

Kompatybilność rop badana z zastosowaniem mikroskopu wysokociśnieniowego w warunkach dynamicznych

Oil compatibility testing with a high-pressure microscope under dynamic conditions

Sławomir Szufflita, Wojciech Krasodomski, Jerzy Kuśnierczyk, Mirosław Wojnicki, Marcin Warnecki

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Ze względu na wysoką cenę lekkich rop większość rafinerii skłania się do zakupu większych ilości tańszych rop „okazyjnych”, które są cięższe i zawierają wyższe stężenia siarki i kwasów naftenowych. Takie podejście doprowadza do większej częstotliwości prac serwisowych związanych z oczyszczaniem instalacji procesowej w rafinerii. Na szczęście zrozumienie przyczyn i metod łagodzenia wytrącania się zanieczyszczeń ropopochodnych uległo ostatnio znacznej poprawie dzięki opracowaniu narzędzi do przewidywania i identyfikacji. Co zaskakujące, 90% zanieczyszczeń ropopochodnych w rafinacji ma tylko kilka wspólnych przyczyn. Analiza osadu zwykle pozwala na zidentyfikowanie pierwotnej przyczyny, którą potwierdza odnalezienie prekursora tego niekorzystnego zjawiska w ropie naftowej przepływającej przez zanieczyszczoną jednostkę instalacji. Odpowiednie rozpoznanie zagadnienia może wprowadzić szereg potencjalnych metod łagodzących, z których dana rafineria może wybrać najlepszą do wdrożenia. Każdy kraj na świecie dąży do osiągnięcia jak największego bezpieczeństwa energetycznego, a tym samym do dywersyfikacji dostaw ropy i innych surowców. W przypadku ropy, gdy pozyskiwana jest ona z różnych źródeł, generuje się dodatkowy problem, a mianowicie kompatybilność. Okazuje się, że po zmieszaniu niektóre ropy wykazują tendencje do wytrącania osadów w zbiornikach magazynowych, a następnie w ciągu logistycznym. W jednej z poprzednich prac opracowano skuteczną metodę filtrowania pozwalającą na określenie kompatybilności rop i ich mieszanin. W obecnej pracy skoncentrowano się na tym, aby nowa metoda pozwoliła na szybszą możliwość wykonania pomiaru kompatybilności przy jednoczesnej możliwości ponownego wykorzystania tej samej próbki. Opracowany nowy sposób badań kompatybilności z wykorzystaniem mikroskopu (ang. *high-pressure microscope*, HPM) zastosowano do dwóch rop pochodzących z różnych kierunków dostaw. Pomiar wykonano dla rop i ich mieszanin w temperaturze 120°C i pod ciśnieniem 25 bar. Pomiar kompatybilności rop metodą filtrowania wykorzystano do celów porównawczych, gdzie masa odseparowanego osadu na specjalistycznych filtrach stanowiła wyznacznik kompatybilności badanych rop.

Słowa kluczowe: asfalteny, parafiny, filtrowanie, kompatybilność rop, dywersyfikacja dostaw ropy.

ABSTRACT: Since the price of light crude oil is high, most refineries prefer to purchase higher volumes of cheaper bargain crude, which is heavier and contains higher concentrations of sulfur and naphthenic acids. This approach leads to a higher frequency of treatment service works to maintain the refinery's process plant. Fortunately, understanding precipitation mechanisms and the development of methods to mitigate precipitates of petroleum contaminants has recently improved with the advancement of prediction and identification tools. Surprisingly, 90% of petroleum contaminants in refining have only a few common causes. Sediment analysis usually identifies the initial trigger, which is confirmed by finding a precursor to this unfavourable phenomenon in the crude oil flowing through the contaminated unit. Appropriate identification of the issue can result in several potential mitigation methods from which a particular refinery can choose the best one to implement. Every country in the world strives to achieve greater energy security and thus diversification of the supply of oil and other raw materials. When crude oil is obtained from different sources, an additional problem can appear during processing in the refinery, namely oil compatibility. Some crude oils, when blended, tend to precipitate sediments in the process chain. In the previous statutory work, an effective filtering method was developed to determine crude oils' compatibility. Now, attention has been paid to speeding up the measurements and reusing the sample. A new method of compatibility testing using an HPM microscope was developed for two crude oils from different supplies. The measurements were performed for crude oils and their mixtures at 120°C under 25 bar pressure. Compatibility tests using the filtering method were used for comparative studies. The mass of sediment separated on dedicated filters was taken as an indicator of compatibility for investigated crude oils.

Key words: asphaltenes, paraffins, filtration, oil compatibility, oil supply chain diversification.

Wstęp

Zanieczyszczenie ropy naftowej definiuje się jako powstanie nieoczekiwanej fazy, która zakłóca proces przeróbki. Chociaż faza zanieczyszczająca jest często ciałem stałym, może być także cieczą, gdy spodziewany jest gaz, lub może być emulsją, gdy oczekuje się oddzielnych faz ciekłych. Zanieczyszczenia/osady wytrącają się najczęściej podczas przeróbki ropy naftowej. Mieszanki węglowodorów pochodzących z rop naftowych generują powstawanie zawiesin poprzez zmianę charakteru chemicznego środowiska. Zaburzona równowaga prowadzi do powstawania osadów, które mogą blokować infrastrukturę rafinerii – zbiorniki, rurociągi, a także wymienniki ciepła (Krasodomski et al., 2020). Zjawiska te są tak powszechne, że uwzględniana jest potrzeba okresowego całkowitego wyłączenia jednostek w celu dokonania oczyszczenia. Oczywiście te tzw. stójki są kosztowne, a samo doprowadzenie instalacji do nienagannego stanu i wznowienia pracy także generuje spore wydatki. Dlatego tak ważne jest szukanie rozwiązań, które pomogą znacznie zmniejszyć lub nawet całkowicie wyeliminować problem osadów z ropy. Pomaga w tym zbadanie przyczyn, znalezienie alternatywnych (dla postoju i oczyszczenia) rozwiązań, a także wypracowanie systematycznie powtarzanych procedur, które będą właściwym sposobem zapobiegnięcia zatrzymywaniu instalacji przerobu ropy. Zapobieganie zanieczyszczeniom występującym podczas przeróbki ropy jest niezwykle korzystne. Operator nie ponosi jedynie kosztów cyklicznych operacji oczyszczenia wybranych elementów instalacji. Straty finansowe powinny być rozpatrywane w szerszym kontekście. W czasach wysokich cen ropy i energii, przy znacznych marżach firm rafineryjnych, koszty utrzymania instalacji schodzą na dalszy plan. Utrata produkcji, gdy jednostki są wyłączane w celu dokonania cyklicznego oczyszczenia, jest znaczącym kosztem ze względu na wspomniane wysokie marże rafineryjne, które dodatkowo znacznie wzrosły, ponieważ zapotrzebowanie budzącej się po okresie pandemii gospodarki na ropę może niekiedy przekraczać moce produkcyjne rafinerii. Na tym tle każdy przestój w produkcji to oczywista strata finansowa. Ponadto izolacyjne działanie warstw zanieczyszczenia na powierzchniach roboczych wymienników ciepła może kosztować rafinerię duże ilości traconej energii, czego operator może nawet nie być świadomy. Dodatkowo zanieczyszczenia zmniejszają wydajność frakcjonowania ropy i zmniejszają efektywność reaktorów katalitycznych.

