

Dorota Kluk

*Institut Nafty i Gazu, Oddział w Krośnie*

## Oznaczanie składu ropy naftowej z wykorzystaniem aplikacji SARA

W artykule zaprezentowano procedury oznaczania składu grupowego ropy naftowej, obejmujące takie grupy związków jak: oleje, żywice i asfalteny. Ponadto przedstawiono metodykę rozdziału ropy naftowej z wykorzystaniem procedury SARA, polegającej na selektywnym oznaczaniu składników badanego produktu naftowego. Metoda ta umożliwiła ilościowe oznaczenie węglowodorów nasyconych, aromatycznych oraz żywic i asfaltenów zawartych w produktach naftowych.

### Determination of crude oil composition using SARA application

The paper presents detailed procedures to analyze crude oil composition of oils, resins, asphaltenes were presented below. Additionally crude oil fraction analysis method with SARA application for selective analysis of different components of oil was discussed in this paper. This method allowed quantity analysis of saturated hydrocarbons, aromatics, resins and asphaltenes in petroleum products.

### Wprowadzenie

Podczas eksploatacji i magazynowania płynów złożonych następuje zmiana warunków równowagowych gaz-ciecz, co wpływa na możliwość różnicowania składu chemicznego wydobywanych płynów, przy czym może następować odkładanie stałej frakcji asfaltenowo-parafinowej w odwiertach i urządzeniach napowierzchniowych, powodujące znaczne zmniejszenie – aż do całkowitego zablokowania – przekroju rurociągów przesyłowych. Dla udroźnienia instalacji niezbędne jest wykonywanie kosztownych zabiegów, z zaangażowaniem specjalistycznego sprzętu i serwisu.

Możliwość wytrącania się osadów w ropociągach warunkowana jest głównie zawartością w ropie naftowej asfaltenów, żywic i parafin. Istotną rolę odgrywa również charakter chemiczny olejów oraz lekkich składników węglowodorowych, będących matrycą, w której rozproszone są żywice i asfalteny.

Proces wytrącania asfaltenów z ropy naftowej związany jest nie tylko z ich zawartością w ropie, ale przede wszystkim z jej składem chemicznym. Ropy lekkie, o większej zawartości węglowodorów parafinowych, będących słabymi rozpuszczalnikami asfaltenów, są bardziej podatne na proces ich wytrącania aniżeli ropy cięższe, które zwykle oprócz wysokiej zawartości asfaltenów zawierają również duży udział węglowodorów aromatycznych, będących ich dobrymi rozpuszczalnikami.

Skomplikowany skład chemiczny ropy naftowej utrudnia dokładne poznanie struktur jej komponentów.

Dużym ułatwieniem badań jest wyodrębnienie ich podstawowych grup o zbliżonych właściwościach, takich jak: frakcje węglowodorowe (oleje), żywice i asfalteny. Grupy te różnią się przede wszystkim wielkością cząsteczek, z których są zbudowane; od małocząsteczkowych olejów do wielkocząsteczkowych asfaltenów. Dotychczasowy stan badań budowy podstawowych grup substancji tworzących ropę naftową, tj. składników olejowych, żywic i asfaltenów, pozwala scharakteryzować je następująco:

- węglowodory nasycone (*Saturate*) – mieszanina węglowodorów parafinowych (n-alkanów), izoparafinowych (izo-alkanów) oraz naftenowych (cykloalkanów), również zawierających podstawniki alkilowe,
- węglowodory aromatyczne (*Aromatic*) – mieszanina węglowodorów zawierających w cząsteczce jeden lub więcej pierścieni aromatycznych,
- żywice (*Resin*) – silnie polarne związki, zawierające w rdzeniu węglowodorowym atomy siarki, tlenu, azotu lub innych pierwiastków,
- asfalteny (*Asphaltene*) – wielkocząsteczkowe związki powstałe na skutek polimeryzacji i polikondensacji żywic.

Często grupę węglowodorów naftenowych, olefinowych i aromatycznych określa się wspólnym mianem olejów.

