

Barbara Gaździk, Michał Pajda
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Wpływ środków powierzchniowo czynnych o działaniu dyspergującym na właściwości fizykochemiczne i funkcjonalne inhibitorów parafin do wysokoparafinowych rop naftowych

Wprowadzenie

Warunkiem zwiększenia wydobywania ropy naftowej i gazu ziemnego jest bezawaryjna praca w kopalniach. Gwarantem bezawaryjnej pracy jest stosowanie wysokiej jakości środków chemicznych zapewniających ciągłą eksploatację złóż ropy i gazu, takich jak: inhibitor parafin, inhibitor korozji, inhibitor hydratów, inhibitor hydratów i korozji, deemulgator. Inhibitory parafin przeznaczone są do stosowania przy wydobywaniu parafinowych rop naftowych.

Parafinowe ropy naftowe, stanowiące przeważającą część wydobywanych rop, zawierają węglowodory parafinowe o wysokiej temperaturze krzepnięcia, które w warunkach podwyższonej temperatury panującej w złożu są rozpuszczone w ropie naftowej. W procesie wydobywania ropy naftowej w wyniku obniżenia temperatury, szczególnie w okresie jesienno-zimowym, następuje depozycja węglowodorów parafinowych na powierzchniach aparatury wydobywczej, rurociągów i zbiorników. Powoduje to trudności eksploatacyjne związane ze wzrostem oporów przepływu, a nawet – w ekstremalnych przypadkach – blokowaniem rurociągów [6, 9].

Do węglowodorów parafinowych występujących w ropie zalicza się alkany 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.

Temperatura, w której pojawiają się pierwsze kryształki parafin, jest zdefiniowana w literaturze jako temperatura początku wytrącania parafin (ang. WAT – *wax appearance temperature*). Temperatura WAT jest równoważna temperaturze mętnienia ropy naftowej i jest ona związana z krystalizacją wysokocząsteczkowych parafin C_{30} – C_{60} . Z kolei najniższa temperatura, w której ropa naftowa zachowuje płynność, jest zdefiniowana jako temperatura płynięcia. Różnica pomiędzy obiema temperaturami: WAT i płynięcia, może osiągnąć nawet wartość powyżej 50°C [4, 7, 9].

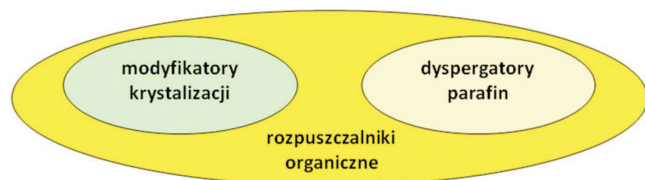
Ropa naftowa w temperaturze powyżej temperatury WAT wykazuje właściwości cieczy newtonowskiej. W momencie gdy temperatura ropy obniża się i zaczynają się wytrącać kryształki parafin, jej właściwości reologiczne ulegają zmianie i ropa naftowa przekształca się w ciecz nienewtonowską. Zachwianie równowagi 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, 2, 3, 9].

Mechanizm działania inhibitorów parafin

Jednym ze sposobów usunięcia osadów parafinowych jest metoda mechaniczna. Najskuteczniejszym jednak sposobem zapobiegania zjawisku depozycji parafin i obniżenia

temperatury płynięcia ropy naftowej jest wprowadzenie do ropy parafinowej inhibitora parafin. Inhibitor parafin przeciwdziała tworzeniu się osadów parafinowych na

powierzchniach aparatury wydobywczej, rurociągów i zbiorników, obniża temperaturę płynięcia ropy naftowej oraz jej lepkość. Schemat inhibitora parafin przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat inhibitora parafin

Inhibitory parafin zawierają w swoim składzie modyfikatory krystalizacji i dyspergatory parafin, rozpuszczone

w rozpuszczalnikach organicznych. Modyfikator krystalizacji wpływa na proces krystalizacji węglowodorów parafinowych, prowadząc do powstawania kryształów o małych rozmiarach, nie wykazujących tendencji do aglomeracji oraz osadzania się na powierzchniach aparatury. Rolą modyfikatora krystalizacji jest obniżanie temperatury mętnienia i płynięcia ropy naftowej, redukcja lepkości ropy i zapobieganie osadzaniu się parafin. Inne jest natomiast zadanie dyspergatora parafin. Jego rolą jest pełne zdypergowanie wytrącających się drobinek parafin w całej objętości ropy. Dyspergator parafin adsorbuje się na powierzchni cząsteczek parafin, nie dopuszczając do łączenia się ich w aglomeraty, nie dopuszcza również do przywierania cząsteczek do metalowej powierzchni rurociągów [4, 5, 8, 9, 12].

Właściwości funkcjonalne inhibitorów parafin

Inhibitory parafin do ropy powinny spełniać następujące funkcje:

- dyspergowanie parafin, a tym samym zapobieganie ich osadzaniu się na urządzeniach pracujących w odwiertach i na powierzchniach rurociągów,
- obniżanie temperatury mętnienia ropy naftowej,
- obniżanie temperatury płynięcia ropy naftowej,
- redukcja lepkości ropy.