Wreszcie, z powodu wyższych cen lekkich rop, większość rafinerii skłania się do zakupu większych ilości rop tańszych, które zwykle są cięższe i zawierają wyższe stężenia reaktywnej siarki i kwasów naftenowych. Surowce kupowane alternatywnie często niestety okazują się zanieczyszczone w stopniu wyższym,

niż pierwotnie oczekiwano. W powyższych przypadkach przeciwdziałanie wydzielaniu się zanieczyszczeń towarzyszących procesowi obróbki ropy naftowej obniżyłoby jej koszt.

Dlatego każda rafineria powinna dokładnie oszacować i wypracować swój indywidualny sposób postępowania z zanieczyszczeniami ropy. Większość dojdzie do wniosku, że nie można czekać na duży incydent z zanieczyszczeniami wymuszający wręcz postój w pracy instalacji, aby zaplanować/ wybrać właściwy program ograniczający ryzyka związane z zanieczyszczeniem ropy – w tym z wytrącaniem parafin czy flokulacji asfaltenów. Asfalteny są makrocząsteczkami zbudowanymi z aromatycznego „rdzenia” zawierającego heteroatomy (tlenu, azotu lub siarki) i łańcuchów alifatycznych. Są one zazwyczaj definiowane jako frakcja nierozpuszczalna w węglowodorach nasyconych, np. n-heptanie, natomiast rozpuszczalna częściowo w węglowodorach aromatycznych, takich jak np. toluen. Nawet w niewielkich stężeniach cząsteczki asfaltenów mają tendencję do agregowania i flokulacji, będąc źródłem poważnych zagrożeń podczas wydobywania i przetwarzania ropy naftowej (Lubaś et al., 2012).

Przyczynami nierozpuszczalności asfaltenów (Wiehe, 2008; Painter et al., 2015) są:

- wiązania wodorowe lub inne interakcje donor–akceptor;
- duża masa cząsteczkowa;
- polarność.

Badania stabilności ropy naftowej

Poniżej przedstawiono dostępne w literaturze metody laboratoryjne i obliczeniowe określania stabilności ropy naftowej:

- wskaźnik niestabilności koloidalnej (ang. *colloidal instability index*, CII) (Wiehe i Kennedy, 2000);
- wskaźnik stabilności koloidalnej (ang. *colloidal stability index*, CSI) (Goual i Firoozabadi, 2002; Rogel i Carbognani, 2003);
- wskaźnik stabilności (ang. *stability index*) (Asomaning i Watkinson, 2000);
- wykres Stankiewicza (Stankiewicz et al., 2002);
- parametr stabilności Sepúlvedy – analiza jakościowo-ilościowa (ang. *qualitative-quantitative analysis*, QQA) (Sepúlveda et al., 2010);
- parametr stabilności Sepúlvedy – krzyżowy wykres stabilności (ang. *stability cross plot*, SCP) (Sepúlveda et al., 2010).

Laboratoryjne badania kompatybilności ropy naftowej

Poniżej przedstawiono metody laboratoryjne określania kompatybilności ropy naftowej:

- analiza SARA (Wang i Buckley, 2003; ASTM D4124);
- określenie początku wytrącania asfaltenów (ang. *onset of asphaltene precipitation*, OAP) (Warnecki, 2011);
- analiza wartości P (*P-value*);

- analiza wartości S (*S-value*);
- pomiar separacji fazowej indukowanej n-heptanem z wykorzystaniem skanera optycznego (Guzmán et al., 2017);
- statyczny test stabilności, gdzie najczęściej stosowanym parametrem w teście jest zawartość osadu asfaltenowego (Guzmán et al., 2017);
- test punktowy wykorzystywany do wykrywania ewentualnej niekompatybilności rop naftowych ze względu na różnice w ich charakterze. Jedna kropla każdej mieszaniny jest umieszczana na papierze filtracyjnym. Po wysuszeniu jest ona klasyfikowana wizualnie do danego typu (ASTMD4740-19).

Metodyka badań

Do badań kompatybilności rop handlowych użyto dwóch rop różniących się parametrami. Badania polegały na wykonaniu serii pomiarowej z wykorzystaniem metody filtrowania, której uzyskane wyniki jako sprawdzone i potwierdzone doniesieniami przemysłowymi były referencyjnymi do celów porównawczych. Do filtrowania użyto specjalistycznego filtra specjalnie przystosowanego do tego typu badań. Zestaw filtrujący wyposażony został w szklany filtr o średnicy porów 0,7 µm odporny na wysokie temperatury (Szufflita et al., 2020, 2021).

