

Effect of carbon dioxide on the precipitation of the solid paraffin phase from crude oil

Wpływ ditlenku węgla na procesy wytrącania się stałej fazy parafinowej z ropy naftowej



DOI: 10.15199/62.2025.8.9

Dead and CO₂-saturated crude oil samples were analyzed for the content of solid paraffin particles as a function of pressure and temp. using a PVT apparatus for testing the phase properties of reservoir fluids. The effect of CO₂ dissolved in crude oil on the paraffin precipitation temp. was detd.

Keywords: carbon dioxide (CO₂), crude oil, paraffins, solid phase precipitation

Przedstawiono problem wytrącania się osadów parafinowych z ropy naftowej na wewnętrznej ścianie rurociągów, które mogą prowadzić do wielu problemów związanych z przepływem ropy. Jedną z propozycji zahamowania osadzania się parafin jest wykorzystanie wychwycone-go CO₂, którym nasycy się ropę naftową. Wykorzystując możliwości aparatury do badań PVT wyposażonej w moduł FLAAS (flow assurance system), możliwe było określenie wpływu CO₂ rozpuszczonego w ropie na temperaturę początku wytrącania parafin.

Słowa kluczowe: ditlenek węgla (CO₂), ropa naftowa, parafiny, wytrącanie fazy stałej

Mianem parafin określa się grupę węglowodorów nasyconych, przy czym istnieją istotne różnice w interpretacji składu tej grupy w zależności od kontekstu. W chemii organicznej termin ten odnosi się do alifatycznych węglowodorów nasyconych (homologów metanu) o ogólnym wzorze C_nH_{2n+2}, zawierających 1–61 atomów węgla w cząsteczce, które występują w fazie gazowej, ciekłej oraz stałej. W żargonie naftowym parafinami nazywane są mieszaniny *n*-alkanów, izoalkanów i cykloalkanów w fazie stałej (woski), osady zawierające 17 lub więcej atomów węgla w cząsteczce i wytrącające się z mediów złożowych w procesie ich wydobywania. Zwykle zawierają pewną ilość zanieczyszczeń¹.

Parafinowanie to wytrącanie się z ropy naftowej osadów parafinowych na ściankach armatury napowierzchniowej. Proces ten generuje znaczne trudności i zagrożenia pod-

czas eksploatacji, transportu oraz procesów przeróbki węglowodorów. Problem dotyczy nie tylko złóż ropnych i kondensatowych, ale również gazowych²). Parafinowanie przyczynia się więc do generowania znacznych strat finansowych związanych ze spadkiem wydobywania, wzrostem zapotrzebowania mocy na przetłaczanie oraz koniecznością wykonywania kosztownych zabiegów serwisowych^{3, 4}). Pojawianie się parafin można obserwować poprzez wytrącanie się kryształów, które mogą osadzać się na ścianach rurociągów i zbiorników magazynowych (rys. 1)⁵).

Zarodki kontynuują proces łączenia się w większe aglomeraty, do momentu osiągnięcia wielkości krytycznej, gwarantującej stabilność. Faza tworzenia zarodków nazywana jest nukleacją. Jeżeli temperatura początku wytrącania się parafin utrzymuje się poniżej WAT (*wax appearance temperature*), to następuje faza wzrostu kryształów, w której



Mgr inż. Jerzy KUŚNIERCZYK (ORCID: 0000-0002-6579-605X) w roku 2008 ukończył studia na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH w Krakowie. Obecnie jest starszym specjalistą badawczo-technicznym w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym. Specjalność – inżynieria złożowa, eksploatacja, badania właściwości fazowych płynów złożowych (PVT) oraz symulacje procesów złożowych.



Mgr inż. Sławomir SZUFLITA (ORCID: 0000-0001-7776-4656) w roku 2008 ukończył studia na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu i Wydziale Paliw i Energii AGH w Krakowie. Obecnie jest asystentem w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym. Specjalność – inżynieria złożowa, eksploatacja, badania właściwości fazowych płynów złożowych (PVT), symulacje procesów złożowych oraz problematyka depozycji stałej fazy parafinowej.

