoholů a glykolů	Polyalfaolefin, rostlinný olej
Bod tání (°C)	-	-20
Bod varu (°C)	-	64,5
Hustota (kg.m ⁻³)	870 – 970 (při 15,6 °C)	880 – 920 (při 20 °C)
Viskozita (mPa.s)	350 (při 511 s ⁻¹ , 25 °C)	-
Rozpustnost	rozpustný v uhlovodících	rozpustný v uhlovodících, nerozpustný ve vodě

Následně byly připraveny směsi surové ropy a koncentráty dle požadované cílové koncentrace aditiva. Složení směsí udává tabulka 3.

Tab. 3 Parametry připravených směsí

Tab. 3 Parameters of prepared mixtures

Označení vzorku	Doba skladování [dny]	Objem surové ropy [l]	Koncentrace aditiva [mg/l]	
			A	B
AR01	7			
AR02	14	0,25	0	0
AR03	21			
AR100A1	7			
AR100A2	14	0,25	100	0
AR100A3	21			
AR200A1	7			
AR200A2	14	0,25	200	0
AR200A3	21			
AR100B1	7			
AR100B2	14	0,25	0	100
AR100B3	21			
AR200B1	7			
AR200B2	14	0,25	0	200
AR200B3	21			

2.3. Odběry vzorků

Po ukončení sedimentace (7, 14 a 21 dní) byl proveden odběr vzorků ze dna každého válce do předem zvážených vialek. Odběr byl prováděn pomocí speciálního zařízení tak, aby nebyly promícháním porušeny jednotlivé vrstvy potenciálních úsad [10]. Nejdříve byla odsáta převážná část náplně válce tak, aby zbyl objem kapaliny do výšky cca 50 mm. Následně byly postupně odsáty

vzorky jednotlivých vrstev po 5 mm. Odebrané vzorky byly zváženy.

2.4. Analýzy odebraných vrstev

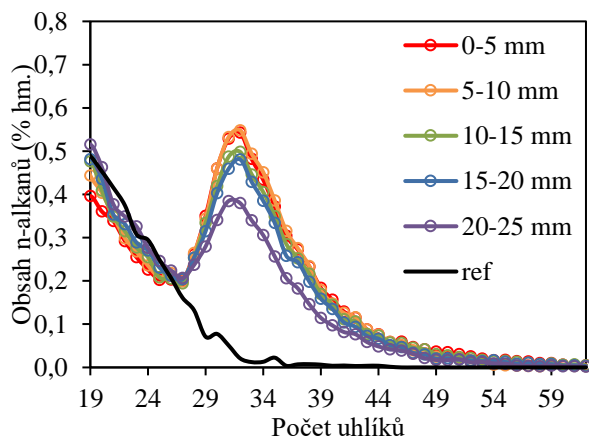
Jednotlivé vrstvy byly charakterizovány celkovým obsahem a zastoupením jednotlivých n-alkanů jako reprezentantů parafinických uhlovodíků. V prvním kroku byl kapalinovou adsorpční chromatografií získán koncentrát nasycených uhlovodíků, který byl následně analyzován pomocí plynové chromatografie se zaměřením na koncentraci přítomných n-alkanů. Postup analýz byl publikován v předchozí studii [15].

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1. Distribuce n-alkanů ve vzorcích

Bylo sledováno zastoupení jednotlivých alkanů ve vzorku v závislosti na výšce odebrané vrstvy. Referenci pro porovnání množství n-alkanů sloužila distribuční křivka vzorku surové ropy, odebraného z volného objemu válce, za předpokladu, že ve výšce nad 25 mm parafinové úsady nejsou přítomné. Tato referenční křivka (dále jen „ref“) je zobrazena černou barvou.

Složení úsad vzniklých v neupravené surové ropě je znázorněno na obr. 2. Ve výšce do 10 mm pak je vysokomolekulárních parafinů obsaženo nejvíc.

