

Marek Kwinta, Beata Altkorn

Institut Nafty i Gazu, Kraków

Metodyka analitycznej charakterystyki rop naftowych dla potrzeb optymalizowania procesów technologicznych – 50 lat doświadczenia ITN

W artykule przedstawiono 50-letnie doświadczenia Instytutu Technologii Nafty w zakresie wykonywania kompleksowych analiz rop. Zaprezentowano stosowany schemat badania ropy naftowej, z uwzględnieniem dwóch metod symulowania pracy bloku olejowego rafinerii. Przedstawiono zalety i wady obu metod. Przedstawiono stosowaną aparaturę do destylacji.

Fifty years of ITN experience in methodology of specifying crude oil analytical characteristics and its use in optimization of industrial processes

This article presents 50-year experience of Institute of Petroleum Processing in comprehensive crude oil assay. Flow sheet of crude oil assay in use is shown with regard to two methods of simulation of lubricating oil manufacturing process. Advantages and disadvantages of both methods are described. Apparatus used for distillation is presented.

Wstęp

Kompleksową analizę rop naftowych wykonuje się dla potrzeb uzyskania możliwie szerokiej informacji o poszczególnych strumieniach rafineryjnych, zarówno pod kątem bezpośredniego wykorzystania destylatów, jak i skierowania strumienia jako surowca do dalszego przerobu w rafinerii. W laboratorium symuluje się pracę wieży atmosferycznej i próżniowej oraz bloku olejowego rafinerii w celu uzyskania poszczególnych frakcji lub pozostałości (atmosferycznych i próżniowych), po czym charakteryzuje się ich właściwości fizykochemiczne, w celu dostarczenia informacji dla potrzeb optymalizacji produkcji z konkretnej ropy poszczególnych typów bazowych produktów naftowych.

W archiwach Instytutu Technologii Nafty historycznie pierwszą po wojnie pracą badawczą z zakresu kompleksowej analizy rop była analiza wykonana w 1953 roku przez mgr inż. J. Kuropieskę [9]. Zestawienie ilości rop badanych w poszczególnych dekadach przedstawia się następująco:

1953-1959	12
1960-1969	18
1970-1979	21
1980-1989	36
1990-1999	20
2000-2008	14
RAZEM	121

Analizy te były i są wykonywane w Zakładzie Analiz Naftowych. W latach 50. analizami kierowała dr Olga Geschwind oraz mgr inż. Stanisława Hypta (w latach późniejszych kolejno piastowały one stanowisko kierownika Zakładu). W latach 60. i 70. analizami kierowała Stanisława Hypta, od połowy lat 70. i w latach 80. i 90. mgr Zdzisław Śpiewła. Jednymi z bardziej rozbudowanych kompleksowych analiz rop były badania surowca uzyskiwanego z odwiertów bałtyckich przez firmę Petrobaltic, którymi kierował doc. dr Zbigniew Przybylski przy współudziale dra Michała Krasodomskiego i mgra Zdzisława Śpiewli [5]. Celem tych badań była ocena przydatności technologicznej badanych rop i wskazanie optymalnych kierunków ich przerobu, bez wskazania konkretnego odbiorcy. Następnymi etapami w zakresie badań rop naftowych były:

- wykorzystanie nowoczesnych (wówczas) technik analitycznych [8], a konkretnie aparatu destylacyjnego firmy Fischer, zastępującego klasyczny aparat Claisena, porównanie laboratoryjnej rafinacji furfurolem z metodą potencjałów olejowych, czy wykorzystanie technik obliczeniowych do oceny jakości frakcji na podstawie krzywej PTW i krzywej gęstości,
- badania porównawcze zmienności ropy rurociągowej w czasie [7].

Począwszy od roku 1998 do chwili obecnej, pracami z zakresu analizy ropy kieruje mgr Marek Kwinta.

Instytut badał ropy pochodzące zarówno ze złóż krajowych (np. Karlino, Dębno, Rozewie), jak i rop

zagranicznych, w tym ze złóż rosyjskich (np. Romaszińska, Ural), arabskich (np. Kuwejt, El-Zweiti-na), afrykańskich (np. Arzew, Brass-River) i z basenu Morza Północnego (np. Brend Blend, Troll, Volve).