*** Adres do korespondencji:**

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków, tel.: (13) 434-96-40, fax: (13) 436-79-71, e-mail: kusnierczyk@inig.pl

Table 1. The composition of the analyzed crude oil

Tabela 1. Skład badanej ropy naftowej

Frakcja	Temperatura wrzenia, °C	Skład objętościowy, % obj.		Skład masowy, % mas.		Gęstość frakcji ρ_{20° , g/cm ³
		-	$\Sigma\%$	-	$\Sigma\%$	
C ₄	< 19,0	1,78	1,78	1,35	1,35	0,6204
C ₅	19,0–36,5	2,69	4,47	2,10	3,45	0,6405
C ₆	36,5–69,2	3,87	8,34	3,20	6,64	0,6780
C ₇	69,2–98,9	5,30	13,63	4,59	11,24	0,7106
C ₈	98,9–126,1	5,19	18,82	4,62	15,85	0,7289
C ₉	126,1–151,3	5,04	23,87	4,63	20,48	0,7525
C ₁₀	151,3–174,6	4,94	28,80	4,64	25,12	0,7702
C ₁₁	174,6–196,4	4,34	33,15	4,16	29,28	0,7855
C ₁₂	196,4–216,8	3,91	37,06	3,78	33,05	0,7918
C ₁₃	216,8–235,9	3,51	40,57	3,45	36,50	0,8039
C ₁₄	235,9–253,9	3,18	43,74	3,15	39,65	0,8128
C ₁₅	253,9–271,1	3,03	46,78	3,03	42,68	0,8194
C ₁₆	271,1–287	2,76	49,54	2,79	45,47	0,8267
C ₁₇	287–303	2,41	51,95	2,45	47,92	0,8341
C ₁₈	303–317	2,11	54,06	2,16	50,07	0,8379
C ₁₉	317–331	1,80	55,87	1,85	51,93	0,8426
C ₂₀₊ pozosta- łość po destylacji	> 331	44,13	100,00	48,07	100,00	0,8931



Dr inż. Marcin WARNECKI (ORCID: 0000-0002-1200-7678) w roku 2000 ukończył studia na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH w Krakowie. W 2016 r. uzyskał stopień doktora nauk o ziemi w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym w Warszawie. Jest adiunktem w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym w Krakowie O/Krosno, gdzie kieruje Zakładem Badania Złóż Ropy i Gazu. Zajmuje się badaniami właściwości fazowych płynów złożowych (PVT), tematyką wspomagania wydobycia ropy (EOR), sekwestracją CO₂ (CCS/CCUS), symulacjami procesów złożowych na symulatorze komputerowym oraz na fizycznych modelach złoża. Specjalność – inżynieria złożowa, eksploatacja.

cząsteczki łączą się w struktury blaszkowe lub płyt-kowe⁶⁾. Temperatura, w której wszystkie kryształy parafin na powrót całkowicie rozpuszczają się w płynie złożowym podczas jego ogrzewania, nazywana jest temperaturą rozpuszczenia parafin WDT (*wax dissolution temperature*). Jest ona wyższa niż WAT⁷⁾.

Wytrącanie się parafin stanowi istotne wyzwanie dla przemysłu naftowego, szczególnie w rurociągach podmorskich, gdzie niskie temperatury mogą powodować krystalizację cząsteczek parafin. Może to prowadzić do flokulacji innych cząstek, a nawet całkowitego zablokowania rurociągów, co negatywnie wpływa na produkcję⁸⁾. W literaturze przedstawione są badania, w których dzięki zastosowaniu rozpuszczonego CO₂ w ropy naftowej można obniżyć WAT nawet o ok. 8,5°C w stosunku do pierwotnej wartości. Można to wyjaśnić obecnością cząsteczek CO₂, które pełnią funkcję lekkich frakcji, zwiększając rozpuszczalność cząsteczek parafin i zapobiegając ich wytrącaniu⁹⁾.

