

Anna Duda, Tomasz Łaczek

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Stabilność paliw pozostałościowych i metody jej badania. Część II

W niniejszym artykule opisano metody badania stabilności paliw pozostałościowych. Celem tych metod jest określenie tzw. *stability reserve*, czyli odporności na działanie niekorzystnych czynników, związanych z blendingiem paliwa z innymi frakcjami naftowymi, bądź wysoką temperaturą przechowywania produktu. Porównano wyniki badań stabilności uzyskane różnymi metodami.

Stability and testing methods of residual fuels. Part II

In the paper there were described methods for evaluating the stability of residual fuels. The aim of them is evaluating the stability reserve, i.e. the fuel resistance for the influence of the disadvantageous factors, like blending or storing in elevated temperature. There were compared the results obtained by different methods.

Wprowadzenie

Znaczny wpływ na stabilność frakcji pozostałościowych, stanowiących podstawowy komponent paliw ciężkich, wywierają obserwowane ostatnio trendy w przeróbce ropy naftowej. Są to:

- zwiększanie stopnia konwersji poszczególnych procesów rafineryjnych, zmierzające do zmaksymalizowania produkcji paliw i środków smarowych, czego konsekwencją jest pogorszenie stabilności frakcji pozostałościowych oraz zwiększenie ich lepkości,
- stosowanie ropy niskosiarkowych – zawierają one znikomą ilość asfaltenów, ale pozostałościowe frakcje z tych ropy wykazują słabą kompatybilność z frakcjami

uzyskiwanymi z innych ropy. Stosowanie ich w charakterze surowca do blendingu skutkuje słabą stabilnością produktu finalnego, jakim są ciężkie oleje opałowe oraz paliwa żeglugowe.

Konsekwencją słabej stabilności paliw pozostałościowych jest wytrącanie osadów w trakcie ich magazynowania i eksploatacji.

W części I artykułu omówiono problem stabilności paliw pozostałościowych, w aspekcie ich struktury. Dokonano przeglądu metod stosowanych do badania stabilności oraz przeprowadzono ich krótką charakterystykę. Zaprezentowano również wyniki badań [6].

Wybrane metody badania stabilności

Firmy zajmujące się dystrybucją i sprzedażą paliw pozostałościowych, do badania stabilności tych produktów wykorzystują najczęściej metody tradycyjne, opracowane w latach siedemdziesiątych XX wieku w laboratoriach znanych koncernów naftowych. Nie mają one rangi

metod znormalizowanych, niemniej jednak nie można negować ich przydatności do celów badawczych. Do wymienionych metod należą: oznaczanie współczynnika flokulacji *p-value* według Neste Oy oraz oznaczanie równoważnika ksylenowego według BP 230/75. Do ob-



Fot. 1. Początek destabilizacji paliwa w postaci pojawiającego się pierścienia w obrębie plamy (metoda oznaczania współczynnika flokulacji *p-value*)

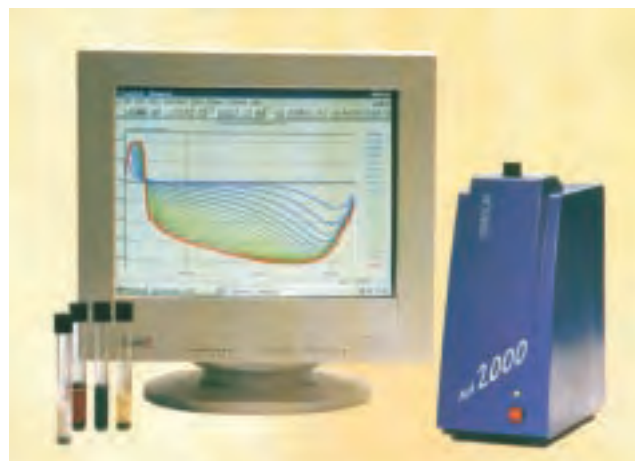
liczenia parametrów stabilnościowych ciężkich olejów, według wymienionych metod, wykorzystuje się zjawisko wytrącania asfaltenów z paliwa rozpuszczonego w rozpuszczalniku aromatycznym pod wpływem n-heptanu. Początek destabilizacji obserwowany jest w postaci pierścienia, pojawiającego się w obrębie plamy nanesionej na bibułę chromatograficzną (fotografia 1). Ocena wzrokowa jest jednak subiektywna, zatem można mówić o istotnym wpływie operatora na wynik pomiaru.