Inhibitory parafin w kopalniach ropy naftowej i gazu ziemnego dozowane są w sposób ciągły do głowic

odwiertów i rurociągów transmisyjnych. Typowe dozowanie wynosi 250÷1500 mg/kg.

Opracowanie efektywnych inhibitorów parafin jest kompleksowym zadaniem obejmującym wstępne testy laboratoryjne, testy zaawansowane i testy „polowe”, czyli symulację techniczną przeprowadzaną w konkretnej kopalni. Ostatecznym rozwiązaniem powinna być stabilna kompozycja, klarowna, zachowująca niską lepkość w zakresie temperatur -30°C do $+40^{\circ}\text{C}$, odporna na przechowywanie w warunkach zimowych, kompatybilna ze stosowanym inhibitorem hydratów, efektywna w szerokim zakresie dozowania.

Część doświadczalna

W ramach niniejszej pracy wytworzono próbki inhibitorów parafin z udziałem dyspergatorów parafin o zróżnicowanym charakterze chemicznym. Przebadano ich właściwości fizykochemiczne, oceniając wizualnie wygląd w temperaturach $+20^{\circ}\text{C}$ i -30°C , ich lepkość kinematyczną i dynamiczną oraz kompatybilność z inhibitorem hydratów (metanolem).

Badania wpływu środków powierzchniowo czynnych o działaniu dyspergującym na skłonność do wytrącania osadów oraz na właściwości reologiczne rop naftowych prowadzono dwiema metodami.

Badania właściwości dyspergujących inhibitorów parafin prowadzono wg procedury INiG, która jest 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 ilości inhibitora

parafin w temperaturze powyżej temperatury krystalizacji parafin, zanurzeniu w powyższej próbce ropy metalowej płytki, a następnie ocenie po 24 godzinach pozostałości parafinowej na płytce [2, 7, 10].

Badanie właściwości reologicznych ropy w niskich temperaturach prowadzono według procedury INiG opracowanej na podstawie normy ASTM D 2983-09. Badanie polega na oznaczeniu lepkości dynamicznej ropy w temperaturze 10°C na stanowisku badawczym wyposażonym w lepkościomierz Brookfielda. Próbka ropy naftowej jest uprzednio stabilizowana przez 24 godziny w komorze oziębiającej w temperaturze 10°C , a następnie wykonywany jest pomiar lepkości dynamicznej [11].

Obydwie opisane metody są metodami porównawczymi, właściwości rop z udziałem inhibitorów parafin są porównywane pomiędzy sobą oraz z próbką odniesienia.

Materiały stosowane do badań

Inhibitory parafin z udziałem środków powierzchniowo czynnych o działaniu dyspergującym

Próbki inhibitorów parafin wytwarzano w szklanym reaktorze, zaopatrzonym w mieszadło i termometr. Do badań zastosowano znane rozpuszczalniki węglowodorowe A i B. W charakterze modyfikatora krystalizacji zastosowano znany kopolimer związków nienasyconych. Jako dyspergatory przebadano niejonowe i jonowe środki powierzchniowo czynne o zróżnicowanym charakterze chemicznym. Do badań stosowano wyłącznie środki powierzchniowo czynne przyjazne dla środowiska naturalnego. Udział badanych dyspergatorów, udział modyfikatora krystalizacji oraz udział rozpuszczalnika we wszystkich wytworzonych inhibitorach parafin był identyczny.

W badaniach zastosowano niejonowe środki powierzchniowo czynne PNJ, należące do różnych grup o odmiennym charakterze chemicznym części oleofilowej. Przy wyborze środków powierzchniowo czynnych o charakterze niejonowym kierowano się głównie charakterem chemicznym części oleofilowej oraz długością łańcucha polioksyalkilowanego, co ma bezpośredni wpływ na HLB środka. W przypadku braku danych dotyczących HLB środka powierzchniowo czynnego brano pod uwagę jego masę cząsteczkową oraz wyniki badań napięcia powierzchniowego.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań dla trzech niejonowych środków powierzchniowo czynnych:

- pochodnej amin alifatycznych AM,
- pochodnej kwasów tłuszczowych KT1,
- pochodnej kwasów tłuszczowych KT2.

Do badań zastosowano również środki powierzchniowo czynne o charakterze jonowym, sporządzone w INiG. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań dla jednego z nich, najbardziej skutecznego – pochodnej kwasu organicznego i aminy (PJ).

Ropy naftowe

Do badań właściwości funkcjonalnych inhibitorów parafin wytypowano 2 gatunki ropy naftowej pobranej w kopalniach ropy, bez dodatków środków chemicznych, o właściwościach przedstawionych w tabelicy 1. W tabelicy 2 przedstawiono zawartość węglowodorów n-parafinowych w osadach parafinowych wydzielonych z badanych rop naftowych.

Zastosowana do badań ropa naftowa z KRNiGZ Dębno zawierała 6,8% parafin, o temperaturze krzepnięcia +54°C, jej temperatura płynięcia wynosiła -12°C, a lepkość dynamiczna w temperaturze 10°C kształtowała się na poziomie 84,6 mPas. Zastosowana do badań ropa naftowa z KRN Pławowice zawierała 5,0% parafin, o temperaturze krzepnięcia +51°C, jej temperatura płynięcia wynosiła +3°C, a lepkość dynamiczna w temperaturze 10°C kształtowała się na poziomie 68 mPas.