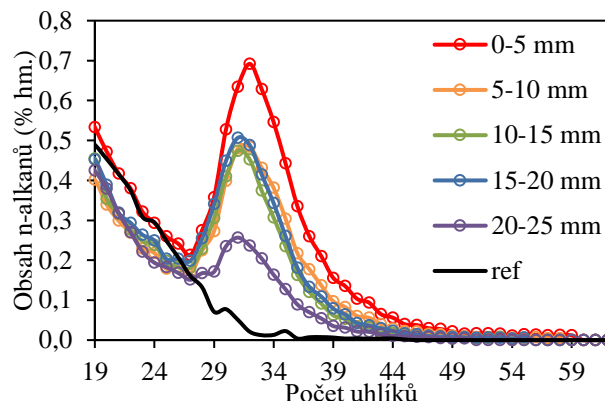


Obr. 2 Distribuce n-alkanů ve vzorku surové ropy po 14 dnech skladování

Fig. 2 Distribution of n-alkanes in a sample of crude oil after 14 days of storage

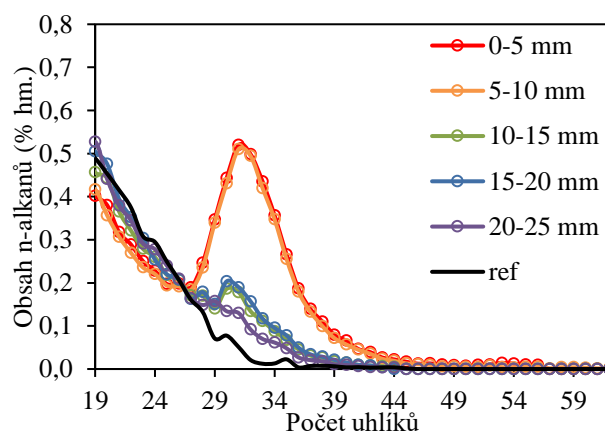
Bylo sledováno chování aditivované ropy a směs s aditivem A (obr. 3 a obr. 4) vykazovala následující vlastnosti:

- Již po prvním týdnu skladování začíná klesat obsah C_{19} až C_{26} alkanů. Výsledná data udávají pokles až o 0,2 % hm.
- Množství úsad v nejspodnější vrstvě během celé doby skladování podléhá jen nepatrné změně.
- Ve výšce 20-25 mm lze pozorovat minimální množství parafinů.



Obr. 3 Distribuce n-alkanů ve směsi ropy a aditiva A o koncentraci 100 mg l^{-1} po 14 dnech skladování

Fig. 3 Distribution of n-alkanes in a mixture of crude oil and A additive at a concentration of 100 mg l^{-1} after 14 days of storage



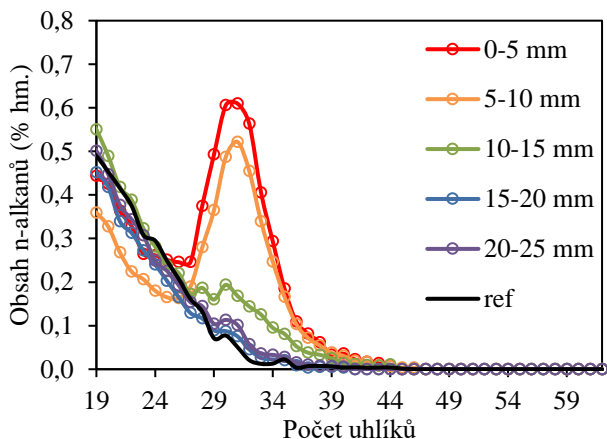
Obr. 4 Distribuce n-alkanů ve směsi ropy a aditiva A o koncentraci 200 mg l^{-1} po 14 dnech skladování

Fig. 4 Distribution of n-alkanes in a mixture of crude oil and A additive at a concentration of 200 mg l^{-1} after 14 days of storage

Zajímavé je, že výsledky po třítydenním skladování nepodporují snížení množství úsad a zase vykazují vyšší obsah n-alkanů ve všech analyzovaných vrstvách.

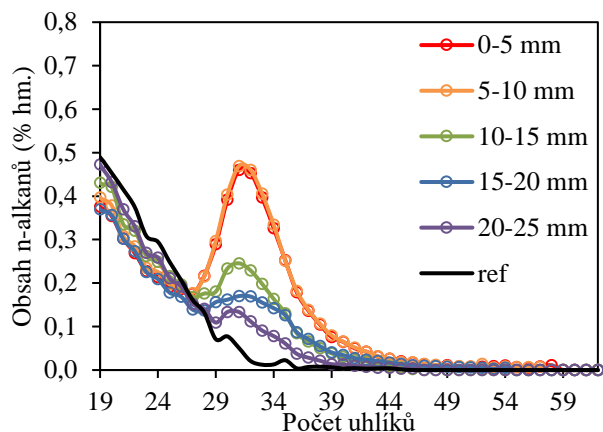
Směs ropy a aditiva B o vlastnostech uvedených v tabulce 2 po simulaci skladování vykazovala distribuci n-alkanů prezentovanou na obr. 5 a obr. 6. Veškeré vyloučené parafinické částice jsou koncentrovány na dně válce ve výšce do 15 mm, ve vyšších odebraných vrstvách pak bylo pozorováno jen minimální zvýšení obsahu n-alkanů cca $C_{25} - C_{40}$.

