

VLIV TEPLoty NA STRUKTURU PARAFINICKÝCH ČÁSTIC V ROPÁCH

Kateřina Němcová, 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, email: nemcovak@vscht.cz*

Parafinické částice, které se vyskytují v menší či větší míře v ropě, se za běžných podmínek z velké části podílejí na tvorbě úsad na stěnách potrubí nebo dnech skladovacích nádrží. Tyto jevy negativním způsobem ovlivňují přepravu a skladování rop, proto jsou ve snaze o predikci chování u rop laboratorně hodnoceny různé fyzikálně-chemické vlastnosti. Podmínkou opakovatelnosti stanovení vlastností rop je zajištění takového způsobu manipulace se vzorky, který nezpůsobí změny struktury přítomné pevné fáze a následné zkreslení výsledků. Cílem experimentů bylo mikroskopické sledování struktury parafinických částic v ropách podrobných změnám teploty, simulujícím různé varianty skladování vzorku mezi jeho odběrem a vlastním laboratorním hodnocením. Výsledky ukazují, že při ochlazení a opětném ohřevu vzorků na původní teplotu dochází k návratu k podobným vlastnostem parafinických částic, zatímco ohřev a následné zchlazení vede k jejich nevratným změnám.

Klíčová slova: parafinické částice, ropa, polarizovaná mikroskopie

Došlo 21. 7. 2012, přijato 22. 11. 2012

1. Úvod

Téměř veškerá ropa zpracovávaná v České republice pochází ze zahraničí (Rusko, Blízký východ). Pouze 2-3 % z celkového zpracovávaného objemu ropy jsou vytěžena v ČR. Kvůli závislosti na dodávkách ropy byly na území ČR vybudovány dva ropovody – Družba a IKL (Ingolstadt-Kralupy-Litvínov). Přes ropovod Družba je dopravována ruská ropa REB (Russian export blend), ropovodem IKL je dopravována ropa převážně z Ázerbájdžánu a dalších oblastí u Kaspického moře.

Nedílnou součástí rop jsou parafíny, přičemž jejich obsah se liší v závislosti na typu ropy. Parafinické částice jsou charakteristické tvorbou spojitých struktur až sítí, které mají za následek vznik nežádoucí vrstvy pevné fáze na stěnách těžebního zařízení a ropovodů či úsad na dně skladovacích nádrží. Vznik úsad však nelze přičítat jen samotným parafinům, jelikož se jedná o složitý proces, ve kterém mezi sebou interagují další v ropě obsažené složky, které se částečně na tvorbě úsad také podílí [1–4].

Hlavními složkami parafinů jsou n-alkany a isoalkany (80 až 95 % hm.), zbytek tvoří cykloalkany a v menší míře aromáty, substituované dlouhým alkylovým řetězcem [5]. Nejproblematictější z hlediska tvorby pevné fáze jsou zejména vysokomolekulární nasycené alifatické (nevětvené) uhlovodíky. Jako příklad lze uvést heptadekan, který již při laboratorní teplotě (pod 21 °C) přechází z kapalného skupenství do pevného. S přibývajícím počtem uhlíků v molekule se bod tání dále zvyšuje – triakontan (C₃₀), který se v ropných úsádách běžně vyskytuje, má bod tání 65,5 °C. Krystalizace těchto uhlovodíků je pak dána rovnováhou kapalina/pevná fáze a tedy jejich rozpustností, případně přítomností dalších látek.

Rozpustnost parafinických látek významně klesá s klesající teplotou. Pro vlastnosti ropy však není určující pouze obsah suspendované pevné fáze, ale především

velikost a tvar (morfologie) vzniklých krystalů nebo jejich aglomerátů [6]. Faktory, které mají jednoznačně největší vliv na tvorbu krystalických struktur parafinických částic, jsou teplota, složení ropné matrice a mechanické namáhání [7]. Prvním krokem krystalizace je tvorba jader krystalů (nukleace). Ta mohou být buď čistě parafinická, nebo jsou tvořena mechanickými nečistotami, nerozpustnými makromolekulárními látkami či asfaltenickými micelami. Po vzniku jader dochází k postupnému růstu krystalů ve vrstvách [8]. Posledním krokem je aglomerace krystalů (agregace) za tvorby shluků. Na velikost vzniklých krystalů, resp. shluků má vliv rychlost ochlazování a intenzita míchání. Pokud je rychlost ochlazování a rychlost proudění ropy vyšší (intenzivnější promíchání), dochází k tvorbě nových krystalů, případně rozpadu již přítomných shluků za vzniku velkého množství částic. Odlišná situace nastává, pokud je ropa ochlazována za klidu, což může nastat třeba při zarážce v ropovodu. Po vyloučení dostatečného množství parafinů a jejich následným propojením vzniká zesíťovaná třírozměrná gelová struktura, která například může komplikovat restart ropovodu po jeho odstávce [9].

Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem lze říci, že teplota, resp. její průběh („historie“) zásadně mění charakter vzorku ropy [10]. To je důležité nejen v průmyslovém měřítku, ale i v případě, že je potřeba stanovit některé parametry rop (viskozita, bod tekutosti) v laboratoři tak, aby výsledky odpovídaly stavu vzorku v době jeho odběru. V praxi přitom běžně nastává situace, kdy nelze hodnocení vzorku provést bezprostředně po odběru (např. odběr vzorku v zahraničí). Vliv teplotní a mechanické historie vzorku se řeší v případě standardních metod (např. stanovení bodu tekutosti podle ASTM D97) postupem přípravy vzorku, zahrnujícím ustálení teploty vzorku na teplotu laboratorní a udržování tohoto stavu po dobu 24 hod s následným ohřevem

zkoušeného vzorku na 45 °C, případně více (záleží na očekávané hodnotě bodu tekutosti). Z předchozích studií [10,11] však vyplývá, že ohřev může způsobit výraznou změnu v povaze vzorku oproti původnímu stavu. Pokud je cílem co nejvěrněji zachytit stav testovaného vzorku v čase odběru, je třeba zachovat jeho vlastnosti, resp. definovat podmínky manipulace se vzorkem mezi odběrem a měřením, aby nedošlo k jeho znehodnocení a následnému zkruslení výsledků.

Jednou z vhodných technik studia parafinických krystalů v ropě je mikroskopie s využitím polarizovaného světla. Metoda je využívána pro zobrazení vzorků obsahujících krystalické struktury a nachází široké uplatnění zejména v mineralogii a při studiu hornin. V kombinaci se zařízením pro regulaci teploty pozorovaného vzorku je metoda mikroskopie používána např. pro stanovení teploty počátku vylučování parafinů (WAT – wax appearance temperature) [12].

Cílem práce bylo s využitím mikroskopie v polarizovaném světle zachytit změny ve studovaných vzorcích, ke kterým dochází při ohřevu a chlazení, simulujícím změny při jejich skladování.

2. Experimentální část

2.1. Charakterizace a odběr vzorků

Pro experimenty byly použity dva typy ropy aktuálně dopravované (v roce 2011) do České republiky přes ropovody IKL a Družba. Jednalo se o směs rop Azeri Light a CPC (Caspian pipeline consortium) 82:12 obj. % a o ropu REB (Russian export blend). Ropy Azeri Light a CPC Blend jsou nízkosírné a parafinické, zatímco ropa REB středně sírná a málo parafinická.

Vzorky rop byly odebrány na centrálním tankovišti ropy společnosti MERO ČR, a.s. přímo z ropovodu při čerpání do skladovacích nádrží. V době odběru byla u směsi Azeri Light/CPC zaznamenána teplota 13,5 °C a u ropy REB 5 °C. Následoval okamžitý převoz do laboratoře při konstantní teplotě vzorku, zajištěné jeho umístěním v chladicím boxu. Po transportu byl vzorek přemístěn do inkubátoru s mikroskopem, kde teplota dosahovala hodnoty shodné s teplotou při odběru (Azeri Light/CPC 13,5 °C; REB 5 °C).

2.2. Tepelné zpracování vzorků

Porovnávané vzorky byly snímkovány nejprve při teplotě jejich odběru, poté po ochlazení nebo ohřevu na zvolené teploty (-10, 0, 20 a 30 °C) a nakonec po zpětném ohřevu nebo ochlazení na původní teplotu a stabilizaci vzorku po dobu minimálně 48 hodin.

2.3. Mikroskopie v polarizovaném světle

K pozorování a snímkování vzorků byl použit polarizační mikroskop Jenapol (Carl Zeiss) osazený digitálním fotoaparátem. Přesná teplota pozorovaného vzorku byla zajištěna umístěním mikroskopu v inkubátoru, ve kterém probíhala jak příprava vzorku, tak vlastní pozo-

rování prostřednictvím počítače, připojeného k fotoaparátu.