W trakcie prowadzonych badań zauważono, że wraz ze wzrostem ciśnienia ditlenku węgla wartość WAT dla badanych rop naftowych maleje. Można to przypisać wzrostowi zawartości CO₂ w ropy naftowej oraz zdolności jego cząsteczek do ekstrakcji cięższych składników, co sprawia, że ditlenek węgla działa jak lekka frakcja¹⁰⁾. Wiadomo, że lekkie frakcje ropy naftowej działają jak rozpuszczalniki, obniżając WAT, dzięki swojej zdolności do utrzymywania parafin w fazie ciekłej¹¹⁾. Wynika to z ich rozpuszczalności w ropy, która prowadzi do rozpuszczania parafin i zapobiega wytrącaniu się składników węglowodorowych o długich łańcuchach w niskich temperaturach. W związku z tym CO₂ w tym przypadku działa jak środek poprawiający przepływ ropy naftowej. Ponadto rozpuszczalność lekkich frakcji wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia, co powoduje dalszy spadek wartości WAT¹⁰⁾.

Celem pracy było zbadanie wpływu CO₂ na temperaturę początku wytrącania się parafin pod zmiennym ciśnieniem.

Część doświadczalna

Materiały

W badaniach dotyczących wpływu CO₂ na depozycję stałej fazy parafinowej wykorzystano ropę naftową pochodzącą z polskich złóż. W celu poznania jej dokładnego składu wykonano destylację próżniową TBP (*true boiling point*). Skład oraz podstawowe parametry badanej ropy przedstawiono w tabeli 1.

Metodyka badań

Badania nad wpływem CO₂ na proces wytrącania się stałej fazy parafinowej z ropy prowadzono



Fig. 1. An example of a pipeline blocked due to paraffin deposition on the walls⁵⁾

Rys. 1. Przykład rurociągu zaczopowanego na skutek depozycji parafiny na ściankach⁵⁾

z wykorzystaniem beztrzęciowej aparatury PVT firmy Vinci Technologies do badań właściwości fazowych płynów złożowych, w szczególności nowoczesne narzędzie, jakim jest system HPM Particle Analyser. To zaawansowane urządzenie zostało zaprojektowane do monitorowania i analizy liczby cząstek stałych w ropie naftowej nasyconej gazem. Kluczowym komponentem systemu jest cyfrowa kamera o rozdzielczości 1360×1024 pikseli, która rejestruje wyso-

ką jakości, kolorowe obrazy próbek. Schemat stanowiska przedstawiono na rys. 2¹²⁾.

System HPM Particle Analyser umożliwia automatyczną analizę obrazów w czasie rzeczywistym. Po wykonaniu zdjęcia przez kamerę dane są przetwarzane, a wyniki analizy zapisywane automatycznie. Użytkownik może dostosować częstotliwość zapisywania danych w ustawieniach systemowych, co pozwala na elastyczne dopasowanie do specyficznych potrzeb badawczych.

Układ pomiarowy HPM znajduje się w zbiorczej łaźni termostatycznej, w której precyzyjnie utrzymywana jest zadana temperatura. Za stabilizację ciśnienia odpowiada główna komora ciśnieniowa PVT, sterowana przez przeznaczone do tego oprogramowanie.

Podczas klasycznych pomiarów zawartości asfaltenów w badanym płynie proces polega na powolnym obniżaniu ciśnienia przy utrzymaniu stałej temperatury. Pomiar odbywa się w warunkach dynamicznego przepływu próbki przez komorę pomiarową HPM. W przypadku określania temperatury początkowej wytrącania się parafin, temperatura jest stopniowo obniżana przy zachowaniu stałego ciśnienia. Kamera wideo HPM rejestruje wszelkie zmiany zachodzące w przepływającym płynie, a współpracujące z nią oprogramowanie analizuje wykonane obrazy z zadaną częstotliwością. Dzięki mikroskopowi wysokociśnieniowemu HPM uzyskiwane wyniki cechują się wysoką dokładnością i są maksymalnie zbliżone do warunków rzeczywistych. Podczas eksperymentu próbka jest nieustannie utrzy-

wywana w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury, a identyfikacja cząstek stałych odbywa się w czasie rzeczywistym. Dodatkowo urządzenie pozwala na ocenę skuteczności oraz optymalizację dawkowania inhibitorów parafin i asfaltenów w badanej ropie, co ma istotne znaczenie dla zarządzania procesami wydobywczymi i transportowymi.