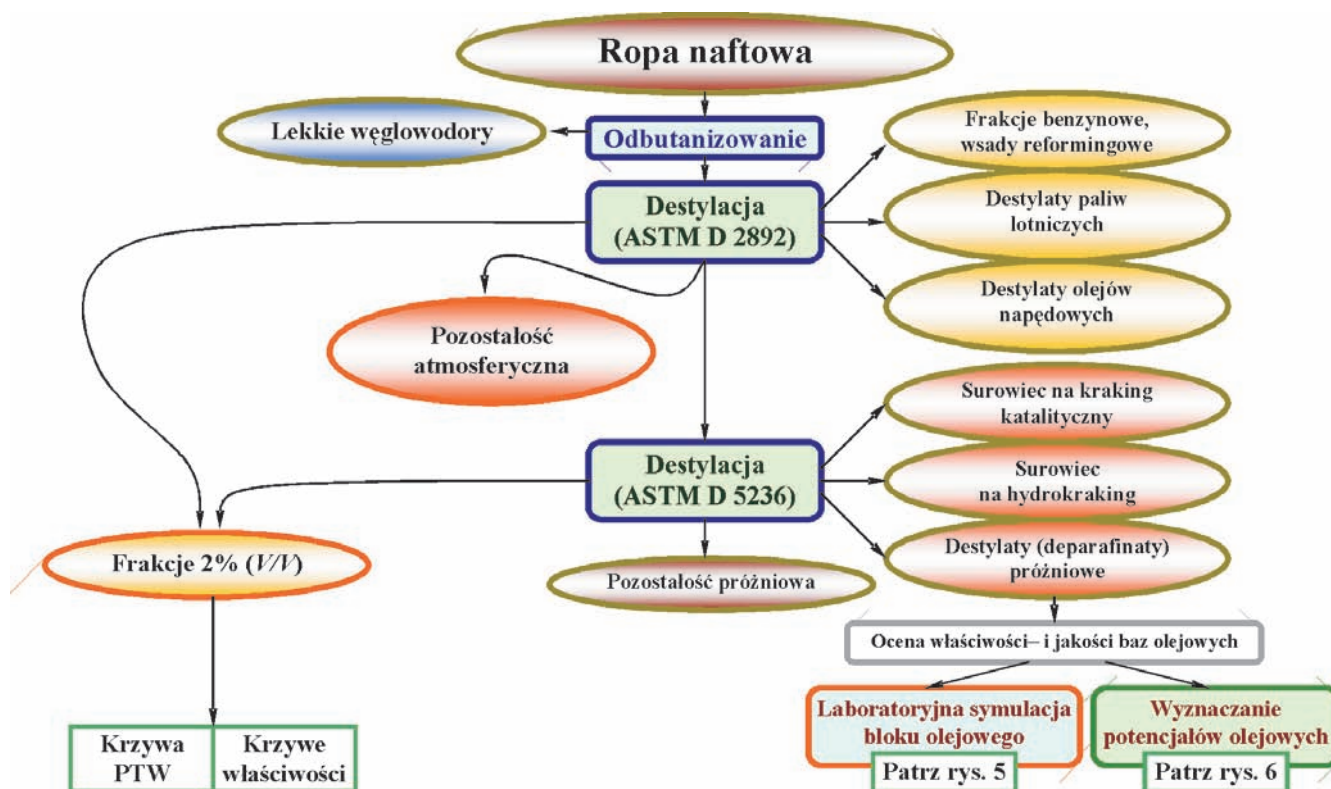
Metodyka badań

Bez względu na stosowany schemat badań, analizę ropy można logicznie podzielić na trzy etapy. Etap pierwszy to analiza właściwości fizykochemicznych wyjściowej ropy. Drugim jest fizyczne rozdestylowanie badanej ropy przy zastosowaniu specjalistycznej aparatury na frakcje i pozostałości oraz przeprowadzenie wybranych oznaczeń ich właściwości fizykochemicznych. Etap trzeci to formułowanie wniosków, na podstawie uzyskanych wyników, w celu dostarczenia odbiorcy analizy założeń do optymalizacji przerobu konkretnej ropy w rafinerii.