Pro vyhodnocení četnosti a velikosti parafinických částic v původních vzorcích byla zpracována převážná část zorného pole mikroskopu. Na vybraných shlucích parafinických částic pak byly sledovány změny způsobené ohřevem a chlazením vzorků vyhodnocením jejich velikostí a vzhledu. V dalším textu jsou snímky prezentovány v inverzním zobrazení (negativu).

2.4. Obrazová analýza

Údaje o četnosti a velikosti parafinických částic byly získány obrazovou analýzou mikroskopických snímků s použitím volně dostupného programu ImageJ v1.41. Vlastní analýza byla provedena na monochromatických snímcích uložených bez softwarové komprese v barevné hloubce 8 bitů (256 úrovní šedé). Po sjednocení úrovně pozadí byly ve snímku nalezeny hranice pozorovaných objektů (obrazů parafinických částic) automatickým prahováním a následně vyhodnocena jejich plocha. Výstupem analýzy je seznam zachycených částic s přiřazenými plochami, jejichž distribuce je dále uváděna ve formě histogramu.

3. Výsledky a diskuse

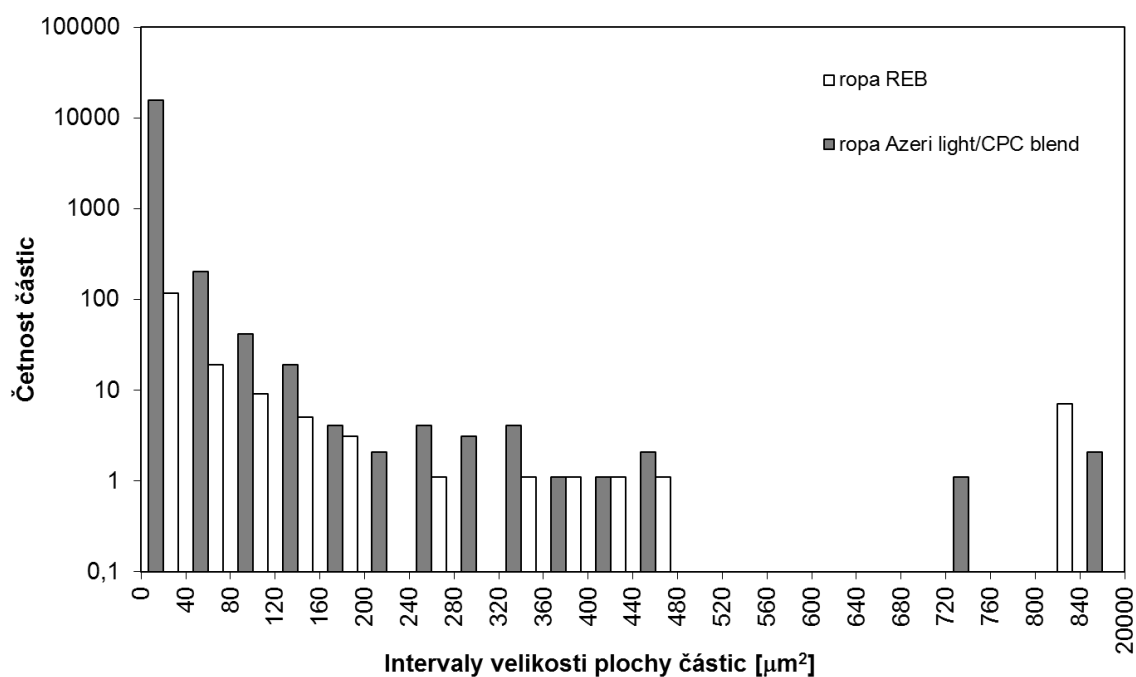
Obr. 1 znázorňuje srovnání výsledků obrazové analýzy snímků dvou porovnávaných vzorků rop v původním stavu, tedy pořízených ihned po odběru a transportu za konstantní teploty. Zobrazena je distribuce parafinických částic podle velikosti jejich plochy.

U vzorku směsi Azeri Light/CPC blend bylo na snímku nalezeno přibližně 15500 částic o velikosti menší než 40 μm², zatímco u ropy REB jen 3300, ačkoli její teplota byla významně nižší. U ropy REB však byla významná část celkové plochy tvořena většími shluky krystalů, v rámci analýzy pozorovaných jako jedna částice.

