

Barbara Gaździk

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Wpływ modyfikatorów krystalizacji parafin typu *flow improver* (FI) oraz *pour point depressant* (PPD) na właściwości reologiczne i temperaturę płynięcia parafinowych rop naftowych

W procesie przesyłu ropy naftowej, w wyniku obniżenia temperatury, szczególnie w okresie jesienno-zimowym, następuje wzrost lepkości ropy naftowej i depozycja węglowodorów parafinowych na powierzchniach rurociągów. Powoduje to trudności eksploatacyjne związane ze wzrostem oporów przepływu, a nawet w ekstremalnych przypadkach blokowanie rurociągów. Skutecznym sposobem przeciwdziałania tym zjawiskom jest wprowadzenie do parafinowej ropy naftowej inhibitorów oporów przepływu ropy. Inhibitory te powodują głównie zmianę właściwości reologicznych ropy naftowej, tj. zmniejszenie jej lepkości oraz obniżenie temperatury płynięcia i temperatury początku wytrącania się parafin (ang. WAT – *wax appearance temperature*). Niniejszy artykuł przedstawia wyniki badań wpływu 10 modyfikatorów krystalizacji parafin typu *flow improver* (FI) oraz *pour point depressant* (PPD) na właściwości reologiczne oraz temperaturę płynięcia parafinowych rop naftowych. Przebadano również oddziaływanie charakteru chemicznego tych środków na efektywność dyspergowania parafin w ropie naftowej.

Słowa kluczowe: ropa naftowa, właściwości reologiczne, inhibitor, modyfikator krystalizacji parafin.

The influence of paraffin crystallization modifiers of the Flow Improver type (FI) and Pour Point Depressant (PPD) on the rheological properties and pour point temperature of paraffinic crude oils

During transportation of crude oil in the autumn/winter season, due to reduced ambient temperature, an increase in crude oil viscosity and the crystallization of paraffin hydrocarbons on the inner surface of pipelines is observed. This causes difficulties connected with greater flow resistance, or even in extreme situation, the blocking of pipelines. An effective method of preventing these phenomena is the introduction of flow resistance inhibitor into paraffinic crude oil. These inhibitors mainly introduce changes in the rheological properties of crude oil. They reduce the viscosity of crude oil, reduce the pour point temperature and temperature in which the first crystals of paraffin precipitate (WAT – *Wax Appearance Temperature*). This publication presents results of research on the impact of 10 crystallization modifiers of the *Flow Improver* type (FI) and the *Pour Point Depressant* type (PPD) on the rheological properties and pour point of paraffinic crude oils. The effect of the chemical nature of these chemicals on the effectiveness of paraffin dispersion in oil was also examined.

Key words: crude oil, rheological properties, inhibitor, crystallization modifier.

Wprowadzenie

W wyniku obniżenia temperatury podczas przesyłu ropy naftowej, głównie w okresie jesienno-zimowym, następuje wzrost lepkości ropy i depozycja węglowodorów parafinowych na powierzchniach rurociągów. Powoduje to trudności

eksploatacyjne, związane ze wzrostem oporów przepływu, a nawet w niektórych przypadkach blokowaniem rurociągów. Skuteczną metodą przeciwdziałania tym zjawiskom jest wprowadzenie do parafinowej ropy naftowej inhibitorów oporów przepływu ropy. Inhibitory te powodują zmianę właściwości reologicznych ropy naftowej poprzez zmniejszenie jej lepkości, obniżenie temperatury płynięcia i obniżenie temperatury początku wytrącania się parafin z ropy (ang. WAT – *wax appearance temperature*) [10, 14].

Parafinowe ropy naftowe zawierają węglowodory parafinowe o wysokiej temperaturze krzepnięcia, które w warunkach podwyższonej temperatury panującej w złożu są rozpuszczone w ropy naftowej. Do węglowodorów parafinowych występujących w ropy zalicza się alkaniny liniowe (n-parafiny), rozgałęzione (izoparafiny) oraz cykliczne (cykloparafiny). W zależności od temperatury i ciśnienia mogą one występować w różnych postaciach: jako gaz, ciecz lub ciało stałe. Za depozycję osadów odpowiedzialne są parafiny zawierające 18÷60 atomów węgla w cząsteczce.

Temperaturę, w której pojawiają się pierwsze kryształki parafin, definiuje się w literaturze jako temperaturę początku wytrącania parafin. Temperatura WAT jest równoważna temperaturze mętnienia ropy naftowej i dotyczy krystalizacji wysokocząsteczkowych parafin C₃₀–C₆₀. Z kolei najniższą

temperaturę, w której ropa naftowa zachowuje płynność, definiuje się jako temperaturę płynięcia. Różnica pomiędzy obiema temperaturami: WAT i płynięcia może osiągnąć wartość nawet powyżej 50°C [8, 11, 14].

Ropa naftowa w temperaturze powyżej temperatury WAT wykazuje właściwości cieczy newtonowskiej. W momencie, kiedy temperatura ropy obniża się i zaczynają wytrącać się kryształki parafin, jej właściwości reologiczne zmieniają się i traci ona cechy cieczy newtonowskiej. Zachwianie równowagi obserwowane jest już kilka stopni poniżej temperatury WAT. Proces depozycji osadów w ropociągach dodatkowo zależy od charakteru przepływu i szybkości liniowej przepływu ropy naftowej [1, 6, 7, 14].