Asfalteny w ropie naftowej i substancjach pokrewnych (np. asfaltach) tworzą złożony system, który sta-

nowi koloidalny roztwór asfaltenów, z zaadsorbowaną na nich częścią żywic, w środowisku utworzonym przez oleje i żywice.

Do tej pory nie ma całościowo znormalizowanej metodyki rozdziału ropy naftowej na omawiane frakcje, jedynie jej poszczególne etapy znajdują odniesienia w normach.

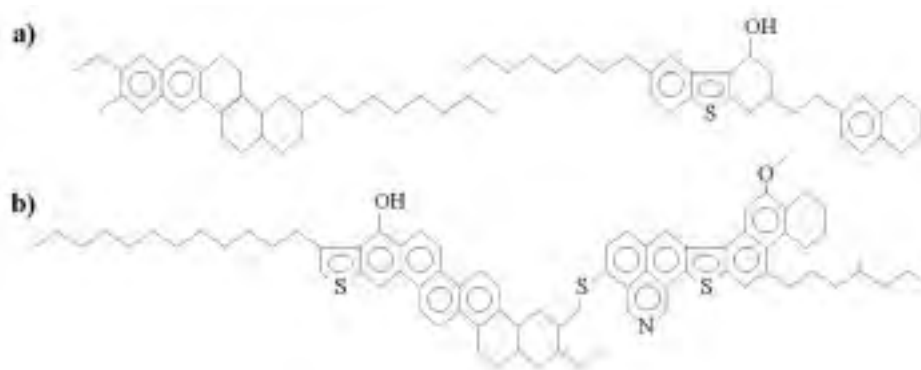
W rzeczywistości każde laboratorium używa własnych procedur analitycznych, a te mogą się różnić od siebie. W niniejszym artykule zaprezentowano metodę rozdziału ropy naftowej, polegającą na wykorzystaniu odpowiednich procedur badawczych przy selektywnym wydzieleniu i oznaczaniu jej składników. W efekcie uzyskano wyniki ilościowej analizy zawartości węglowodorów nasyconych, węglowodorów aromatycznych, żywic oraz asfaltenów (SARA), zawartych w ropie naftowej.

Ropy z różnych złóż różnią się składem, a więc i właściwościami. Substancje żywiczno-asfaltenowe występują w ropie naftowej w ilości zależnej od stopnia dojrzałości danej ropy. Ropa parafinowa o dużym stopniu dojrzałości zawiera śladowe ilości asfaltenów, w przeciwieństwie do rop z młodszych epok geologicznych, zawierających do kilku procent asfaltenów. Średnia masa cząsteczkowa asfaltenów dochodzi do 3000 u. W substancjach żywiczno-asfaltenowych kumulują się obecne w ropach heteroatomy (S, N, O) oraz pierwiastki śladowe (Fe, Ni, V, Co, Cu, Mg).

Pod względem chemicznym są to substancje o bardzo skomplikowanej budowie, zawierające różne grupy funkcyjne, wiele typów struktur węglowodorowych oraz heteroorganicznych, połączonych mostkami tlenowymi, siarkowymi i azotowymi [1, 4].

Asfalteny mają zdolność do tworzenia miceli, poprzez adsorpcję na swej powierzchni cząsteczek żywic [3]. W ropie naftowej rozpuszczone cząstki asfaltenów mogą występować zarówno w formie dyspersji, jak i miceli – co w dużej mierze zależy od obecności innych cząstek, takich jak parafiny, aromaty, żywice itp. Molekuły asfaltenów w środowisku bogatym w węglowodory aromatyczne mogą tworzyć trwałe dyspersje, natomiast przy dużej zawartości parafin w ropie mogą flokulować z roztworu. Zatem na flokulację asfaltenów istotny wpływ ma zawartość węglowodorów aromatycznych w ropie naftowej, gdyż rozpuszczają one asfalteny – ograniczając, bądź uniemożliwiając ich flokulację.

Flokulacja asfaltenów w ropach o wysokiej zawartości parafin jest procesem nieodwracalnym, wykazującym histerezę, kiedy warunki powracają do punktu z przed flokulacji [1, 2]. W związku z dużymi rozmiarami utworzonych skupisk asfaltenowych i ich powinowactwem adsorpcyjnym do powierzchni ciała stałego może następować proces tworzenia stałych depozytów, które trudno jest usunąć przy stosowaniu istniejących obecnie technik oczyszczania rurociągu.