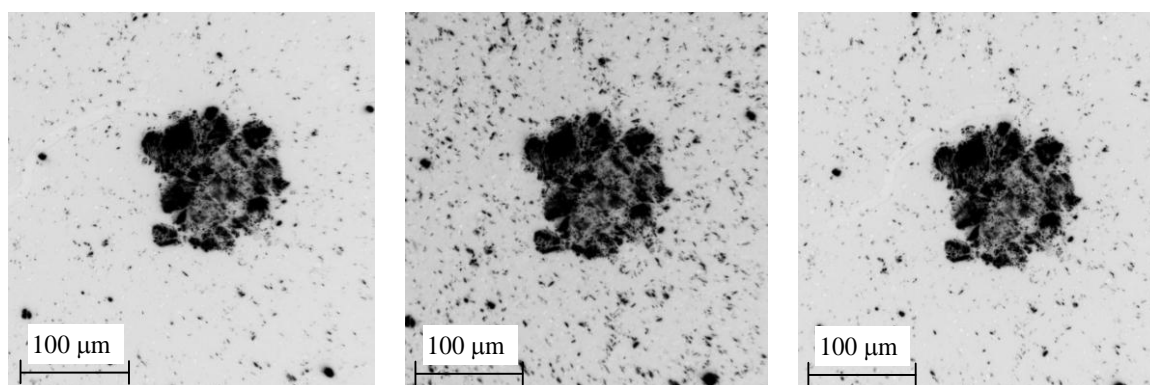
Změny způsobené ohřevem a chlazením vzorků směsi Azeri Light/CPC Blend jsou ilustrovány sérií mikrofotografií na obr. 2 až 5. Snímky ukazují vybranou částici tvořenou parafinickými krystaly ve třech fázích experimentu – původní vzorek při teplotě odběru, vzorek po změně teploty simulující různé podmínky jeho přepravy a skladování, a vzorek po návratu na původní teplotu.

Je patrné, že při ochlazení směsi Azeri Light/CPC Blend na -10 °C a 0 °C krystalizací vzrůstá počet menších parafinických částic, po ohřevu na původní teplotu se rozpouštějí prakticky pouze nově vzniklé krystaly parafinů a vzorek se tak vrací do původního stavu. Na větší částici viditelnou ve snímku nemá ochlazení a následným ohřevem žádný vliv.

Při mírném ohřevu vzorku ropy na 20 °C nedochází k výrazné změně struktury. Změna teploty je příliš malá na to, aby se podařilo zachytit významný nárůst a zpětný pokles množství pevné fáze.



Obr. 1: Porovnání distribuce parafinických částic v původních vzorcích rop REB a Azeri Light/CPC blend

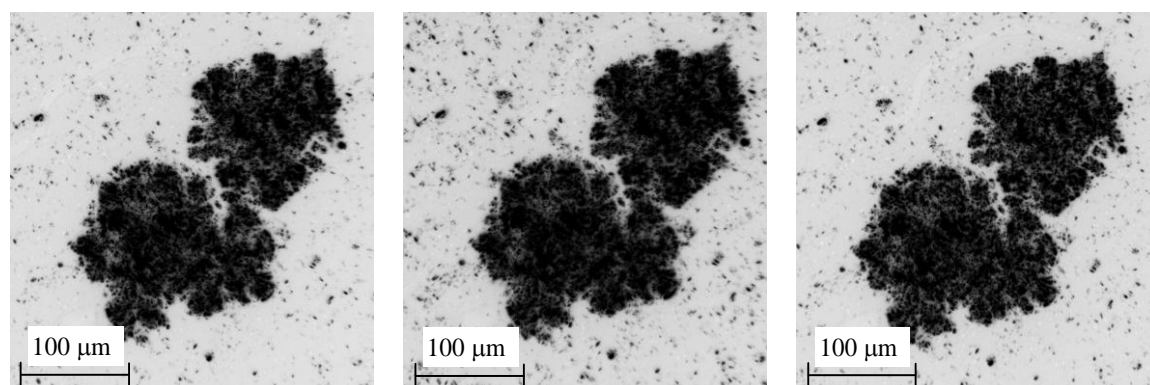


Původní vzorek, 13,5 °C

Po ochlazení na -10 °C

Po zpětném ohřevu, 13,5 °C

Obr. 2: Změny shluku parafinických částic směsi Azeri Light/CPC blend přechodným ochlazením na -10 °C