W toku analizy, identycznie jak w procesie rozdestylowania ropy w rafinerii, uzyskuje się destylaty paliwowe, destylaty próżniowe i pozostałości (atmosferyczne i próżniowe). Destylaty paliwowe mogą być charakteryzowane jako potencjalne komponenty paliw lub strumienie do procesów dalszej przeróbki, jak np. reformingu. Destylaty próżniowe bada się w kierunku zastosowania ich jako surowca do produkcji podsta-

wowych olejów smarowych lub jako strumień do przeróbki w kierunku uzyskania frakcji paliwowych, np. w procesie hydrokrakingu lub krakingu katalitycznego. Pozostałości można analizować zarówno pod kątem wykorzystania jako paliwa (oleje opałowe), jak i surowca do dalszego przerobu (np. do produkcji asfaltu). Wobec tak szerokiej możliwości wyboru kierunków analizy, bardzo istotne jest określenie przez odbiorcę potrzeb w tym zakresie.

Na rysunku 1 przedstawiono standardowy, stosowany w ITN schemat laboratoryjnego rozdestylowania ropy. Należy zwrócić uwagę, że laboratoryjna symulacja rafineryjnych procesów destylacji ropy jest znormalizowana. W tym zakresie funkcjonują dwie normy amerykańskie, tj. ASTM D 2892 [2] oraz ASTM D5236 [3]. Stosowana w ITN metodyka rozdestylowania jest zgodna z powyższymi normami. W wyniku rozdestylowania ropy metodą ASTM D 2892, w pierwszej kolejności w procesie odbutanizowania wydziela



Rys. 1. Schemat laboratoryjnego rozdestylowania ropy naftowej

się z ropy najlżejsze węglowodory (do C_5). Następnie pozyskuje się destylaty o temperaturach wrzenia:

- w przypadku destylacji atmosferycznej do ok. $200^{\circ}C$ (frakcje benzynowe, wsady reformingowe i frakcję paliwa lotniczego),
- w przypadku destylacji pod obniżonym ciśnieniem do ok. $400^{\circ}C$ (frakcja paliwa lotniczego i frakcje olejów napędowych).

Pozostałość, uzyskaną w wyniku destylacji według ASTM D 2892, destyluje się kolejno według metody ASTM D 5236. W tym etapie uzyskuje się destylaty próżniowe z przeznaczeniem jako wsad:

- dla procesu krakingu katalitycznego,
 - dla procesu hydrokrakingu,
 - dla bloku olejowego
- oraz pozostałość próżniową.

Zakres temperatur wrzenia uzyskiwanych destylatów i pozostałości zależy od ustaleń z odbiorcą.

Rozdestylowanie ropy wykonuje się z wykorzystaniem specjalistycznej aparatury przedstawionej na rysunku 2, spełniającej wymagania odpowiednich norm ASTM (A – aparat zgodny z ASTM D 2892, B – aparat zgodny z ASTM D 5236).

Niezależnie od opisanych powyżej działań, zawsze wykonuje się rozdestylowanie ropy na wąskie 2% frakcje (w układzie objętościowym), celem skonstruowania

tzw. krzywej PTW (prawdziwych temperatur wrzenia) (ang. *TBP*). Wydestylowane 2% frakcje są również poddawane analizie, celem wyznaczenia krzywych podstawowych właściwości, takich jak: gęstość, zawartość siarki, współczynnik załamania światła i lepkości kinematycznej. W ITN opracowano autorski program komputerowy pozwalający na przetworzenie danych z PTW w układ tablicowy, wydajności frakcji jednostopniowych (frakcje o zakresie temperatur wrzenia różniących się o $1^{\circ}C$) w układzie wagowym i objętościowym [6]. Tablica pozwala odczytywać wydajności destylatów o dowolnym zakresie temperatur wrzenia.

Na rysunku 3 przedstawiono przykładową krzywą PTW (w układzie masowym i objętościowym), uzyskaną dla jednej z ropy z Morza Północnego [10].