Při zvýšení koncentrace aditiva B (přesné parametry směsi shrnuje tab. 3) obsah n-alkanů s více než 24 uhlíky v nejspodnějších vrstvách klesá, ale narůstá ve výšce 10 až 20 mm. Daný efekt může být způsoben zpomalením rychlosti sedimentace.



Obr. 5 Distribuce n-alkanů ve směsi ropy a aditiva B o koncentraci 100 mg l⁻¹ po 14 dnech skladování

Fig. 5 Distribution of n-alkanes in a mixture of crude oil and B additive at a concentration of 100 mg l⁻¹ after 14 days of storage



Obr. 6 Distribuce n-alkanů ve směsi ropy a aditiva B o koncentraci 200 mg l⁻¹ po 14 dnech skladování

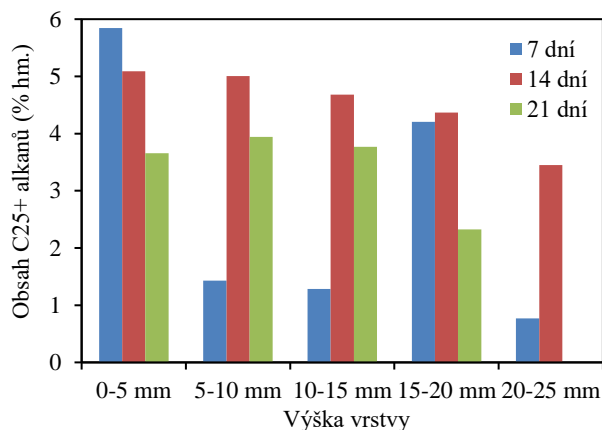
Fig. 6 Distribution of n-alkanes in a mixture of crude oil and B additive at a concentration of 200 mg l⁻¹ after 14 days of storage

3.2. Porovnání množství vytvořených úsad

Dále uvedené výsledky se soustředí pouze na obsah n-alkanů s 25 a více uhlíky ve vytvořených úsadách v závislosti na výšce odebrané vrstvy a čase skladování. Lze předpokládat, že obsah C₂₅₊ alkanů odpovídá náchylnosti analyzovaných směsí ke tvorbě úsad, proto může sloužit jako parametr pro posuzování účinnosti přidávaných polymerních aditiv.

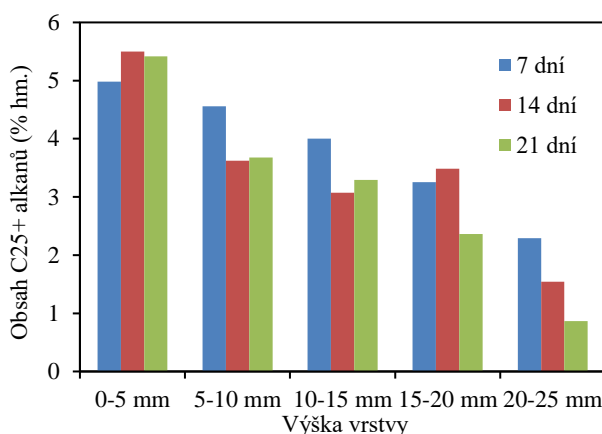
Obr. 8 prezentuje distribuci n-alkanů v jednotlivých vrstvách po skladování surové ropy bez použití aditiv a slouží jako reference. Je zřejmé, že koncentrace n-alkanů C₂₅₊ ve výšce do 20 mm je poměrně vysoká ve všech vrstvách. Vysokomolekulární n-alkany se nejvíc koncentrují na dně ve výšce do 5 mm.

Na obr. 8 je zřetelný pokles množství C₂₅₊ alkanů s časem, zejména ve výšce nad 5 mm. To však neplatí pro nejnižší vrstvu, kde se tyto alkaný patrně hromadí.