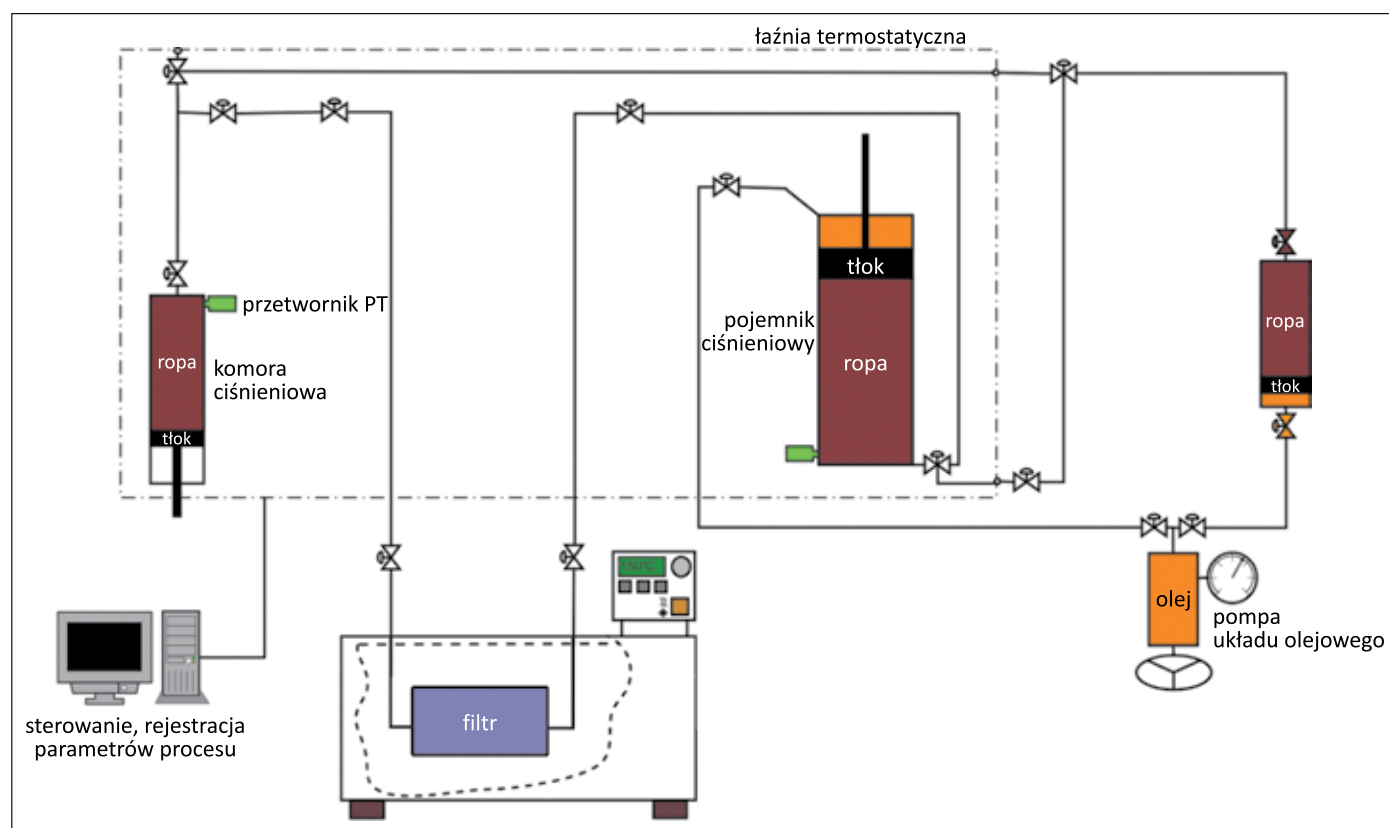
Następnie wykonano serię pomiarową z wykorzystaniem mikroskopu ciśnieniowego HPM, a uzyskane wyniki zostały porównane z wynikami otrzymanymi metodą filtracyjną.

Opis aparatury i dwóch sposobów pomiaru kompatybilności rop i ich mieszanin

Badania kompatybilności różnych rop prowadzono z wykorzystaniem bezręciowej aparatury PVT do badań właściwości fazowych płynów złożowych.

Aparaturę przedstawioną na rysunku 1 wykorzystano do ciśnieniowych badań kompatybilności mieszanin ropnych w różnych temperaturach. Dla realizacji tych badań zestaw PVT został odpowiednio rozbudowany o szereg połączeń wysokociśnieniowych oraz ultratermostat, służący do utrzymania zadanej temperatury.

Głównym elementem aparatury do określania kompatybilności rop był wysokociśnieniowy układ filtrujący z zamontowanym filtrem szklanym o wielkości porów 0,7 µm. Modernizacja aparatury polegała na połączeniu komory ciśnieniowej i pojemnika ciśnieniowego, umieszczonych w łaźni termostatycznej aparatury PVT, z układem filtrującym zanurzonym w oleju grzewczym ultratermostatu, który dodatkowo umożliwił precyzyjne utrzymanie stałej temperatury przepływającej próbki filtrowanej ropy. Jednocześnie w komorach badawczych aparatury PVT utrzymywano próbkę w temperaturze 50°C i pod



Rysunek 1. Schemat aparatury PVT dostosowanej do badań kompatybilności rop metodą filtrowania (Szufflita et al., 2021)

Figure 1. PVT apparatus adapted for testing oil compatibility using the filtering method (Szufflita et al., 2021)

ciśnieniem 25 bar przy uruchomionym mieszaniu ropy. Takie podejście wyeliminowało ryzyko wytrącenia się i opadania osadu parafinowego w komorach ciśnieniowych, a tym samym wypełnienie znaczących błędów przy określaniu jego ilości w warunkach pomiarowych. Następnie przez układ filtrujący przetłaczano badaną próbkę ropy/mieszaniny rop do uzyskania oporów przepływu wynoszących 0,5 bar (różnica ciśnienia przed i za filtrem). Po zakończeniu filtrowania przez układ filtrujący przetłaczano n-heptan celem usunięcia resztek ropy, by na powierzchni filtra pozostał jedynie odfiltrowany osad. Kolejnym krokiem było osuszenie filtra poprzez przedmuchiwanie azotem, po czym filtr wraz z obudową ochładzano do temperatury pokojowej. Dopiero tak przygotowany układ filtrujący był rozkręcany, a następnie filtr po wyjęciu poddawano ważeniu wraz z wychwyconym osadem.

Opis aparatury HPM oraz metodyka badania rop i ich mieszanin

System HPM Particle Analyser został opracowany przez firmę Vinci Technologies i służy do rejestrowania i analizowania liczby cząstek stałych w nasyconej gazem ropie (rysunek 6).

Obrazy wytwarzane przez kamerę są w formacie cyfrowym (1360 × 1024) w kolorze. Wyświetlany na bieżąco obraz jest automatycznie analizowany przez system, a uzyskane wyniki są automatycznie zapisywane z częstotliwością określoną przez użytkownika w opcjach oprogramowania (rysunek 2).