W ostatnich latach obok wyżej wymienionych tradycyjnych metodyk pojawiły się znormalizowane metody wykorzystujące nowoczesne techniki optyczne do rejestracji stopnia destabilizacji paliw, tj.:

- ASTM D 7061 *Oznaczanie separacji faz pod wpływem n-heptanu w ciężkich olejach opałowych zawierających asfalteny z zastosowaniem skanującego urządzenia optycznego* [2, 5],
- ASTM D 7112 *Metoda oznaczania stabilności i kompatybilności ciężkich olejów opałowych i rop naftowych przy użyciu analizatora stabilności ciężkich olejów opałowych (detekcja optyczna)* [3],
- ASTM D 7060 *Metoda oznaczania maksymalnego stosunku flokulacji i zdolności do peptyzacji w olejach pozostałościowych i ciężkich olejach opałowych (metoda z detekcją optyczną)* [1],
- ASTM D 7157 *Metoda oznaczania stabilności właściwej w pozostałościach zawierających asfalteny, ciężkich olejach opałowych i ropach naftowych (rozdział faz pod wpływem n-heptanu, detekcja optyczna)* [4].

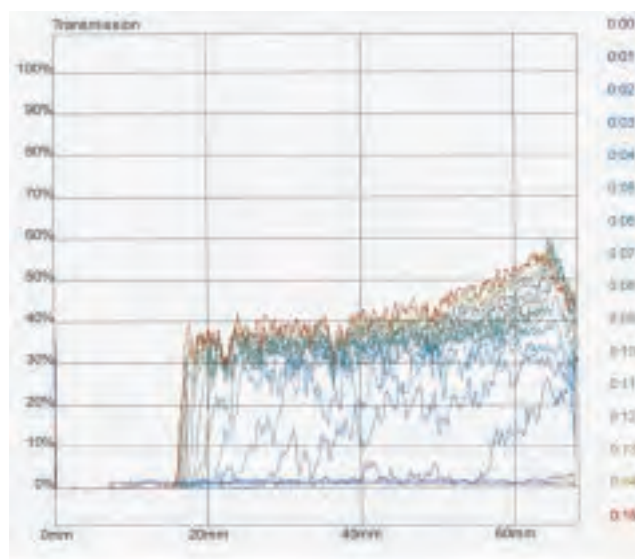
Metoda ASTM D 7061 *Oznaczanie separacji faz pod wpływem n-heptanu w ciężkich olejach opałowych zawierających asfalteny, z zastosowaniem skanującego urządzenia optycznego* jest stosowana w pracach badawczych Instytutu Nafty i Gazu. Parametrem określającym stabilność w cytowanej normie jest liczba rozdziału faz, która charakteryzuje tendencję do destabilizacji paliwa pozostałościowego, poddanego obróbce, polegającej na rozpuszczeniu próbki w toluenie, a następnie dodaniu n-heptanu. Pod pojęciem „liczby rozdziału faz” – SN (*Separability Numer*) norma definiuje odchylenie standardowe średniej transmitancji, zmierzonej w warunkach opisanych metodą. Pomiar transmitancji przeprowadza się w aparacie Turbiscan Classic MA 2000 (fotografia 2), który jest wyposażony w głowicę, poruszającą się wzdłuż szklanej komory pomiarowej.

Głowica składa się z pulsującego źródła światła o długości fali 850 nm i dwóch zsynchronizowanych detek-

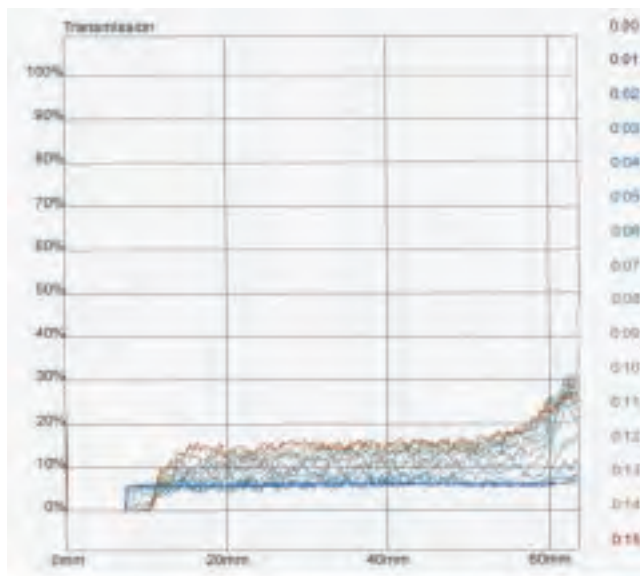


Fot. 2. Aparat Turbiscan Classic MA 2000 [4] wykorzystywany do oznaczania stabilności paliw pozostałościowych metodą ASTM D 7061