Tablica 1. Właściwości fizykochemiczne wytypowanych do badań rop naftowych

Ropa naftowa	KRNiGZ Dębno	KRN Pławowice
Wygląd w 20°C	brunatna ciecz	brunatna ciecz
Temperatura płynięcia [°C]	-12	+3
Gęstość, 20°C [g/cm ³]	0,8296	0,8402
Zawartość wody [% (m/m)]	0,027	0,025
Temperatura początku destylacji [°C]	47,5	84,2
• do temp. 100°C destyluje [% (v/v)]	10,0	0,9
• do temp. 150°C destyluje [% (v/v)]	21,5	8,3
• do temp. 200°C destyluje [% (v/v)]	31,5	19,1
• do temp. 250°C destyluje [% (v/v)]	41,0	33,2
• do temp. 300°C destyluje [% (v/v)]	52,0	49,4
• do temp. 350°C destyluje [% (v/v)]	64,3	66,8
Zawartość parafiny [% (m/m)] / o temp. krzepnięcia [°C]	6,8/+54	5,0/+51
Zawartość asfaltenów [% (m/m)]	poniżej 0,01	poniżej 0,01
Zawartość żywic [% (m/m)]	3,3	6,2
Zawartość siarki [% (m/m)]	0,29	0,95

Osady parafinowe

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

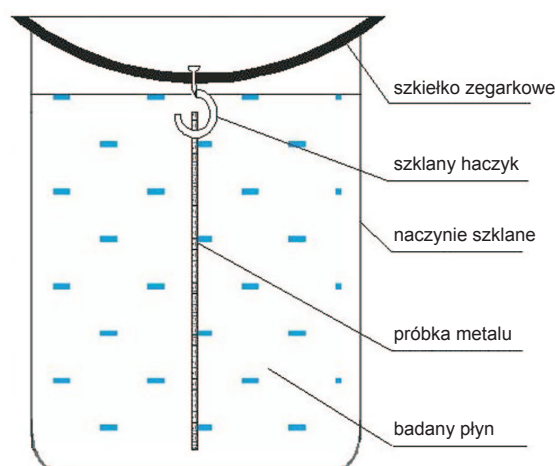
Tablica 2. Zawartość węglowodorów n-parafinowych w osadach parafinowych wydzielonych z badanych rop naftowych

Węglowodory n-parafinowe	Zawartość węglowodorów n-parafinowych w osadach parafinowych wydzielonych z rop naftowych [% (m/m)]	
	KRNiGZ Dębno	KRN Pławowice
-n-C ₁₅	0,05	0,02
-n-C ₁₆	0,07	0,02
-n-C ₁₇	0,10	0,03
-n-C ₁₈	0,12	0,04
-n-C ₁₉	0,16	0,08
-n-C ₂₀	0,33	0,27
-n-C ₂₁	0,88	1,18
-n-C ₂₂	1,99	2,76
-n-C ₂₃	2,47	4,30
-n-C ₂₄	3,38	5,42
-n-C ₂₅	1,96	5,79
-n-C ₂₆	1,91	5,10
-n-C ₂₇	1,81	4,32
-n-C ₂₈	1,79	2,85
-n-C ₂₉	1,81	2,80
-n-C ₃₀	1,75	1,82
-n-C ₃₁	1,61	1,35
-n-C ₃₂	1,31	0,78
-n-C ₃₃	1,07	0,72
-n-C ₃₄	0,99	0,46
-n-C ₃₅	0,76	0,31
-n-C ₃₆	0,72	0,18
-n-C ₃₇	0,64	0,18
-n-C ₃₈	0,68	0,11
-n-C ₃₉	0,37	0,06
-n-C ₄₀	0,46	0,03
-n-C ₄₁	0,29	0,02
-n-C ₄₂	0,29	0,01
-n-C ₄₃	0,13	–
-n-C ₄₄	0,08	–
-n-C ₄₅	0,07	–
-n-C ₄₅₊	0,12	–
SUMA	30,21	40,99

Procedura badania właściwości dyspergujących inhibitorów parafin

Aparatura

Zestaw do prowadzenia badania właściwości dyspergujących inhibitorów parafin przedstawiono na rysunku 2. W skład zestawu wchodziło naczynie szklane o pojemności 100 ml, zaopatrzone w szkiełko zegarkowe ze szklanym haczykiem pośrodku, na którym zawieszano płytkę metalu.



Rys. 2. Zestaw do prowadzenia badania właściwości dyspergujących inhibitorów parafin

Do badań zastosowano płytki stalowe o następującym składzie chemicznym:

Skład chemiczny:	[% (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

Płytki metalowe o wymiarach 50 × 20 × 3 mm czyszczono poprzez szlifowanie na szlifierce, a następnie szlifowano płótnem o uziarnieniu 60 A i 80 A. Przeszlifowane płytki myto acetonem i alkoholem etylowym. Po odparowaniu śladów rozpuszczalnika płytki ważono na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001 g.