Obr. 7 Obsah C₂₅₊ alkanů v úsadách v závislosti na výšce odebrané vrstvy a čase skladování pro surovou ropy

Fig. 7 The dependence of C₂₅₊ alkanes content in crude oil deposits on the height of the collected layer and on the storage time of crude oil sample

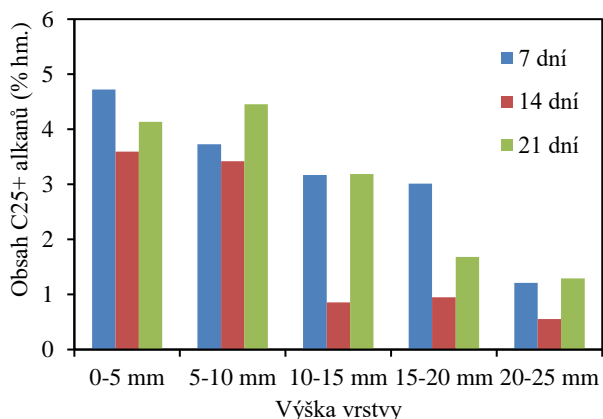


Obr. 8 Obsah C₂₅₊ alkanů v úsadách v závislosti na výšce odebrané vrstvy a čase skladování pro směs ropy a aditiva A o koncentraci 100 mg l⁻¹

Fig. 8 The dependence of C₂₅₊ alkanes content in deposits on the height of the collected layer and on the storage time of a mixture of crude oil and A additive at a concentration of 100 mg l⁻¹

Po přidavku aditiva A o koncentraci 200 mg l⁻¹ (obr. 9) je vysoký obsah C₂₅₊ alkanů zejména ve spodních vrstvách (0 až 15 mm), pak jejich obsah s výškou klesá.

Z obr. 10 je patrné, že přídavek aditiva B má obrovský vliv na množství vytvořených úsad zejména v spodních odebraných vrstvách, ve výšce od 15 mm už je množství vysokomolekulárních n-alkanů jen mírně zvýšené. Ve výšce do 15 mm je pozorovatelný nárůst množství C₂₅₊ alkanů směrem ke dnu válce, způsobený zřejmým přednostním usazováním nejdelsích alkanů kvůli velké molekulové hmotnosti a jejich koncentrováním na dně válce. Po 3 týdnech se C₂₅₊ alkaný zakonzentrovaly ve výšce 0 až 15 mm. V porovnání s referenčním vzorkem se projevil výrazný pokles úsad ve všech sledovaných časech.



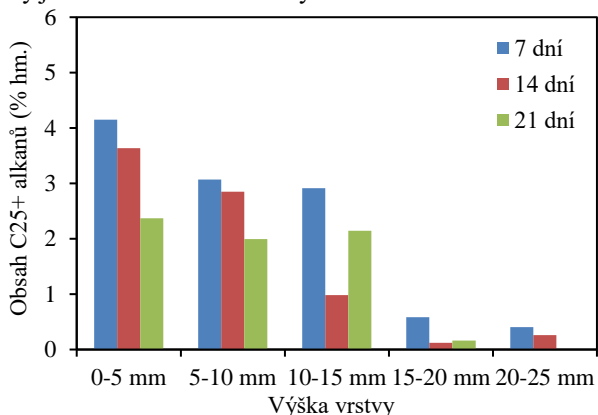
Obr. 9 Obsah C₂₅₊ alkanů v úsadách v závislosti na výšce odebrané vrstvy a čase skladování pro směs ropy a aditiva A o koncentraci 200 mg l⁻¹

Fig. 9 The dependence of C₂₅₊ alkanes content in deposits on the height of the collected layer and on the storage time of a mixture of crude oil and A additive at a concentration of 200 mg l⁻¹

Po dvojnásobném přidavku aditiva B je maximální obsah n-alkanů ve vrstvě 10 až 15 mm a pak 20 až 25 mm. Víceméně pravidelně klesající obsah vytvořených úsad lze pozorovat po dvoutýdenním skladování. Důležité je zaznamenat, že úsady jsou obsaženy i ve vyšších vrstvách.

