

WŁASNOŚCI ROPY POMORSKO IV

UKD 553.982:552.578.2:665.51(438.27—202 Pomorsko IV — wiercenie)

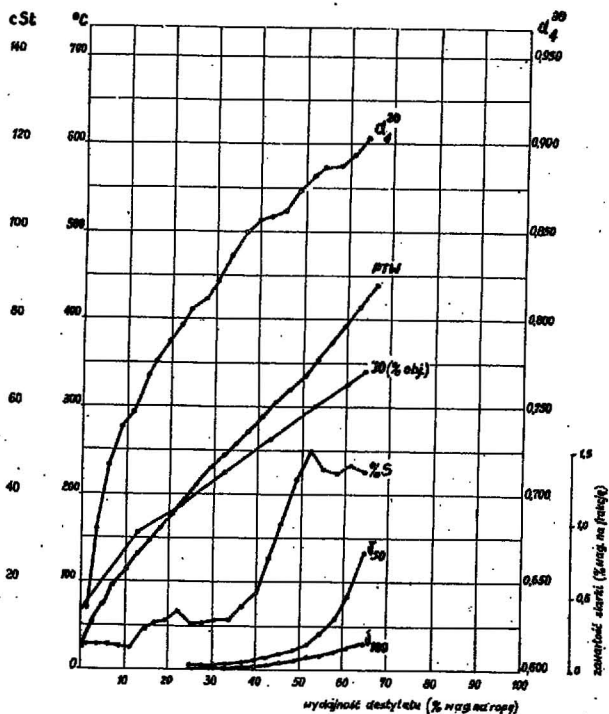
Do 1961 r. obszar wydobycia ropy naftowej w Polsce ograniczał się do rejonu Karpat i Przedgórze. Własności rop wydobywanych na tym terenie były w latach ubiegłych przedmiotem szeregu publikacji (1—4). Odkrycie w 1961 r. ropy Rybaki I zasygnalizowało istnienie zupełnie odrębnego złoża ropy naftowej. W 1967 r., w rejonie Zielonej Góry, ponownie stwierdzono obecność ropy, wydobywanej obecnie z odwiertu Pomorsko IV. Niżej przedstawione własności ropy Pomorsko IV wykazały znaczne jej podobieństwo do ropy Rybaki I; ponieważ jednak obie te ropy jako jedyne w Polsce reprezentują grupę rop wysokosiarkowych, celowe jest podanie jej własności. Omawiając wyniki, ze względu na podobną charakterystykę rop Pomorsko IV i Rybaki I, rozpatrzono głównie pewne cechy różniące nieco obie te ropy od siebie.

Próbkę ropy Pomorsko IV pobrano z odwiertu w lipcu 1967 r. w ilości 50 l. Ropie towarzyszą znaczne ilości gazu, którego próbkę pobrano z oddzielnika po separatorach przed licznikiem gazu. Badanie ropy Pomorsko IV przeprowadzono zgodnie z metodyką zastosowaną przy analizie ropy Rybaki I (5). Wyniki wstępnego badania ropy surowej przedstawiono w tab. I. Za pomocą destylacji przeprowadzonej na zmodyfikowanej aparaturze Othmera otrzymano dane potrzebne do wykreślenia krzywej jednokrotnego odparowania (JO) — ryc. 1. Krzywą prawdziwych temperatur wrzenia, podaną również na ryc. 1, wyznaczono na aparacie typu Badgera (wyniki średnie z czterech destylacji 3-litrowych próbek ropy). De-

stylacje prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym do temperatury kotła 340 °C, a następnie pod ciśnieniem 1—2 mm słupa rtęci do tej samej temperatury pozostałości. Temperatury wrzenia frakcji przeanalizowano według nomogramu na ciśnienie normalne. Podczas destylacji odbierano frakcje 3% (obj.), których bardziej charakterystyczne własności fizykochemiczne przedstawiono na ryc. 1 i 2.