Sposób prowadzenia badań

Ropę naftową o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 ujednorodniano w temperaturze powyżej temperatury krystalizacji parafin. Osad parafinowy o właściwościach przedstawionych w tablicy 2 przeprowadzano z postaci stałej do postaci ciekłej i ujednorodniano.



Ropa naftowa bez inhibitora (próba zerowa) Ropa naftowa z inhibitorem parafin w ilości 750 mg/kg

Rys. 3. Przykładowa dokumentacja fotograficzna badania właściwości dyspergujących inhibitorów parafin

Do zlewek o pojemności 100 ml wprowadzano 72 gramy ropy naftowej i 8 gramów osadu parafinowego, następnie dozowano precyzyjnie pod powierzchnię ropy inhibitor parafin tak, aby jego stężenie osiągnęło wymagany poziom. Udział inhibitora w poszczególnych zlewkach wynosił: 0, 250, 500, 750 i 1000 mg/kg. Dla każdego dozowania przeznaczano 3 próbki ropy naftowej z osadem parafinowym. Ropę z osadem parafinowym i inhibitorem mieszano i grzano 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 24 godziny. Po tym czasie płytkę wyjmowano i pozostawiano na 15 minut do ocieknięcia, a następnie ważono. Wynikiem badania jest różnica wagi metalowej płytki z osadem parafinowym i płytki metalowej bez osadu.

Rezultaty badań

Wytworzono próbki inhibitorów parafin zawierające dyspergatory o odmiennym charakterze chemicznym. Następnie przebadano wpływ udziału i charakteru chemicznego dyspergatora na właściwości fizykochemiczne inhibitorów parafin.

Wpływ udziału i charakteru chemicznego dyspergatora na właściwości fizykochemiczne inhibitorów

parafin przedstawiono w tablicy 3. Badania wykazały, że wszystkie wytworzone w ramach niniejszej pracy inhibitory parafin są klarownymi, jednorodnymi cieczami, o niskiej lepkości kinematycznej w temperaturze 20°C. Ich wygląd zmienia się w niskich temperaturach. Badania wykazały, że właściwości reologiczne inhibitorów

Efektywność dyspergowania parafin wyliczono 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 inhibitorem parafin,

X_0 – średnia masa osadu parafinowego dla próbek ropy bez inhibitora parafin (zerowych).

Procedura badania lepkości dynamicznej ropy naftowej z udziałem inhibitora parafin

Aparatura

Lepkościomierz Brookfielda DV-II ze statywem, zmodyfikowane trzpienie obrotowe dla lepkościomierza typu DV-II, komora oziębiająca z urządzeniem zapewniającym utrzymanie wymaganej temperatury z dokładnością do +3°C w zakresie od 20°C do -40°C.

Sposób prowadzenia badań

Ropę naftową o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 ujednorodniano w temperaturze powyżej temperatury krystalizacji parafin. Pod powierzchnię ropy precyzyjnie dozowano inhibitor parafin tak, aby jego stężenie osiągnęło wymagany poziom. Ropę z inhibitorem mieszano i grzano do temperatury 60°C. Po jej osiągnięciu ropę przelewano do zestawu do badania lepkości dynamicznej, umieszczano w niej trzpień obrotowy, przykrywano nakładką i termostatowano 24 godziny w łaźni alkoholowej o temperaturze 10°C. Po 24 godzinach termostatowania oznaczano lepkość dynamiczną. Badania wykonano dla 5 poziomów dozowania: 0, 250, 500, 750 i 1000 mg/kg. Dla każdego dozowania przeznaczano 3 próbki ropy naftowej z inhibitorem.

parafin w niskich temperaturach są ściśle uzależnione od stosunku dyspergatora o niejonowym charakterze chemicznym do dyspergatora jonowego. Inhibitory parafin IP/1, IP/2 i IP/3, w których stosunek dyspergatora jonowego do niejonowego wynosił 1:1, przechowywane w temperaturze -30°C , wykazywały zwiększającą się w czasie tendencję do żelowania. Z przeprowadzonych badań wynika, że zmniejszenie udziału dyspergatora niejonowego wpływa korzystnie na właściwości reologiczne inhibitorów parafin. Stosunek dyspergatora jonowego do niejonowego na poziomie 3:1 zapewnia dobre właściwości reologiczne inhibitorów w niskich temperaturach, a ich lepkość dynamiczna w temperaturze -30°C mieści się w granicach $12,8 \div 42$ mPas. Kolejne badania wykazały, że jeżeli ilość dyspergatora jonowego PJ w stosunku do niejonowego KT1 zwiększy się do poziomu 4:1, wtedy lepkość dynamiczna inhibitora parafin zmaleje do 8,2 mPas.

Wszystkie wytworzone inhibitory parafin poddano badaniom ich właściwości dyspergujących parafiny w ropie. Badania wykazały, że właściwości dyspergujące inhibitorów parafin są ściśle uzależnione od udziału dyspergatora niejonowego. Porównując inhibitory pomiędzy sobą, stwierdzono, że spadek udziału dyspergatora o charakterze niejonowym wpływa niekorzystnie na właściwości dyspergujące inhibitora parafin.

