

WŁASNOŚCI ROPY RYBAKI I

PRÓBKĘ ROPY RYBAKI I pobrano w listopadzie 1961 r. w ilości 50 l ze zbiorników otwartych, do których ropa spływa z separatora. Wydobywa się ją ze złoża dolomitowego (cechsztyń — górne piętro permu).

W ropie tej nie stwierdzono wody, natomiast towarzyszą jej znaczne ilości gazu, który wydziela się w separatorze w ilości ok. 100 m³ na 1 t ropy. Próbkę gazu (ok. 30 l) pobrano z oddzielacza po separatorach przed licznikiem gazu.

Przy badaniu ropy Rybaki I posłużono się metodyką ustaloną dla zbadanych rop z Folszusa i Czarnej (1) oraz ropy z rejonu Mielca i Węglówki (2). Jedynie dla oznaczenia zawartości węglowodorów aromatycznych we frakcjach benzynowych metodę Tizarda i Marschalla zastąpiono oznaczeniem na drodze chromatografii metodą FIA według normy amerykańskiej ASTM-D 1319-58T/1958. Wyniki wstępnego badania ropy surowej zestawiono w tabeli I.

Na podstawie pomiarów przeprowadzonych na zmodyfikowanej aparaturze Othmera wykreślono krzywą jednokrotnego odparowania (JO) — (ryc. 1). Celem uzyskania krzywej prawdziwych temperatur wrzenia (PTW) rozdestylowano na aparacie Badgera 12 l ropy w czterech 3-litrowych porcjach. Podczas destylacji odbierano frakcje 3-procentowe (% obj.), destylując pod ciśnieniem atmosferycznym do maksymalnej temperatury kotła 340°, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 2 mm słupa rtęci) do tej samej temperatury pozostałości. Temperatury wrzenia frakcji przeliczano według nomogramu na ciśnienie normalne.

Przeprowadzono również stabilizację ropy na aparacie Badgera w temp. 35°, odbierając z 3 l ropy (2,55 kg) 28,4 l gazu o gęstości w stosunku do powietrza 2,28 oraz stabilizację metodą radziecką. Wyniki analizy gazu otrzymanego z separatora na miejscu pobrania próbki oraz gazu uzyskanego przy stabilizacji w warunkach laboratoryjnych zestawiono w tab. II.

Tabela I

Nazwa oznaczenia	Wynik oznaczenia
Barwa w cienkiej warstwie	czarno-brunatna
Gęstość d ₄ ²⁰ , g/cm ³	0,8579
Zawartość wody i zanieczyszczeń, % wag.	ślady
Temperatura krzepnięcia, °C	-15
Temperatura zapłonu, °C	-7
Prężność pary, kg/cm ²	0,53
Lepkość w 10°, cSt	23,96
Lepkość w 20°, cSt	15,23
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,24
Liczba zmydlenia, mg KOH/g	0,39
Średni ciężar drobinowy, M	225
Zawartość węgla, % wag.	85,90
Zawartość wodoru, % wag.	12,92
Zawartość siarki, % wag.	1,114
Zawartość azotu, % wag.	0,059
Zawartość parafiny, % wag.	3,53
Zawartość asfaltów twardych, % wag.	0,64
Zawartość koksu (liczba Conradsona), % wag.	3,38
Zawartość asfaltów o penetracji 100 w 25°, % wag.	16,5
Zawartość żywic, % obj.	34,0
Zawartość popiołu, % wag.	0,002
Jakościowy skład popiołu stwierdzony spektrograficznie	Fe, Ca, Ba, Si, Mg, Pb, Mn, Cr, Sn, Ni, Al, Ti, V, Cu, Sr, Zn.
Zasada ropy*)	mieszana (MM)
Stała gęstościowo-zapłonowa „a”	1068
Destylacja wg Englera	
destylat do 200°, % obj.	24,5
d ₄ ²⁰ destylatu do 200°, g/cm ³	0,7296
zawartość siarki w destylacie do 200°, % wag.	0,280
destylat 200—300°, % obj.	22,0
d ₄ ²⁰ destylatu 200—300°, g/cm ³	0,8325
zawartość siarki w destylacie 200—300°, % wag.	0,647
pozostałość powyżej 300°, g	47,70
d ₄ ²⁰ pozostałości powyżej 300°, g/cm ³	0,9383
temperatura krzepnięcia pozostałości powyżej 300°, °C	17
zawartość węgla w pozostałości powyżej 300°, % wag.	85,94
zawartość wodoru w pozostałości powyżej 300°, % wag.	11,72
zawartość siarki w pozostałości powyżej 300°, % wag.	1,576

Dla frakcji 3-procentowych otrzymanych na aparacie Badgera oznaczono szereg własności i niektóre z nich przedstawiono na ryc. 1 i 2 obok krzywej prawdziwych temperatur wrzenia. Krzywe własności fizycznych i chemicznych, z wyjątkiem krzywych PTW i JO, są krzywymi własności średnich (rzędne danej własności wykreśla się z punktu na odciętej odpowiadającego połowie wydajności danej frakcji).