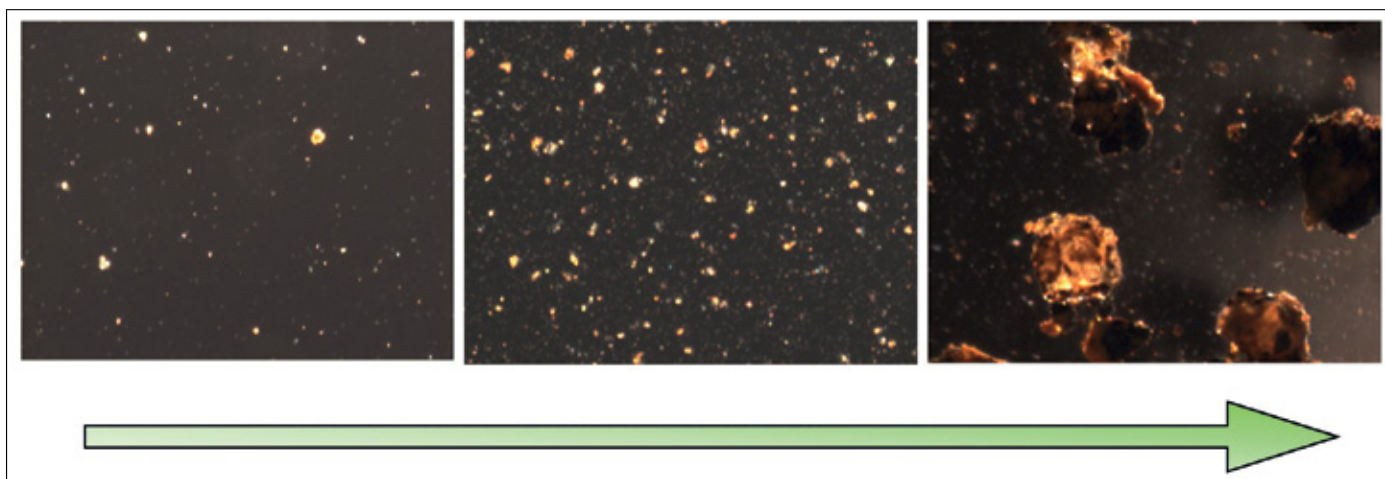
Eksperymenty mogą być przeprowadzane w szerokim zakresie ciśnień (od 1 bar do 1000 bar) i w szerokim zakresie temperatur (od -20°C do 200°C). Ujemne temperatury uzyskuje się dzięki zastosowaniu specjalistycznego kriostatu stanowiącego wyposażenie aparatury.

W trakcie pomiaru pod mikroskopem obserwacji podlega cienka warstwa (<0,3 mm) płynu. Następnie, dzięki komputerowej obróbce obrazu wideo, można analizować rozkład,

liczbę, prędkość formowania wytrąconych cząstek stałych itp. W pierwszej kolejności płyn zatłoczony do głównej komory ciśnieniowej poddawany jest stabilizacji fazowej w zadanych warunkach ciśnienia i temperatury, a następnie przetłaczany jest przez komorę mikroskopu wysokociśnieniowego HPM (rysunek 3) do zrzutowego ciśnieniowego pojemnika z tłokiem pływającym umieszczonego w łaźni powietrznej. Cały proces odbywa się przy stałej kontroli ciśnienia i stałym wydatku tłoczenia badanej próbki. Układ pomiarowy HPM zlokalizowany jest w zbiorczej łaźni termostatycznej, w której precyzyjnie utrzymywana jest zadana temperatura. Za utrzymanie zadanego ciśnienia odpowiedzialna jest główna komora ciśnieniowa PVT, sterowana przez specjalistyczne oprogramowanie.

W przypadku klasycznych pomiarów warunków wytrącania się asfaltenów wymagane jest powolne obniżanie ciśnienia przy zachowaniu stałej temperatury; pomiar następuje w warunkach dynamicznego przepływu próbki przez komorę pomiarową HPM. Dla pomiarów parafin powoli obniżamy temperaturę przy zachowaniu stałego ciśnienia, a w konsekwencji wyznaczamy wartość temperatury, kiedy zaobserwujemy pierwsze cząsteczki parafin. Kamera wideo HPM rejestruje wszelkie zmiany w przepływającym płynie, a współpracujące z nią oprogramowanie poddaje analizie każde zdjęcie/obraz wykonane z zadaną częstotliwością, na których mierzy liczbę, a następnie rozkład wielkości cząstek.

Uzyskiwane i zarejestrowane warunki ciśnienia i temperatury są bardzo dokładne i maksymalnie zbliżone do tych panujących w warunkach rzeczywistych, ponieważ w trakcie eksperymentu badana próbka jest zawsze pod ciśnieniem i w zadanej temperaturze, a identyfikacja cząstek stałych jest na bieżąco monitorowana w funkcji temperatury, ciśnienia oraz czasu. Aparatura dodatkowo daje możliwość określenia skuteczności działania oraz dawkowania inhibitorów parafin i asfaltenów dla badanej ropy.



Rysunek 2. Widok wytrąconych osadów stałych

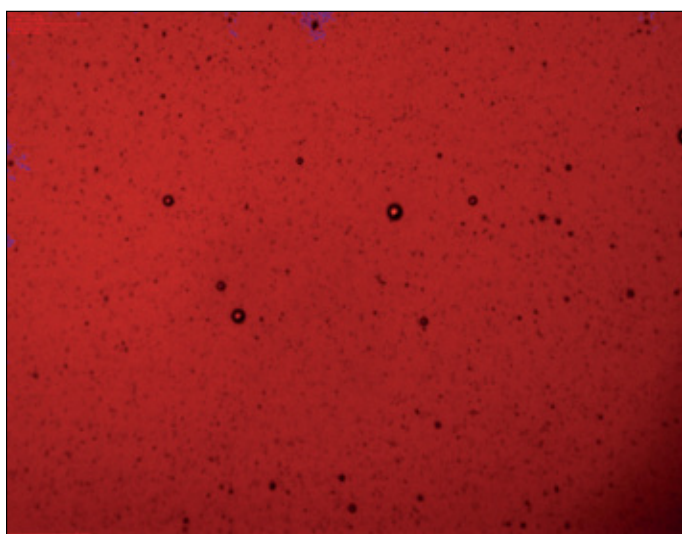
Figure 2. The view of precipitated solids



Rysunek 3. Komora pomiarowa HPM

Figure 3. HPM measuring cell

W warunkach temperatury i ciśnienia złożowego asfalteny są rozpuszczane w ropie naftowej. Po obniżeniu ciśnienia różnica parametrów rozpuszczalności między asfaltenami a ropą naftową wzrasta, osiągając maksimum w punkcie pęcherzyków ropy naftowej (ciśnienie nasycenia). W wyniku zmniejszonej zdolności rozpuszczania asfalteny mogą zacząć się wytrącać przy ciśnieniu początkowym wyższym niż punkt pęcherzyków (rysunek 4). Przed wytrąceniem następuje stopniowe łączenie się