Duży wpływ na lepkość i właściwości reologiczne rop naftowych mają asfalteny i żywice. Mają one podobny charakter chemiczny, różnią się natomiast masą cząsteczkową. Asfalteny to składniki ropy naftowej nierozpuszczalne w n-heptanie i n-pentanie, ale rozpuszczalne w toluenie. Żywice natomiast są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach alifatycznych i aromatycznych. Asfalteny i żywice pełnią rolę środka powierzchniowo czynnego, z uwagi na ich charakter hydrofobowo-hydrofilowy. W obecności żywic cząsteczki asfaltenów utrzymywane są w postaci dyspersji w ropy naftowej [9, 12, 17].

Mechanizm działania inhibitorów oporów przepływu ropy naftowej

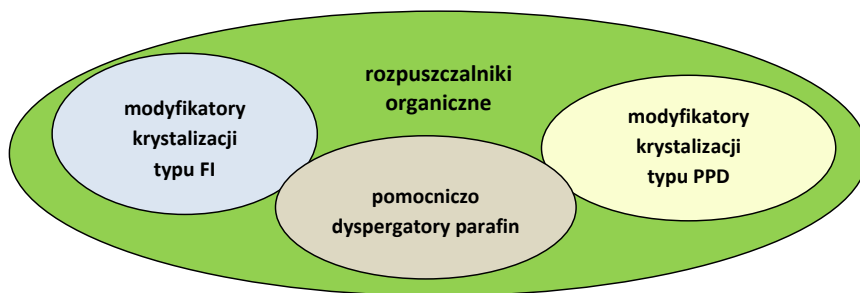
W celu zapobiegania zjawisku intensywnego zwiększania się lepkości ropy naftowej w niskiej temperaturze – do ropy parafinowej wprowadza się inhibitory oporów przepływu ropy naftowej. Inhibitory te obniżają lepkość dynamiczną, temperaturę płynięcia i mętnienia oraz przeciwdziałają tworzeniu się osadów parafinowych na powierzchniach rurociągów. Schemat inhibitora oporów przepływu ropy naftowej przedstawiono na rysunku 1.

Podstawowymi składnikami inhibitorów oporów przepływu ropy naftowej są:

- modyfikatory krystalizacji typu *flow improver* (FI) – dodatki polepszające właściwości reologiczne ropy naftowej;
- modyfikatory krystalizacji typu *pour point depressant* (PPD) – dodatki obniżające temperaturę płynięcia ropy naftowej;
- pomocniczo – dyspergatory parafin;
- rozpuszczalniki.

Modyfikatory krystalizacji wpływają na proces krystalizacji węglowodorów parafinowych, prowadząc do powstawania

kryształków parafin o małych rozmiarach, niewykazujących tendencji do aglomeracji oraz osadzania się na powierzchniach



Rys. 1. Schemat inhibitora oporów przepływu ropy naftowej

aparatury. Głównym zadaniem modyfikatorów krystalizacji jest obniżanie temperatury mętnienia i płynięcia ropy naftowej oraz redukcja lepkości ropy. Natomiast inną funkcję spełniają dyspergatory parafin. Ich rolą jest pełne zdyspergowanie wytrącających się drobinek parafin w całej objętości ropy. Dyspergatory parafin adsorbują się na powierzchni cząsteczek parafin, nie dopuszczając do łączenia się ich w aglomeraty, nie pozwalają również na przywieranie cząsteczek do metalowej powierzchni rurociągów [2, 3, 5, 8, 13, 14].

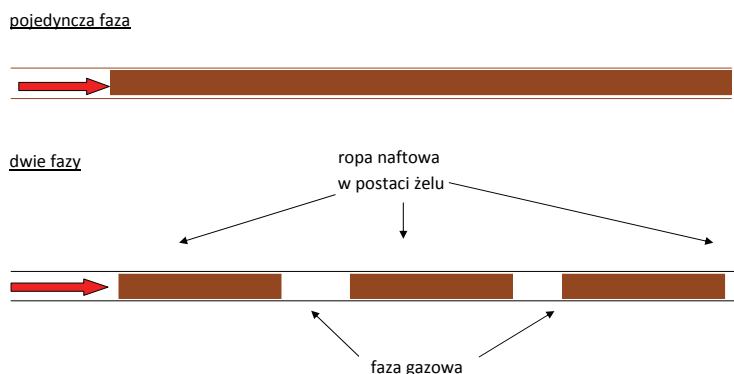
Modyfikatory krystalizacji parafin jako podstawowe składniki inhibitorów oporów przepływu ropy naftowej

Podstawowym składnikiem inhibitorów oporów przepływu są modyfikatory krystalizacji. W tej roli wykorzystywane są niskocząsteczkowe związki organiczne oraz polimery o polarnym charakterze, wykazujące działanie powierzchniowo aktywne. Stosowane są one indywidualnie, często jednak jako kompozycja dwu lub więcej dodatków. Są to substancje zapobiegające tworzeniu się aglomeratów z cząsteczek parafin [1, 2].

