

Beata Altkorn

Institut Nafty i Gazu, Kraków

## Badania rop naftowych dla potrzeb ich przechowywania w kawernach solnych

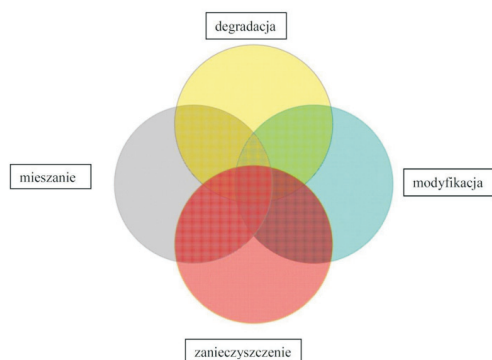
### Wprowadzenie

Ropa naftowa dla gospodarki narodowej jest bardzo ważnym surowcem energetycznym. W celu zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego kraju, obligatoryjne jest utrzymanie zapasów strategicznych ropy naftowej i paliw na poziomie zapewniającym 90-dniowy zapas. Jednym ze sposobów magazynowania rop jest ich przechowywanie w kawernach solnych. W Polsce już od 2004 r. funkcjonuje Podziemny Magazyn Ropy i Paliw w Górze – liczący siedem kawern z ropą naftową i trzy z paliwami bazowymi, który będzie docelowo rozbudowywany. Przyjęta 10 listopada 2009 roku przez Radę Ministrów *Polityka energetyczna Polski do 2030 roku* [6], w załączniku 3 *Program działań wykonawczych na lata 2009–2012* stwierdza, że

jednym z priorytetów w tym zakresie będzie rozbudowa pojemności kawern solnych do magazynowania zapasów strategicznych ropy naftowej i paliw. Należy się zatem spodziewać, że rozbudowie pojemności magazynowych w kawernach, poprzez tworzenie nowych magazynów podziemnych w rejonie Pomorza i rozbudowie istniejących, będzie towarzyszyć tworzenie systemowych dokumentów, opisujących między innymi sposób badania rop naftowych – wzorem funkcjonujących na świecie systemów magazynowania rezerw strategicznych kraju w kawernach. Interesującym jest zatem zapoznanie się z obowiązującym w USA schematem badań rop, dla ich potrzeb magazynowania w kawernach solnych.

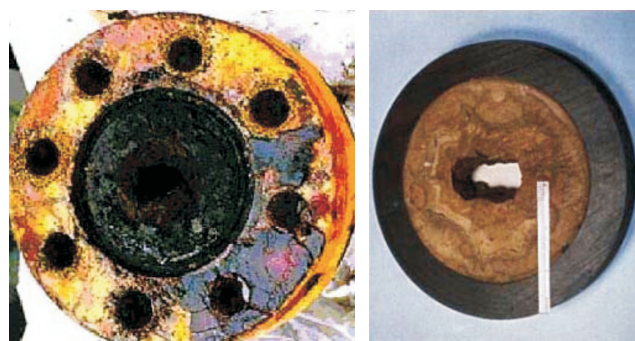
### Procesy zachodzące w ropie naftowej

Na rysunku 1 przedstawiono schemat zmian jakościowych, zachodzących w ropie naftowej w łańcuchu dystrybucji i podczas magazynowania.



Rys. 1. Procesy zachodzące w trakcie magazynowania ropy naftowej, skutkujące zmianą jej właściwości fizykochemicznych (jakości)

**Degradacja** jest procesem niepożądanym, ale naturalnym i samorzutnym, zachodzącym w ropie bez udziału czynników zewnętrznych. Proces ten prowadzi do zmian



osady asfaltenowe

osady parafinowe

Rys. 2. Przykłady osadów wypadających z ropy podczas przesyłania rurociągami [1]

właściwości ropy w wyniku przemian chemicznych lub fizycznych. Efektem procesów degradacji jest powstawanie szlamów lub wydzielanie się parafin, prowadzące do wytworzenia przy dnie zbiorników z ropą osadów parafin i/lub asfaltenów, a także do zmniejszenia światła orurowania zaworów i linii przesyłowych (rysunek 2).

**Zanieczyszczenie** także jest procesem niepożądanym, wywołanym czynnikami zewnętrznymi: np. niepożądane wprowadzenie chemikaliów i/lub odpadów – z procesów czyszczenia zbiorników tankowców, zbiorników magazynowych, czy rurociągów przesyłowych. Na etapie wydobycia lub transportu ropy prawdopodobne jest również jej zanieczyszczenie chlorowanymi rozpuszczalnikami, solanką z kawern solnych, wodą balastową z tankowca transportującego ropę, czy olejami słopowymi.

**Modyfikacja** jest procesem celowym, prowadzącym do poprawy wybranych właściwości fizykochemicznych ropy. Przykładowo, podczas wydobywania ropy rutynowo dodaje się do odwiertu metanol (w celu przeciwdziałania

tworzeniu hydratów) i środki przeciwpienne. Podczas transportu, do ropy naftowej dodaje się środki zmniejszające opory przepływu, inhibitory korozji, czy depresatory.