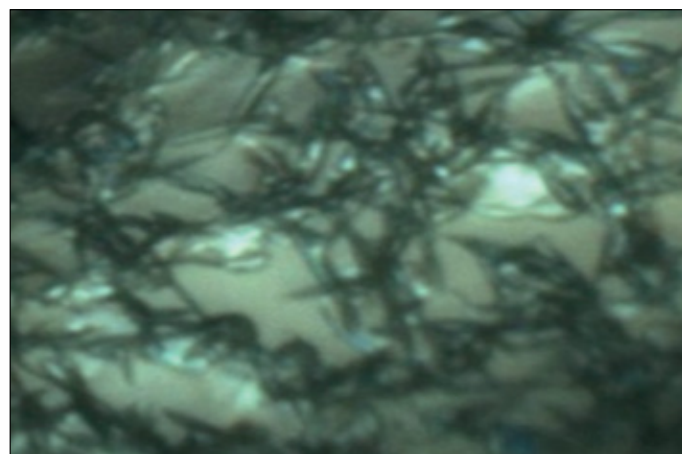


Rysunek 4. Przykładowy widok próbki ropy z wytrąconymi asfaltenami

Figure 4. Exemplary picture of an oil sample with precipitated asphaltenes

cząstek asfaltenów. Ostateczne wytrącenie jest spowodowane silnym przyciąganiem pomiędzy cząsteczkami koloidalnymi i tworzeniem aglomeratów. Po wydzieleniu się gazu zmniejsza się zawartość lekkich alkanów w fazie ciekłej, a tym samym zwiększa się zdolność rozpuszczania cząstek asfaltenu.

Kryształy wytrąconego osadu parafinowego mogą być widoczne w ropie naftowej poniżej temperatury pojawienia się parafin (WAT). Wielkość kryształów parafiny może być różna w różnych ropach naftowych, co dla przykładu pokazano na rysunku 5.



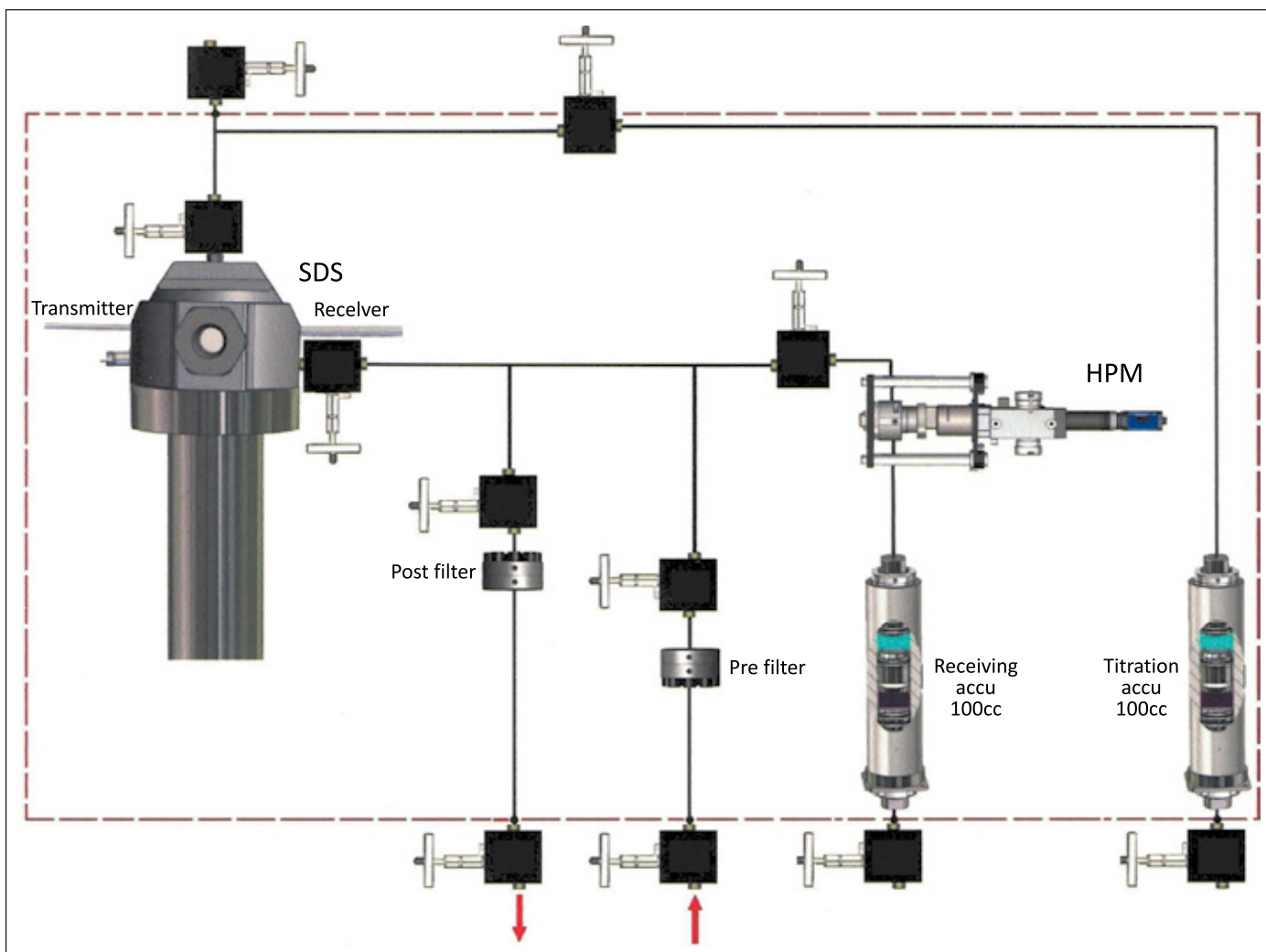
Rysunek 5. Przykładowy mikroskopowy obraz próbki ropy z wytrąconymi parafinami

Figure 5. Exemplary microscopic view of an oil sample with precipitated paraffins

Przetwarzanie obrazu, mikroskop, komora mikroskopu i podświetlenie zostały zoptymalizowane tak, by skutecznie wykonywać badania rop naftowych. Podświetlenie jest oparte na nowoczesnej technologii Xenon/LED, aby zapewnić wysoki poziom oświetlenia również w przypadku bardzo nieprzezroczystych rop ($\rho \leq 0,96 \text{ kg/dm}^3$). Układ pomiarowy i mikroskop zostały wykonane ze stali Hastelloy, która umożliwia przeprowadzenie pomiarów dla płynów zawierających w swym składzie rozpuszczone gazy kwaśne. Dodatkowo mikroskop jest chroniony przed wszelkimi wibracjami, a makro- i mikroustawienie ostrości odbywa się za pomocą jednego dokładnego pokrętki regulującego.