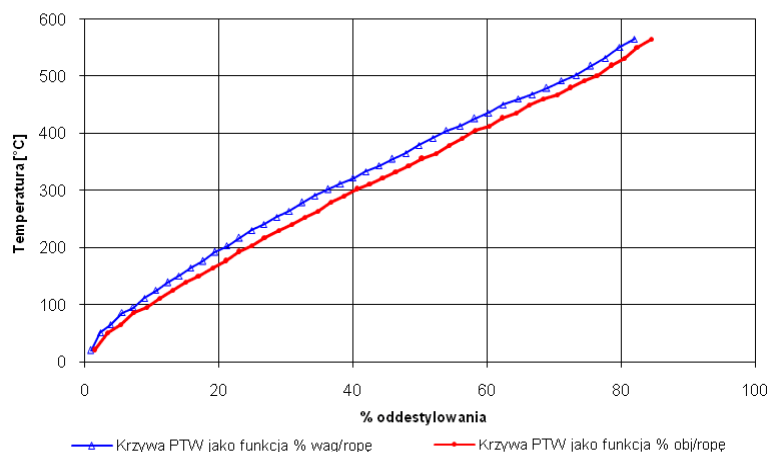
Na rysunku 4 zaprezentowano krzywe podstawowych właściwości frakcji 2% na tle krzywej PTW dla tej samej ropy [10].

W zakresie destylatów próżniowych stanowiących potencjalny wsad dla bloku olejowego rafinerii, w zależności od potrzeb odbiorcy, Instytut dysponuje dwoma schematami postępowania:

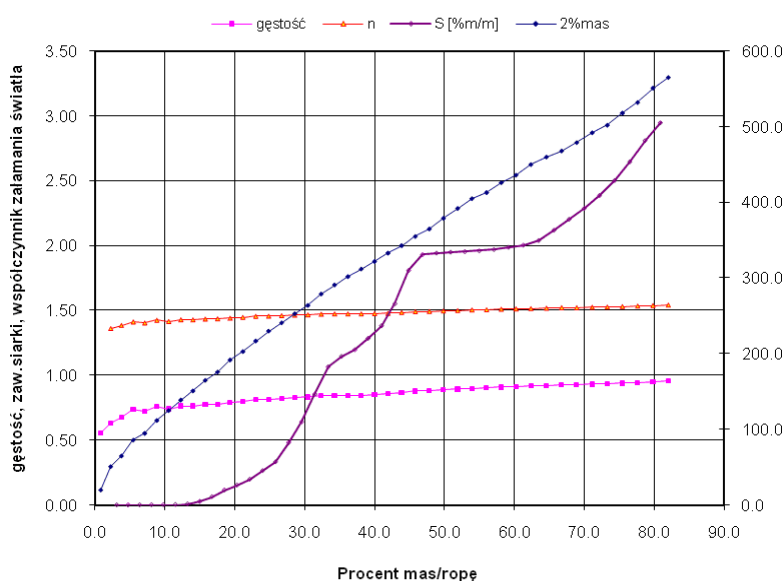
- 1) wykonaniem laboratoryjnej symulacji pracy bloku olejowego (rafinacja – odparafinowanie),
- 2) wyznaczeniem tzw. potencjałów olejowych (odparafinowanie – rozdział chromatograficzny) [4].



Rys. 2. Aparatura destylacyjna: A – aparat zgodny z ASTM D 2892, B – zgodny z ASTM D 5236



Rys. 3. Przykładowa krzywa PTW w układzie masowym i objętościowym



Rys. 4. Przykładowe krzywe podstawowych właściwości frakcji 2% na tle krzywej PTW

W warunkach rzeczywistych klasycznego bloku olejowego destylat jest najpierw rafinowany furfurolem, a następnie odparafinowywany rozpuszczalnikowo. W tym procesie, w wyniku coraz głębszej rafinacji destylatu próżniowego „odejmuje się” od niego kolejne grupy węglowodorów aromatycznych, uzyskując w efekcie rafinat o możliwie niskiej ich zawartości.