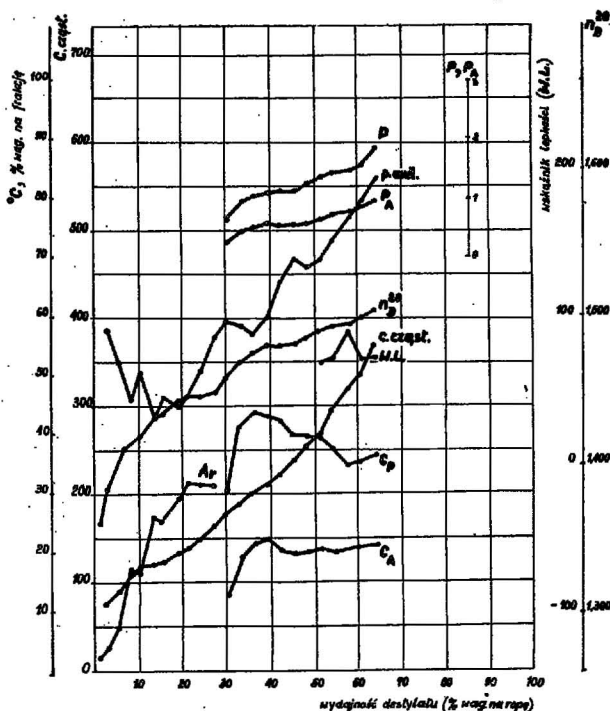
Dodatkowe informacje o składzie benzyn z ropy Pomorsko IV otrzymano na podstawie badania własności 4 frakcji benzynowych, wydestylowanych na aparacie do wyznaczania krzywej PTW w zakresie temperatur — kolejno od początkowej temperatury wrzenia ropy do temperatur: 160, 180, 200 i 220 °C. Skład frakcyjny oraz własności tych benzyn podano w tab. II.

Zbadano również pozostałość po odpędzeniu produktów białych do temperatury 330 °C (zmierzonej na szczycie kolumny). Pozostałość odasfaltowano, odżywiczo i odparafinowano otrzymując w ten sposób olej, który następnie poddano chromatograficznemu rozdzielaniu na żelu krzemionkowym na frakcję nasyconą i aromatyczną. Sposób otrzymania oleju z pozostałości oraz własności oleju i frakcji otrzymanych z jego rozdziału przedstawiono w schemacie 1. Schemat 2 podaje analogiczny sposób otrzymania oleju z ciężkiej pozostałości powyżej temperatury 440 °C na szczycie kolumny oraz własności otrzymanego oleju.



Ryc. 1. Ropa Pomorsko IV. Krzywe prawdziwych temperatur wrzenia (P.T.W.) i jednokrotnego odparowania (J.O.) oraz własności frakcji 30%.

Fig. 1. Oil — Pomorsko IV. Curves of true boiling temperatures (P.T.W.) and of single evaporation (J.C.), as well as of properties of 3% fraction.



Ryc. 2. Ropa Pomorsko IV. Własności fizyczne i skład grupowy frakcji 3%.

Fig. 2. Oil — Pomorsko IV. Physical properties and group composition of 3% fraction.

Tabela I

WŁASNOŚCI ROPY SUROWEJ

Nazwa oznaczenia	Wartość
Gęstość, d_4^{20}	0,8550
Współczynnik załamania światła n_D^{20}	1,4890
Zawartość wody i zanieczyszczeń	ślady
Temperatura krzepnięcia, °C	-6
Temperatura zapłonu, °C	-5
Prężność pary kg/cm^2	0,20
Lepkość w 10 °C, cSt	14,81
Lepkość w 20 °C, cSt	9,03
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,25
„ zmydlenia, mg KOH/g	0,58
Średni ciężar drobinowy, M	208
Zawartość węgla, % wag.	85,93
„ wodoru, % wag.	12,42
„ siarki, % wag.	1,049
„ azotu, % wag.	0,041
„ parafiny, % wag.	4,16
„ asfaltów twardych, % wag.	0,192
„ koksu (liczba Conradsona), % wag.	2,24
„ asfaltów o penetracji 100 w 25 °C, % wag.	11,0
„ żywic, % obj.	16,0
„ popiołu, % wag.	0,044
Zasada ropy	M M (mieszana)
Destylacja wg Englera	
destylat do 200 °C, % obj.	27,0
d_4^{20} destylatu do 200 °C	0,7486
destylat 200—300 °C, % obj.	21,5
d_4^{20} destylatu 200—300 °C	0,8250
zawartość siarki w destylacie 200—300 °C, % wag.	0,431
pozostałość pow. 300 °C, g	46,0
d_4^{20} pozostałości pow. 300 °C	0,9198
temperatura krzepnięcia pozostałości pow. 300 °C	9,5
zawartość węgla w pozostałości pow. 300 °C, % wag.	96,55
zawartość wodoru w pozostałości pow. 300 °C, % wag.	11,91
zawartość siarki w pozostałości pow. 300 °C, % wag.	1,425