Modyfikatory krystalizacji ze względu na różnicowany charakter chemiczny można podzielić na następujące grupy [3, 5]:

- kopolimery estrów akrylanowych i metakrylanowych z octanem winylu;
- kopolimery estrów akrylanowych i metakrylanowych z N-winylopirolidonem;
- pochodne estrowe lub amidowe kopolimerów bezwodnika maleinowego i olefin;
- kopolimery etylenu i octanu winylu;
- polimetakrylany;
- mieszanina octanu winylu i kopolimerów bezwodnika kwasu maleinowego i alfa-olefin;

- żywice alkilofenolowe;
- pochodne estrowe lub amidowe kopolimerów bezwodnika maleinowego;
- polimery zawierające grupy estrowe bezwodnika kwasu maleinowego z alfa-olefinami;
- polimery zawierające grupy imidowe bezwodnika kwasu maleinowego z alfa-olefinami.



Rys. 2. Stany awaryjne przepływu ropy w rurociągach spowodowane żelowaniem ropy naftowej w wyniku krystalizacji parafin [17]

Część doświadczalna

Badanie właściwości reologicznych ropy w niskich temperaturach prowadzono według procedury INiG – PIB, opracowanej na podstawie normy ASTM D 2983-09. Badanie polega na oznaczeniu lepkości dynamicznej ropy w temperaturze 5°C i 10°C na stanowisku badawczym wyposażonym w lepkościomierz Brookfielda. Próbkę ropy naftowej podlega uprzednio stabilizacji w komorze oziębiającej przez 24 godziny, a następnie wykonywany jest pomiar lepkości dynamicznej [13].

Badanie temperatury płynięcia ropy naftowej z udziałem modyfikatorów krystalizacji typu *flow improver* (FI) i *pour point depressant* (PPD) prowadzono według procedury INiG – PIB. Badanie zdolności inhibitorów parafin do obniżania temperatury płynięcia ropy naftowej. Metodę opracowano na bazie normy PN-ISO 3016:2005 *Przetwory naftowe. Oznaczanie temperatury płynięcia*, uwzględniając specyficzne właściwości ropy naftowej, a w szczególności skłonność do wytrącania się z parafinowych rop naftowych parafin w temperaturze poniżej temperatury WAT. Po wstępnym ogrzaniu próbki ropy schładzana jest z ustaloną prędkością i kontrolowana w odstępach temperatury co 3°C w celu sprawdzenia jej płynności. Najniższą temperaturę, w której obserwuje się przemieszczenie cieczy, uznaje się za wartość temperatury płynięcia.

Badania właściwości dyspergujących inhibitorów parafin prowadzono zgodnie z procedurą INiG – PIB. Jest ona modyfikacją metody opracowanej w laboratorium Oil & Gas Calgary Tech Center w Kanadzie. Badanie polega na sporządzeniu próbki ropy naftowej wzbogaconej osadem parafinowym, wprowadzeniu do ropy ustalonej masy inhibitora parafin, zanurzeniu w powyższej próbce ropy płytki metalowej, a następnie ocenie po 24 godzinach pozostałości parafinowej na płytce [2, 11].

Materiały stosowane do badań

Modyfikatory krystalizacji parafin typu *flow improver* i *pour point depressant*

Spośród wielu obecnie produkowanych modyfikatorów krystalizacji parafin zalecanych przez producentów jako modyfikatory typu *flow improver* i *pour point depressant* wybrano 10 produktów.

Do badań zastosowano środki należące do sześciu grup:

- 1) produkty polikondensacji amin alifatycznych z kopolimerami olefin i bezwodnika maleinowego (A1 i A2);
- 2) kopolimery etylenu i octanu winylu EVA (E1 i E2);
- 3) kopolimery etylenu i octanu winylu EVA z dodatkiem alkilofenolu (L1);

Tablica 1. Właściwości fizykochemiczne wytypowanych do badań modyfikatorów krystalizacji parafin typu FI i PPD

Modyfikator krystalizacji	A1	A2	E1	E2	L1	F1	F2	F3	J1	K1
Charakter chemiczny	Produkty polikondensacji amin alifatycznych z kopolimerami olefin i bezwodnika maleinowego		Kopolimery etylenu i octanu winylu (EVA)		Kopolimer EVA z dodatkiem alkilofenolu	Kompozycja rozgałęzionych polimerów			Polimer akrylowy	Pochodna niskocząsteczkowych olefin
Zalecany jako	FI/PPD	FI/PPD	PPD/FI	FI/PPD	PPD	FI/PPD	FI/PPD	FI/PPD	PPD	FI/PPD
Właściwości fizykochemiczne										
Wygląd w 20°C	pasta barwy żółtej	pasta barwy żółtej	gęsta ciecz barwy brązowej	ciecz barwy żółtej	ciecz barwy żółtej	ciecz barwy różowej	ciecz barwy żółtej	ciecz barwy brązowej	ciało stałe barwy żółtej	ciecz barwy białej
Gęstość w temp. 20°C [g/cm ³]/[°C]	0,896 (25)	0,900 (25)	0,871 (60)	0,910 (15,6)	0,898 (15,6)	0,919 (20)	0,899 (20)	0,890 (20)	0,896 (20)	0,914 (20)
Temperatura płynięcia [°C]	+41	+38	+39	+2	-18	+21	0	+9	+27	+15
Temperatura zapłonu [°C]	+76	+73	+71	pow. +65	+60	brak danych	brak danych	brak danych	brak danych	pow. +57
Rozpuszczalność w wodzie	nie rozpuszcza się	nie rozpuszcza się	nie rozpuszcza się	nie rozpuszcza się	nie rozpuszcza się	nie rozpuszcza się	nie rozpuszcza się	nie rozpuszcza się	nie rozpuszcza się	nie rozpuszcza się
Rozpuszczalność w oleju	rozpuszcza się	rozpuszcza się	rozpuszcza się	rozpuszcza się	rozpuszcza się	rozpuszcza się	rozpuszcza się	rozpuszcza się	rozpuszcza się	rozpuszcza się
pH 5% (3:1 IPA/woda)	8,2	7,2	6,8	5,7	8,6	3,7	6,3	4,1	6,6	6,4

- 4) kompozycje rozgałęzionych polimerów (F1, F2, F3);
- 5) polimery akrylowe (J1);
- 6) pochodne niskocząsteczkowych olefin (K1).