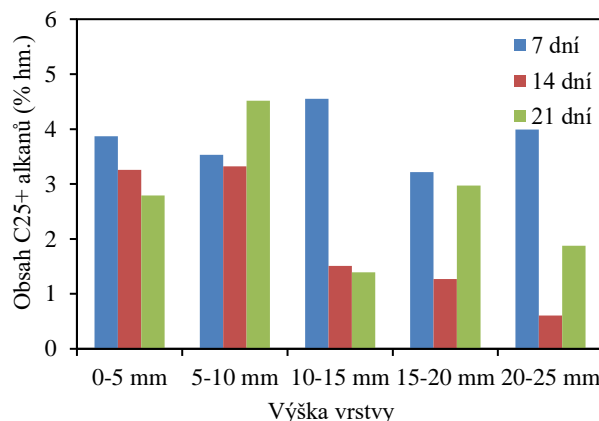
3.3. Vyhodnocení účinnosti aditiv na tvorbu úsad

Celý experiment byl založený na předpokladu, že některé vlastnosti polymerních aditiv snižujících aerodynamický odpor se dají využít nejen v podmínkách toků v potrubí, ale i při skladování v nádržích. Skutečné výsledky pro připravené směsi ropy s aditivem ale neprokázaly jednoznačně menší náchylnost směsi ke tvorbě úsad.



Obr. 10 Obsah C₂₅₊ alkanů v úsadách v závislosti na výšce odebrané vrstvy a čase skladování pro směs ropy a aditiva B o koncentraci 100 mg l⁻¹

Fig. 10 The dependence of C₂₅₊ alkanes content in deposits on the height of the collected layer and on the storage time of a mixture of crude oil and B additive at a concentration of 100 mg l⁻¹



Obr. 11 Obsah C₂₅₊ alkanů v úsadách v závislosti na výšce odebrané vrstvy a čase skladování pro směs ropy a aditiva B o koncentraci 200 mg l⁻¹

Fig. 11 The dependence of C₂₅₊ alkanes content in deposits on the height of the collected layer and on the storage time of a mixture of crude oil and B additive at a concentration of 200 mg l⁻¹

Současně se objevila řada nesrovnalostí a odchylek, např. výjimečné snížení koncentrace C₁₉ až C₂₅ uhlovodíků, náhlé změny distribuce n-alkanů v rámci jednoho válce, prudký pokles nebo nárůst množství úsad v závislosti na čase pro stejnou směs. Se zřetelem k náročnosti provedení experimentu, laboratorní práce je pravděpodobně největším zdrojem chyb. Neočekávané změny teploty nebo nepřesný odběr vrstev a narušení jejich celistvosti během odběru se pak mohou projevit jako odchylky od očekávaných výsledků.

Pro porovnání účinnosti aditiv tyto náhodné výkyvy v představených výsledných diagramech je nutné zanedbat. Hodnotí se schopnost aditiva o určité koncentraci omezit tvorbu úsad dle celkového obsahu vytvořených C₂₅₊ alkanů během skladování. Nejméně účinný je přídavek aditiva A o koncentraci 100 mg l⁻¹, protože se tvoří stejně vysoké množství úsad jako u referenčního vzorku, nicméně při zvýšení koncentraci na 200 mg l⁻¹ se množství úsad zmenšuje.

Použití koncentrace 200 mg l⁻¹ pro aditivum B lze vyloučit z důvodu větší náchylnosti ke tvorbě úsad, zejména po nejkratším sledovaném čase skladování, kde se projevil zvýšený obsah n-alkanů ve všech odebraných vrstvách.

Jako nejvhodnější pro skladování se jevila směs ropy s aditivem B o koncentraci 100 mg l⁻¹, kde je viditelný značný pokles celkového množství úsad s tím, že největší množství je shromážděno na dně válce. Pokles koncentrace n-alkanů signalizující tvorbu úsad se projevil ve všech sledovaných časech.

Vzhledem k tomu, že žádné podobné laboratorní studie týkající se testování vlivu polymerních aditiv typu DRA na dlouhodobé skladování ropy nejsou k dispozici, nelze získané výsledky s ničím porovnat a je doporučeno ve zvoleném směru ve studiu pokračovat. Pokročilejší studie by mohly být zaměřeny na testování polymerního aditiva B a to v rozsahu koncentrací 25 mg l⁻¹ až

100 mg l⁻¹, aby se zjistilo, jestli je aditivum účinné i při nižších koncentracích, to v neposlední řadě souvisí i s náklady pro aditivaci ropy. Kromě uvedených experimentálních postupů by bylo vhodné se zaměřit na porovnání nákladů spojených s aditivací ropy zkoumanými aditivem a současných nákladů spojených s manipulací a likvidací úsad v ropných nádržích. Významným faktorem z hlediska trvanlivosti účinku aditivace může být citlivost DRA na vystavení intenzivnímu smykovému namáhání, ke kterému dochází zejména při míchání nebo čerpání kapalín. Toto namáhání vede ke štěpení dlouhých polymerických řetězců DRA ztrátě účinnosti a mohlo by být důvodem, proč navrhovaný postup aditivace nebude slučitelný s mícháním nádrží vrtulovými nebo tryskovými míchadly.