**Mieszanie** (*blending*) również jest procesem celowym. Polega on na mieszaniu różnych strumieni ropy, często różniących się właściwościami. Blending wykonuje się ze względów logistycznych, w celu optymalizacji procesu przerobu ropy w rafinerii lub dla potrzeb przechowywania mieszaniny różnych rop (o tym samym charakterze chemicznym) w tej samej kawernie solnej. Mieszanie może być również dokonane w celu uzyskania nienależnych zysków, np. ze względu na potrzebę pozornego spełnienia wymogów kontraktowych odnośnie gęstości dostarczanego surowca. Ciężkie ropy czasem mieszane są ze środkami obniżającymi ich gęstość lub lepkość, albo też – celem rozpuszczenia bitumów – z naturalną gazoliną, butanem, czy ropami syntetycznymi lub wstępnie przerobionymi. Zdarzają się również przypadki „przerabiania” ropy kwaśnej na słodką, dla osiągnięcia wyższej ceny rynkowej.

### Badania jakościowe ropy w łańcuchu dystrybucji

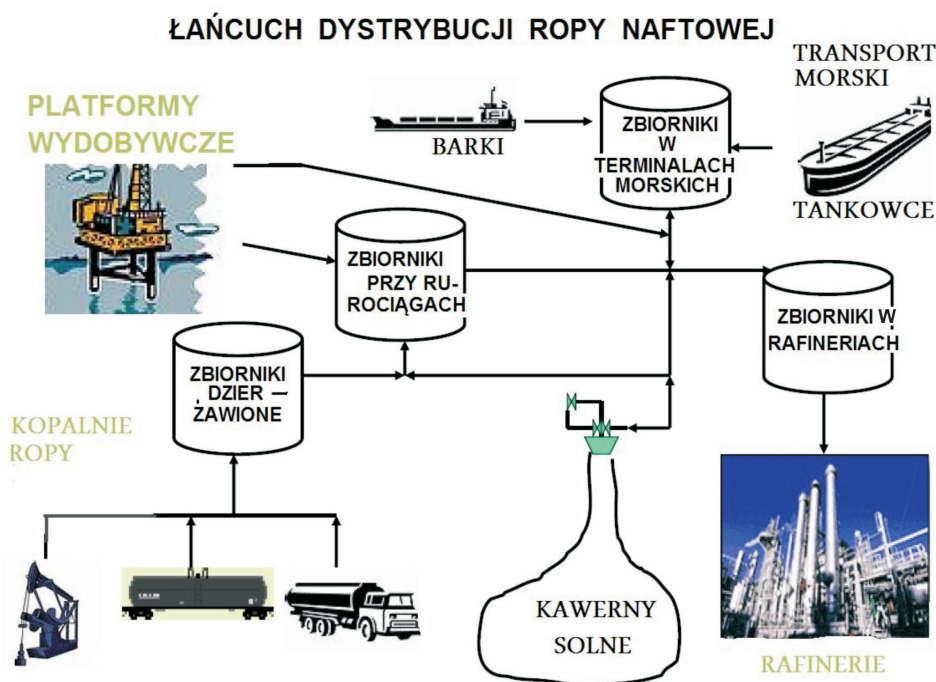
Na rysunku 3 przedstawiono łańcuch dystrybucji ropy naftowej. W każdym z jego ogniw wykonywane są badania jakości ropy naftowej, służące różnym celom, a zatem różniące się zakresem przeprowadzanych oznaczeń analitycznych. Generalnie, przed dotarciem do rafinerii – jako końcowego odbiorcy – łańcuch dystrybucji można podzielić

na trzy części: wydobycie, transport oraz magazynowanie (krótko- lub długotrwałe).

Badania rop naftowych dokonywane w łańcuchu dystrybucji prowadzone są w celu kontroli zmian jakościowych; zachodzących w ropie zarówno na etapie wydobycia, jak i transportu oraz magazynowania.

Na etapie wydobycia ropy wykonuje się:

1. Wstępną charakterystykę ropy naftowej – dla potrzeb zapewnienia bezpieczeństwa podczas transportu rurociągami, tankowcami i barkami, lub ewentualnie cysternami kolejowymi.
2. Badania dla potrzeb określenia jej klasy, charakteru chemicznego i podstawowych parametrów, pozwalających zdefiniować ją jako towar na rynku, np. kwaśna/słodka, lekka/ciężka. Dane te stanowią podstawę do zawarcia kontraktów handlowych pomiędzy dostawcą a odbiorcą ropy, aczkolwiek najczęściej są one niewystarczające dla



Rys. 3. Łańcuch dystrybucji ropy naftowej [8]

potrzeb zapewnienia wyboru optymalnej technologii przerobu ropy w rafinerii.

3. Badania ropy pochodzących z nowych złóż i okresowe badania ropy już wydobywanych, ponieważ w miarę szczypania złoża zmienia się nieco charakterystyka ropy. W miarę postępu technologii niekiedy przywraca się do użytkowania złoża, z których zaprzestano – ze względów ekonomicznych lub innych – wydobywania ropy. Również w tym przypadku potrzebna jest jej analiza jakościowa.