Rys. 1. Przykładowe modele wzorów strukturalnych cząsteczek żywic (a) i asfaltenów (b) [6]

### Materiały i metodyka analityczna

Ropa naftowa, ze względu na zawartość bardzo wielu składników organicznych, jest trudnym materiałem badawczym. Jak już wyżej wspomniano, dużym ułatwieniem w poznaniu budowy tych związków jest ich wydzielenie, jako grup o zbliżonych właściwościach,

tj. grup węglowodorów nasyconych, aromatycznych oraz żywic i asfaltenów.

Różnice w budowie poszczególnych grup związków determinują również ich polarność; od niepolarnych węglowodorów nasyconych do polarnych asfaltenów.

Właśnie tę właściwość wykorzystano do opracowania aplikacji SARA, umożliwiającej wydzielenie węglowodorów nasyconych, aromatycznych, żywic i asfaltenów z rop naftowych i substancji ropopochodnych.

Pierwszy etap tej procedury polega na ilościowym wydzieleniu asfaltenów, które są oznaczane jako produkt nierozpuszczalny w węglowodorach alifatycznych (n-pentan, n-heksan, n-heptan ...), czy też w eterze naftowym. W kolejnym etapie analizy wykorzystuje się technikę kolumnowej chromatografii elucyjno-adsorpcyjnej do rozdzielania węglowodorów nasyconych,

aromatycznych oraz żywic, a następnie ich ilościowego oznaczenia (rysunek 2).

Oznaczenia SARA prowadzono stosując normy: PN-68/C-04072, ASTM D 4124, PN-72/C-04025. Obiektem badań była próbka ropy naftowej z Niżu Polskiego.

Wyniki analizy wydzielonych frakcji ropy naftowej (podane w dalszej części artykułu) przeliczono na próbkę surowej ropy naftowej.

W tabelicy 1 przedstawiono porównanie warunków rozdziału prowadzenia analizy grupowej ropy naftowej.



Rys. 2. Schemat oznaczania składu grupowego ropy naftowej (węglowodory nasycone, aromatyczne, żywice, asfalteny) z wykorzystaniem metodyki SARA

Tabela 1. Warunki oznaczania składu grupowego ropy naftowej

Oznaczany składnik		Stosowany rozpuszczalnik			
		ASTM D 4124	ASTM D 4124 modyfik.	PN-72 C-04025	PN-72 C-04025 modyfik.
Asfalteny		C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
Adsorbent		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Węglowodory nasycone		C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
Aromaty	1-pierścieniowe	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> : C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> 95:5	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> : C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> 95:5
	2-pierścieniowe			C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> : C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> 80:20	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> : C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> 80:20
	wielopierścieniowe			C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>2</sub>
Żywice		CH <sub>3</sub> OH : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> 50:50	CH <sub>3</sub> OH : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> 50:50	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> OH : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 50:50	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> OH : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> 50:50
Pozostałość		CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>

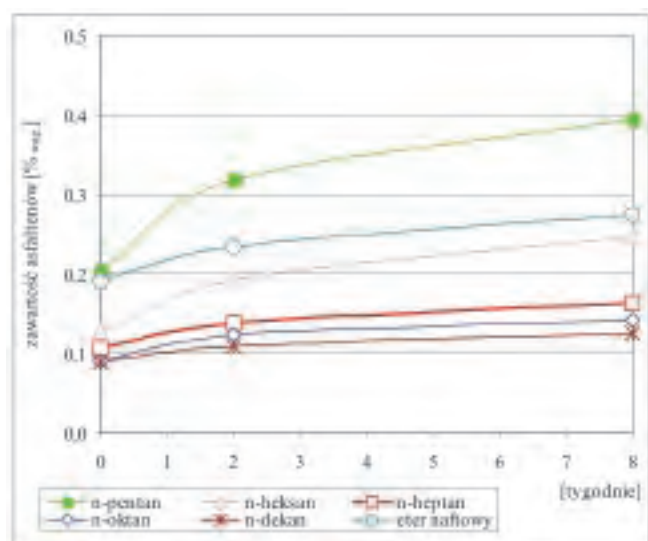
## Ocena efektywności analizy grupowej ropy naftowej