System przetwarzania obrazu, na który składają się: mikroskop, komora mikroskopowa oraz oświetlenie, został zoptymalizowany do efektywnego badania rop naftowych. Oświetlenie wykorzystuje nowoczesną technologię Xenon/LED, zapewniając wysoką intensywność światła, co jest szczególnie istotne przy analizie bardzo nieprzezroczystych cieczy ($\rho \geq 0,96 \text{ kg/dm}^3$). Układ

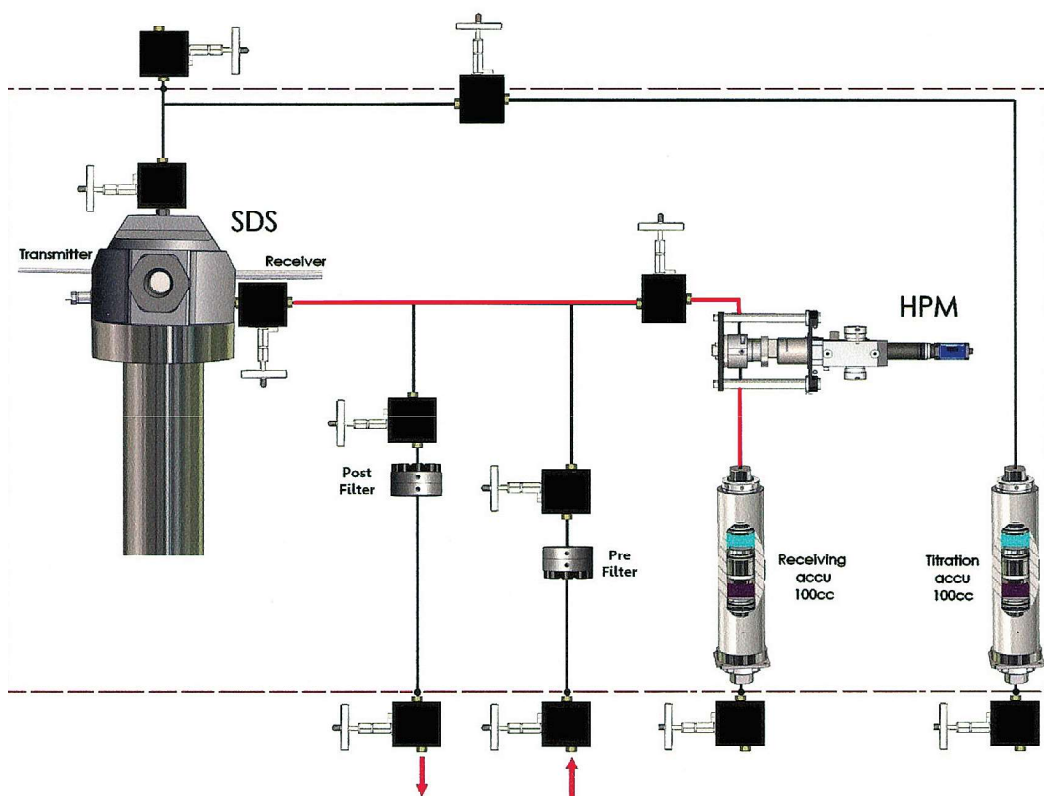


Fig. 2. PVT apparatus adapted for studying paraffin precipitation phenomena using a high-pressure microscope¹²⁾

Rys. 2. Aparatura PVT dostosowana do badań zjawisk wytrącania parafin z wykorzystaniem mikroskopu wysokociśnieniowego¹²⁾

Table. 2. Collected parameters and obtained results of the pressure and temperature conditions for the deposition of the solid paraffin phase (WAT – wax appearance temperature)