Na etapie transportu ropy badania prowadzone są dla potrzeb kontroli jakości dostaw w ramach podpisanych umów handlowych (sprawdza się zgodność surowca z deklarowaną jakością) oraz sprawdzenia, czy jakość (właściwości) surowca przed i po przetransportowaniu go na miejsce przeznaczenia jest identyczna (*what goes in must come out*). Istotny tutaj jest przedział czasowy wykonania badań; zarówno ze względu na konieczność zmniejszenia kosztów transportu, a co za tym idzie maksymalnego skrócenia czasu przestoju tankowców i cystern kolejowych, jak i zminimalizowania strat transportowanego ładunku.

W rafineriach u odbiorcy wykonuje się badania:

1. Dla potrzeb kontroli jakości dostaw ropy, w ramach podpisanych umów handlowych. Tutaj również sprawdza się zgodność surowca z deklarowaną jakością (zasada *get what's paid for* czyli „dostajesz dokładnie to, za co zapłaciłeś”).

2. Dla potrzeb bezpieczeństwa operowania ropą i ochrony środowiska oraz dla potrzeb określenia jej składu węglowodorowego i przydatności do przeróbki w konkretnej rafinerii, według konkretnego technologicznego schematu przerobu. Są to kompleksowe analizy ropy naftowych, w których – oprócz badania samej ropy – poddaje się ją rozdestylowaniu w warunkach symulujących pracę wież atmosferycznej i próżniowej w rafinerii, w celu określenia wydajności poszczególnych rodzajów destylatów oraz ich charakterystyki jakościowej jako bazowych komponentów produktów, lub przydatności jako wsadu surowcowego do procesów rafineryjnych.

Podczas przechowywania surowca niezbędne są badania okresowe ropy znajdujących się w zbiornikach naziemnych, podziemnych oraz w kawernach solnych; zarówno podczas ich długotrwałego magazynowania jak i przed wprowadzeniem magazynowanej ropy na rynek. Celem tych badań jest określenie, czy jakość ropy nie uległa pogorszeniu, lub czy jej charakterystyka nie uległa zmianie.

Zważywszy, że ropa naftowa przeznaczona do magazynowania w kawernie solnej, jako rezerwa strategiczna, przechodzi przez cały łańcuch dystrybucji, podlega ona tym samym badaniom co ropa przeznaczona do przerobu w rafinerii, gdyż zachodzą w niej identyczne procesy – prowadzące do zmian właściwości.

### Badania ropy naftowych dla potrzeb Narodowej Rezerwy Strategicznej USA

W USA tradycja magazynowania rezerw strategicznych ropy w kawernach solnych ma o wiele dłuższą tradycję niż w Polsce. Amerykańskie Ministerstwo Energetyki posiada osobne Biuro Rezerw Naftowych (*Office of Petroleum Reserves*). Dla Naftowych Rezerw Strategicznych (SPR – *Strategic Petroleum Reserve*) opracowano obligatoryjny schemat kompleksowego badania ropy naftowych magazynowanych w kawernach solnych. Schemat ten określa dokument *Strategic Petroleum Reserve Crude Oil Assay Manual*, który w czerwcu 2008 roku doczekał się już trzeciego wydania [3]. Dokument ten określa obligatoryjne wymagania dla ropy kierowanych do kawern, opisuje etapy i zakres badań jakim poddaje się ropy stanowiące rezerwy strategiczne, podaje zalecane metody badań i wymagania stawiane laboratoriom oraz określa zasady mieszania różnych ropy w jeden strumień w danej kawernie.

W tablicy 1 pokazano specyfikację dla ropy stanowiących rezerwy strategiczne w USA, magazynowanych w kawernach solnych. Ropy te powinny być odpowiednie do bezpośredniego, standardowego przerobu w rafinerii

i nie mogą zawierać obcych zanieczyszczeń, ani nielimitowanych chemikaliów, depresatorów, chlorowanych węglowodorów, związków tlenowych, czy też ołowiu (co ciekawe, specyfikacja dla ropy wprowadzanych do kawerny nie obejmuje oznaczenia ołowiu, depresatorów, chloru organicznego ani związków tlenowych). Ropy te nie są segregowane indywidualnie podczas przechowywania; w kawernie łączy się różne ropy, ale dzieli się je na dwie kategorie pod względem zawartości związków siarki: na ropy słodkie i kwaśne. Przez ropy kwaśne rozumie się ropy zawierające maksymalnie 1,99% (*m/m*) siarki całkowitej, a ropy słodkie zdefiniowane są jako ropy zawierające maksymalnie 0,50% (*m/m*) siarki całkowitej. Nie miesza się ropy słodkich i kwaśnych w jednej kawernie, ale obie kategorie ropy są magazynowane we wszystkich czterech lokalizacjach kawern solnych zawierających rezerwy strategiczne ropy USA: Bayou Choctaw, Big Hill, Bryan Mound oraz West Hackberry.