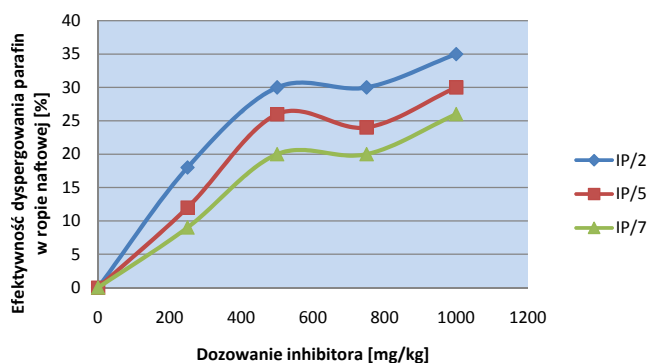
Wyniki badań właściwości dyspergujących inhibitorów parafin IP/1–IP/7 z udziałem ropy naftowej z KRN Pławowice przedstawiono w tablicy 4 oraz w sposób graficzny na rysunkach 4 i 5. Na rysunku 4 zaprezentowano wpływ wzajemnego stosunku dyspergatorów niejonowych i jonowych oraz dozowania inhibitora parafin na efektywność dyspergowania parafin w ropie naftowej z KRN Pławowice. Na rysunku 5 przedstawiono wpływ charakteru chemicznego dyspergatorów niejonowych oraz poziomu dozowania inhibitora parafin na efektywność dyspergowania parafin w ropie naftowej z KRN Pławowice.

Tablica 3. Wpływ udziału i charakteru chemicznego dyspergatora na właściwości fizykochemiczne inhibitorów parafin

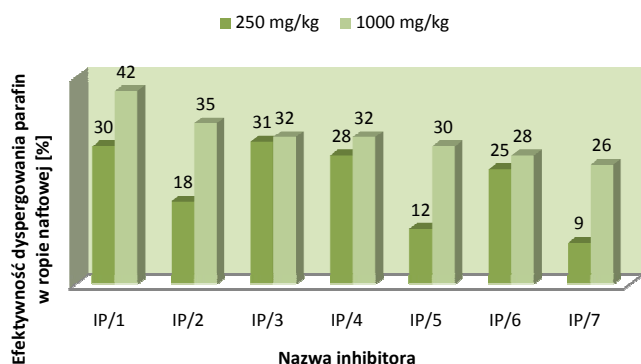
Inhibitor parafin IP/	1	2	3	4	5	6	7
Rozpuszczalnik A i B	+	+	+	+	+	+	+
Modyfikator krystalizacji – polimer	+	+	+	+	+	+	+
Dyspergator jonowy PJ – pochodna kwasu organicznego i aminy	+	+	+	+	+	+	+
Dyspergator niejonowy PNJ							
• pochodna aminy alifatycznej AM	+	–	–	+	–	–	–
• pochodna kwasów tłuszczowych KT1	–	+	–	–	+	–	+
• pochodna kwasów tłuszczowych KT2	–	–	+	–	–	+	–
Stosunek PJ : PNJ (jonowego do niejonowego)	1:1	1:1	1:1	3:1	3:1	3:1	4:1
Wygląd inhibitora w 20°C	klarowna, jednorodna ciecz o niskiej lepkości						
Wygląd inhibitora po 3 miesiącach w -30°C	ciecz z tendencją do żelowania			klarowna, jednorodna ciecz			
Lepkość kinematyczna w 20°C [mm^2/s]	–	–	–	1,16	1,15	1,13	1,28
Lepkość dynamiczna w -30°C [mPas]	–	–	–	42	12,8	19,3	8,2
Kompatybilność z inhibitorem hydratów (metanolem)	produkty kompatybilne, brak wytrącania osadów						

Tablica 4. Badanie właściwości dyspergujących inhibitorów parafin z udziałem ropy naftowej z KRN Pławowice

Inhibitor parafin IP/	1	2	3	4	5	6	7
Udział IP [mg/kg]	Średnia masa parafin wytrącona na płytce [g]						
0	0,1794	0,1794	0,1794	0,1794	0,1794	0,1794	0,1794
250	0,1255	0,1471	0,1235	0,1292	0,1579	0,1350	0,1634
500	0,1166	0,1256	0,1256	0,1200	0,1327	0,1328	0,1435
750	0,1148	0,1255	0,1238	0,1309	0,1363	0,1292	0,1434
1000	0,1041	0,1166	0,1219	0,1220	0,1256	0,1295	0,1327
Udział IP [mg/kg]	Efektywność dyspergowania parafin [%]						
250	30	18	31	28	12	25	9
500	35	30	30	33	26	26	20
750	36	30	31	27	24	28	20
1000	42	35	32	32	30	28	26
Wygląd płytki po badaniu	widoczne punkty korozji na płytce			brak punktów korozyjnych			



Rys. 4. Wpływ wzajemnego stosunku dyspergatorów niejonowych i jonowych oraz dozowania inhibitora parafin na efektywność dyspergowania parafin w ropy naftowej z KRN Pławowice