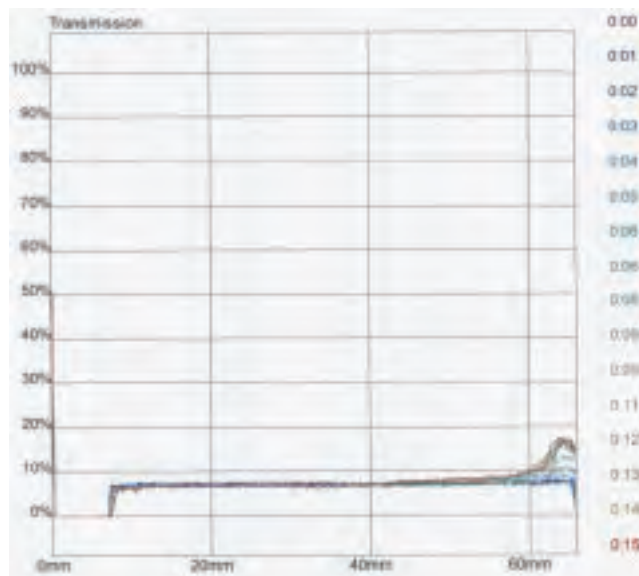
torów: jeden – światła przechodzącego i drugi – światła wstecznie odbitego. Głowica skanuje w ciągu 15 minut całą wysokość komory pomiarowej, odczytując co 1 minutę wartość transmitancji. W miarę rozdzielania faz, związanego z wytrącaniem i sedymentacją asfaltenów, wzrasta wartość transmitancji w górnej części próbki, co wskazuje na jej destabilizację. Przykładowy wykres zależności transmitancji w czasie pomiaru, w funkcji wysokości skanowania próbki, uzyskany dla paliwa: niestabilnego, paliwa o średniej stabilności oraz stabilnego, przedstawiono na rysunkach 1, 2 i 3.



Rys. 1. Wykres zależności transmitancji w funkcji czasu pomiaru i wysokości komory pomiarowej, zarejestrowany w aparacie Turbiscan Classic MA-2000 dla niestabilnego paliwa pozostałościowego



Rys. 2. Wykres zależności transmitancji w funkcji czasu pomiaru i wysokości komory pomiarowej, zarejestrowany w aparacie Turbiscan Classic MA-2000 dla paliwa pozostałościowego o średniej stabilności



Rys. 3. Wykres zależności transmitancji w funkcji czasu pomiaru i wysokości komory pomiarowej, zarejestrowany w aparacie Turbiscan Classic MA-2000 dla stabilnego paliwa pozostałościowego

Wyniki badań

Przeprowadzono badania pozwalające na porównanie wyników uzyskiwanych metodami tradycyjnymi (opartymi na ocenie wzrokowej stopnia destabilizacji próbki) i nowoczesną metodą ASTM D 7061, w której wykorzystuje się detekcję automatyczną.

Porównanie wyników oznaczania współczynnika flokulacji *p-value* metodą Neste Oy, równoważnika ksylenowego według BP 230/75 oraz liczby rozdziału faz SN według ASTM D 7061 przedstawiono w tabelicy 1.

Oceny stabilności paliw dokonano w oparciu o kryteria określone w stosowanych metodach badań:

- według metody oznaczania współczynnika flokulacji *p-value* (metoda Neste Oy) wartość *p-value* dla paliw stabilnych nie może być niższa niż 2,
- według metody ASTM D 7061 – wartość liczby rozdziału faz SN dla paliw stabilnych mieści się w zakresie 0-5; dla paliw o średniej stabilności od 5 do 10; a dla niestabilnych – powyżej 10,
- metoda oznaczania równoważnika ksylenowego według BP 230/75 nie określa wartości granicznej, która pozwoliłaby na zakwalifikowanie paliwa do stabilnych lub nie. Metodyka podaje jedynie, że im niższa wartość tego

parametru tym paliwo jest bardziej stabilne. Odbiorcy paliw najczęściej w wymaganiach kontraktowych określają wartość maksymalną na poziomie 30.