Właściwości fizykochemiczne stosowanych w badaniach modyfikatorów krystalizacji parafin typu FI i PPD przedstawiono w tablicy 1.

Ropa naftowa

Do badań wpływu modyfikatorów krystalizacji parafin typu *flow improver* oraz *pour point depressant* na właściwości reologiczne i temperaturę płynięcia parafinowych rop naftowych wytypowano parafinową ropę naftową pobraną z kopalni ropy, bez dodatków środków chemicznych, o właściwościach przedstawionych w tablicy 2. W tablicy 3 zaprezentowano zawartość węglowodorów n-parafinowych w osadach parafinowych wydzielonych z badanych rop naftowych.

Zastosowana do badań parafinowa ropa naftowa zawierała 5,0% (m/m) parafin o temperaturze krzepnięcia +51°C, jej temperatura płynięcia wynosiła 3°C, a lepkość dynamiczna w temperaturze 10°C kształtowała się na poziomie 68 mPa · s.

Tablica 2. Właściwości fizykochemiczne wytypowanej do badań parafinowej ropy naftowej

Właściwości	Parafinowa ropa naftowa
Wygląd w 20°C	brunatna ciecz
Temperatura płynięcia [°C]	3
Gęstość w 20°C [g/cm ³]	0,8402
Zawartość wody [% (m/m)]	0,025
Temperatura początku destylacji [°C]	84,2
- do temp. 100°C destyluje [% (V/V)]	0,9
- do temp. 150°C destyluje [% (V/V)]	8,3
- do temp. 200°C destyluje [% (V/V)]	19,1
- do temp. 250°C destyluje [% (V/V)]	33,2
- do temp. 300°C destyluje [% (V/V)]	49,4
- do temp. 350°C destyluje [% (V/V)]	66,8
Zawartość parafiny [% (m/m)] / o temp. krzepnięcia [°C]	5,0/+51
Zawartość asfaltenów [% (m/m)]	poniżej 0,01
Zawartość żywic [% (m/m)]	6,2
Zawartość siarki [% (m/m)]	0,95

Osady parafinowe

Do badań zastosowano osady parafinowe pobrane z kopalni, w której również pobrano próbkę ropy naftowej.

Tablica 3. Zawartość węglowodorów n-parafinowych w zastosowanych do badań osadach parafinowych

Węglowodory n-parafinowe	Osady parafinowe zastosowane do badań [% (m/m)]
-n-C ₁₅	0,02
-n-C ₁₆	0,02
-n-C ₁₇	0,03
-n-C ₁₈	0,04
-n-C ₁₉	0,08
-n-C ₂₀	0,27
-n-C ₂₁	1,18
-n-C ₂₂	2,76
-n-C ₂₃	4,30
-n-C ₂₄	5,42
-n-C ₂₅	5,79
-n-C ₂₆	5,10
-n-C ₂₇	4,32
-n-C ₂₈	2,85
-n-C ₂₉	2,80
-n-C ₃₀	1,82
-n-C ₃₁	1,35
-n-C ₃₂	0,78
-n-C ₃₃	0,72
-n-C ₃₄	0,46
-n-C ₃₅	0,31
-n-C ₃₆	0,18
-n-C ₃₇	0,18
-n-C ₃₈	0,11
-n-C ₃₉	0,06
-n-C ₄₀	0,03
-n-C ₄₁	0,02
-n-C ₄₂	0,01
SUMA [% (m/m)]	40,99

Metodyka badań

Badanie lepkości dynamicznej ropy naftowej z udziałem modyfikatorów krystalizacji parafin typu FI oraz PPD

Aparatura

- Lepkościomierz Brookfielda DV-II ze statywem.
- Zmodyfikowane trzpienie obrotowe lepkościomierza typu DV-II.
- Komora oziębiająca z urządzeniem zapewniającym utrzy-

manie wymaganej temperatury z dokładnością do 3°C w zakresie od 20°C do -40°C.

- Mikropipety (strzykawki Hamiltona), umożliwiające dokładne odmierzenie badanych modyfikatorów krystalizacji parafin.

Sposób prowadzenia badań

Ropę naftową o właściwościach określonych w tablicy 1 ujednorodniano w temperaturze powyżej temperatury krystalizacji parafin. Pod powierzchnię ropy precyzyjnie dozowano modyfikator krystalizacji parafin, tak aby jego stężenie osiągnęło wymagany poziom. Ropę z modyfikatorem krystalizacji parafin mieszano i podgrzewano do temperatury 60°C. Po osiągnięciu tej temperatury ciecz przelewano do zestawu do badania lepkości dynamicznej, umieszczano w niej trzpień obrotowy, przykrywano nakładką i termostatowano 24 godziny w łaźni alkoholowej o temperaturze 5°C ±0,3°C lub 10°C ±0,3°C. Po termostatowaniu oznaczano lepkość dynamiczną. Badania wykonano dla jednego poziomu dozowania: 1000 mg/kg, w porównaniu z ropą naftową niezawierającą modyfikatora krystalizacji. W przypadku każdego modyfikatora krystalizacji parafin stosowano dwie próbki ropy naftowej. Za wynik przyjmowano średnią arytmetyczną rezultatów co najmniej dwóch oznaczeń nieróżniących się między sobą więcej niż o ±5% [16].