Przed przystąpieniem do badań kompatybilności rop dla pozyskanych próbek wykonano analizy SARA. W tabeli 1 zestawiono zawartość podstawowych grup substancji tworzących ropę naftową, tj. składników węglowodorowych, żywic i asfaltenów, które pozwalają scharakteryzować typ ropy (Kluk, 2009):

- węglowodory nasycone (ang. *saturate*) – mieszanina węglowodorów parafinowych (n-alkanów), izoparafinowych (izoalkanów) oraz naftenowych (cykloalkanów), również zawierających podstawniki alkilowe;



Rysunek 6. Aparatura PVT dostosowana do badań kompatybilności z wykorzystaniem mikroskopu wysokociśnieniowego
Figure 6. PVT apparatus adapted for compatibility testing with high-pressure microscope

- węglowodory aromatyczne (ang. *aromatic*) – mieszanina węglodorów zawierających w cząsteczce jeden lub więcej pierścieni aromatycznych;
- żywice (ang. *resin*) – silnie polarne związki zawierające w rdzeniu węglodorowym atomy siarki, tlenu, azotu lub innych pierwiastków;
- asfalteny (ang. *asphaltene*) – wielocząsteczkowe związki powstałe na skutek polimeryzacji i polikondensacji żywic.

Tabela 1. Charakterystyka rop naftowych użytych do badań

Table 1. Properties of the tested crude oils

Właściwości	Ropy	
	ropa A	ropa B
Gęstość w 15°C [kg/m ³]	870,0	891,9
Zawartość węglodorów nasyconych [% mas.]	25,8	44,0
Zawartość asfaltenów [% mas.]	2,1	1,2
Zawartość węglodorów aromatycznych [% mas.]	26,2	24,1
Zawartość żywic [% mas.]	14,6	10,8

Wyniki badań

W pierwszej kolejności wykonano szereg testów kompatybilności rop wcześniej opracowaną metodyką pozwalającą na wyznaczenie zawartości osadu w czystych próbkach rop, a następnie przeprowadzono pomiar ilości osadu dla mieszanin ropnych w trzech różnych stężeniach objętościowych w krokach co 25%, których wyniki zebrano w tabeli 2 oraz przedstawiono na rysunku 7.

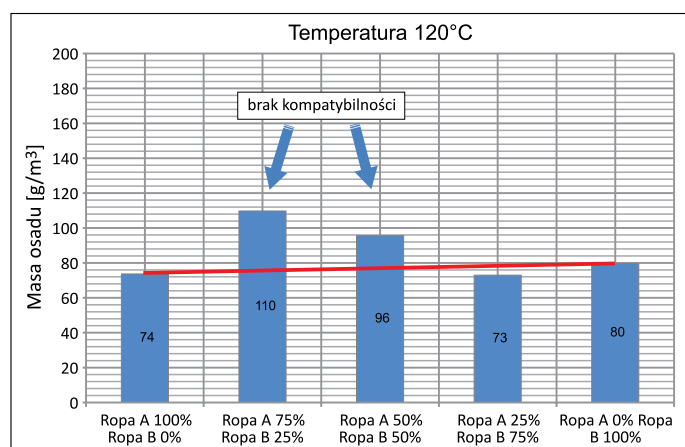
Badanie kompatybilności rop mikroskopem wysokociśnieniowym

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych udało się wypracować szereg koniecznych wymogów, jakie należy spełnić, by możliwe było wykonanie pomiarów kompatybilności rop. Po pierwsze, próbki rop muszą być odpowiednio przygotowane przed pomiarami – konieczne jest wykonanie filtrowania celem usunięcia wszelkich zanieczyszczeń stałych z badanych rop. Kolejnym bardzo ważnym elementem tego

Tabela 2. Wyniki filtrowania ropy A i ropy B oraz ich mieszanin w temperaturze 120°C

Table 2. Results of filtering of A and B oil samples and their blends at 120°C

Ropy		Objętość przefiltrowanej ropy, V_{ropy} [cm ³]	Masa osadu [g/m ³]	Ilość osadu [%]
ropa A	ropa B			
100%	0%	996,090	73,688	0,0080
75%	25%	995,623	109,781	0,0118
50%	50%	994,732	95,654	0,0101
25%	75%	996,327	72,968	0,0070
0%	100%	996,075	79,612	0,0076



Rysunek 7. Wpływ zmian zawartości ropy B w ropie A na ilość masy osadu wyrażoną w [g/m³]

Figure 7. Impact of changes oil samples B content in oil samples A on the amount of sludge mass expressed in [g/m³]

typu pomiarów są ustawienia parametrów pracy mikroskopu, który jest bardzo czuły na wszelkie zmiany. Następnie należy odpowiednio skonfigurować wartości pracy filtrów odpowiadających bezpośrednio za wyniki rejestrowanych cząstek stałych w przepływającej próbce ropy.

Dla każdej z badanych próbek ropy – jak to już wspomniano – ustawiono intensywność prześwietlania tak, aby

Tabela 3. Wyniki pomiarów ropy A i ropy B oraz ich mieszanin z wykorzystaniem mikroskopu wysokociśnieniowego w temperaturze 120°C

Table 3. Results of measurements of A and B oil samples and their blends at 120°C using a high-pressure microscope

Ropa		Średnia liczba zarejestrowanych cząstek [szt.]	Średnia wielkość cząstek osadu [μm ²]	Procent zajmowanego obszaru [%]	Minimalna wielkość cząstek osadu [μm ²]	Maksymalna wielkość cząstek osadu [μm ²]
ropa A	ropa B					
100%	0%	30,81	7,04	0,05	1,14	37,16
75%	25%	45,93	5,56	0,07	1,09	34,26
50%	50%	51,42	5,27	0,07	1,08	34,43
25%	75%	38,43	5,24	0,05	1,09	33,32
0%	100%	43,84	4,89	0,06	1,08	33,18

barwa tła dla każdej próbki była maksymalnie zbliżona. Takie podejście pozwoliło na bezpośrednie porównanie pomiarów wykonanych dla mieszanek rop o różnych udziałach procentowych (tabela 3).

Na rysunkach 8–12 oraz w tabeli 3 zebrano wyniki pomiaru kompatybilności dwóch rop A i B i ich mieszanin. Analizując pomiary wykonane z wykorzystaniem mikroskopu ciśnieniowego, udało się wyznaczyć udziały procentowe rop w mieszaninie, dla których nie wykazały one kompatybilności. Do oceny kompatybilności można wykorzystać dwa z pięciu rejestrowanych parametrów. Pierwszym jest liczba rejestrowanych cząstek osadu w przepływającej próbce, a drugim – procent powierzchni zajmowanej przez cząsteczki osadu na rejestrowanej powierzchni. Jedynie te dwa parametry okazały się spójne z pomiarami wykonanymi metodą filtracyjną, w przypadku której poprawność uzyskiwanych wyników zweryfikowana została w rzeczywistych warunkach pracy instalacji.