4. Závěr

Práce byla zaměřena na potenciální řešení problému tvorby parafinických úsad během dlouhodobého skladování rop. Hlavním cílem bylo zpomalit proces sedimentace parafinických částic a snížit tak množství vytvořených úsad pomocí přidavku látek ovlivňujících reologické vlastnosti ropy, které se jinak v praxi používají jako prostředky ovlivňující proudění a následně snižující tlakovou ztrátu při potrubní přepravě. Experimenty spočívaly v modelovém laboratorním skladování surové ropy aditivované dvěma vybranými polymerními aditivem a sledování množství vznikajících úsad v čase. To bylo vyhodnoceno na základě detailní analýzy spodních vrstev ropy v sedimentačních nádobách pomocí kombinace chromatografických technik. Jako parametr určující přítomnost úsad byl vybrán obsah n-alkanů v jednotlivých odebraných vrstvách. Porovnáním s chováním referenčního vzorku surové ropy byla vyhodnocena účinnost přidavků aditiv při bránění sedimentaci a redukci množství, případně změně složení úsad.

Byly zaznamenány rozdíly v účincích obou aditiv na sedimentaci parafinických látek, ačkoli jejich účinná složka je podobná. První z aditiv nevykázalo významný účinek bez ohledu na dávkování, zatímco druhý testovaný přípravek skutečně zpomalil proces sedimentace a tím snížení tvorby úsad, dokumentovaného poklesem koncentrace vysokomolekulárních n-alkanů ve vyšších vrstvách u dna sedimentační nádoby.

Získané výsledky naznačují potenciální cestu ke zpomalení změn kvality ropy při dlouhodobém skladování a tvorby úsad na dně skladovacích zásobníků. Další výzkum by měl být zaměřen na vliv dávkování a typu ropy na účinnost aditivace, s následným vyhodnocením ekonomických přínosů takového řešení v porovnání s klasickými postupy.

5. Literatura

1. *Zákon č. 189/1999 Sb. Zákon o nouzových zásobách ropy, o řešení stavů ropné nouze a o změně některých souvisejících zákonů (zákon o nouzových zásobách ropy)*. 1999; Available from:

- <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/1999-189/zneni-20160101>.
2. Speight, J.G., *The Chemistry and Technology of Petroleum, Fifth Edition*. 2014: Taylor & Francis.
3. Blažek, J. and V. Rábl, *Základy zpracování a využití ropy*. 2 ed. 2006, Praha: VŠCHT. 254.
4. Kutcherov, V. and A. Chernoutsan, *Crystallization and glass transition in crude oils and their fractions at high pressure*. International journal of thermophysics, 2006. **27**(2): p. 474-485.
5. Han, S., et al., *Method to determine the wax solubility curve in crude oil from centrifugation and high temperature gas chromatography measurements*. Energy & Fuels, 2010. **24**(3): p. 1753-1761.
6. Boukadi, A., R.P. Philp, and N.X. Thanh, *Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography*. Applied Geochemistry, 2005. **20**(10): p. 1974-1983.
7. Aiyajina, A., et al., *Wax formation in oil pipelines: A critical review*. International journal of multiphase flow, 2011. **37**(7): p. 671-694.
8. Garcia, M.d.C., et al., *Paraffin deposition in oil production. Oil composition and paraffin inhibitors activity*. Petroleum science and technology, 1998. **16**(9-10): p. 1001-1021.
9. Zhu, T., J.A. Walker, and J. Liang, *Evaluation of wax deposition and its control during production of Alaska north slope oils*. 2008, University of Alaska.
10. Straka, P., et al., *Mikroskopické hodnocení sedimentace parafinických částic v ropách in APROCHEM 2010* 2010: 19.-21. 4. 2010 Kouty nad Desnou.
11. Ariza-León, E., D.-R. Molina-Velasco, and A. Chaves-Guerrero, *Review of studies on asphaltene-wax interaction and the effect thereof on crystallization*. CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro, 2014. **5**(5): p. 39-53.
12. Reistle Jr, C., *Paraffin and congealing-oil problems*. 1932, United States. Government Printing Office.
13. Venkatesan, R., et al., *The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions*. Chemical Engineering Science, 2005. **60**(13): p. 3587-3598.
14. Darebník, L., et al., *Vliv teplotního namáhání ropy na její chování při dlouhodobém skladování*. PALIVA, 2013. **5**(2): p. 44 - 48.
15. Leontaritis, K. and G.A. Mansoori, *Asphaltene flocculation during oil production and processing: A thermodynamic colloidal model*. in *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. 1987. Society of Petroleum Engineers.
16. Leontaritis, K. *Asphaltene deposition: A comprehensive description of problem manifestations and modeling approaches*. in *SPE production operations symposium*. 1989. Society of Petroleum Engineers.
17. Míka, V., L. Neuzil, and f. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Chemicko-inženýrská,