Przeprowadzono również badanie gazu pobranego z separatora, a otrzymane wyniki porównano z własnościami gazu otrzymanego ze stabilizacji ropy w warunkach laboratoryjnych, w temperaturze 36 °C, pod ciśnieniem normalnym. Wyniki przedstawiono w tab. III.

Na podstawie wyznaczonej doświadczalnie krzywej prawdziwych temperatur wrzenia można obliczyć wydajność poszczególnych produktów naftowych, a na podstawie krzywych własności frakcji 3% określić z pewnym przybliżeniem własności tych produktów. Z destylacji ropy Pomorsko IV można np. otrzymać 24,3% paliwa silnikowego benzynowego odbieranego do temperatury 200 °C; 28,4 oleju napędowego o granicach temperatur wrzenia 200—350 °C oraz 12,5% oleju parafinowego I, o granicach temperatur wrzenia 360—440 °C. W stanie surowym paliwo silnikowe z ropy Pomorsko IV nie odpowiada wymaganiom stawianym przez normy, ze względu na zbyt niską liczbę oktanową i wysoką zawartość siar-

Tabela II

WŁASNOŚCI BENZYN

	Granice temperatur wrzenia od 25° C do			
	160°	180°	200°	220°
Wydajność na ropę, % wag.	17,53	21,15	24,70	28,26
Gęstość, d_4^{20}	0,7249	0,7370	0,7502	0,7584
Liczba oktanowa (met. motorową)	51,5	49,5	47,0	45,0
Destylacja wg Englera				
początek wrzenia, °C	55	60	63	68
10% obj. do °C	64	80	98	111
20 „	84	91	107	120
30 „	91	103	116	131
40 „	99	112	126	140
50 „	108	122	135	149
60 „	117	134	144	152
70 „	126	143	155	165
80 „	135	152	168	179
90 „	146	163	184	200
koniec wrzenia, °C/% obj.	155/96	172/96	194/97	214/97
pozostałość w kolbie, % obj.	2,6	2,6	1,9	2,0
straty, % obj.	1,4	1,4	1,1	1,0

Tabela III

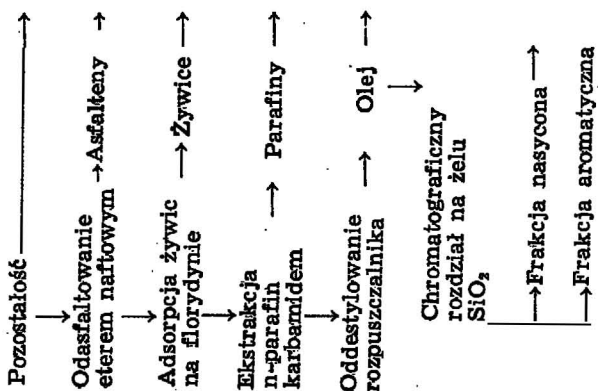
WŁASNOŚCI GAZU

Rodzaj gazu	Temperatura stabilizacji ropy, °C	Gęstość gazu w stosunku do powietrza	Zawartość H_2S g/m^3	Zawartość RSH g/m^3	Zawartość CO_2 g/m^3
Gaz z separatora	20	1,436	12,83	0,91	19,35
Gaz ze stabilizacji w warunkach laboratoryjnych	36	2,472	0,37	0,21	0,48

ki, natomiast własności oleju napędowego otrzymanego z tej ropy odpowiadają wymaganiom stawianym olejowi napędowemu letniemu, wysokosiarkowemu. Wymaganiom technicznym odpowiada również olej parafinowy I.