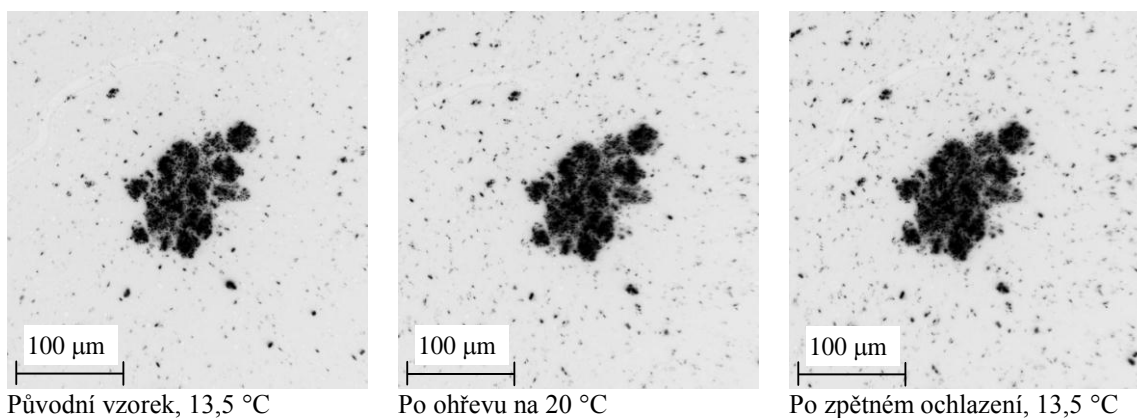


Původní vzorek, 13,5 °C

Po ochlazení na 0 °C

Po zpětném ohřevu, 13,5 °C

Obr. 3: Změny shluku parafinických částic směsi Azeri Light/CPC blend přechodným ochlazením na 0 °C

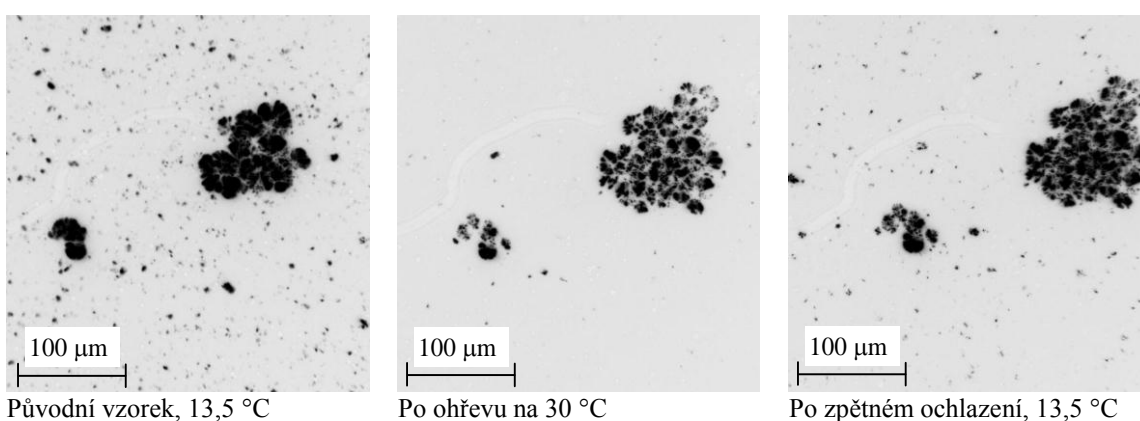


Původní vzorek, 13,5 °C

Po ohřevu na 20 °C

Po zpětném ochlazení, 13,5 °C

Obr. 4: Změny shluku parafinických částic směsi Azeri Light/CPC blend přechodným ohřevem na 20 °C