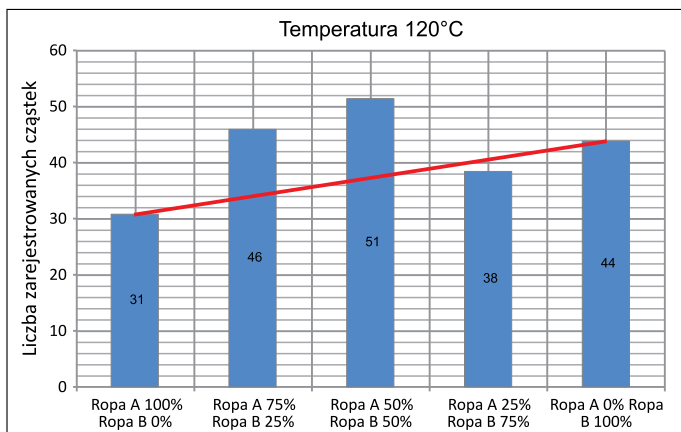
Podsumowanie

Głównym celem pracy była ocena skuteczności nowo opracowywanej metodyki badań kompatybilności rop. Wykorzystano dwie ropy pochodzące z różnych kierunków dostaw.

W pierwszej kolejności wykonano szereg testów kompatybilności rop wcześniej opracowaną metodyką pozwalającą na wyznaczenie zawartości osadu w czystych próbkach rop, a następnie przeprowadzono pomiar ilości osadu dla mieszanin ropnych w trzech różnych stężeniach objętościowych w krokach co 25%.

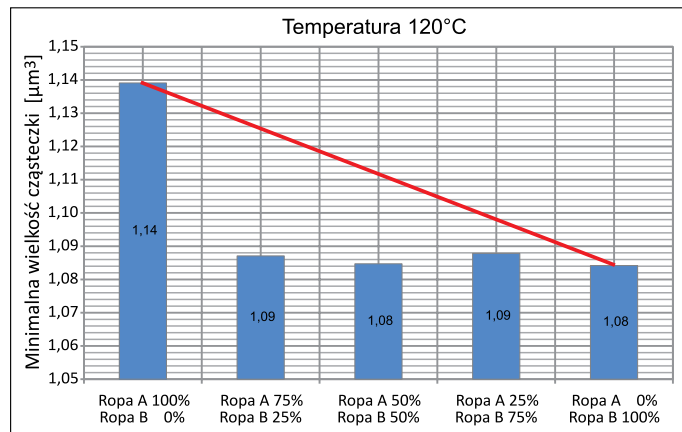
Następnie przeprowadzono pomiary nowo opracowywaną metodą z wykorzystaniem mikroskopu wysokociśnieniowego dla rop i ich mieszanin w tych samych udziałach procentowych.

Na podstawie dokonanych pomiarów metodą filtrowania udało się wykazać brak kompatybilności próbki ropy A z B, lecz nie dla każdej mieszaniny. Okazuje się, że w temperaturze



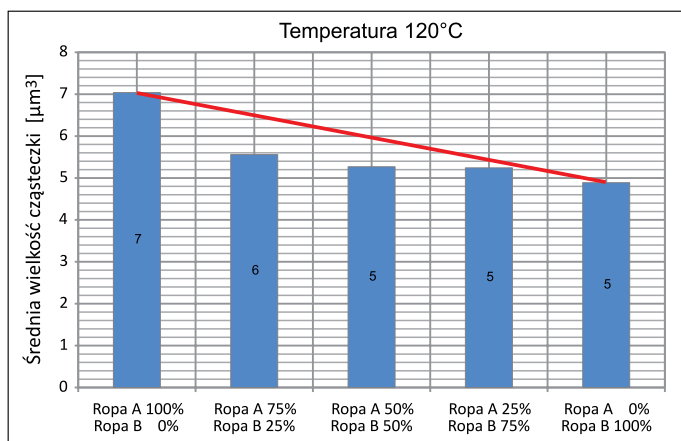
Rysunek 8. Przebieg zmian liczby zarejestrowanych cząstek osadu dla poszczególnych rop i ich mieszanin

Figure 8. The variation in the number of recorded sediment particles for crude oils and their blends



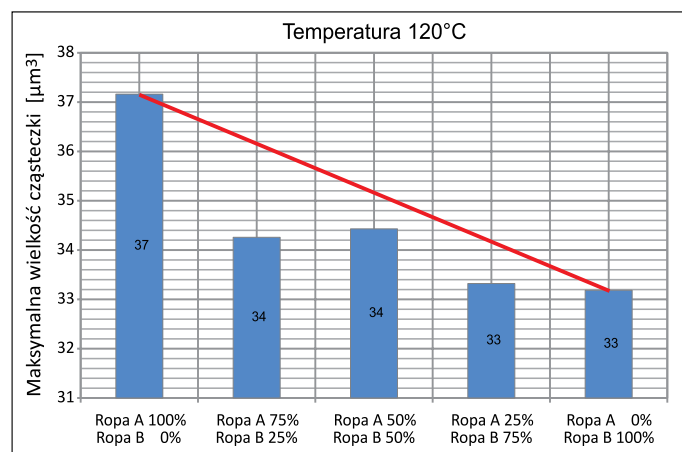
Rysunek 11. Przebieg zmian minimalnej wielkości cząsteczki osadu dla poszczególnych rop i ich mieszanin wyrażonej w mikrometrach kwadratowych

Figure 11. The variation of minimum particle area of sediment particles for crude oils and their blends expressed in [µm²]



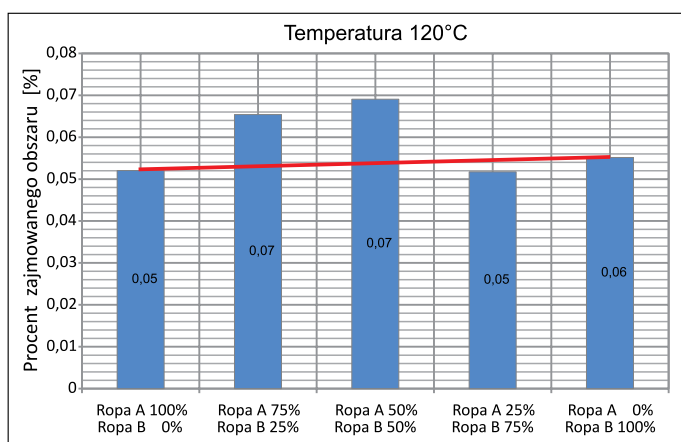
Rysunek 9. Przebieg zmian średniej wielkości cząsteczek osadu dla poszczególnych rop i ich mieszanin wyrażonej w mikrometrach kwadratowych