Tabela 2. Zebrane parametry i uzyskane wyniki warunków ciśnienia i temperatury depozycji stałej fazy parafinowej WAT

WAT, °C	Ciśnienie nasycenia CO ₂ , bar	Ciśnienie badania, bar	Uwagi
22,9	-	1,01	próbka ropy martwej
24,0	-	10	próbka ropy martwej
26,0	-	30	próbka ropy martwej
28,3	-	50	próbka ropy martwej
33,7	-	100	próbka ropy martwej
21,5	10	10	próbka ropy nasycona CO ₂
19,0	30	30	próbka ropy nasycona CO ₂
16,0	50	50	próbka ropy nasycona CO ₂

miarowy oraz mikroskop wykonano ze stali Hastelloy, co umożliwia prowadzenie badań płynów zawierających rozpuszczone gazy kwaśne, często obecne w rzeczywistych warunkach złożowych na terenie Polski. Mikroskop został również zabezpieczony przed wibracjami, a precyzyjne ustawienie ostrości, zarówno makro, jak i mikro, odbywa się za pomocą jednego, precyzyjnego pokrętki regulacyjnego.

Podczas eksperymentów, w przypadku zatkania układu pomiarowego HPM przez cząstki stałe, komorę pomiarową

parafinowej. Eksperymenty wykonano dla punktów nasycenia 10, 30 oraz 50 bar, uzyskując WAT odpowiednio 21,5; 19,0 i 16°C. W sumie przeprowadzono 8 eksperymentów. Takie podejście pozwoliło na uzyskanie przebiegu zmian warunków depozycji stałej fazy parafinowej w układzie PT w zależności od stopnia nasycenia CO₂.

Na rys. 3 przedstawiono przykładowy przebieg eksperymentu mającego na celu wyznaczenie WAT. Wykres ten ilustruje wpływ temperatury próbki ropy na przyrost liczby rejestrowanych cząstek stałych podczas badania.

Do pomiarów depozycji stałej fazy parafinowej konieczne było ustawienie wysokiej czułości detekcji w oprogramowaniu. W efekcie system rejestrujący zapisywał także zabrudzenia szkła jako cząstki stałe. W konsekwencji próbka ropy bez wytrąconej stałej fazy parafinowej była przez system oceniana na średnio 100–150 cząstek stałych. Po osiągnięciu WAT liczba rejestrowanych cząstek gwałtownie rosła.

W tabeli 2 zebrano wszystkie wyniki przeprowadzonych badań. Zestawiono w niej również wyznaczoną WAT oraz parametry prowadzenia pomiaru dla każdego eksperymentu.