Badanie temperatury płynięcia ropy naftowej z udziałem modyfikatorów krystalizacji parafin typu FI oraz PPD

Metodę opracowano na bazie normy PN-ISO 3016:2005 *Przetwory naftowe – Oznaczanie temperatury płynięcia*, biorąc pod uwagę specyficzne właściwości ropy naftowej, a głównie skłonność do wytrącania się parafiny z parafinowych rop naftowych w temperaturze poniżej temperatury WAT. Metoda polega na sporządzeniu reprezentatywnej próbki ropy naftowej, zadozowaniu do niej ustalonej masy modyfikatora krystalizacji parafin i wymieszaniu. Następnie próbka ropy schładzana jest z ustaloną prędkością i kontrolowana w odstępach temperatury co 3°C w celu sprawdzenia jej płynności. .

Aparatura i przyrządy pomiarowe

- Zestaw próbowkowy według PN-ISO 3016.
- Łaźnia alkoholowa według PN-ISO 3016.
- Mikropipety (strzykawki Hamiltona) umożliwiające dokładne odmierzenie badanych modyfikatorów krystalizacji parafin.

Sposób prowadzenia badań

Ropę naftową o właściwościach określonych w tablicy 1 ujednorodniano w temperaturze 60°C. Pod powierzchnię ropy

precyzyjnie dozowano modyfikator krystalizacji parafin, tak aby jego stężenie osiągnęło wymagany poziom. Ropę z modyfikatorem krystalizacji parafin mieszano i podgrzewano do temperatury 60°C. Po osiągnięciu tej temperatury próbkę natychmiast przelewano do zestawu do badania temperatury płynięcia, następnie umieszczano w nim korek z termometrem. Zestaw pozostawiano do ostygnięcia do temperatury około 24°C. Następnie ostrożnie, aby nie zaburzyć struktury parafin, przenoszono zestaw do łaźni (według tablicy 4). Próbkę ropy schładzano z ustaloną prędkością i kontrolowano w odstępach temperatury co 3°C w celu sprawdzenia jej płynności. Najniższą temperaturę, w której zaobserwowano przemieszczenie się cieczy, uznawano za wartość temperatury płynięcia. Za wynik przyjmowano średnią arytmetyczną rezultatów co najmniej dwóch oznaczeń nieróżniących się między sobą o więcej niż 3°C.

Tablica 4. Temperatury próbki ropy naftowej z udziałem modyfikatorów krystalizacji parafin i temperatury łaźni

Temperatura próbki ropy naftowej z udziałem modyfikatorów krystalizacji parafin [°C]	Temperatura łaźni [°C]
+45	+24 ±1,5
+24	0 ±1,5
+9	-18 ±1,5
-6	-33 ±1,5
-24	-51 ±1,5
-42	-69 ±1,5

Badanie zdolności modyfikatorów krystalizacji parafin typu FI oraz PPD do dyspergowania parafin w ropie naftowej

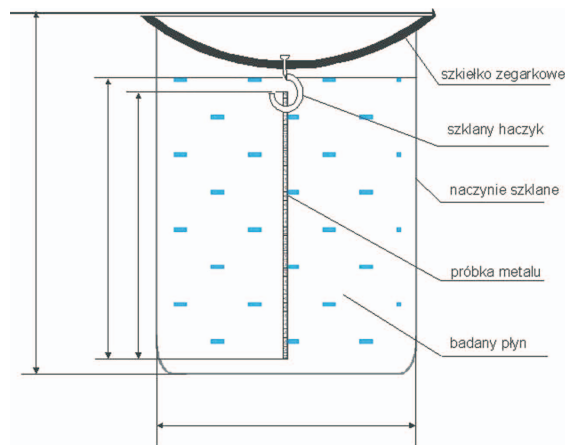
Aparatura

Zestaw do prowadzenia badania właściwości dyspergujących inhibitorów parafin przedstawiono na rysunku 3. W skład zestawu wchodziło naczynie szklane o pojemności 100 ml zaopatrzone w szkiełko zegarkowe ze szklanym haczykiem pośrodku, na którym zawieszano płytkę metalu.

Do badań zastosowano stalowe próbki metalu o wymiarach 50 × 20 × 3 mm, o składzie chemicznym przedstawionym w tablicy 5.