W warunkach laboratoryjnych ITN odtwarza się ten proces, wykonując rafinację selektywną furfurolem z zastosowaniem kolumny laboratoryjnej. Furfurol podawany jest na szczyt, a surowiec na dół kolumny; ze szczytu kolumny odbiera się roztwór rafinatu, a z dołu roztwór ekstraktu (sprawność kolumny odpowiada siedmiu teoretycznym stopniom ekstrakcji) [12]. Roztwory te poddaje się regeneracji z przedmuchem przegrzaną parą wodną. Po przebadaniu właściwości rafinatów i ekstraktów wykonuje się odparafinowanie

rafinatów furfurolowych: metodą DI/ME (z zastosowaniem dichloroetanu i chlorku metylenu) lub MEK/TOL (z wykorzystaniem metyloetyloketonu i toluenu). W ten sposób w warunkach laboratoryjnych uzyskuje się gotowe oleje podstawowe i gacze parafinowe, które następnie poddaje się badaniom właściwości fizykochemicznych.

Zaletą tej metody jest wierne odwzorowanie procesów rzeczywistych, natomiast wadą jest potrzeba uzyskania dużych ilości (co najmniej 5 kg) destylatów próżniowych, stanowiących wsad na kolumnę rafinacyjną. Na rysunku 5 przedstawiono odpowiedni schemat postępowania.

Innym sposobem dostarczającym informacji o właściwościach olejów podstawowych, potencjalnie możliwych do uzyskiwania z badanej ropy, jest metoda tzw. *potencjałów olejowych* (schemat przedstawiono na rysunku 6) [11].

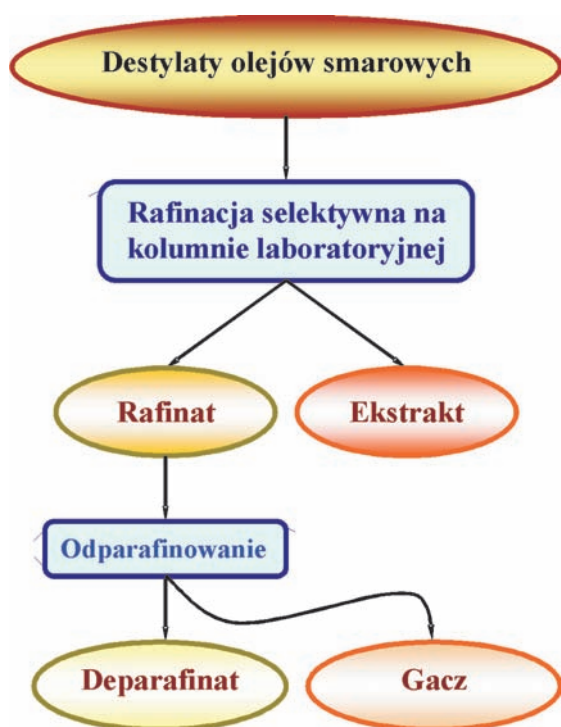
Istota metody *potencjałów olejowych* (rysunek 5) polega na działaniu odwrotnym: po wstępnym wydzieleniu z deparafinatu, metodą chromatografii kolumnowej, węglowodorów parafinowo-naftenowych, grup węglowodorów aromatycznych i związków polarnych (żywic), do węglowodorów parafinowo-naftenowych dodaje się równoważne ilości kolejnych grup węglowodorów aromatycznych, przechodząc

od czystych węglowodorów parafinowo-naftenowych do nierafinowanego deparafinatu.

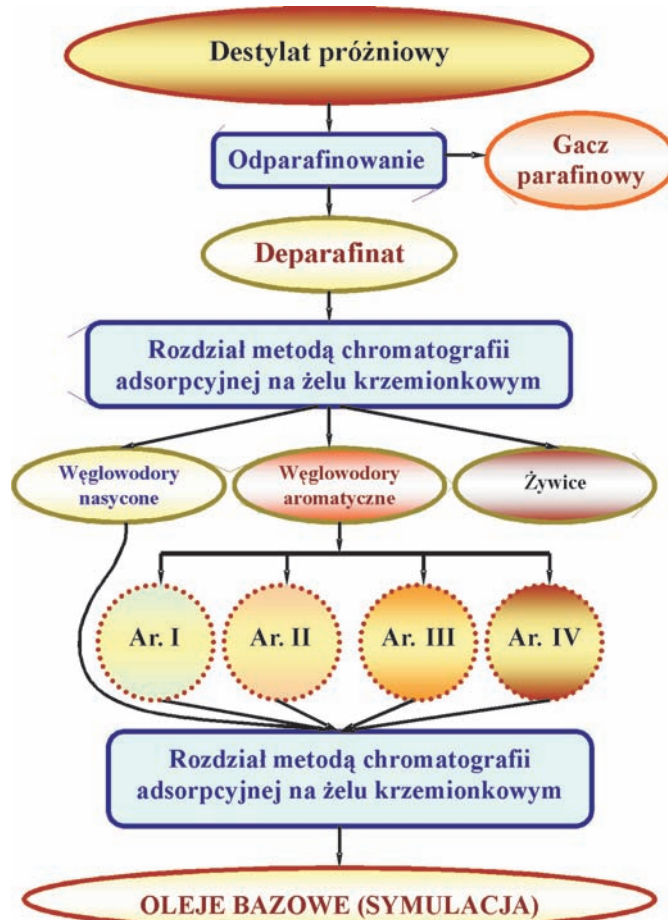
Eluowane węglowodory aromatyczne rozdziela się w tej metodzie na cztery grupy, według współczynnika załamania światła n_D^{20} :