Dla utrzymania jakości i celem zminimalizowania możliwych niekorzystnych wzajemnych oddziaływań, podczas

przechowywania łączy się jedynie ropy o podobnym składzie. Można łączyć ropy z Morza Północnego – jak Brent i Forties, podobnie Arabian Light i Dubai, ale nie należy łączyć np. Arabian Light z Brent, Forties lub innymi słodkimi ropy. Od tej reguły są opisane wyjątki, niemniej uzyskany w kawernie strumień ropy musi spełniać jeden z dwóch zestawów wymagań pokazanych w tabelicy 1. Kawern zawierających identyczną kompozycję ropy może być wiele, a ich pojemność jest rzędu 1,6 mln m<sup>3</sup> (10 mln baryłek).

Wybrane kompozycje uzyskanych strumieni ropy w kawernach (w sumie jest ich osiem) przedstawiono poniżej.

Kawerna Bayou Choctaw – ropa słodka

Ropa naftowa	Pojemność [%]
Girassol	23
Ninian	16
Es Sider	11
Brent, LLS, SLS	po 8 każda
Cusiana, Forties	po 5 każda
HLS, Kole, Oseberg, Qua Iboe, Sirtica, Zarzaitine	poniżej 3 każda

Kawerna Big Hill – ropa słodka

Ropa naftowa	Pojemność [%]
Brent	29
Girassol, NPR CA Stevens Zone, Zafiro	po 13 każda
Oseberg	9
Es Sider, Kole, Santa Barbara	po 5 każda
Forties	poniżej 3

Kawerna Bayou Choctaw – ropa kwaśna

Ropa naftowa	Pojemność [%]
Isthms	35
Iranian Light	23
Alaskan North Slope	13
Maya	7
Arabian Light, Dubai, Gulf of Suez Blend, Mars	po 4 każda
Mandji, Mes 30, Oman, Upper Zakum	poniżej 2 każda

Kawerna Bryan Mound – ropa kwaśna

Ropa naftowa	Pojemność [%]
Isthmus	76
Arabian Light, Dubai, Olmeca, Oman	po 5 każda
HOOPS Blend	poniżej 3 każda

Dokument [7] stwierdza, że podczas okresu magazynowania w kawernie jakość niektórych ropy znacząco się zmienia – do takich ropy zaliczyć można ropy Ekofisk, Forties, Girassol i Isthmus. Przed pełnieniem do kawerny, każda dostawa ropy jest rutynowo badana w zakresie zawartości chloru organicznego, celem stwierdzenia ewentualnych zanieczyszczeń.

Wkrótce po całkowitym wypełnieniu kawerny mieszaniną ropy, pobiera się szereg próbek punktowych na całej wysokości kawerny, w celu przekazania ich do badań laboratoryjnych, dla ustalenia wyjściowego poziomu właściwości fizykochemicznych zawartości kawerny. Próbkę pobiera się na głębokości: 749 m, 851 m, 953 m, 1055 m, 1157 m, 1258 m i 1272 m. Począwszy od głębokości 1272 m, próbki pobiera się co 1 m, aby zidentyfikować ostrą granicę faz pomiędzy ropą a solanką (solanka zalega na głębokości ok. 1274÷1276 m).

W próbkach punktowych, w celu stwierdzenia czy nie zachodzi rozwarstwienie lub zróżnicowanie parametrów, wykonuje się badania: gęstości względnej w temperaturze 15°C, gęstości API, temperatury płynięcia, zawartości azotu, siarki i wody oraz lepkości kinematycznej w temperaturach 25°C i 37,8°C. Jeżeli nie stwierdzono różnic, sporządza się próbkę średnią, zgodnie z wydaniem 7 dokumentu ASTM *Manual on Significance of Test for Petroleum Products* [4] i bada się ją zgodnie ze schematem przedstawionym w tabelicy 2. Jeżeli stwierdzono rozwarstwienie, to – podobnie jak w całym przemyśle rafineryjnym – nie sporządza się próbki średniej, ale próbki punktowe bada się indywidualnie tymi samymi metodami. Ciekawostką stanowi fakt, że wymagania w tabelicy 1 dotyczą temperatur wyrażonych wprost w stopniach Celsjusza, natomiast zakres badań w tabelicy 2 obejmuje temperatury wyrażone w stopniach Fahrenheita (dla potrzeb niniejszej publikacji przeliczono je na stopnie Celsjusza).

Na podstawie badań prowadzonych równolegle w Niemczech i w USA, w dokumentach SPR stwierdzono, że ruchy (mieszanie) konwekcyjne wywołane przez naturalny gradient geotermalny w złożu solnym (będący rezultatem łączenia różnych ropy naftowych) powodują dobre zmieszanie ropy podczas ich magazynowania w dużych kawernach solnych, jakie stosuje się w magazynowaniu naftowych rezerw strategicznych [3]. W większości przypadków, przez pierwsze 18÷24 miesięcy po całkowitym napełnieniu kawerny nie obserwuje się zmian jakościowych lub są one niewielkie [7]. Podczas gdy nie są znane żadne szkodliwe zmiany jakości zachodzące w ropie przechowywanej w wylugowanych kawernach solnych, w niektórych kawernach gromadzą się relatywnie małe (w stosunku do