Rys. 5. Wpływ charakteru chemicznego dyspergatorów niejonowych oraz poziomu dozowania inhibitora parafin na efektywność dyspergowania parafin w ropy naftowej z KRN Pławowice

Badania właściwości dyspergujących inhibitorów parafin z udziałem ropy naftowej z KRN Pławowice wykazały,

że najwyższą efektywnością charakteryzują się inhibitory IP/1, IP/2 i IP/3, w których stosunek dyspergatora jonowego do niejonowego wynosi 1:1. W tej grupie najbardziej efektywna jest pochodna aminy alifatycznej AM. Efektywność inhibitora z jej udziałem przy dozowaniu 250÷1000 mg/kg wynosi 30÷42%. Efektywność inhibitora parafin z udziałem pochodnych kwasów tłuszczowych KT1 przy dozowaniu 500÷1000 mg/kg mieści się w granicach 30÷35%, lecz przy dozowaniu 250 mg/kg spada do poziomu 18%. Efektywność inhibitora parafin z udziałem pochodnych kwasów tłuszczowych KT2 przy dozowaniu 250÷1000 mg/kg kształtowała się w przedziale 30÷32%. Oceniając wygląd płytek po badaniu, stwierdzono widoczne punkty korozji, co świadczy o negatywnym oddziaływaniu zastosowanego pakietu dyspergatorów na powierzchnie stalowe.

Kolejne badania właściwości dyspergujących inhibitorów parafin z udziałem ropy naftowej z KRN Pławowice wykazały, że inhibitory parafin IP/4, IP/5 i IP/6, w których stosunek dyspergatora jonowego do niejonowego wynosił 3:1, charakteryzowały się znacznie niższą efektywnością w stosunku do inhibitorów IP/1, IP/2 i IP/3. W tej grupie również najbardziej efektywną okazała się pochodna aminy alifatycznej AM. Oceniając natomiast wygląd płytek po badaniu, nie stwierdzono punktów korozyjnych. Powyższe wyniki wskazują, że im wyższy jest udział dyspergatora jonowego, tym właściwości przeciwkorozyjne inhibitora parafin są wyższe. Najniższe właściwości dyspergujące wykazał inhibitor parafin IP/7 (stosunek dyspergatora jonowego do niejonowego 4:1). Przy dozowaniu 250 mg/kg jego efektywność wynosiła tylko 9%.

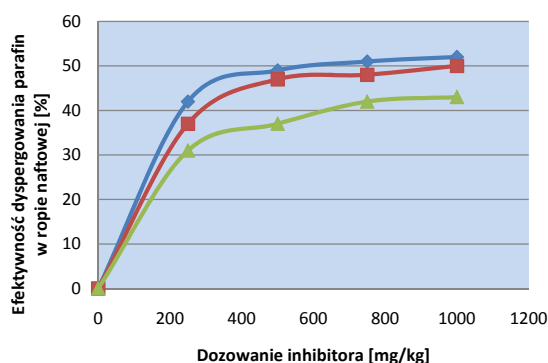
Wyniki badań właściwości dyspergujących inhibitorów parafin z udziałem ropy naftowej z KRNiGZ Dębno

przedstawiono w tablicy 5 oraz na rysunkach 6 i 7. Rysunek 6 ilustruje wpływ wzajemnego stosunku dyspergatorów niejonowych i jonowych oraz dozowania inhibitora parafin na efektywność dyspergowania parafin w ropie naftowej z KRNiGZ Dębno. Rysunek 7 prezentuje wpływ charakteru chemicznego dyspergatorów niejonowych oraz poziomu dozowania inhibitora parafin na efektywność dyspergowania parafin w ropie naftowej z KRNiGZ Dębno.

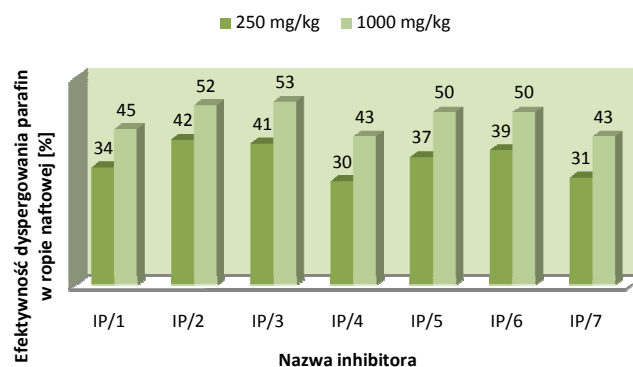
wykazał dyspergator – pochodna kwasów tłuszczowych KT2. Oceniając wygląd płytek po badaniach inhibitorów IP/1, IP/2 i IP/3, stwierdzono widoczne punkty korozji na płytce – tego zjawiska nie zaobserwowano po badaniach z udziałem IP/4, IP/5, IP/6 i IP/7. Świadczy to o negatywnym oddziaływaniu dyspergatorów niejonowych na stalowe elementy i potwierdza dobre właściwości przeciwkorozyjne zastosowanego dyspergatora jonowego.