Na rys. 4 przedstawiono wizualnie uzyskane wyniki badań warun-

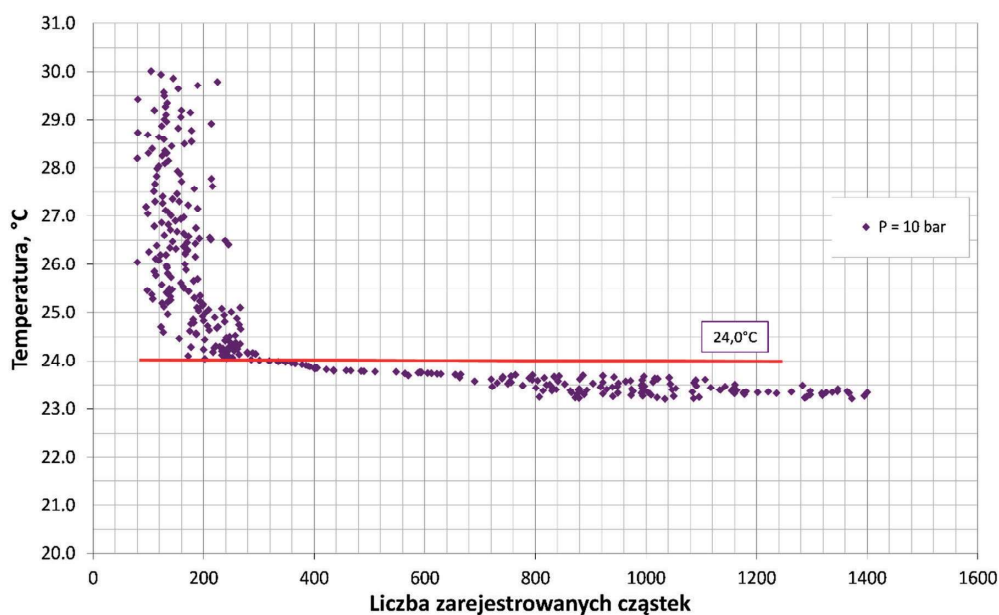


Fig. 3. An example course of the experiment on the impact of temperature on the amount of deposited paraffin particles

Rys. 3. Przykładowy przebieg wpływu temperatury na liczbę zdeponowanych cząstek parafiny

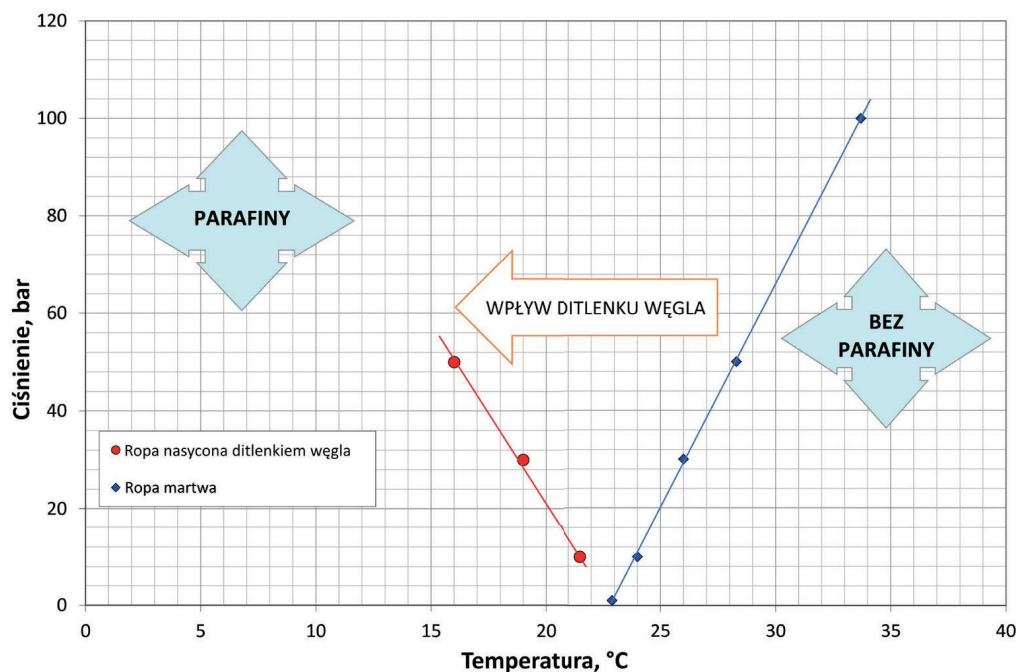


Fig. 4. The PT region of paraffin precipitation for the tested dead oil sample and CO₂-saturated oil; determined experimentally

Rys. 4. Obszar PT wytrącania parafiny dla badanej próbki ropy martwej oraz nasyconej CO₂, wyznaczony eksperymentalnie

ków depozycji stałej fazy parafinowej dla badanej próbki ropy martwej oraz nasyconej CO₂. Uzyskany charakter linii w układzie PT daje pełen pogląd przebiegu zmian WAT zarówno dla próbki ropy martwej, jak i wpływu rozpuszczonego w niej ditlenku węgla (ropa nasycona).

Na podstawie przeprowadzonych testów można określić wpływ, jaki ditlenek węgla ma na proces wytrącania się stałej fazy parafinowej z ropy naftowej. Jak wynika z wykonanych pomiarów wpływ ten jest bardzo korzystny. Temperatura WAT została obniżona o wartość 2,5°C przy ciśnieniu 10 bar i aż o 12,3°C przy ciśnieniu 50 bar.