Grupa węglowodorów aromatycznych	n_D^{20}
Ar I	1,49-1,53
Ar II	1,53-1,55
Ar III	1,55-1,59
Ar IV	powyżej 1,59

Praktycznie poprzez zmieszanie w stosunku wydajnościowym odpowiednich frakcji chromatograficznych sporządza się modelowe „oleje podstawowe” o różnej głębokości rafinacji (do frakcji parafinowo-



Rys. 5. Schemat laboratoryjnej symulacji bloku olejowego naftenowej dodaje się kolejno frakcje węglowodorów aromatycznych). Wydzielone w wyniku rozdzielania chromatograficznego węglowodory parafinowo-naftenowe poddaje się analizie w ustalonym zakresie (bada się lepkość kinematyczną w temperaturach 40°C i 100°C, wskaźnik lepkości, gęstość, zawartość siarki i współczynnik załamania światła), a następnie powtarza się ww. badania po dodaniu każdej kolejnej grupy węglowodorów aromatycznych. Metoda ta pozwala ocenić jakie właściwości „oleju

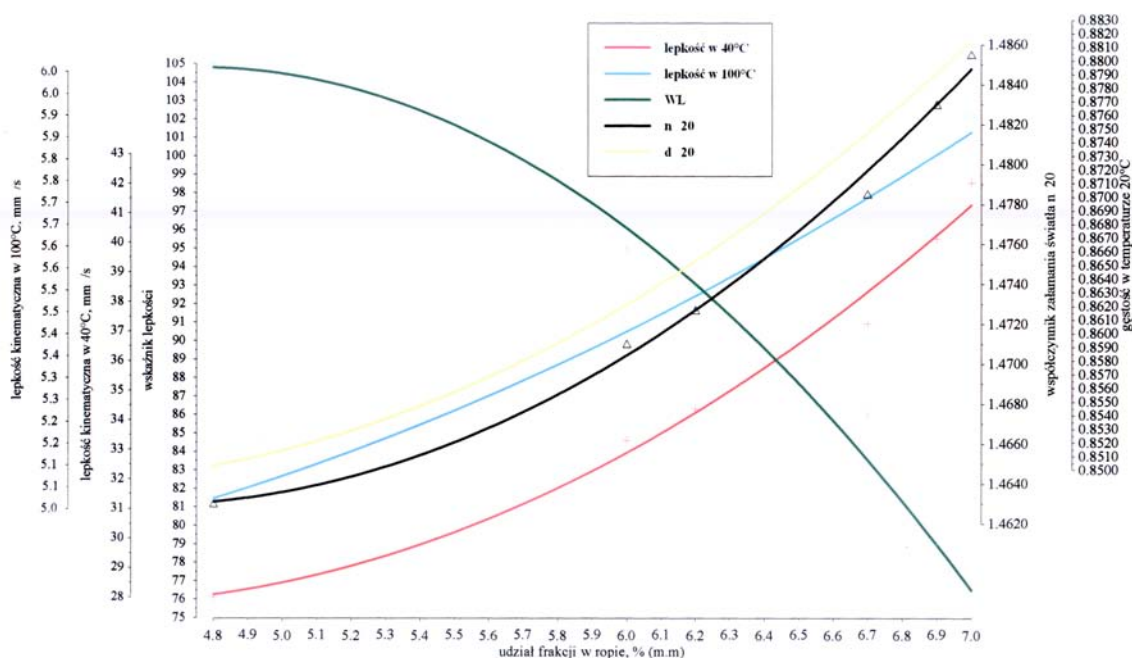


Rys. 6. Schemat wyznaczania potencjałów olejowych podstawowego” uzyskuje się w zależności od stopnia (głębokości) rafinacji i wydajności. Przykładowe parametry i wykres opisanych zależności przedstawiono w tabelicy 1 i na rysunku 7. Metoda ta pozwala na szybkie określenie w warunkach laboratoryjnych