Liczne doniesienia literaturowe podają, że asfalteny w ropy naftowej można oznaczać wagowo, poprzez wytrącenie ich – jako części nierozpuszczalnych – za pomocą różnych czynników strącających, takich jak: węglowodory z szeregu homologicznego alkanów, gazolina czy eter naftowy. W polskiej znormalizowanej metodzie (PN-68/C-04072) czynnikiem strącającym tę grupę związków jest *n*-heptan, a wydzielony osad określono mianem asfaltu twardego, podczas kiedy inne metodyki, używając zarówno tego czynnika strącającego (np. ASTM D 4124), jak i innych węglowodorów alifatycznych, czy też eteru naftowego, wydzielony osad nazywają asfaltenami. Z uwagi na te nieścisłości oraz na mnogość używanych przez różne laboratoria czynników strącających asfalteny, przeprowadzono porównanie wpływu użytego czynnika strącającego na wartość oznaczonych asfaltenów.

Pierwszy etap analizy polegał na oddestylowaniu pod ciśnieniem atmosferycznym niskowrzących frakcji ropy naftowej, zgodnie z PN-68/C-04072.

Tak przygotowaną próbkę analizowano pod kątem zawartości asfaltenów, wytrącając je z pozostałości po destylacji ropy naftowej za pomocą takich rozpuszczalników jak: *n*-pentan, *n*-heksan, *n*-heptan, *n*-oktan, *n*-dekan, oraz eter naftowy.

Badania powtórzono po 2 i 8 tygodniach, wykorzystując pierwotnie otrzymaną pozostałość po destylacji ropy naftowej, którą przechowywano w warunkach otoczenia (kontakt z powietrzem i wilgocią). Wyniki oznaczeń przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika i czasu na zawartość asfaltenów w ropy naftowej

Przedstawione wyniki świadczą o tym, że rozpuszczalnik organiczny użyty do wydzielenia asfaltenów z ropy naftowej ma istotny wpływ na wynik oznaczenia; im mniejsza jest jego masa cząsteczkowa, tym wytrąca większą masę asfaltenów. Na taki stan rzeczy wpływ może mieć zarówno polarność asfaltenów, ich masa cząsteczkowa, jak i stopień aromatyczności. Podczas wydzielenia asfaltenów z roztworu produktu naftowego, z zastosowaniem rozpuszczalników od *n*-heptanu do *n*-dekanu, można zauważyć już niewielkie obniżenie masy wydzielonych osadów, wraz ze wzrostem długości łańcucha zastosowanego rozpuszczalnika. Z tego względu *n*-heptan wytypowano jako czynnik strącający asfalteny, do celów oznaczania ich zawartości w substancjach ropopochodnych.

Czas przechowywania substancji ropopochodnej w warunkach otoczenia wpływa na zwiększenie w niej zawartości asfaltenów. Jest to skutkiem zaburzenia równowagi panującej w układzie produktu naftowego, związanej zarówno z oddestylowaniem frakcji wrzących poniżej temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym olejów (< 260°C), jak i przechowywaniem próbki w warunkach kontaktu z powietrzem i wilgocią. Wzrost zawartości asfaltenów, oznaczanych w funkcji czasu, koreluje ze spadkiem zawartości żywic w analizowanych próbkach – co potwierdza, że asfalteny są produktem polimeryzacji i polikondensacji żywic.

Przedstawione badania pokazują, jak ważne jest przestrzeganie prawidłowego sposobu poboru oraz warunków przechowywania i analizy próbki ropy naftowej celem jej oznaczenia.

Różnice zawartości oznaczonych asfaltenów, wydzielonych z ropy naftowej za pomocą różnych rozpuszczalników organicznych, wynikać mogą zarówno z polarności asfaltenów, ich masy cząsteczkowej, jak i stopnia aromatyczności.