Tablica 1. Specyfikacja dla rop stanowiących rezerwy strategiczne USA, magazynowanych w kawernach solnych<sup>a</sup> [3]

Parametr jakościowy	Ropa kwaśna	Ropa słodka	Zalecana metoda badania <sup>b</sup>
Gęstość API [°API]	30÷45	30÷45	ASTM D 1298 lub ASTM D 5002
Zawartość siarki całkowitej [% (m/m)]	1,99	0,50	ASTM D 4292
Temperatura płynięcia [°C]	maks. 10	maks. 10	ASTM D 97
Zawartość soli [% (m/m)]	maks. 0,05	maks. 0,05	ASTM D 6470
Lepkość kinematyczna w temperaturze [mm <sup>2</sup> /s]: • 15,6°C • 37,8°C	maks. 32 maks. 13	maks. 32 maks. 13	ASTM D 445
Prężność par Reida w temperaturze 37,8°C [kPa]	maks. 76	maks. 76	ASTM D 323 lub ASTM D 5191
Całkowita liczba kwasowa [mg KOH/g]	maks. 1,00	maks. 1,00	ASTM D 664
Zawartość wody i zanieczyszczeń [% (V/V)]	maks. 1,0	maks. 1,0	ASTM D 473 wraz z ASTM D 4006 lub ASTM D 4928
Wydajności [% (V/V)/ropę] • Lekkie destylaty 28÷191°C • Średnie destylaty 191÷327°C • Ciężkie destylaty 327÷566°C • Pozostałość > 566°C	24÷30 17÷31 26÷38 10÷19	21÷42 19÷45 20÷42 14 maks.	ASTM D 2892 wraz z ASTM D 5236 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ropy te powinny być odpowiednie do bezpośredniego, standardowego przerobu w rafinerii i nie mogą zawierać obcych zanieczyszczeń ani chemikaliów, depresatorów, chlorowanych węglowodorów, związków tlenowych oraz ołowiu.

<sup>b</sup> Można stosować inne metody, pod warunkiem wyrażenia na to zgody przez uprawnionego inspektora (tzw. *contracting officer*).

<sup>c</sup> Do jakościowej oceny rop w tym zakresie należy stosować wyniki metody ASTM D 7169. Do końcowego określenia jakości ropy mogą być przydatne także normy ASTM D 2892 oraz ASTM D 5236.

Naftowe Rezerwy Strategiczne zastrzegają sobie prawo do odrzucenia ropy spełniającej wymagania powyższej specyfikacji, ale uważanej za niekompatybilną z już istniejącymi zapasami, lub o której potencjalnie sądzi się, że może być trudna w sprzedaży.

pojemności magazynowych) ilości gęstego materiału – o wysokiej lepkości i dużej zawartości parafin – zawierającego zemulgowaną wodę. Wydzielanie się tej warstwy szlamu i osadu jest zjawiskiem naturalnym i nie wynika z niekompatybilności pomiędzy połączonymi w kawernie różnymi rodzajami rop [5].

Zawartość kawern, zgodnie ze schematem przedstawionym w tablicy 2, jest próbkowana i badana podczas okresu przechowywania co każde 8 lub 12 lat. W stosunku do badających ropę laboratoriów obowiązuje wymóg posiadania akredytacji oraz obowiązek uczestniczenia w organizowanych przez ASTM międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych (w zakresie badania rop naftowych).

Filozofia wykonywania badań jakościowych ropy z kawerny jest podobna jak w przypadku wykonywania kompleksowych analiz rop naftowych dla potrzeb optymalizacji procesów rafineryjnych, ale zakres badań nakierowany jest raczej pod kątem bloku paliwowego. Analizę tę można logicznie podzielić na trzy etapy:

- Etap pierwszy to analiza właściwości fizykochemicznych ropy; wykonuje się również symulowaną destylację ropy, zgodnie z ASTM D 7169.
- Drugim etapem jest fizyczne rozdestylowanie badanej ropy na zdefiniowane frakcje i pozostałości. Destylację atmosferyczną wykonuje się na aparacie z kolumną o 15 półkach teoretycznych, według ASTM D 2892, a destylację próżniową – na aparacie do destylacji *potstill*, według ASTM D 5236. Rozdestylowanie wykonuje się wielokrotnie; aż do uzyskania odpowiednich ilości właściwych destylatów i pozostałości dla wymaganego zakresu analiz.
- Etap trzeci to przeprowadzenie badań właściwości fizykochemicznych uzyskanych frakcji i pozostałości. Sposób przedstawienia wyników jest znormalizowany przez SPR.