Tablica 1. Przykładowe wydajności i właściwości rafinatów olejowych uzyskanych metodą chromatografii adsorpcyjnej z odparafinowanego destylatu, odpowiadającego olejowi podstawowemu klasy SN 150 [1]

Rafinaty olejowe uzyskiwane z deparafinatów	Wydajność oleju [%] (m/m)			Gęstość d_4^{20}	Współczynnik załamania światła n_D^{20}	Lepkość kinematyczna [mm ² /s] w temperaturze:		WL ^{***}	Zawartość siarki [%] (m/m)
	na deparafinat	na destylat	na ropę			40°C	100°C		
Destylat	-	100,0	12,5	0,8710	1,4832	30,75	5,28	103	0,12
Deparafinat	100,0	81,0	10,1	0,8813	1,4852	30,32	5,10	93	0,13
Węglowodory nasycone (PN [*])	70,5	57,1	7,1	0,8371	1,4590	15,10	3,51	111	0,00165
PN + I grupa Ar ^{**}	58,1	68,9	8,6	0,8535	1,4675	18,08	3,84	103	0,0239
PN + II grupa Ar	88,4	71,6	8,9	0,8582	1,4715	19,25	3,96	100	0,04
PN + III grupa Ar	92,1	74,6	9,3	0,8646	1,4745	21,74	4,25	98	0,07
PN + IV grupa Ar	98,0	79,4	9,9	0,8755	1,4820	29,50	4,85	95	0,11
Żywiec	2,0	1,6	0,2	-	-	-	-	-	-

*PN – węglowodory parafinowo-naftenowe, **Ar – węglowodory aromatyczne, ***WL – wskaźnik lepkości.



Rys. 7. Przykładowe krzywe zależności właściwości rafinatów olejowych od głębokości rozdzału adsorpcyjnego dla deparafinatu odpowiadającego olejowi podstawowemu SN 150 [1]

przydatności destylatów próżniowych z konkretnej ropy dla potrzeb produkcji olejów podstawowych, tzn. potencjalnej wydajności i jakości.

Zaletą metody *potencjałów olejowych* jest niewielka ilość destylatów potrzebnych do przeprowadzenia

symulacji laboratoryjnej, natomiast wadą jest fakt, że właściwości tak uzyskanych olejów podstawowych mogą nie w pełni pokrywać się z właściwościami przemysłowych olejów podstawowych z klasycznego bloku olejowego rafinerii.

Podsumowanie

Badania rop naftowych wykonywane przez Instytut Technologii Nafty są, po przyłączeniu ITN-u do Instytutu Nafty i Gazu, prowadzone przez tych samych co dotychczas specjalistów Zakładu Analiz Naftowych.

Zalecana przez rząd RP dywersyfikacja dostaw ropy generuje konieczność uzyskiwania informacji o przydatności nowych rodzajów rop do przerobu w warunkach krajowych. Kompleksowa analiza rop jest narzędziem pozyskiwania takich informacji. W zakresie aparatury do laboratoryjnej symulacji procesów destylacji w rafinerii, jak w każdej dziedzinie, dokonuje się systematyczny postęp, zarówno w zakresie konstrukcji aparatury, jak i jej automatyzacji; co jest uwzględniane w kolejnych edycjach norm ASTM D 2892 i ASTM D 5236. W związku z powyższym, Instytut Nafty i Gazu planuje rozbudowę i unowocześnienie posiadanej aparatury do rozdestylowania rop – będącej trzonem analizy tego rodzaju – tak, aby sprostać w tym zakresie potrzebom rynku.