Tablica 5. Badanie właściwości dyspergujących inhibitorów parafin z udziałem ropy naftowej z KRNiGZ Dębno

Inhibitor parafin IP/	1	2	3	4	5	6	7
Udział IP [mg/kg]	Średnia masa parafin wytrącona na płytce [g]						
0	0,2548	0,2548	0,2548	0,2548	0,2548	0,2548	0,2548
250	0,1682	0,1478	0,1503	0,1784	0,1605	0,1554	0,1758
500	0,1452	0,1299	0,1299	0,1529	0,1350	0,1376	0,1605
750	0,1427	0,1248	0,1223	0,1478	0,1325	0,1248	0,1478
1000	0,1401	0,1223	0,1198	0,1452	0,1274	0,1273	0,1452
Udział IP [mg/kg]	Efektywność dyspergowania parafin [%]						
250	34	42	41	30	37	39	31
500	43	49	49	41	47	46	37
750	44	51	52	42	48	49	42
1000	45	52	53	43	50	50	43
Wygląd płytki po badaniu	widoczne punkty korozji			brak punktów korozyjnych			



Rys. 6. Wpływ wzajemnego stosunku dyspergatorów niejonowych i jonowych oraz dozowania inhibitora parafin na efektywność dyspergowania parafin w ropie naftowej z KRNiGZ Dębno



Rys. 7. Wpływ charakteru chemicznego dyspergatorów niejonowych oraz poziomu dozowania inhibitora parafin na efektywność dyspergowania parafin w ropie naftowej z KRNiGZ Dębno

Badania właściwości dyspergujących inhibitorów parafin z udziałem ropy naftowej z KRNiGZ Dębno wykazały (podobnie jak w przypadku ropy z KRN Pławowice), że im większy jest udział dyspergatora niejonowego, tym efektywność dyspergowania jest wyższa. W przeciwieństwie jednak do wyników badań dla ropy KRN Pławowice, w tym cyklu badań pochodna aminy alifatycznej AM okazała się najmniej efektywna. Najwyższą efektywność

Biorąc pod uwagę właściwości reologiczne inhibitorów parafin w niskich temperaturach oraz ich właściwości dyspergujące, do dalszych badań wytypowano inhibitor parafin IP/6. Wytypowany inhibitor parafin IP/6 charakteryzuje się temperaturą płynięcia poniżej -60°C , stabilnością w trakcie przechowywania w temperaturze -30°C oraz kompatybilnością z inhibitorem hydratów (metanolem), bez wytrącania osadów.

Wytypowany inhibitor parafin IP/6 cechuje wysoka efektywność dyspergowania parafin w całym zakresie dozowania 250÷1000 mg/kg, która dla ropy z KRN Pławowice wynosi 25÷28%, a dla ropy z KRNiGZ Dębno kształtuje się w granicach 39÷50%.

Wytypowany inhibitor IP/6 poddano badaniom lepkości dynamicznej rop naftowych z jego udziałem w temperaturze 10°C. Wyniki badań lepkości dynamicznej ropy naftowej z udziałem wytypowanego inhibitora parafin IP/6 w temperaturze 10°C, przy prędkości obrotowej trzpienia lepkościomierza 60 obr./min, przedstawiono w tablicy 6.

Tablica 6. Lepkość dynamiczna ropy naftowej z udziałem wytypowanego inhibitora parafin w temperaturze 10°C, przy prędkości obrotowej trzpienia lepkościomierza 60 obr./min

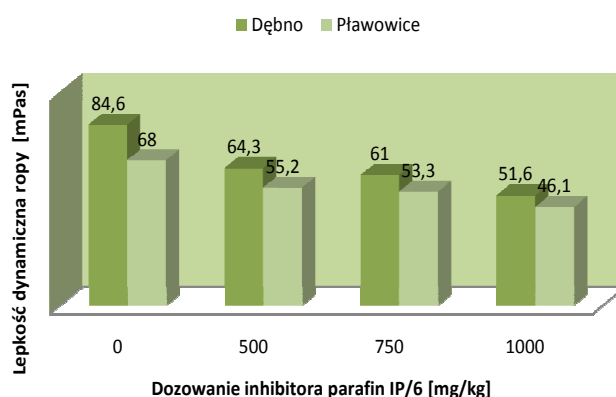
Inhibitor parafin	IP/6	IP/6
Ropa naftowa	KRN Pławowice	KRNiGZ Dębno
Udział IP [mg/kg]	Lepkość dynamiczna [mPas]	
0	68,0	84,6
500	55,2	64,3
750	53,3	61,0
1000	46,1	51,6
Udział IP [mg/kg]	Efektywność obniżania lepkości dynamicznej [%]	
500	19	24
750	22	28
1000	32	39

Efektywność dyspergowania parafin zależy od charakteru chemicznego dyspergatora oraz składu parafin znajdujących się w ropie naftowej. Najbardziej efektywnym dyspergatorem niejonowym w przypadku ropy KRN Pławowice była pochodna aminy alifatycznej AM, zaś w przypadku ropy KRNiGZ Dębno – pochodna kwasu tłuszczowego KT2. Z powyższych badań wynika, że do każdej ropy pakiet dyspergatorów powinien być dobierany indywidualnie.