Původní vzorek, 13,5 °C

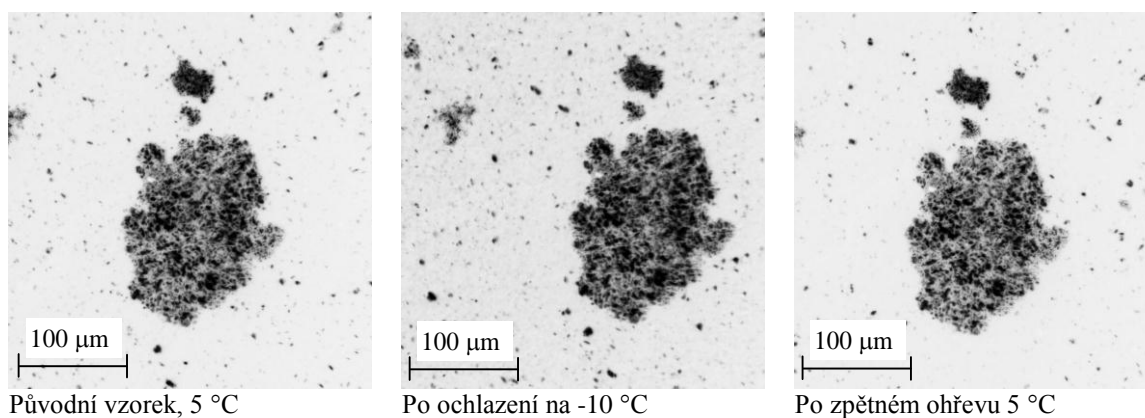
Po ohřevu na 30 °C

Po zpětném ochlazení, 13,5 °C

Obr. 5: Změny shluku parafinických částic směsi Azeri Light/CPC Blend přechodným ohřevem na 30 °C

Výrazných změn je dosaženo ohřevem vzorku na 30 °C. Téměř veškeré menší krystaly jsou rozpuštěny, po návratu na původní teplotu však nedochází k jejich kompletnímu opětovnému vzniku. U velké částice se projevila změna tvaru, velikosti i struktury a především byla narušena její kompaktnost, což by při následném mechanickém namáhání (zamíchání) způsobilo její rozpad.

Snímky vzorků ropy REB, podrobených obdobným změnám jako u předchozího vzorku, jsou prezentovány na obr. 6 až 9. Výsledky experimentu jsou podobné jako u směsi Azeri Light/CPC blend - při ochlazení na -10 °C je zachován charakter větší parafinické částice a narůstá počet nově vzniklých malých krystalů. Po ohřevu je konečný stav srovnatelný s původním.

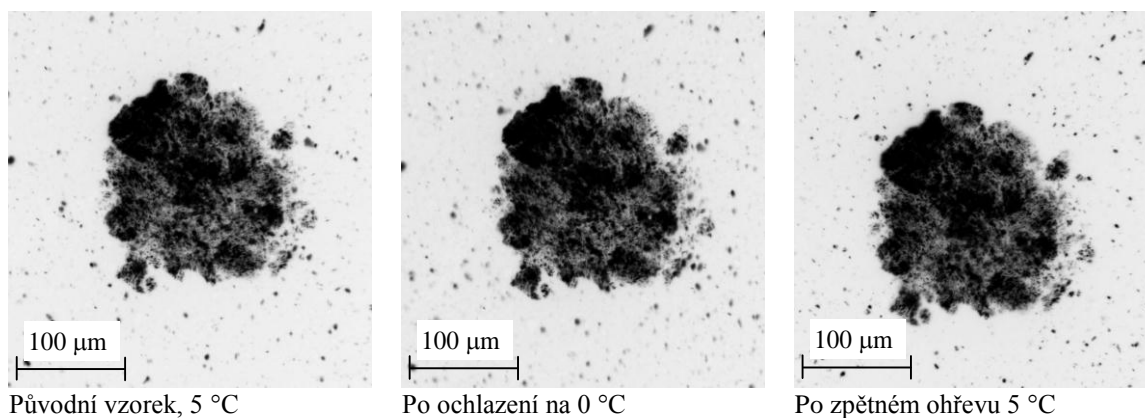


Původní vzorek, 5 °C

Po ochlazení na -10 °C

Po zpětném ohřevu 5 °C

Obr. 6: Změny shluku parafinických částic ropy REB přechodným ochlazením na -10 °C