Poniżej przedstawiono obligatoryjny zakres i wyniki przykładowych analiz rop. Każdy z ośmiu zdefiniowanych strumieni rop przechowywanych przez SPR jest umiejscowiony w wielu kawernach. W zależności od za-

Tablica 2. Schemat badań ropy przechowywanej w kawernie w ramach rezerw strategicznych USA

Frakcja	Ropa wyściowa	Gazy C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	1	2	3	4	5	6	7	Pozostałość	
										atmosferyczna	próżniowa
<b>Usytuowanie w ropie [°C]</b>			<b>C<sub>5</sub>-79</b>	<b>79-121</b>	<b>121-191</b>	<b>191-277</b>	<b>277-343</b>	<b>343-454</b>	<b>454-565</b>	<b>343+</b>	<b>565+</b>
Wydajność objętościowa [%]	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Wydajność masowa [%]	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Gęstość względna, 15,7°C/15,7°C	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Gęstość API [°]	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Siarka [% (m/m)]	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Siarka merkaptanowa [mg/kg]	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Siarka z H <sub>2</sub> S [mg/kg]	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Chlor organiczny [mg/kg]	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Liczba oktanowa badawcza (chromatograficznie)			+	+							
Liczba oktanowa motorowa (obliczeniowo)			+	+							
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	+					+	+	+	+	+	+
Indeks cetanowy						+	+	+			
Parafiny, nafteny, aromaty, związki tlenowe (PIANO)		+				+					
Współczynnik K	+					+	+	+	+		+
H [% (m/m)]					+	+	+	+	+	+	+
C [% (m/m)]					+	+	+	+	+	+	+
N [% (m/m)]	+					+	+	+	+	+	+
Współczynnik załamania światła w 60°C								+	+		
Lepkość kinematyczna [mm <sup>2</sup> /s] w temperaturze:						+					
25°C	+										
37,8°C	+					+	+				
54,4°C							+	+	+	+	+

Tablica 2. Schemat badań ropy przechowywanej w kawernie w ramach rezerw strategicznych USA

Frakcja	Ropa wyjściowa	Gazy C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	1	2	3	4	5	6	7	Pozostałość	
										atmosferyczna	próżniowa
82,2°C								+	+	+	+
98,9°C											
135°C											
Punkt anilinowy [°C]					+	+	+	+	+		
Najwyższa wysokość niekopącego płomienia [mm]			+	+	+	+	+	+	+		
Temperatura krystalizacji [°C]						+	+	+	+		
Temperatura mętnienia [°C]						+	+	+	+		
Temperatura płynięcia [°C]	+					+	+	+	+	+	+
Ni [mg/kg]	+									+	+
V [mg/kg]	+									+	+
Fe [mg/kg]	+									+	+
Cu [mg/kg]	+									+	+
Pozostałość po koksowaniu, metoda mikro [% (m/m)]	+								+	+	+
Asfalteny [% (m/m)]	+									+	+

potrzebowania i sytuacji na rynku, jednocześnie opróżniana jest jedna lub więcej kawern. Wyniki kompleksowej analizy (przykładowo zamieszczone w tablicach 3 i 4) określają spodziewaną jakość strumienia ropy i stanowią średnią wyników ze wszystkich indywidualnych kawern zawierających dany gatunek rop. Wyniki te jasno określają spodziewaną jakość strumienia, choć zdarzają się nieznaczne odchylenia jakości badanych rop. Szczegółowe badania rop magazynowanych w indywidualnych kawernach wskazują, że pomiędzy poszczególnymi kawernami nie ma znaczących różnic jakości przechowywanych surowców. Dane analityczne i wyniki kompleksowej analizy są opracowywane i generowane w ramach systemu SPR wyłącznie z zastosowaniem oprogramowania H/CAMS (*Crude Assay Management System*) firmy Haverly Systems Inc. [2] – co jest ważne w dwóch powodów: po pierwsze, gwarantuje, że analizy zostaną wykonane dla wszystkich kombinacji kawern zarządzanych przez SPR, a po drugie, kawerny są próbkowane wyłącznie co każde 8÷12 lat przechowywania, i wtedy wykonuje się kompleksową analizę rop. W okresie pomiędzy próbkowaniami, zmiany jakości są wyłącznie wynikiem przechowywania rop innych niż zakładane.

SPR CRUDE OIL COMPREHENSIVE ANALYSIS

BH 106 (13%), BH 107 (12%), BH 108 (11%), BH 109 (13%), BH 110 (12%), BH 111 (13%), BH 112 (13%), BH 113 (13%)

Sample ID Big Hill, Sour Sample No. \_\_\_\_\_  
 Laboratory No. none Date collected 10/30/2006 Date results reported 10/30/2006