Skład grupowy frakcji benzynowych, destylujących do temperatury 200° na szczycie kolumny, oznaczono metodą Tiliczejewa dla węglowodorów naftenowych, a zawartość węglowodorów aromatycznych w tych frakcjach metodą FIA. Skład grupowy frakcji cięższych obliczono na podstawie analizy n-d-M.

Dla dokładniejszego scharakteryzowania frakcji lekkich sporządzono z odpowiednich frakcji 4 mieszanki o granicach wrzenia do początkowej temperatury destylacji kolejno do temperatur: 160, 180, 200 i 220°. Mieszanki komponowano na podstawie wydajności poszczególnych frakcji. Własności tak otrzymanych benzyn podano w tab. III.

Zbadano również pozostałość po odpędzeniu produktów białych do 330° na szczycie kolumny. Pozostałość tę odasfaltowano przez rozcieńczenie eterem naftowym, odżywiczo na florydynie, a następnie odparafinowano karbamiidem. Otrzymany w ten sposób olej z pozostałości poddano chromatografii na żelu krzemionkowym, odbierając trzy frakcje: węglowodorów niearomatycznych, frakcję przejściową oraz węglowodorów aromatycznych. Bilans analizy pozostałości oraz własności oleju i produktów chromatografii podano w tab. IV.

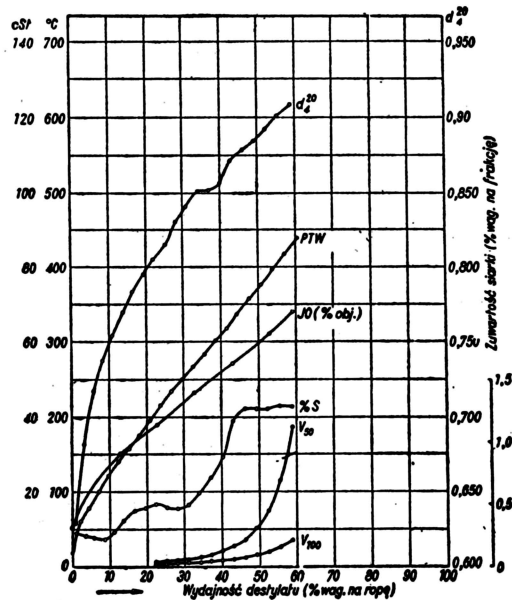
Na podstawie wyznaczonej doświadczalnie krzywej prawdziwych temperatur wrzenia oraz krzywych własności frakcji 3-procentowych można obliczyć wydajność poszczególnych produktów naftowych i określić z pewnym przybliżeniem ich własności. Zakładając na przykład rozdestylowanie ropy na benzynę silnikową, olej napędowy i olej parafinowy I, stwierdza się możliwość otrzymania 21,6% benzyny silnikowej destylującej do temperatury 200°, 25% oleju napędowego o granicach wrzenia 200—350° i 12,3% oleju parafinowego I o temperaturze wrzenia 360—440°. Benzyna silnikowa w stanie surowym nie odpowiada wymaganiom norm ze względu na niską liczbę oktanową, a zbyt wysoką liczbę kwasową i zawartość siarki; natomiast olej napędowy odpowiada warunkom stawianym dla oleju I letniego łącznie z zawartością

*) Klasyfikacja rop wg Lanego i Gartonu metodyką opisaną w publikacjach Amerykańskiego Biura Górniczego. Literary oznaczają zasadę lżejszej i cięższej frakcji klasyfikowanej ropy: P — parafinowa, M — mieszana, N — naftenowa. Bliższe szejogly o metodach klasyfikacji rop naftowych można znaleźć w publikacji: W. Kisielów, Cz. Kajdas — Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Chemia 7, Nr 45. 1961.

siarki wynosząca dla tej frakcji 0,733% wag. Również olej parafinowy I odpowiada wymaganiom technicznym stawianym temu produktowi. W przypadku innego wariantu przeróbki ropy można otrzymać 2% frakcji benzyny lekkiej destylującej do temperatury 60° i 33% paliwa do silników odrzutowych P-3 o granicach wrzenia 60–280°, przy czym paliwo to musi również podlegać przeróbce ze względu na zbyt wysoką liczbę kwasową, zawartość węglowodorów aromatycznych i związków siarki. Przy tym wariancie pozostaje jeszcze 13,3% frakcji o granicach wrzenia 280–360° oraz tak jak przy poprzednim założeniu olej parafinowy I w tej samej ilości.