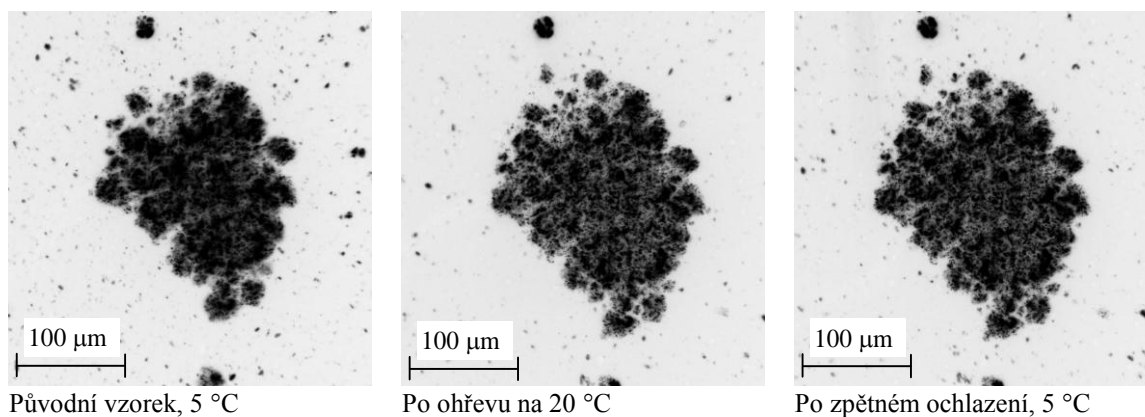


Původní vzorek, 5 °C

Po ochlazení na 0 °C

Po zpětném ohřevu 5 °C

Obr. 7: Změny shluku parafinických částic ropy REB přechodným ochlazením na 0 °C

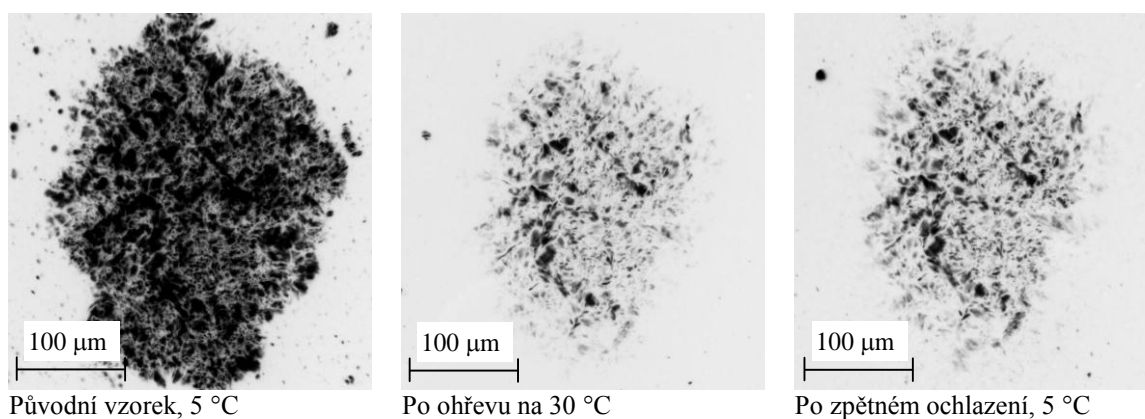


Původní vzorek, 5 °C

Po ohřevu na 20 °C

Po zpětném ochlazení, 5 °C

Obr. 8: Změny shluku parafinických částic ropy REB přechodným ohřevem na 20 °C



Původní vzorek, 5 °C

Po ohřevu na 30 °C

Po zpětném ochlazení, 5 °C

Obr. 9: Změny shluku parafinických částic ropy REB přechodným ohřevem na 30 °C

Při mírném ochlazení vzorku ropy na 0 °C nedochází k výrazné změně struktury, rozdíl oproti původní teplotě vzorku je pravděpodobně příliš malý. Oproti tomu ohřev vzorku na 20 °C již způsobuje změny ve struktuře velké parafinické částice (shluku). Je patrné, že její velikost mírně roste, což je ale způsobeno naru-

šením její struktury a soudržnosti vlivem rozpuštění části materiálu. Na obr. 9 (ohřev na 30 °C) jsou patrné značné změny pozorované částice, které jsou nevratné, po zpětném ochlazení již nedochází k obnově původní struktury.