Sposób prowadzenia badań

Ropę naftową o właściwościach określonych w tablicy 1 ujednorodniano w temperaturze 60°C. Osad parafinowy o właściwościach według tablicy 2 przeprowadzano z postaci stałej do ciekłej i ujednorodniono. Do zlewki, o pojemności 100 ml, wprowadzano po 72 gramy ropy naftowej i po 8 gramów osadu parafinowego, następnie dozowano precyzyjnie pod powierzchnię ropy modyfikator krystalizacji parafin, tak



Rys. 3. Zestaw do prowadzenia badania właściwości dyspergujących inhibitorów parafin

Tablica 5. Skład chemiczny próbek metalu

Skład chemiczny próbek metalu	% (m/m)
Węgiel	0,35÷0,45
Mangan	0,5÷0,8
Krzem	max. 0,5
Siarka	max. 0,035
Fosfor	max. 0,035
Żelazo	do 100

aby jego stężenie osiągnęło wymagany poziom 1000 mg/kg. Do tego poziomu dozowania przeznaczano 5 próbek ropy naftowej z osadem parafinowym. Ropę z osadem i modyfikatorem krystalizacji parafin mieszano i podgrzewano do temperatury 60°C. Po jej osiągnięciu zanurzano w ropie uprzednio zważoną płytkę metalową i przykrywano szkiełkiem zegarkowym. Gotowe zestawy pozostawiano w klimatyzowanym laboratorium w temperaturze 18°C na okres 24 godzin. Po tym czasie płytkę wyjmowano i czekali 15 minut do jej ocieknięcia, a następnie ją ważono. Wynikiem badania była różnica masy próbki metalowej z osadem parafinowym po badaniu i masy próbki metalowej przed wykonaniem badania. Skrajne wyniki odrzucano, średnią liczone z co najmniej 3 wyników nieróżniących się między sobą o więcej niż ±5% (m/m) [15].

Efektywność dyspergowania parafin wyliczano przy zastosowaniu następującego wzoru:

$$\text{Efektywność dyspergowania parafin} = \frac{(X_0 - X_1)}{X_0} \cdot 100\%$$

gdzie:

- X_1 – średnia masa osadu parafinowego dla próbek ropy z modyfikatorem krystalizacji parafin,
- X_0 – średnia masa osadu parafinowego dla próbek ropy bez modyfikatora krystalizacji parafin (zerowa).



Ropa naftowa bez modyfikatora krystalizacji parafin (zerowa)



Ropa naftowa z modyfikatorem krystalizacji parafin

Rys. 4. Przykładowa dokumentacja fotograficzna badania właściwości dyspergujących modyfikatorów krystalizacji parafin

Rezultaty badań

Przebadano efektywność działania 10 modyfikatorów krystalizacji parafin typu FI oraz PPD o zróżnicowanym charakterze chemicznym. W badaniach stosowano parafinową ropę naftową, którą do celów badawczych wzbogacano osadem parafinowym. Badany poziom dozowania modyfikatorów krystalizacji parafin do parafinowej ropy naftowej wynosił 1000 mg/kg. Wyniki badań przedstawiono w tablicach 6, 7, 8 i 9.

Na podstawie przeprowadzonych **badania lepkości dynamicznej** stwierdzono, że spośród badanych modyfikatorów krystalizacji parafin najwyższą efektywnością w temperaturze

5°C (wyniki badań w 10°C są zbliżone) w przypadku badanej ropy parafinowej charakteryzuje się I grupa dodatków i kolejno grupy II, III i IV:

- I grupa: A1, A2, E1, F3 (spadek lepkości o 92÷98%);
- II grupa: E2 i F2 (spadek lepkości o 70÷80%);
- III grupa: F1 i L1 (spadek lepkości o 40÷60%);
- IV grupa: J1 i K1 (brak spadku lepkości).

Przeprowadzone **badania temperatury płynięcia** wykazały, że najlepszymi właściwościami obniżającymi ją wśród badanych modyfikatorów krystalizacji parafin cechuje się I grupa dodatków i kolejno grupy: II, III i IV:

Tablica 6. Wpływ charakteru chemicznego modyfikatorów krystalizacji parafin na właściwości reologiczne parafinowej ropy naftowej w temperaturze 5°C, przy dozowaniu 1000 mg/kg

Nazwa	Charakter chemiczny badanego modyfikatora krystalizacji	Lepkość dynamiczna [mPa · s]	Obniżenie lepkości [%]	Lepkość dynamiczna [mPa · s]	Obniżenie lepkości [%]
Częstość obrotów trzpienia na minutę		6		12	
Ropa naftowa parafinowa bez udziału modyfikatora krystalizacji		445	–	354	–
Ropa naftowa parafinowa z udziałem modyfikatora krystalizacji					
A1	Produkt polikondensacji amin alifatycznych z kopolimerami olefin i bezwodnika maleinowego	18	96	28	92
A2		4	99	6	98
E1	Kopolimery etylenu i octanu winylu EVA	18	96	21	94
E2		65	85	60	83
L1	Kopolimery etylenu i octanu winylu z dodatkiem alkilofenolu	187	58	152	57
F1	Kompozycje rozgałęzionych polimerów	142	68	94	73
F2		48	89	62	82
F3		8	98	28	92
J1	Polimery akrylowe	559	0	418	0
K1	Pochodna niskocząsteczkowych olefin	449	0	355	0

- I grupa: F1 i F3 (obniżenie temperatury płynięcia ropy o 12÷15°C);
- II grupa: A1 oraz E1 i E2 (obniżenie temperatury płynięcia ropy o 9°C);
- III grupa: A2, L1, F2, K1 (obniżenie temperatury płynięcia ropy o 6°C);
- IV grupa: J1 (obniżenie temperatury płynięcia ropy o 3°C).

Badania właściwości dyspergujących pokazały, że spośród wytypowanych do nich modyfikatorów krystalizacji

parafin najlepszymi właściwościami dyspergującymi parafiny charakteryzuje się I grupa i kolejno grupy II i III:

- I grupa: F3 i E1 (36÷38% zdyspergowanych parafin);
- II grupa: A1 (29,3% zdyspergowanych parafin);
- III grupa: F1 (17% zdyspergowanych parafin).