Tabela 1. Wyniki badań stabilności paliw

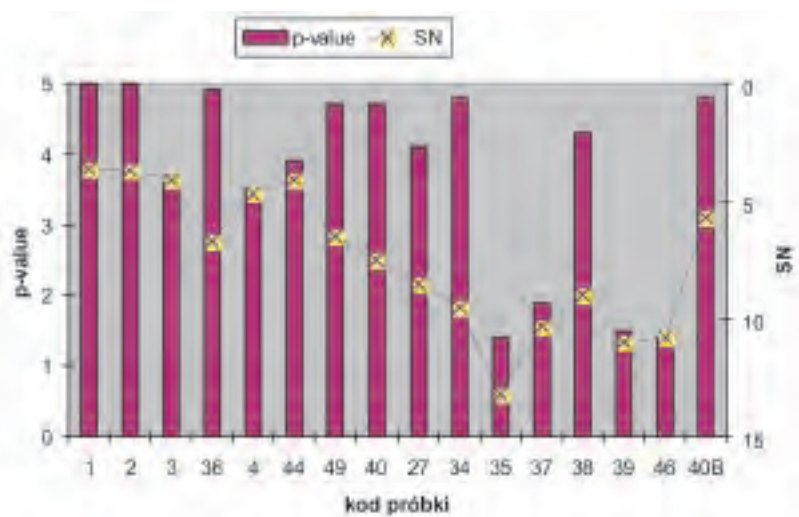
Kod próbki	Równoważnik ksylenowy wg BP 230/75	Liczba rozdziału faz SN wg ASTM D 7061	Współczynnik flokulacji <i>p-value</i> wg metody Neste Oy
1	20	3,6	5,0
2	20	3,7	5,0
3	25	4,1	3,6
36	20	6,7	4,9
4	25	4,7	3,5
44	25	4,1	3,9
49	25	6,5	4,7
40	20	7,5	4,7
27	25	8,5	4,1
34	25	9,5	4,8
35	50	13,2	1,4
37	75	10,3	1,9
38	20	9,0	4,3
39	85	11,0	1,5
46	40	10,8	1,4
40 B	20	5,7	4,8

■ paliwo stabilne
■ paliwo o średniej stabilności (także kwalifikacja występuje wyłącznie w tonnie ASTM D 7061)
■ paliwo niestabilne

Ocenę stabilności paliw według przedstawionych powyżej kryteriów zaznaczono kolorową czcionką, zgodnie z opisem umieszczonym pod tablicą 1.

Uzyskane wartości oznaczania współczynnika p -value oraz liczby rozdziału faz zilustrowano na rysunku 4.

Rys. 4. Wyniki badania stabilności paliw pozostałościowych metodą oznaczania współczynnika flokulacji p -value według Neste Oy oraz liczby rozdziału faz według ASTM D 7061



Dyskusja wyników

Dla wszystkich przebadanych próbek, dla których wartość współczynnika flokulacji p -value nie przekraczała 2 (czyli niestabilnych wg tej metodyki), liczba rozdziału faz według ASTM D 7061 przyjmowała wartości powyżej 10, co również kwalifikuje je do grupy paliw niestabilnych. Dla wskaźnika SN w zakresie wartości mniejszych od 10 norma ASTM D 7061 wyróżnia 2 podgrupy: paliw stabilnych oraz o średniej stabilności, wyszczególniając w ten sposób paliwa (o wartości liczby rozdziału faz od 5 do 10), które pod wpływem niekorzystnych czynników szybciej ulegną destabilizacji. W przeprowadzonych badaniach dla próbek o wartości liczby rozdziału faz SN wynoszącej od 3,6 do 9,5 (odpowiadającej przedziałowi dla próbek stabilnych oraz próbek o średniej stabilności), współczynnik flokulacji p -value przyjmuje wartość równą lub większą od 2 – charakterystyczną dla paliw stabilnych.

Wyniki badań uzyskane dla obu metod bardzo dobrze korelują z wynikami oznaczania równoważnika ksylenowego według BP 230/75. Przyjmując za maksymalną dopuszczalną wartość równoważnika ksylenowego liczbę 30, określaną w warunkach kontraktowych przez odbiorców paliw pozostałościowych, za niestabilne należy uznać próbki 35, 37, 39, 46, czyli te, które również w ocenie pozostałych dwóch metod uzyskują taką ocenę. Paliwa o wartości liczby rozdziału faz mieszczącej się w zakresie od 5 do 10 przyjmują wartość równoważnika ksylenowego ma poziomie poniżej 30, tj. charakterystyczną dla paliw stabilnych. Wyniki uzyskane dla grupy przebadanych próbek pozwalają przypuszczać, iż wartość graniczna dla p -value wynosząca 2 oraz wartość równoważnika ksylenowego równa 30, są bliskie wartości granicznej liczby rozdziału faz SN, wynoszącej 10.