Opisując ropę naftową jako „układ rozproszonych żywic i asfaltenów we frakcji olejowej” należy stwierdzić brak ostrej granicy pomiędzy budową cząsteczek żywic i asfaltenów, ponieważ żywice są substancjami o podobnej budowie do asfaltenów, a wartość stosunku C/H w żywicach wynosi 0,5-0,7 i jest mniejsza niż w asfaltenach. Asfalteny, jako produkty polimeryzacji i polikondensacji żywic, zawierają tak dużą ilość skondensowanych pierścieni aromatycznych i naftenowych, że stosunek ilości atomów węgla do ilości atomów wodoru (C/H) w ich cząsteczce wynosi 0,8-0,9.



Rys. 4. Diagram pokazujący różnice w wytrącaniu z ropy naftowej asfaltenów, o różnej masie cząsteczkowej, polarności i aromatyczności, w zależności od użytego czynnika strącającego [5]

- oleje (węglowodory nasycone i aromatyczne),
- żywice,
- asfalteny.

Na rysunku 4 przedstawiono poglądowy schemat wydzielania asfaltenów z substancji ropopochodnych za pomocą różnych rozpuszczalników organicznych.

Powyższy diagram (rysunek 4) pokazuje, że asfalteny zawierają (pochodzący z ropy naftowej) materiał o najwyższej masie cząsteczkowej, polarności i/lub aromatyczności.

Na diagramie tym pokazano, że istnieje pewna korelacja pomiędzy wytrącanymi z ropy składnikami – asfaltenami i częścią maltenów, a stosowanym rozcieńczalnikiem o charakterze parafinowym. Im wyższy alkan,

tym lepiej rozpuszcza malteny, a zatem w osadzie jest więcej asfaltenów o wysokich masach cząsteczkowych (stąd wyższa masa cząsteczkowa wytrąconego osadu).

Przesącze – otrzymane w wyniku wytrącenia asfaltenów n-heptanem – zateżono, oddestylowując nadmiar rozpuszczalnika, a następnie różnymi metodami rozdzielono na węglowodory nasycone, aromatyczne i żywice (tablica 1).

Wydzielenie odpowiednich grup związków przeprowadzono metodami chromatografii kolumnowej, zgodnie z ASTM D 4124, PN-72/C-04025 oraz ich modyfikacjami (tablica 1 i 2), w których wykorzystano różne rodzaje adsorbentów oraz różne sekwencje eluentów (o wzrastającej sile elucji), jednocześnie kolejno odbierając eluaty, z prędkością  $5 \pm 1$  ml/min.

Modyfikacja metody PN-72/C-04025, polegająca na zamianie benzenu na toluen (eluentu) o mniejszej toksyczności, spowodowała pogorszenie rozdziału wydzielanych frakcji aromatów.

Porównując etap elucji żywic przy użyciu mieszanin metanolu i toluenu (ASTM D 4124) oraz etanolu i benzenu (PN-72/C-04025), napotkano na trudności w doprowadzeniu do stałej masy, frakcji próbki otrzymanej przy zastosowaniu mieszaniny toluen-metanol.

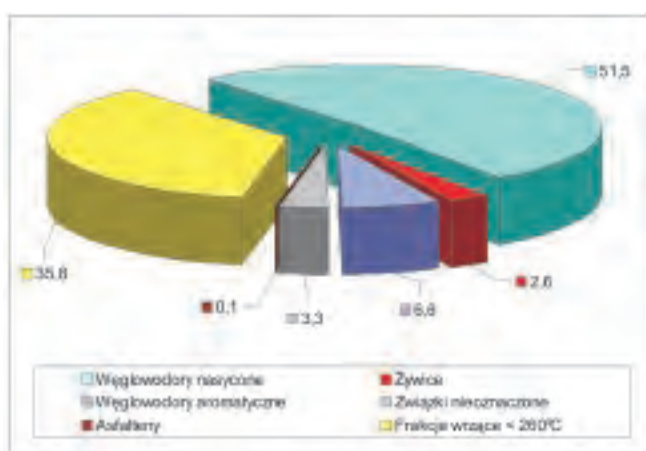
Prowadzenie rozdziału chromatograficznego ropopochodnych zawierających niskowrzące składniki (np. ropa naftowa) na frakcje: węglowodorów nasyconych, aromatycznych, żywic i asfaltenów, według metody opisanej w normie PN-72/C-04025, wymaga usunięcia z analizowanej próbki frakcji lotnych, a początkowa temperatura wrzenia próbki powinna być wyższa niż