Sediment by Extraction, mass %	0.02		<b>Crude</b>				Water, mass %	0.04		Salt, mass %	0.0075			
Relative Density, 60/60° F	0.8723		Ni, ppm	14.0		RVP, psi @ 100° F	3.45		API Gravity	30.7		Acid number, mg KOH/g	0.15	
Sulfur, mass %	1.46		Fe, ppm	1.52		Mercaptan Sulfur, ppm	22		Nitrogen, mass %	0.150		H <sub>2</sub> S Sulfur, ppm	42	
Micro Car. Res., mass %	4.6		Cu, ppm	0.68		Viscosity: 77° F	12.46 cSt		Pour Point, °F	17		100° F	8.368 cSt	
Wax, mass %	0.17		Org. Cl, ppm	0.4		UOP "K" Factor*	11.8		Asphaltenes, mass %	1.8				
Fraction	Gas	1	2	3	4	5	6	7	Residuum	Residuum				
Cut Temp.	C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	C5 - 175° F	175° - 250° F	250° - 375° F	375° - 530° F	530° - 650° F	650° - 850° F	850° - 1050° F	650° F+	1050° F+				
Vol. %	2.0	5.3	6.5	12.1	15.4	12.3	15.7	14.7	46.4	16.0				
Vol. Sum %	2.0	7.4	13.9	26.0	41.4	53.7	69.4	84.0	100.0	100.0				
mass %	1.4	4.1	5.4	10.8	14.6	12.2	16.4	16.1	51.6	19.2				
mass Sum %	1.4	5.4	10.9	21.7	36.2	48.4	64.8	80.8	100.0	100.0				
Relative Density, 60/60° F	0.6641	0.7290	0.7760	0.8265	0.8689	0.9095	0.9541	0.9711	1.047					
API Gravity	81.6	62.6	50.8	39.7	31.3	24.1	16.8	14.2	3.6					
Sulfur, mass %	0.0064	0.0090	0.0665	0.415	1.07	1.61	2.20	2.45	3.37					
Mercaptan Sulfur, ppm	32	45	52	13										
H <sub>2</sub> S Sulfur, ppm	3	7	11	3										
Organic Cl, ppm	1.3	0.7	0.6	1.4										
Research Octane Number*	64.9	53.8												
Motor Octane Number*	63.5	52.2												
Acid Number, mg KOH/g				0.09	0.13	0.14	0.13	0.12	0.05					
Cetane Index*				45.6	51.6	54.3								
Aromatics, Vol. %				22.5										
Naphthalenes, Vol. %				0.02	4.33	11.11								
Wax, mass %							4.75	5.02						
UOP "K" Factor*					11.7	11.6	11.6	11.6	11.4					
Hydrogen, mass %				14.0	13.4	12.8	12.3	11.6	11.2	9.9				
Carbon, mass %				85.5	85.9	85.8	85.7	85.4	85.4	85.2				
Nitrogen, mass %				0.0016	0.0173	0.0707	0.181	0.278	0.537					
Refractive Index, 60° C							1.4884	1.5120						
Viscosity, cSt	77° F				2.443									
	100° F				1.911	5.505								
	130° F					3.720	14.45	122.9	295.1					
	180° F						5.968	40.35	74.30	35600				
	210° F									8450				
	275° F													
Aniline Point, ° F				124.4	143.8	159.5	173.6	186.0						
Smoke point, mm				25.6	18.9	13.9								
Freezing Point, °F					-33									
Cloud Point, °F					-37	26	78	114						
Pour Point, °F					-51	15	73	111	65					
Ni, ppm								0.38	27.3	74.0				
V, ppm								0.61	99.9	263.9				
Fe, ppm									4.26	12.7				
Cu, ppm									1.03	2.30				
Micro Car. Res., mass %							<0.01	1.08	8.62	22.30				
Asphaltenes, mass %									3.41	10.65				

\* Data are calculated

Rys. 4. Przykład raportu dotyczącego jakości ropy naftowej Big Hill – kwaśnej [7]

Wynik średni, uzyskany na podstawie wyników badań mieszanki z ośmiu kawern indywidualnych (ich identyfikacja, wraz z udziałem procentowym w strumieniu – w prawym górnym rogu). Pominięto część graficzną, generowaną w programie H/CAMS



**SPR GAS CHROMATOGRAPHIC ANALYSES**  
**Sample ID: Big Hill, Sour**

		Distillate fractions, ASTM D2892			Debutanization Fraction	
		C <sub>5</sub> -175° F Wt. %	175-250° F Wt. %	250-375° F Wt. %	Component	Wt. %
* Total Paraffins		45.64	26.02	22.31	Methane	0.00
Total Iso-paraffins		36.31	33.40	32.14	Ethane	1.60
Total Aromatics		4.00	9.74	24.94	Propane	32.02
Total Naphthenes		14.05	30.58	17.79	i-Butane	13.90
Unknowns		0.00	0.00	2.79	n-Butane	41.21
					2,2-dimethylpropane	0.17
					i-Pentane	7.95
Paraffins					n-Pentane	2.95
	C2	0.00	0.00	0.00	C <sub>6</sub> +	0.21
	C3	0.18	0.04	0.03		
	C4	2.68	0.16	0.08		
	C5	21.23	0.70	0.20		
	C6	21.05	3.62	0.25		
	C7	0.50	15.84	0.79		
	C8	0.00	5.67	5.46		
	C9	0.00	0.01	7.31		
	C10	0.00	0.00	5.82		
	C11	0.00	0.00	2.09		
	C12	0.00	0.00	0.27		
Iso-paraffins						
	C4	0.41	0.06	0.02		
	C5	9.62	0.47	0.11		
	C6	22.89	3.51	0.20		
	C7	3.40	14.68	0.56		
	C8	0.00	14.13	3.69		
	C9	0.00	0.55	15.49		
	C10	0.00	0.00	7.98		
	C11	0.00	0.00	4.07		
	C12	0.00	0.00	0.03		
Aromatics						
	C6	2.86	1.10	0.09		
	C7	1.13	8.10	1.38		
	C8	0.00	0.54	10.17		
	C9	0.00	0.00	8.07		
	C10	0.00	0.00	5.02		
	C11	0.00	0.00	0.17		
	C12	0.00	0.00	0.05		
Naphthenes						
	C5	2.25	0.15	0.02		
	C6	10.50	5.46	0.27		
	C7	1.26	18.62	1.13		
	C8	0.04	6.06	3.44		
	C9	0.00	0.30	6.67		
	C10	0.00	0.00	5.47		
	C11	0.00	0.00	0.78		
	C12	0.00	0.00	0.01		