Udział dyspergatorów niejonowych w inhibitorze parafin wpływa korzystnie na proces dyspergowania parafin w ropach naftowych. Im wyższy jest udział dyspergatorów o niejonowym charakterze, tym efektywność dyspergowania jest wyższa.

Spośród badanych pakietów dyspergatorów najbardziej efektywne są pakiety zawierające dyspergator jonowy i dyspergator niejonowy zmieszane w stosunku 1:1.

Zbyt wysoki udział dyspergatorów niejonowych w inhibitorze parafin wpływa niekorzystnie na właści-



Rys. 8. Wpływ poziomu dozowania inhibitora parafin IP/6 na lepkość dynamiczną rop naftowych w temperaturze 10°C, przy prędkości obrotowej trzpienia lepkościomierza 60 obr./min.

Rysunek 8 prezentuje wpływ poziomu dozowania inhibitora parafin IP/6 na lepkość dynamiczną rop naftowych w temperaturze 10°C, przy prędkości obrotowej trzpienia lepkościomierza 60 obr./min.

W przypadku ropy naftowej z KRN Pławowice efektywność obniżania lepkości dynamicznej przy dozowaniu 500÷1000 mg/kg wynosi 19÷32%, zaś w przypadku ropy naftowej z KRNiGZ Dębno jest to 24÷39%.

Podsumowanie

wości reologiczne inhibitorów parafin w niskich temperaturach, szczególnie w temperaturze -30°C, powodując żelowanie inhibitora. Dyspergatory niejonowe w inhibitorze parafin wpływają również niekorzystnie na korozję powierzchni metalowych, niezbędny jest zatem dodatek efektywnych dyspergatorów jonowych o oddziaływaniu przeciwkorozyjnym, które zniwelują to działanie.

Wytypowany inhibitor parafin IP/6 wykazuje dobre właściwości fizykochemiczne oraz funkcjonalne. Efektywność dyspergowania parafin wynosi 25÷28% dla ropy z KRN Pławowice oraz 39÷50% dla ropy z KRNiGZ Dębno (dozowanie 250÷1000 mg/kg). Wytypowany inhibitor parafin w temperaturze 10°C, przy prędkości obrotowej 60 obr./min., obniża lepkość dynamiczną ropy naftowej z KRN Pławowice o 19÷32%, zaś ropy naftowej z KRNiGZ Dębno o 24÷39%, przy dozowaniu 500÷1000 mg/kg.

Praca została wykonana w ramach projektu „Specjalistyczne środki chemiczne zapewniające ciągłą eksploatację złóż ropy i gazu”. Projekt jest współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach programu: „Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka 2007–2013” Priorytet 1. „Badania i rozwój nowoczesnych technologii”. Strona internetowa: www.dodatkidoropy.pl

Literatura

- [1] 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, s. 33–37.
- [2] Janocha A., Bęben D.: *Problemy badawcze w doborze inhibitorów parafiny dla niektórych rop naftowych*. „Nafta-Gaz” 2005, R. 61, nr 5, s. 203–209.
- [3] Janocha A., Bęben D.: *Zastosowanie inhibitorów parafinowania w transporcie płynów złożowych z odwiertów złoża BMB*. Wydanie konferencyjne, Zakopane 16–19.09.2002. Konferencja organizowana przez Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa: „Pozyskiwanie paliw węglowodorowych ze źródeł krajowych: innowacje i osiągnięcia”. Prace IGNiG, nr 116, s. 495–498.
- [4] Kuzmić A. E., Radosević M.: *Polimerni aditivi za poboljšanje tecivosti nafte i plinskog kondenzata*. Kem. Ind. 2007, vol. 56, no. 1, s. 9–20.
- [5] 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, s. 495–502.
- [6] Lubaś J., Warnecki M.: *Metody prognozowania warunków flokulacji asfaltenów w ropach naftowych*. „Nafta-Gaz” 2009, R. 65, nr 3, s. 228–234.
- [7] Lubaś J.: *Nowe metody określania warunków wytrącania parafin z ropy naftowej i kondensatów*. „Nafta-Gaz” 1998, R. 54, nr 6, s. 258–263.
- [8] Manka J. S.: *Factors affecting performance of crude oil wax-control additives*. „World Oil” 2001, vol. 222, no. 6.
- [9] Pedersen K. S., Rønningsen H. P.: *Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point and viscosity of waxy crude oils*. „Energy and Fuels” 2003, vol. 17, s. 321–328.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Rønningsen H. P.: *Transportation of waxy crudes in multi-phase pipelines*. Statoil, NTNU, 27.03.2006.



Mgr inż. Barbara GAŹDZIK – absolwentka AGH, Kierownik Laboratorium Technologii Dodatków dla Złóż Ropy i Gazu Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Opracowuje innowacyjne technologie inhibitorów parafin, korozji, hydratów i deemulgatorów dla kopalń ropy i gazu. Współautorka technologii olejów obróbkowych i płynów do chłodnic. Współtwórca kilkunastu patentów.

Dr inż. Michał PAJDA – absolwent Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, obecnie adiunkt w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Zajmuje się między innymi tematyką środków chemicznych stosowanych podczas wydobywania i transportu ropy naftowej oraz gazu ziemnego.