Chemické inženýrství II. Vol. Vyd. 2., přeprac. 1999, Praha: Vysoká škola chemicko-technologická.

18. Bartovská, L. and M. Šišková, *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 6 ed. 2010, Praha: VŠCHT. 262.
19. Noll, L., *Treating paraffin deposits in producing oil wells*. 1992, National Inst. for Petroleum and Energy Research, Bartlesville, OK (United States).
20. Koyase, H., K. Funaki, and A. Morita, *Method of preventing deposition of sludge in liquid tank and of removing deposited sludge*. 1987, Google Patents.
21. Kumar, B. *Petroleum oily sludge and the prospects of microwave for its remediation*. in *International Journal of Engineering Research and Technology*. 2013. IJERT.
22. Heath, G.M., R.A. Heath, and Z. Dunder, *Paraffinic sludge reduction in crude oil storage tanks through the use of shearing and resuspension*. Acta Mont Slovaca, 2004. **9**: p. 184-188.
23. Pedersen, K.S. and H.P. Rønningsen, *Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point, and viscosity of waxy crude oils*. Energy & fuels, 2003. **17**(2): p. 321-328.
24. Kelland, M.A., *Production chemicals for the oil and gas industry*. 2014: CRC press.
25. Karami, H. and D. Mowla, *Investigation of the effects of various parameters on pressure drop reduction in crude oil pipelines by drag reducing agents*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2012. **177**: p. 37-45.
26. Nesyn, G.V., et al., *Laboratory evaluation of the drag reduction additives effectiveness*. Procedia Chemistry, 2015. **15**: p. 371-377.

Summary

Violetta Pospelová, Daniel Maxa, Petr Straka

Study of possibility of reducing deposits formation during crude oil storage using polymeric additives

This study focuses on problems associated with the long-term storage of crude oil. The long-term storage is accompanied by a change in quality of petroleum, mainly due to the sedimentation of water and solids, especially paraffinic hydrocarbons. Currently used methods to remove deposits are chemical and mechanical cleaning of tanks. Each of these methods has different disadvantages, for instance, complicated ecological disposal of deposits. The aim of this work is a verification of a new way for prevention or slowing of sediments deposition. The method is based on an addition of polymeric compounds originally intended to reduce the aerodynamic resistance in pipelines affecting the rheological properties of crude oil. The assumption of the efficiency of these additives under static storage conditions is the change of the apparent dynamic viscosity, which causes slowing down the sedimentation of solid paraffin particles. The experiments were carried out in a laboratory model of the storage tank. Two types of polymeric compounds in a mixture with crude oil at two different concentrations were compared. The sample mixtures were stored for three periods of time equivalent to 6, 12, 18 months in a real tank. After storage, five consecutive layers were taken from the bottom of each sedimentation cylinder. Separation of saturated hydrocarbons was performed by high-temperature adsorption liquid chromatography with special sorbents. Subsequently, the samples were analyzed by gas chromatography. The deposition was evaluated by the content and distribution of n-alkanes in the lower layers of the model. One of the additives showed a significant reduction in the rate of deposition. Since no similar laboratory studies on the influence of drag-reducing polymer additives on long-term storage of oil are available, it is recommended to continue the research in the selected direction.