From PIANO analysis of whole crude	
Component	Wt. % of crude
Benzene	0.19
Toluene	0.54
Ethylbenzene	0.18
<i>m</i> -Xylene	0.30
<i>p</i> -Xylene	0.12
<i>o</i> -Xylene	0.21

High Temp. Sim. Dist.	
Recovery, Wt. %	°F
IBP:	<97
5%:	182.8
10%:	251.3
20%:	360.9
30%:	465.1
40%:	561.7
50%:	653.6
60%:	754.5
70%:	860.1
80%:	984.6
90%:	1154.8
95%:	1218.7
FBP	1334.2
Recovery at °F	Total, Wt.%
180	4.9
380	21.8
480	31.5
650	49.6
800	64.5
1050	84.4
1105	87.7
1328	---

\* The modified D 5134 gas chromatographic PIANO method used provides for elution and identification of components up to a nominal n-C<sub>12</sub> (420° F).

Rys. 5. Ciąg dalszy raportu dotyczącego jakości ropy naftowej Big Hill – kwaśnej [7]

Badania chromatograficzne frakcji z mieszanki rop. PIONA, BTEX, destylacja symulowana.  
 Pominięto część graficzną, generowaną w programie H/CAMS

### Posumowanie

Badania jakościowe rop naftowych wykonuje się w całym łańcuchu dystrybucji; od wydobycia, aż do przerobu w rafinerii. Specyficzną odmianą badań jakościowych ropy jest jej analiza dla potrzeb długotrwałego magazynowania w kawernach solnych, w charakterze

rezerw strategicznych kraju. W Polsce magazynowanie rop i paliw węglowodorowych w kawernach solnych rozpoczęto w 2004 roku. Budowa nowych kawern jest jednym z priorytetów rządowych zawartych w *Polityce energetycznej Polski do roku 2030*. Wskazane jest, aby

rozbudowie systemu podziemnych magazynów w złożach soli oraz zmianom w samym systemie budowania rezerw strategicznych towarzyszyło tworzenie obligatoryjnych dokumentów – wspólnych dla wszystkich podziemnych magazynów rop – które ujednoczą i określą zarówno wymagania dla magazynowania tego surowca, jak i zakres badań, jakim się je poddaje.

Amerykański system rezerw strategicznych rop naftowych SPR jest jednym z najstarszych na świecie, stąd zapoznanie się z nim jest bardzo interesujące – zwłaszcza, że opisuje on szczegółowo zakres badań, jakim należy poddać ropę; zarówno przed umieszczeniem jej w kawernie, jak i po tym fakcie. Instytut Nafty i Gazu oferuje pełną możliwość wykonywania takich badań.

Artykuł nadesłano do Redakcji 6.08.2010 r. Przyjęto do druku 11.10.2010 r.

Recenzent: dr Michał Krasodomski

## Literatura

- [1] Ciesielski P.: *Czyszczenie rurociągów petrochemicznych*. <http://czyszczenie.wysokocisnieniowe.w.interia.pl/index.html>
- [2] Crude Assay Management System; [www.haverly.com/hcams.htm](http://www.haverly.com/hcams.htm)
- [3] Giles H.N.: *Stability of Refined Products and Crude Oil Stored in Large Cavern in Salts Deposits: Biogeochemical Aspects*. Energy & Fuels, July 1991.
- [4] *Manual on Significance of Test for Petroleum Products*, 7<sup>th</sup> Edition. Ed. by Rand S. J., Chapter 5. Crude Oils. ASTM West Conshohocken, PA, 2002.
- [5] Neihof R.A., Giles H.N.: *Microbial Aspects of Crude Oil Storage in Salt Dome Caverns*. Biodeterioration and Biodegradation 8, Ed. by Rossmore H.W., Elsevier Applied Science, London 1991.
- [6] *Polityka energetyczna Polski do 2030 roku*.
- [7] *Strategic Petroleum Reserve Crude Oil Assay Manual*, 3<sup>rd</sup>Ed., August 2008, Department of Energy, [www.spr.doe.gov/reports/docs/crudeOilAssayManual.pdf](http://www.spr.doe.gov/reports/docs/crudeOilAssayManual.pdf)
- [8] [www.coqa\\_inc.org](http://www.coqa_inc.org)



Dr inż. Beata ALTKORN – adiunkt, kierownik Zakładu Analiz Naftowych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie, autor wielu norm z zakresu badania produktów naftowych i biopaliw. Autor projektów badawczych, specjalista w zakresie uregulowań prawnych związanych z produktami naftowymi oraz autor ekspertyz z zakresu metod badań paliw silnikowych.