Przyjmując inny schemat rozdziału ropy otrzymuje się: 2,7% lekkiej benzyny destylującej do 60 °C, 36,6% paliwa lotniczego P-3 o granicach temperatur wrzenia 60—280 °C; taką samą jak w pierwszym wariancie ilość oleju parafinowego I oraz 15% frakcji o granicach temperatur wrzenia 280—360 °C. Paliwo lotnicze z ropy Pomorsko IV, podobnie jak paliwo silnikowe, wymaga rafinacji ze względu na zbyt wysoką zawartość siarki, węglowodorów aromatycznych oraz zbyt wysoką kwasowość.

% wag	Gęstość (d_{40}^{20})		Wskaźnik refrakcyjny $\left(\frac{n_D}{d} - \frac{1}{2}\right) \cdot 10^4$	Wskaźnik lepkości WL	Stężenie lepkościowe SIG	Ciężar cząsteczkowy M	Zawartość siarki % wag.	Sr. % atomów C w pierścieniach C_P	Sr. % atomów C w pierścieniach C_A	Średnia ilość pierścieni w cząsteczce P	Średnia ilość pierścieni w cząsteczce PA	% wag. aromatów wydzielonych chromatograficznie		
	100,0	48,2												
16,1	7,9	1,0543	145	198,0	14,64	67,9	0,857	458	1,42	37,4	20,4	2,46	1,17	56,9
7,0	3,4	1,0444	105	67,77	8,95	117,1	0,806	477	-	29,5	0,8	2,05	0,05	-
74,9	36,2	1,0619	240	492,5	20,52	27,0	0,909	414	2,34	46,0*	34,0	3,0	2,0	-
29,9	14,4	0,9613												
42,6	20,5	0,9609												



* Wyniki analizy n-d-M frakcji aromatycznej przedstawiono jako wartości przybliżone ze względu na wysoką zawartość siarki (% S > 2).

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że ropa Pomorsko IV, podobnie jak Rybaki I, jest ropą parafinową i wysokosiarkową. Stosując założenia radzieckiej klasyfikacji przemysłowej i towarowej otrzymuje się charakterystykę ropy Pomorsko IV identyczną jak dla ropy Rybaki I: zalicza się ją do rop lekkich, a benzynę z tej ropy do benzyn niskootanowych. Zgodnie z dalszymi założeniami klasyfikacji towarowej, ropę Pomorsko IV określa się jako wysokożywiczną, wysokoparafinową i siarkową. Przy bardziej szczegółowym rozpatrzeniu własności obu tych rop można jednak stwierdzić pewne różnice. Wprawdzie obie te ropy w porównaniu z pozostałymi ropami polskimi odznaczają się zarówno niską wydajnością lekkiego destylatu benzynowego do 220 °C, jak i całkowitego destylatu do 440 °C, to jednak ropa Pomorsko IV jest nieco wyższą wydajnością zarówno destylatu lekkiego, jak też sumarycznego.

W części węglowodorowej ropa Pomorsko IV różni się od ropy Rybaki I nieco większą zawartością parafiny, z czym wiąże się jej wyższe wskaźniki lepkości frakcji olejowych. Z przeprowadzonych badań wynika, że w ropie tej występuje zarówno więcej struktur parafinowych prostolaniczowych, jak też i rozgałęzionych, na co wskazują dość wyraźnie wyniki rozdziału pozostałości powyżej 330 °C obu rop (schemat 1).