Tabela II

Rodzaj gazu	Temperatura stabilizacji ropy, °C	Gęstość gazu w stosunku do powietrza	Zawartość H ₂ S g/m ³	Zawartość RSH g/m ³	Zawartość CO ₂ g/m ³
Gaz z separatora	5	1,359	5,21	ślady	2,74
Gaz ze stabilizacji w warunkach laboratoryjnych	36	2,147	1,68	1,19	4,82



Ryc. 1. Ropa Rybaki I. Krzywe prawdziwych temperatur wrzenia (PTW) i jednokrotnego odparowania oraz własności frakcji 3%.

Fig. 1. Oil of Rybaki I. Curves of true boiling temperatures (PTW) and of a single devaporization, as well as characteristics of the 3% fraction.

Tabela III

	Granice temperatur wrzenia od 19° do			
	160°	180°	200°	220°
Wydajność na ropę, % wag.	15,87	19,02	21,99	25,05
Gęstość (d ₄ ²⁰), g/cm ³	0,7164	0,7274	0,7364	0,745
Liczba oktanowa (metodą motorową)	52,5	51,7	49,5	48,4
Punkt anilinowy, °C	64,3	61,3	66,5	67,3
Destylacja wg Englera:				
początek wrzenia, °C	45	47	48	49
10% obj. do °C	72	74	78	77
20% " " "	80	84	92	93
30% " " "	89	95	104	107
40% " " "	99	106	118	123
50% " " "	102	117	130	138
60% " " "	116	128	143	153
70% " " "	125	139	154	167
80% " " "	134	150	168	182
90% " " "	146	163	181	199
koniec wrzenia, °C/% obj.	159/96,5	176/97	197/97,5	112/97
pozostałość w kolbie, % obj.	1,6	0,8	0,9	1,7
straty, % obj.	1,9	1,2	1,6	1,3

	% wag.	
	na pozostałość	na ropę
Pozostałość	100,0	52,8
↓		
Odasfaltowanie eterem naftowym → Asfalteny	3,2	1,7
↓		
Adsorbpcja żywio na florydynie → Żywice	19,1	10,1
↓		
Ekstrakcja n-parafinów mocznikiem → Parafiny	4,7	2,5
↓		
Oddestylowanie rozpuszczalnika → Olej	72,5	38,2
↓		
Chromatograficzny rozdział na żelu SiO ₂		
→ Niearomaty	37,7	19,9
→ Frakcja przejściowa	19,8	10,5
→ Aromaty	25,0	13,2

Własności szerokiej pozostałości po odpędzeniu produktów białych do 330°

Tabela IV

Własności oleju i produktów chromatografii													
Gęstość (d ₄ ²⁰), g/cm ³	Współczynnik załamania światła D	Intercept refrakcji (n _D ²⁰ - 1)	Dyspersja wiążąca (n _D ²⁰ - n _D ¹⁰)	Lepkość w 37,78° cSt	Lepkość w 98,89° cSt	Wskaznik lepkości, WL	Ciepota drobinowy M	Zawartość siarki, % wag	Średni % atomów C w pierścieniach (Cp)	Średni % atomów C w pierścieniach aromatycznych (CA)	Średnia sumaryczna ilość pierścieni w drobinie (P)	Średnia ilość pierścieni aromatycznych w drobinie (PA)	% wag. aromatów wydzielony chromatograficznie
0,9232	1,5159	1,0543	136,0	351,2	19,8	64,5	497	1,37	38,0	20,5	2,8	1,3	34,5
0,8674	1,4775	1,0438	103,8	88,8	10,3	105,7	512	0,17	30,2	0,4	2,3	0,0	—
0,9260	1,5173	1,0543	157,0	353,0	17,1	15,3	449	1,35	41,2	21,6	2,8	1,22	—
0,9963	1,5622	1,0641	194	685,0	71,5	-22,9	490	2,66	—	—	—	—	—