Tablica 2. Porównanie wyników oznaczania składu grupowego produktu naftowego, wykonane różnymi metodami

Oznaczany składnik	Metoda oznaczenia			
	ASTM D 4124	ASTM D 4124 modyfik.	PN-72 C-04025	PN-72 C-04025 modyfik.
	[% <sub>wag.</sub> ]	[% <sub>wag.</sub> ]	[% <sub>wag.</sub> ]	[% <sub>wag.</sub> ]
Asfalteny	0,11	0,10	0,11	0,10
Adsorbent	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Węglowodory nasycone	53,68	53,49	51,47	51,88
Aromaty	1-pięścieniowe	4,64	1,23	1,05
	2-pięścieniowe		3,16	2,90
	wielopięścieniowe		2,25	2,44
Żywice	1,51	1,33	2,64	1,98
Pozostałość	0,06	0,29	0,04	0,12
Straty	4,18	4,96	3,28	3,67

180°C. Oddestylowanie niskowrzących składników ropy naftowej umożliwia przeprowadzenie analizy wagowej, która wymaga doprowadzenia wydzielonych frakcji do stałej masy bez strat zawartych w niej składników. Ponadto usunięcie małocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych (benzen, toluen, ksylen) prowadzi do zmniejszenia rozpuszczalności asfaltenów, ułatwiając ich strącenie po wprowadzeniu n-alkanów, a tym samym uzyskanie niezaniżonego wyniku oznaczania.

Na rysunku 5 przedstawiono procentowy udział wydzielonych frakcji w analizowanej próbce ropy naftowej, w przeliczeniu na surową ropy naftową.



Rys. 5. Procentowy udział wydzielonych frakcji w ropie naftowej

Zawartość frakcji o temperaturze wrzenia poniżej 260°C oznaczono metodą destylacji atmosferycznej,

wykonanej jako etap poprzedzający wydzielenie asfaltenów n-heptanem z pozostałości po przeprowadzonej destylacji. Roztwór po wydzieleniu asfaltenów zatężono, po czym wprowadzono do wykondycjonowanego złoża  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , z którego eluowano węglowodory nasycone, aromatyczne i żywice, kolejno używając rozpuszczalników o wzrastającej sile elucji (tablica 1, oznaczenie według PN-72/C-04025).

Oznaczane komponenty SARA w pozostałości > 260°C przeliczono na wyjściową próbkę ropy.

W chromatografii kolumnowej fazy stacjonarnej, takie jak tlenek glinu i żel krzemionkowy, w pełni spełniają swoje zadanie w przypadku rozdzielania związków niepolarnych. W przypadku rozdziału związków polarnych następuje ich nieodwracalna adsorpcja w złożu – chemisorpcja.

Fakt ten powoduje niedobór w bilansie składu substancji ropopochodnych frakcjonowanych na złożu  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , zawierają one bowiem składniki o szerokiej skali polarności; od niepolarnych węglowodorów, po coraz to bardziej polarne żywice i asfalteny. Polarny charakter asfaltenów determinuje ich wydzielenie z próbki przed zastosowaniem rozdziału pozostałych grup związków metodą chromatografii kolumnowej.

Rozfrakcjonowanie ropy naftowej na takie składniki, jak: węglowodory nasycone, aromatyczne, żywice i asfalteny, różniące się polarnością i rozpuszczalnością w różnego rodzaju rozpuszczalnikach, pozwala na określenie charakteru ropy w zależności od wartości wydzielonych frakcji.