Należy jednocześnie zauważyć, że poznanie charakterystyki fizykochemicznej uzyskanych destylatów i pozostałości wymaga zastosowania przez laboratorium szeregu technik analizy instrumentalnej. Również w tym zakresie Zakład Analiz Naftowych systematycznie wymienia posiadaną aparaturę badawczo-pomiarową i rozbudowuje ją o techniki dotąd nie stosowane, które rozszerzą zakres możliwości badań ropy (np. GC-MS, ICP-OES, ASA).

Ponad 50-letnie doświadczenie Instytutu Technologii Nafty w dziedzinie analizy ropy naftowej, przekazywane kolejnym pokoleniom badaczy, jest gwarantem ciągłości wysokiej jakości prac analitycznych z dziedziny kompleksowej analizy rop naftowych dla potrzeb określenia ich przydatności do przerobu.

Literatura

- [1] Altkorn B., Głogowska B., Fall J., Kwinta M., Bednarski A.: *Analiz rop naftowych Kaliningrad i Rozewie pod kątem przydatności do produkcji olejów podstawowych. Etap II. Analiza ropy Rozewie*. Dokumentacja ITN nr 3446, materiały niepublikowane, 2001.
- [2] ASTM D 2892 *Standard Test Method for Distillation of Crude petroleum (15-theoretical plate column)*.
- [3] ASTM D 5236 *Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Pot still Method)*.
- [4] Dobrowolska M., Ligęzowa S.: *Oznaczanie potencjałów olejowych we frakcjach ropy naftowej*. Nafta nr 12, s. 414, 1976.
- [5] Głogowska B., Kossowicz L., Przybylski Z., Śpiewła Z.: *Analiza ropy B-3*. Dokumentacja ITN 1577, materiały niepublikowane, 1983.
- [6] Haduch B.: *Opracowanie aplikacji, wykorzystującej pakiet Microsoft Office, wspomagającej obróbkę danych pochodzących z rozdestylowania rop naftowych na wielkolaboratoryjnej instalacji symulującej pracę wież destylacyjnych w rafinerii*. Dokumentacja ITN nr 4122, materiały niepublikowane, 2007.
- [7] Krasodomski M., Śpiewła Z., Przybylski Z., Fall J.: *Charakterystyka surowców dla przemysłowych procesów technologicznych – ustalenie zmian jakości ropy*. Dokumentacja ITN nr 1965, materiały niepublikowane, 1987.
- [8] Krasodomski M. i in.: *Opracowanie metody wydzielenia i rozdziału najwyższej wrzących frakcji próżniowych łącznie z ich charakterystyką fizykochemiczną*. Dokumentacja ITN nr 2275/I i II, materiały niepublikowane, 1990.
- [9] Kuropieska J.: *Analiza rop naftowych*. Dokumentacja Instytutu Naftowego nr 17, materiały niepublikowane, 1953.
- [10] Kwinta M., Głogowska B., Kowalska M.: *Kompleksowa analiza ropy naftowej VOLVE. Etap I*. Dokumentacja INiG nr arch. DK-4100-184, materiały niepublikowane, 2008.
- [11] Śpiewła Z.: *Ropy Morza Północnego*. Biuletyn ITN, Kwartał I, rok V, s. 5, 1989.
- [12] Wróblewska B.: *Badania nad zastosowaniem destylatów z oleju SAE-5W jako komponentów oleju kondensatorowego i lekkich olejów niskowrzących*. Dokumentacja ITN nr 1981, materiały niepublikowane, 1987.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski



Mgr Marek KWINTA – starszy specjalista badawczo-techniczny, Kierownik Pracowni Rop i Analiz Standardowych, zastępca Kierownika Zakładu Analiz Naftowych, specjalizuje się w analizie rop naftowych i produktów naftowych. Autor wielu projektów badawczych, norm oraz ekspertyz z zakresu badania właściwości produktów naftowych.



Dr inż. Beata ALTKORN – adiunkt, kierownik Zakładu Analiz Naftowych, autor patentów i norm z zakresu badania produktów naftowych i biopaliw. Autor projektów badawczych, specjalista w zakresie uregulowań prawnych związanych z produktami naftowymi, autor ekspertyz z zakresu metod badań paliw silnikowych. W ITN pracuje od 25 lat.