Podsumowanie

W niniejszym artykule skoncentrowano się na metodach badania stabilności paliw pozostałościowych, które pozwalają na określenie tzw. *stability reserve*, czyli odporności na działanie niekorzystnych czynników, związanych z blendingiem paliwa z innymi frakcjami naftowymi, bądź wysoką temperaturą przechowywania produktu. Metody te zalecane są do badania stabilności paliw pozostałościowych przez firmy zajmujące się ich komponowaniem i dystrybucją. Grupa tych metod obejmuje zarówno tradycyjne metody, opracowane przez laboratoria znanych koncernów naftowych, jak i metody znormalizowane ustanowione w ciągu ostatnich 4 lat. Zaletą tych ostatnich jest m.in. w pełni zautomatyzowany sposób detekcji stop-

nia destabilizacji paliwa pod wpływem rozpuszczalnika o charakterze parafinowym.

Interesujących wniosków dostarcza porównanie wyników uzyskanych dla 16 przebadanych próbek metodą oznaczania współczynnika flokulacji p -value (według Neste Oy) i równoważnika ksylenowego według BP 230/75, opartych o ocenę wzrokową stopnia destabilizacji, oraz nowoczesną metodą ASTM D 7061 – wykorzystującą technikę optyczną. Wszystkie próbki uznane za niestabilne wg metody oznaczania współczynnika flokulacji oraz równoważnika ksylenowego zostały zakwalifikowane jako niestabilne również według metody ASTM D 7061, natomiast próbki, dla których liczba rozdziału

faz SN przyjmowała wartości w przedziale od 3,6 do 9,5 – czyli stabilnych i średniostabilnych, w rozumieniu tej metody – charakteryzowały się wartościami współczynnika *p-value* oraz równoważnika ksylenowego odpowiadającymi paliwom stabilnym.

Przeprowadzone badania wskazują, że istnieje zbieżność wyników uzyskanych wymienionymi metodami. Biorąc pod uwagę powyższe oraz kilkakrotnie krótszy

czas zaangażowania pracownika w wykonanie oznaczenia metodą zautomatyzowaną (ASTM D 7061), a także wyeliminowanie elementu subiektywnej oceny stopnia destabilizacji paliwa przez analityka, należałoby zachęcić producentów oraz firmy zajmujące się dystrybucją paliw pozostałościowych do korzystania z metod nowoczesnych, w miejsce tradycyjnych. Badania porównawcze są kontynuowane w bieżących pracach Instytutu.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodowski

Literatura

- [1] ASTM D 7060-05 *Standard Test Method for Determination of the Maximum Flocculation Ratio and Peptizing Power in Residual and Heavy Fuel Oils (Optical Detection Method)*.
- [2] ASTM D 7061-06 *Standard Test Method for Measuring n-Heptane Induced Phase Separation of Asphaltene-Containing Heavy Fuel Oils as Separability Number by an Optical Scanning Device*.
- [3] ASTM D 7112-05a *Standard Test Method for Determining Stability and Compatibility of Heavy Fuel Oils and Crude Oils by Heavy Fuel Oil Stability Analyzer (Optical Detection)*.
- [4] ASTM D 7157-05 *Standard Test Method for Determination of Intrinsic Stability of Asphaltene-Containing Residues, Heavy Fuel Oils, and Crude Oils (n-Heptane Phase Separation; Optical Detection)*.
- [5] Dihang H., Bru P., Meunier G., Östlund J.A.: *New ASTM method for heavy fuel oil stability*. IASH 2005, 9th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels, 18-22 September 2005, Sitges, Spain.
- [6] Duda A., Baranik M.: *Stabilność paliw pozostałościowych i metody jej badania. Część I*. Nafta-Gaz nr 5, 2008.
- [7] Materiały firmy Uni-Export Instruments Polska s.c.



Mgr inż. Anna DUDA – lider kierunku Oleje Opałowe w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych Instytutu Nafty i Gazu.



Mgr inż. Tomasz ŁACZEK – stanowisko starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych. Realizuje tematy badawcze z zakresu olejów napędowych i opałowych.