Powyższe badanie prowadzono według metody opisanej w sekcji *Badanie zdolności modyfikatorów krystalizacji parafin typu flow improver (FI) i pour point depressant (PPD) do dyspergowania parafin w ropie naftowej.*

Tablica 7. Wpływ charakteru chemicznego modyfikatorów krystalizacji parafin na właściwości reologiczne parafinowej ropy naftowej w temperaturze 10°C, przy dozowaniu 1000 mg/kg

Nazwa	Charakter chemiczny badanego modyfikatora krystalizacji	Lepkość dynamiczna [mPa · s]	Obniżenie lepkości [%]	Lepkość dynamiczna [mPa · s]	Obniżenie lepkości [%]
Częstość obrotów trzpienia na minutę		6		12	
Ropa naftowa parafinowa bez udziału modyfikatora krystalizacji		156	–	105	–
Ropa naftowa parafinowa z udziałem modyfikatora krystalizacji					
A1	Produkt polikondensacji amin alifatycznych z kopolimerami olefin i bezwodnika maleinowego	14	91	21	80
A2		16	90	24	77
E1	Kopolimery etylenu i octanu winylu EVA	9	94	18	83
E2		28	82	42	60
L1	Kopolimery etylenu i octanu winylu z dodatkiem alkilofenolu	76	51	53	49
F1	Kompozycje rozgałęzionych polimerów	83	47	55	47
F2		32	79	26	75
F3		2	99	19	82
J1	Polimery akrylowe	302	0	203	0
K1	Pochodna niskocząsteczkowych olefin	120	0	86	18

Tablica 8. Wpływ charakteru chemicznego modyfikatorów krystalizacji parafin na temperaturę płynięcia parafinowej ropy naftowej

Nazwa	Charakter chemiczny badanego modyfikatora krystalizacji	Temperatura płynięcia [°C]	Obniżenie temperatury płynięcia [°C]
Ropa naftowa parafinowa bez udziału modyfikatora krystalizacji		–3	–
Ropa naftowa parafinowa z udziałem modyfikatora krystalizacji			
A1	Produkt polikondensacji amin alifatycznych z kopolimerami olefin i bezwodnika maleinowego	–12	9
A2		–9	6
E1	Kopolimery etylenu i octanu winylu (kopolimery EVA)	–12	9
E2		–12	9
L1	Kopolimery etylenu i octanu winylu z dodatkiem alkilofenolu	–9	6
F1	Kompozycje rozgałęzionych polimerów	–15	12
F2		–9	6
F3		–18	15
J1	Polimery akrylowe	0	3
K1	Pochodna niskocząsteczkowych olefin	–9	6

Tablica 9. Wpływ charakteru chemicznego modyfikatorów krystalizacji parafin na redukcję osadów parafinowych w ropie naftowej

Badanie właściwości dyspergujących parafiny w ropie naftowej	Parafinowa ropa naftowa z osadem parafinowym (próba zerowa)	Parafinowa ropa naftowa z osadem parafinowym			
		z udziałem:			
Rodzaj modyfikatora krystalizacji	–	A1	E1	F1	F3
Parafinowa ropy naftowa [g]	72	72	72	72	72
Osad parafinowy [g]	8	8	8	8	8
Dozowanie modyfikatora krystalizacji (w przeliczeniu na 100% substancji czynnej) [mg/kg]	–	1000	1000	1000	1000
Masa osadu parafinowego pozostałego na płycie metalu (średnia z pięciu pomiarów) [g]	0,1295	0,0915	0,0822	0,1075	0,0799
Procent zdyspergowania parafin [% (m/m)]	–	29,3	36,5	17,0	38,26

Wnioski

Badania wykazały, że:

- modyfikatory krystalizacji parafin F1 i F3 (kompozycje rozgałęzionych polimerów) są znakomitymi dodatkami do ropy naftowej o zastosowaniu PPD (*pour point depressant*) – skutecznie obniżają jej temperaturę płynięcia o 12÷15°C;
- modyfikatory krystalizacji parafin A1 i A2 (produkty polikondensacji amin alifatycznych z kopolimerami olefin i bezwodnika maleinowego) oraz E1 (kopolimery EVA) i F3 (kompozycje rozgałęzionych polimerów) są doskonałymi modyfikatorami krystalizacji parafin w badanej parafinowej ropie naftowej o zastosowaniu FI (*flow improver*) i skutecznie obniżają jej lepkość dynamiczną;
- spośród badanych modyfikatorów krystalizacji parafin A1, E1, F1 i F3 najlepsze właściwości dyspergujące parafiny w badanej parafinowej ropie naftowej wykazują modyfikatory F3 (kompozycja rozgałęzionych polimerów) i E1 (kopolimery etylenu i octanu winylu EVA). Nieznacznie gorsze wyniki uzyskał modyfikator krystalizacji A1 (produkt polikondensacji amin alifatycznych z kopolimerami olefin i bezwodnika maleinowego).

Powyższe wyniki badań odnoszą się wyłącznie do badanej w niniejszej pracy parafinowej ropy naftowej.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 11, s. 825–834

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Metodyka badań i założenia do technologii inhibitorów oporów przepływu ropy naftowej* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0064/2013, nr archiwalny: DK-4100-64/2013.