## Podsumowanie

Ropa naftowa, jako naturalny, węglowodorowy surowiec energetyczny, powstały z materii organicznej obumarłych organizmów w wyniku złożonych reakcji biochemicznych, chemicznych i geochemicznych, składa się z dziesiątków tysięcy różnego rodzaju związków – głównie węglowodorów. Ich rozdział, na takie składniki jak: węglowodory nasycone, aromatyczne, żywice i asfalteny (SARA), różniące się polarnością i rozpuszczalnością w różnego rodzaju rozpuszczalnikach, pozwala na pełniejszą charakterystykę rop naftowych.

Szczegółowa charakterystyka komponentów ropy naftowej jest wykorzystywana w różnych dziedzinach przemysłu petrochemicznego. Znajomość udziału głównych grup węglowodorów w ropie naftowej jest ważna, gdyż pomaga w zrozumieniu i przewidywaniu

zachowania się jej zarówno podczas eksploatacji, jak i transportu czy magazynowania.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano metodykę analityczną SARA, umożliwiającą ilościowy rozdział ropy naftowej, bądź substancji ropopochodnych, na takie grupy związków jak: asfalteny, węglowodory nasycone, węglowodory aromatyczne oraz żywice.

Główne etapy tej metodyki to:

- ▶ oddestylowanie pod ciśnieniem atmosferycznym z ropopochodnej próbki składników wrzących poniżej temperatury 260°C,
- ▶ wykonanie analizy chromatograficznej oddestylowanej frakcji,
- ▶ wydzielenie z pozostałości po destylacji i wagowe oznaczenie asfaltenów z zastosowaniem:

- czynnika wytrącającego asfalteny – n-heptan w ilości 40 cm<sup>3</sup> na 1 g próbki,
- czasu wygrzewania próbki z dodatkiem n-heptanu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika – 1 h,
- czasu wytrącania asfaltenów – 24 h,
- odfiltrowania asfaltenów przez sączek o wielkości porów 0,22 μm,
- ekstrakcji asfaltenów z sączka – benzen,
- ▶ zateżenie pozostałości po wydzieleniu asfaltenów, przez oddestylowanie nadmiaru rozpuszczalnika,
- ▶ przeprowadzenie, metodą chromatografii elucyjno-adsorpcyjnej, rozdziału zateżonej pozostałości po wydzieleniu asfaltenów na frakcje: węglowodory nasycone, aromatyczne i żywice oraz ich wagowe oznaczenie. Parametry prowadzenia rozdziału:
  - wykondycjonowane adsorpcyjne złożo kolumny – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>,
  - eluenty o wzrastającej sile elucji oraz ich objętości, stosowane do desorpcji poszczególnych grup związków:
    - n-heptan (200 cm<sup>3</sup>) – wydzielenie węglowodorów nasyconych,
    - benzen (150 cm<sup>3</sup>) – desorpcja węglowodorów aromatycznych,
    - benzen: alkohol etylowy (50:50) (100 cm<sup>3</sup>) – elucja żywic,
  - szybkość odbierania frakcji – 5 ± 1 ml/min.
- ▶ przeliczenie oznaczanych komponentów SARA w pozostałości > 260°C na wyjściową próbkę ropy naftowej/substancji ropopochodnej.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

## Literatura

- [1] Abedi S.J., et al.: *Unusual retrograde condensation and asphaltene precipitation in a model heavy oil system*. J. Petrol. Science & Technology, 16 (3-4), 1998.
- [2] Acevedo S., et al.: *Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing*. Fuel, 74, 595-598, 1995.
- [3] Andersen S.I.; Christensen S.D.: *The critical micelle concentration of asphaltenes as measured by calorimetry*. Energy Fuels, 14, 2000.
- [4] Groenzin H., Mullins O.C.: *Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources*. Energy Fuels 14 (3), 677-684, 2000.
- [5] Long R.B.: *The Concept of Asphaltenes*. Chemistry of Asphaltenes, J.W. Bunger and N.C. Li (eds.), ACS, Washington, DC 17-27, 1981.
- [6] Valter Antonio M. Branco, et al.: *Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 32, 2001.



Mgr inż. Dorota KLUK – chemik, pracownik Instytutu Nafty i Gazu Oddział Krosno, starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych. Zajmuje się zagadnieniami związanymi z technologią eksploatacji płynów złożowych.