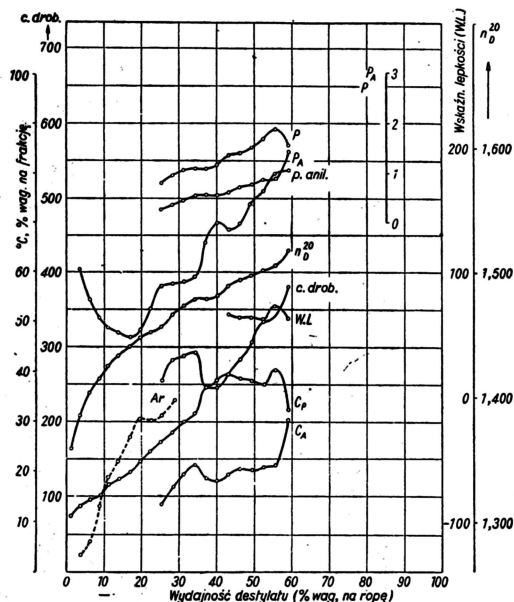
* Analizy n-d-M nie podano ze względu na zawartość siarki (% S > 2)

Przystępując do omówienia uzyskanych wyników należy przede wszystkim podkreślić, że badana ropa należy do rop parafinowych i wysokosiarkowych. O parafinowym charakterze ropy Rybaki I świadczy stosunkowo wysoka wartość stałej gęstościowo-zapłonowej „a” jak również skład frakcji 3-procentowej o temperaturze wrzenia powyżej 300° oraz oleju

It is characteristic of a high amount of resins, asphalts and cokes. When compared with the other Polish oils it seems to be rather a heavy one of a low benzene yield (25% up to 220°C).

РЕЗЮМЕ

В статье изложены результаты исследования свойств нефти из новой залежи Рыбаки I. Исследуемая нефть относится к типу парафинистой, высоко сернистой нефти. Она отличается большим содержанием смол, асфальтов и кокса. По сравнению с другими видами польской нефти, она представляет тяжелую нефть с низкой производительностью бензина (25% вес. до темп. 220°C).



Ryc. 2. Ropa Rybaki I. Własności fizyczne i skład grupowy frakcji 3%.

Fig. 2. Oil of Rybaki I. Physical properties and group composition of the 3% fraction.

z pozostałości, gdzie widać wyraźną przewagę związków o budowie łańcuchowej nad pierścieniowymi. Charakter parafinowy ropy nie jest jednak tak wyraźny, by mógł decydować o dobrych własnościach frakcji olejowych — indeksy lepkościowe ciężkich frakcji 3-procentowych oraz oleju z pozostałości są raczej niskie (maksymalny wskaźnik lepkości = 72).

Dla składników niewęglowodorowych ropy najbardziej charakterystyczna jest wysoka zawartość siarki zarówno w gazie otrzymanym przy stabilizacji, jak i w samej ropie. Jest to ropa polska o najwyższej zawartości siarki ze wszystkich dotychczas badanych. Rozkład zawartości siarki we frakcjach 3-procentowych przedstawiono na ryc. 1. Dalszą istotną właściwością jest wysoka zawartość żywic, asfaltów i koksu. W porównaniu z innymi ropami polskimi ropa Rybaki I jest ropą raczej ciężką o dość niskiej wydajności benzyn (25% wag. do temperatury 220°), jak i całkowitego destylatu (60% wag. do 440°), natomiast stosując założenia radzieckiej klasyfikacji należy zaliczyć ją jeszcze do rop lekkich (gęstość d_4^{20} poniżej 0,878). Według dalszych założeń tej klasyfikacji benzynę badanej ropy należy zaliczyć do benzyn niskooktanowych (liczba oktanowa poniżej 64), a samą ropę należy określić jako siarkową (zawartość siarki w ropie powyżej 0,5%), wysokożywiczną (zawartość żywic powyżej 35% w przeliczeniu na pozostałość) i wysokoparafinową. Wprawdzie lepkość ostatniej frakcji destylatu nie osiąga wartości 53 cSt, do której odnoszą się założenia klasyfikacji, ale temperatura krzepnięcia tej frakcji jest znacznie wyższa od temperatury 21°, co upoważnia do zaliczenia jej do rop wysokoparafinowych.

L I T E R A T U R A

1. Kisielow W. — Nafta 11 (1955), 105, 133.
2. Kisielow W., Rutkowska M. — Nafta 7 (1961), 198.

S U M M A R Y

The article presents the results of investigations on the newly discovered oil deposit Rybaki I. As a result of these investigations it was confirmed that the oil in question belongs to the paraffine-type and high-sulphuric ones.