Przy odparafinowaniu pozostałości z ropy Pomorsko IV otrzymano większą wydajność ekstraktu karbamidowego (węglowodory prostolaniczowe) a otrzymany z pozostałości olej charakteryzuje się niższą zawartością węgla w strukturach pierścieniowych (C_P) i mniejszą średnią ilością pierścieni w cząsteczce (P), a zatem wyższą zawartością struktur izoparafinowych i bocznych podstawników łańcuchowych przy strukturach cyklicznych.

Jednakże wyżej omówione różnice są niewielkie i nie powodują wyraźnego zróżnicowania parafinowego charakteru obu rop. Ropa Pomorsko IV w tym samym stopniu co ropa Rybaki I charakteryzuje się wysoką zawartością struktur aromatycznych zarówno w części lekkiej — benzynowej, jak też we frakcjach ciężkich. W części węglowodorowej obu rozpatrywanych rop stwierdza się również pewne różnice. Wprawdzie obie ropy należą do rop wysokosiarkowych, jednak w ropie Pomorsko IV związków siarki występuje nieco mniej. Ponadto w ropie Pomorsko IV stwierdza się niższą zawartość żywic, asfaltenów oraz mniejszą zdolność do koksovania.

Schemat 2

WŁASNOŚCI POZOSTAŁOŚCI PO ODPIEDZENIU
PRODUKTÓW DO 440 °C

	% wag.	
	na pozostalość	na ropę
Pozostałość	100,0	31,4
↓ Odasfaltowanie eterem naftowym → Asfalteny →	1,8	0,6
↓ Adsorpcja żywic na florydynie → Żyvice →	20,9	6,6
↓ Addycja parafin z karbamidem → Parafiny →	2,8	0,9
↓ Oddestylowanie rozpuszczalnika → Olej* →	73,8	23,2
↓ Rozdział chromatograficzny na żelu SiO ₂		
→ Frakcja nasycona →	24,7	7,8
→ Frakcja aromatyczna →	48,3	15,2

* Własności oleju: gęstość, d_4^{20} — 0,9284

współczynnik załamania światła n_D^{20}

— 1,5208

ciężar cząsteczkowy M — 594

lepkość w 50 °C, cSt — 382,4

lepkość w 100 °C, cSt — 35,56

LITERATURA

1. Kisielow W. — Własności rop Czarna i Folsz. Nafta, 1955, nr 5.

2. Kisielow W. — Ropy polskie. Nafta, 1959, nr 7—8.
3. Kisielow W., Rutkowska M. — Własności rop z nowo odkrytych pól rejonu Mielca i Węglówki. Nafta, 1961, nr 7.
4. Kisielow W., Rutkowska M. — Własności rop polskich. Prz. geol., 1965, nr 1.
5. Kisielow W., Rutkowska M. — Własności ropy Rybaki I. Prz. geol., 1962, nr 9.

SUMMARY

The article presents the results of technological studies of oil Pomorsko IV exploited in the region of Zielona Góra. Physical and chemical properties of crude oil, of distillate fractions obtained in the temperature up to 440°C, and of bottoms after distillation of clear products in the temperature up to 330°C are examined in detail.

The studies have demonstrated that, in contrast to the low-sulphur oils found to occur in the Carpathians and the Carpathian Foreland areas, the oil Pomorsko IV can be referred to the high-sulphur oils. Moreover, the oil Pomorsko IV is characterized by a high content of both paraffin and aromatic hydrocarbons. As concerns its non-hydrocarbons, the oil contains a considerable amount of resins and asphaltenes.

РЕЗЮМЕ

В статье представлены результаты технологического исследования нефти Поморско IV, добытой в районе г. Зелена-Гура. Детально исследовались физико-химические свойства сырой нефти, узких дистиллатных фракций, отделенных до температуры 440°C, и остатка после возгонки светлых продуктов до температуры 330°C.

Проведенные исследования показали, что в отличие от низкосернистых нефтей Карпат и их предгорья нефть Поморско IV относится к классу высокосернистых нефтей. Кроме того, эта нефть характеризуется высоким содержанием парафиновых и ароматических углеводородов. В неуглеводородной части содержится большое количество смол и асфальтенов.