Literatura

- Cucuiat I. M.: *Fluidity maintenance of paraffinic crude oils during the extraction process and during pipeline transportation*. Romania, Monitorul de petrol si Gaze 2006, review no. 2, 48, pp. 33–37.
- Daniel-David D., Le Follotec A., Pezron I., Dalmazzone C., Noik C., Barre L., Komunjer L.: *Destabilisation of Water-in-Crude Oil Emulsions by Silicone Copolymer Demulsifiers*. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP 2008, vol. 63, no. 1, pp. 165–173.
- Fink J.: *Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids*. Elsevier Inc., 2011.
- Gafanova O. V., Yarranton H. W.: *The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins*. Journal of Colloid and Interface Science 2001, vol. 241, pp. 469–478.
- Hoffmann R., Amundsen L.: *Influence of wax inhibitor on fluid and deposit properties*. Journal of Petroleum Science and Engineering 2013, vol. 107, pp. 12–17.
- Janocha A., Beben D.: *Problemy badawcze w doborze inhibitorow parafiny dla niektórych rop naftowych*. Nafta-Gaz 2005, nr 5, s. 203–209.
- Janocha A., Beben D.: *Zastosowanie inhibitorow parafinowania w transporcie plynów zlozowych z odwiertow zloza BMB*. Wydanie konferencyjne. Prace Instytutu Górnictwa Naftowego i Gazownictwa nr 116, s. 495–498.
- Kuzmic A. E., Radosevic M.: *Polimerni aditivi za poboljsanje tecivosti nafte i plinskog kondenzata*. Kemija u industriji 2007, vol. 56, no. 1, pp. 9–20.
- Lakshmi D. S., Krishna M. R.: *Low temperature flow characteristics of some waxy crude oils in relation to their composition: part I with and without pour point depressant additives*.

- Petroleum Science and Technology 1997, vol. 15, issue 5–6, pp. 495–502.
- [10] Lubas J., Warnecki M.: *Metody prognozowania warunków flokulacji asfaltenów w ropach naftowych*. Nafta-Gaz 2009, nr 3, s. 228–234.
- [11] Lubas J.: *Nowe metody określania warunków wytracania parafin z ropy naftowej i kondensatów*. Nafta-Gaz 1998, nr 6, s. 258–263.
- [12] Manka J. S.: *Factors affecting performance of crude oil wax-control additives*. World Oil 2001, vol. 222, no. 6.
- [13] McLean J. D., Kilpatrick P. K.: *Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions*. Journal of Colloid and Interface Science 1997, vol. 189, pp. 242–253.
- [14] Pedersen K. S., Ronningsen H. P.: *Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point and viscosity of waxy crude oils*. Energy and Fuels 2003, vol. 17, pp. 321–328.
- [15] Procedura nr 1 *Badanie właściwości dyspergujących inhibitorów parafin*. Opracowana w ramach projektu *Specjalistyczne środki chemiczne zapewniające ciągłą eksploatację złóż ropy i gazu*, realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007–2013.
- [16] Procedura nr 3 *Oznaczanie lepkości dynamicznej ropy naftowej z udziałem inhibitora parafin*. Opracowana w ramach projektu *Specjalistyczne środki chemiczne zapewniające ciągłą eksploatację złóż ropy i gazu*, realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007–2013.
- [17] Ronningsen H. P.: *Transportation of waxy crudes in multiphase pipelines*. Statoil, NTNU, 27.03.2006.



Mgr inż. Barbara GAŹDZIK
Starszy specjalista badawczo-techniczny; Kierownik Laboratorium Technologii Dodatków dla Złóż Ropy i Gazu.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków
E-mail: gazdzik@inig.pl

OFERTA

ZAKŁAD OLEJÓW, ŚRODKÓW SMAROWYCH I ASFALTÓW

Zakres działania:

- opracowanie i modyfikacja technologii wytwarzania:
 - » olejów podstawowych (bazowych),
 - » środków smarowych: olejów przemysłowych i smarów plastycznych,
 - » wosków naftowych (parafin i mikrowosków), wosków i kompozycji specjalnych oraz emulsji woskowych,
 - » dodatków stosowanych podczas wydobycia i transportu ropy naftowej oraz gazu ziemnego: inhibitorów korozji, inhibitorów parafin, inhibitorów hydratów, inhibitorów hydratów i korozji, deemulgatorów oraz inhibitorów oporów przepływu ropy naftowej,
 - » asfaltów drogowych i przemysłowych,
 - » olejów technologicznych do obróbki metali: emulgujących i nieemulgujących,
 - » niskokrzepnących płynów do chłodziw samochodowych i spryskiwaczy samochodowych;
- specjalistyczne badania oraz ocena właściwości fizykochemicznych i użytkowych:
 - » środków smarowych, smarów plastycznych, olejów przemysłowych i silnikowych,
 - » wosków naftowych, wosków specjalnych oraz kompozycji i emulsji woskowych,
 - » asfaltów drogowych przemysłowych oraz emulsji asfaltowych, a także roztworów i mas oraz innych specyfików asfaltowych;
- opracowywanie zagadnień związanych z gospodarką olejami odpadowymi i odpadami rafineryjnymi;
- sporządzanie ekobilansów procesów technologicznych metodą Oceny Cyklu Życia (LCA);
- prowadzenie sekretariatu Podkomitetu ds. Asfaltów KT 222.



Kierownik: mgr inż. Stefan Ptak
Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
Telefon: 12 617-75-74
Faks: 12 617-75-77, 12 617-75-22
E-mail: stefan.ptak@inig.pl