Figure 9. The variation of particles mean area of sediment particles for crude oils and their blends expressed in [µm²]



Rysunek 12. Przebieg zmian maksymalnej wielkości cząsteczki osadu dla poszczególnych rop i ich mieszanin wyrażonej w mikrometrach kwadratowych

Figure 12. The variation of maximum particle area of sediment particles for crude oils and their blends expressed in [µm²]



Rysunek 10. Przebieg zmian rejestrowanej powierzchni zajmowanej przez cząsteczki osadu dla poszczególnych rop i ich mieszanin wyrażonej w procentach

Figure 10. The variation of particles for crude oils and their blends expressed in [%]

pomiaru ropy A i B są kompatybilne, pod warunkiem że udział ropy A w mieszaninie z ropą B nie przekroczy 25%. Brak kompatybilności wykazano dla dwóch mieszanin, w których zawartość ropy A stanowiła minimum 50% i więcej w całkowitej mieszaninie. Brak kompatybilności objawiał się znaczącym przyrostem ilości wychwyconego osadu w trakcie pomiaru, dochodzącym do kilkudziesięciu procent (rysunek 7).

Przeprowadzając pomiary metodą wykorzystującą mikroskop wysokociśnieniowy, udało się wyznaczyć udziały procentowe rop w mieszaninie, dla których ropy nie wykazywałyby kompatybilności. Uzyskane udziały procentowe są spójne z metodą filtracyjną, jednak do oceny kompatybilności można wykorzystać tylko dwa z pięciu rejestrowanych parametrów. Pierwszym jest liczba rejestrowanych cząstek osadu w przepływającej próbce (rysunek 8), a drugim – procent

powierzchni zajmowanej przez cząsteczki osadu na rejestrowanej powierzchni (rysunek 10).

Brak na rynku specjalistycznej aparatury umożliwiającej wykonanie szybkich pomiarów kompatybilności rop z uwzględnieniem parametrów ciśnienia i temperatury wymusił przystosowanie posiadanej aparatury PVT do wyżej opisanych badań.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Kompatybilność rop badana z zastosowaniem mikroskopu wysokociśnieniowego w warunkach dynamicznych*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0032/KB/2021 nr archiwalny: DK-4100-0020/2021.

Literatura

- Asomaning S., Watkinson A.P., 2000. Petroleum stability and heteroatom species effects in fouling of heat exchangers by asphaltenes. *Heat Transfer Engineering*, 21(3): 10–16. DOI: 10.1080/014576300270852.
- Goual L., Firoozabadi A., 2002. Measuring asphaltenes and resins, and dipole moment in petroleum fluids. *AIChE Journal*, 48(11): 2646–2663. DOI: 10.1002/aic.690481124.
- Guzmán R., Ancheyta J., Trejo F., Rodríguez S., 2017. Methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Fuel*, 188: 530–543. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.10.012.
- Kluk D., 2009. Oznaczanie składu ropy naftowej z wykorzystaniem aplikacji SARA. *Nafta-Gaz*, 65(3): 255–261.
- Krasodomski W., Altkorn B., Duda A., Szuflita S., Krasodomski M., 2020. Problemy kompatybilności rop naftowych. *Nafta-Gaz*, 76(5): 332–339. DOI: 10.18668/NG.2020.05.06.
- Lubaś J., Biały E., Warnecki M., 2012. Asfalteny w problematyce wydobycia ropy naftowej. *Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu*, 179: 1–121.
- Painter P., Veytsman B., Youtcheff J., 2015. Guide to asphaltene solubility. *Energy and Fuels*, 29(5): 2951–2961. DOI: 10.1021/ef502918t.
- Rogel E., Carbognani L., 2003. Density estimation of asphaltenes using molecular dynamics simulations. *Energy and Fuels*, 17(2): 378–386. DOI: 10.1021/ef020200r.
- Sepúlveda J.A., Bonilla J.P., Medina Y., 2010. Prediction for Asphaltenes Using SARA Analysis for Pure Petroleum. *Revista Ingeniería*, 7: 103–110.
- Stankiewicz A., Flannery M.D., Fuex N.A., Broze J.G., Coach J.L.,

Dubey S.T., Leitko A.D., Nimmons J.F., Iyer S.D., Ratulowski J., 2002. Prediction of Asphaltene Deposition Risk in E&P Operations. [W:] *Petroleum phase behavior and fouling: held in conjunction with the AIChE 2002 Spring national meeting*. *American Institute of Chemical Engineers*: 410–416. ISBN 0816997748.

- Szuflita S., Krasodomski W., Kuśnierczyk J., Wojnicki M., Warnecki M., 2020. Wpływ kompatybilności rop na depozycję osadów w łańcuchu dystrybucji ropy naftowej. *Nafta-Gaz*, 76(8): 533–539. DOI: 10.18668/NG.2020.08.06.
- Szuflita S., Krasodomski W., Kuśnierczyk J., Wojnicki M., Warnecki M., 2021. Ocena kompatybilności rop naftowych metodą pompową i filtracyjną. *Nafta-Gaz*, 77(7): 463–470. DOI: 10.18668/NG.2021.07.05.
- Wang J., Buckley J.S., 2003. Asphaltene Stability in Crude Oil and Aromatic Solvents – The Influence of Oil Composition. *Energy and Fuels*, 17(6): 1445–1451. DOI:10.1021/ef030030y.
- Warnecki M., 2011. Doskonalenie techniki badań warunków flokulacji asfaltenów metodą prześwietlania ropy strumieniem światła podczerwonego. *Nafta-Gaz*, 67(7): 454–462.
- Wiehe I.A., 2008. *Process chemistry of petroleum macromolecules*. CRC Press.
- Wiehe I., Kennedy R., 2000. The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility. *Energy & Fuels*, 14: 56–59.

Akty prawne i dokumenty normatywne

- ASTM D4124 Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions.
- ASTM D5186-19 Standard Test Method for Determination of the Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of Diesel Fuels By Supercritical Fluid Chromatography.
- ASTM D4740-19 Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test.



Mgr inż. Jerzy KUŚNIERCZYK
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: jerzy.kusnierczyk@inig.pl



Dr inż. Mirosław WOJNICKI
Adiunkt w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: miroslaw.wojnicki@inig.pl



Dr inż. Marcin WARNECKI
Adiunkt, kierownik Zakładu Badania Złóż Ropy i Gazu
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: marcin.warnecki@inig.pl



Mgr inż. Sławomir SZUFLITA
Asystent w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: slawomir.szuflita@inig.pl



Dr Wojciech KRASODOMSKI
Adiunkt w Zakładzie Analiz Naftowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: wojciech.krasodomski@inig.pl