Przeprowadzone dla różnych ciśnień badania wykazały, że rozpuszczony w ropie naftowej ditlenek węgla może pełnić funkcję inhibitora wytrącania parafin, obniżając WAT. Dodatkowo wraz ze wzrostem ciśnienia efekt działania CO₂ był coraz lepszy, powodując znaczne obniżenie temperatury wytrącania się parafin. Ciśnienie i rozpuszczony w próbce ropy ditlenek węgla miał wpływ na uzyskiwane wyniki WAT. Badania wykonane dla próbki ropy martwej dały wynik co najmniej o kilka °C wyższy od otrzymanych dla próbki nasyconej CO₂. Im mniejsze ciśnienie nasycenia próbki ropy, tym temperatura wytrącania się parafin była wyższa. Zostało to udowodnione w przeprowadzonych seriach pomiarowych, gdzie wzrost ilości rozpuszczonego CO₂ dla badanej próbki ropy wpłynął na obniżenie WAT.

Podsumowanie

Przeprowadzono badania procesu wytrącania stałych cząstek parafin z ropy naftowej martwej i nasyconej CO₂, za pomocą aparatury PVT dostosowanej do badania zjawisk wytrącania parafin z wykorzystaniem mikroskopu wysokociśnieniowego. Stwierdzono, że wzrost ilości rozpuszczonego CO₂ (pod ciśnieniem 10, 30 i 50 bar) w ropie naftowej korzystnie wpłynął na obniżenie temperatury początku krystalizacji.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. „Wpływ CO₂ na proces wytrącania się stałej fazy parafinowej z ropy naftowej”, praca INiG – PIB na

zlecenie MNiSW, nr zlecenia: 0035/KB/24, nr archiwalny: DK-4100-20/24.

Otrzymano: 22-07-2025

Zrecenzowano: 27-07-2025

Zaakceptowano: 28-07-2025

Opublikowano: 11-08-2025

LITERATURA

- [1] K.S. Pedersen, P.L. Christensen, J. Azeem, *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*, CRC Press, Boca Raton 2014.
- [2] Z. Jeirani, A. Lashanizadegan, S. Ayatollahi, J. Javanmardi, *J. Natural Gas Chem.* 2007, **16**, 293.
- [3] J. Lubaś, K. Sowiżdżał, M. Stadtmüller, S. Szuflińska, *Prace Nauk. Inst. Naft. Gazu* 2010, **170**, 379.
- [4] D. Bęben, *Nafta Gaz* 2014, **10**, 684.
- [5] A. Wójcikowski, S. Nagy, *Wiad. Naft. Gaz.* 2022, **6**, 4.
- [6] J. Fanchi, L. Lake, [w:] *Petroleum engineering handbook. General engineering* (red. W.L. Larry), Society of Petroleum Engineers, 2006, ISBN 978-1-55563-108-6.A.
- [7] S. Parameshwar, R.J. Ratnadip, M. Babu, *Int. J. Interdiscip. Res. Innov.* 2015, **3**, 98.
- [8] L. Nunes, M. Amaral, M. Silva, I. Ventura i in., *SPE Brazil Flow Assurance Technology Congress 2022*, Rio de Janeiro, Brazil.
- [9] A. Hosseiniipour, A. Japper-Jaafar, S. Yusup, *Procedia Eng.* 2016, **148**, 1022.
- [10] M.A. Kelland, *Production chemicals for the oil and gas industry*, CRC Press, 2009.
- [11] M. Masoud, *Austin Chem. Eng.* 2015, **2**, nr 2, 1019.
- [12] S. Szuflińska, J. Kuśnierczyk, M. Warnecki, *Badanie zjawisk wytrącania parafin w ropie naftowej w warunkach dynamicznych z wykorzystaniem mikroskopu HPHT*, INiG-PIB 0040/KB, 2023, praca niepublikowana.