Závěr

Výsledky získané mikroskopickým pozorováním potvrdily vliv teplotní historie na změny ve struktuře parafinických částic, které jsou hlavními nositeli nízko-temperатурních vlastností rop. Oba odlišné typy rop, které byly vystaveny mírnému „teplotnímu namáhání“ simulujícímu změny teploty při různých způsobech manipulace se vzorkem před jeho dalším hodnocením, vykazovaly podobné chování. Ochlazením vzorku díky posunutí rovnováhy dochází ke krystalizaci dalšího podílu parafinických látek, které se však po návratu na původní teplotu opět rozpustí a vzorek se dostává do stavu podobného počátečnímu. Naproti tomu ohřevem vzorku se část existující pevné fáze rozpouští, ale návratem na původní teplotu již nevykrystalizuje do původní podoby. Ve vzorku klesá počet nejmenších krystalů a větší shluky se nevrátí zpět.

Velikost a vlastnosti parafinických částic a jejich shluků jsou tedy mnohem méně ovlivněny chlazením vzorku ropy a následným ohřevem na původní teplotu, než při opačném postupu. To má velký význam pro volbu postupů vzorkování a manipulace se vzorky rop tam, kde je třeba přesně vyhodnotit ty fyzikálně-chemické vlastnosti, které jsou významně ovlivněny přítomností parafinických látek. Při přepravě vzorků před jejich dalším hodnocením lze tedy doporučit zachování konstantní teploty odběru, případně vzorky podchládit.

Poděkování

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

Literatura

1. Mahmoud R., Gierycz P., Solimando R., Rogalski M.: Calorimetric probing of n-alkanepetroleum asphaltene interactions. *Energy & Fuels*, 17, 2003, s. 2474.
2. Darebník L., Straka P., Maxa D., Šebor G.: Vliv obsahu asfaltenu na chování rop při jejich dlouhodobém uskladnění. *Sborník konference Aprochem 2009*, s. 1330.
3. García M. C., Carbognani L.: Asphaltene-Paraffin structural interactions. Effect on crude oil stability. *Energy & Fuels*, 15, 2001, s. 1021-1027
4. Darebník L., Straka P., Maxa D., Šebor G.: Vliv složení rop na jejich chování při dlouhodobém uskladnění. *Sborník konference Aprochem 2007*, s. 1405.
5. Boukadi, R.P. Philp, N.X. Thanh: Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography. *Applied Geochemistry* 20, 2005, s. 1974.
6. Kané M., Djabourov M., Volle J.L., Lechaire J.P., Frebourg G.: Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow. *Fuel* 82, 2003, s. 127.
7. Ismail L., Westacott R.E., Xiongwei Ni: On the effect of wax content on paraffin wax deposition in a batch oscillatory baffled tube apparatus. *Chemical Engineering Journal* 137, 2008, s. 205.
8. García MD., Carbognani L., Orea M., Urbina A.: The influence of alkane class-types on crude oil wax crystallization and inhibitors efficiency. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 25, 2000, s. 99.
9. 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, 2005, s. 3587.
10. Straka P., Maxa D., Darebník L., Šebor G.: „Teplotní historie“ a její vliv na chování rop při dlouhodobém skladování. *Sborník konference Aprochem 2008*, s. 1432.
11. Straka P., Darebník L., Maxa D., Šebor G.: Mikroskopické hodnocení sedimentace parafinických částic v ropách. *Sborník konference Aprochem 2010*, s. 1330.
12. Kok M.V., Létóffé J.M., Claudy P., Martin D., Garcin M., Volle J.L.: Comparison of wax appearance temperatures of crude oils by differential scanning calorimetry, thermomicroscopy and viscometry. *Fuel* 75, 1996, s. 787.

Summary

Kateřina Němcová, Daniel Maxa, Petr Straka, Gustav Šebor

Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, Institute of Chemical Technology, Prague. email: nemcovak@vscht.cz

The effect of temperature on the structure of paraffinic particles in crude oil

Paraffinic particles present in crude oil are the main constituent of pipeline wall deposits and tank bottom sludge formed at ambient and low temperatures. These phenomena negatively affect transport and storage of crude oil. For proper prediction of crude oil behaviour, its properties must be determined in laboratory. Correct sample handling is very important to avoid changes in the structure of paraffinic solid phase to ensure reproducibility and accuracy of results. The structure of paraffinic particles in crude oil samples subjected to temperature changes was studied using polarized light microscopy. The temperature changes simulated sample handling and storage between sampling and laboratory measurements. The results show that cooling and re-heating of the sample to its original temperature leads to the recovery of the structure of paraffinic particles, while the heating and subsequent cooling leads to their irreversible changes.