

Effectiveness of the key technologies in determining oil stability and compatibility

Skuteczność kluczowych technologii w określaniu stabilności i kompatybilności ropy naftowej

DOI: 10.15199/62.2023.10.8

A comparison of measurement methods for detg. the stability and compatibility of crude oil used to facilitate its processing was presented. The results of own studies were compared with literature data. Different effectiveness of the methods used was observed for selected crude oil grades. SARA, P-value, S-value and microscopic methods were selected as the most effective in assessing the stability and compatibility of a crude oil and heavy fuels. Significant advantages and disadvantages of the mentioned methods were indicated.

Keywords: crude oil, stability and compatibility, SARA, P-value, S-value, microscopic methods

Przedstawiono porównanie metod pomiarowych dotyczących oznaczenia stabilności i kompatybilności rop naftowych celem ułatwienia przerobu ropy naftowej i paliw ciężkich. Przeanalizowano doświadczenia innych naukowców w porównaniu z wynikami własnych badań eksperymentalnych. Zaobserwowano różną skuteczność stosowanych metod w odniesieniu do wybranych gatunków rop naftowych. Wytypowano P-value, S-value, metodę SARA oraz metody mikroskopowe jako najbardziej skuteczne, określając możliwości wykorzystania danego oznaczenia w praktyce, w zależności od celu badań i potrzeb odbiorcy. Ponadto w pracy wskazano istotne zalety i wady wymienionych metod, stanowiących użyteczne narzędzie do wyboru najbardziej właściwej metody oznaczania stabilności i kompatybilności dla danego gatunku ropy naftowej i paliw ciężkich.

Słowa kluczowe: ropa naftowa, stabilność i kompatybilność, SARA, P-value, S-value, metody mikroskopowe

Stałe zapotrzebowanie na produkty węglowodorowe sprawia, że współczesne rafinerie maksymalizują przerób ropy naftowej. Do tego celu coraz częściej wykorzystuje się mieszaniny różnych gatunków rop. Zabieg ten zapewnia większe bezpieczeństwo energetyczne, tym samym minimalizując koszty produkcji. Mieszane ropy naftowe mogą różnić się składem chemicznym oraz właściwościami fizykochemicznymi, stanowiąc zagrożenie spowodowane nieprzewidywanymi oddziaływaniami pomiędzy zawartymi w nich składnikami. Skutkiem takiej interakcji może być

wytrącanie się wielkocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych, charakteryzujących się silną tendencją do agregowania i osadzania się, blokując pracę wymienników ciepła oraz infrastruktury rafinerii^{1,2}. W tej sytuacji zachodzi konieczność zatrzymania procesu przetwórstwa, w celu oczyszczenia instalacji rafineryjnej. Zapewnienie ciągłego przepływu, dzięki któremu możliwe jest nieprzerwane przetwórstwo ropy naftowej, zapewnia ekonomiczną produkcję podczas całego procesu. Okoliczność, w której dochodzi do przerwy pracującej instalacji jest wyjątkowo



Mgr inż. Dagmara APTOWICZ (ORCID: 0000-0003-2853-5237) ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, a także studia podyplomowe z zakresu zarządzania produkcją i usługami na Uniwersytecie Ekonomicznym we Wrocławiu oraz z zakresu zarządzania projektami na Politechnice Gdańskiej. Posiada 20-letnią praktykę zawodową w sektorze rafineryjnym. Obecnie jest dyrektorem ds. wsparcia technologicznego produkcji w Rafinerii Gdańskiej Sp. z o.o. Specjalność – technologie chemiczne ropy naftowej i gazu.

* Adres do korespondencji:

Rafineria Gdańska Sp. z o.o., ul. Elbląska 135, 80-718 Gdańsk, tel.: +48 505-050-423, e-mail: dagmara.aptowicz@rafineriagdanska.pl



Dr inż. Aleksandra MAŁACHOWSKA (ORCID: 0000-0003-3025-6640) ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Jest adiunktem w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej tej samej uczelni. Odbyła kilkuletni staż naukowo-przemysłowy w Schlumberger Innovation Centre, Salt Lake City, USA. Posiada 10-letnie doświadczenie w prowadzeniu badań i dostarczaniu użytecznych narzędzi dla przemysłu naftowego i petrochemicznego. Specjalność – technologie chemiczne ropy naftowej i gazu.

** Adres do korespondencji:

Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel.: +48 583-472-637, e-mail: aleksandra.malachowska@pg.edu.pl

kosztowna dla przemysłu rafineryjnego. Problem ten jest przyczyną szczególnego zainteresowania tematyką badań nad stabilnością oraz kompatybilnością różnych gatunków rop naftowych³⁻⁵).

Ropy naftowe są materiałami o dużej zmienności składu w zależności od źródła ich pochodzenia. Znajomość lokalizacji złóż danego gatunku, a także budowy geologicznej skał i ich właściwości umożliwia większe zrozumienie zróżnicowania parametrów fizykochemicznych substancji naftowych. Ropy tego samego gatunku, ale z innych okresów geologicznych mogą wykazywać odmienne właściwości. Te same gatunki rop mogą różnić się właściwościami także w zależności od dostawy, co również wpływa na ich stabilność.

Według wiedzy autorów nie ma jednej uniwersalnej metody pozwalającej na oznaczenie stabilności próbek ropy naftowej lub paliwa ciężkiego, a także kompatybilności ich mieszanin. W pracy zawarto przegląd literatury i omówienie wykorzystywanych metod badawczych celem określenia ich przydatności do oznaczenia rzeczywistej stabilności wybranych próbek ropy naftowej w usprawnianiu procesów petrochemicznych^{6, 7}.

Metody badań stabilności i kompatybilności ropy naftowej

W literaturze pierwsze zagadnienia odnoszące się do stabilności i kompatybilności rop naftowych zaczęły pojawiać się w połowie XX w. W swoim opracowaniu z 1947 r. zatytułowanym *The vapor-liquid equilibrium of hydrocarbon mixtures* F.J. Weinberg i J.M. Prausnitz zaproponowali teorię umożliwiającą przewidywanie stabilności mieszanin węglowodorów w zależności od ich składu chemicznego⁸. Stabilność ropy naftowej jest ściśle związana z rozpuszczalnością asfaltenów w stanie nasycenia⁹ i określona została za pomocą początku flokulacji: im większa ilość *n*-heptanu potrzebna jest do rozpoczęcia flokulacji, tym stabilniejsza jest ropa naftowa¹⁰.

W literaturze po raz pierwszy termin „niekompatybilność” w kontekście paliw opisał Martin¹¹⁻¹³) w 1951 r. Wówczas termin ten odnosił się do połączenia czystego, dobrej jakości paliwa z paliwem o niewielkim stopniu zanieczyszczenia. Uzyskana mieszanina nie sprawdziła się jako paliwo, dlatego została określona jako niekompatybilna. W latach 80. XX w. zaczęto zwracać uwagę na złożoność rop naftowych i wzajemne oddziaływanie różnych

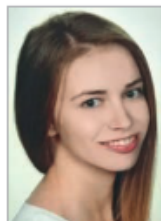
jej gatunków względem siebie. Takie obserwacje rozpoczęto w wyniku eksploatacji złóż na Morzu Północnym i związanym z tą działalnością eksportem produktu¹³).

W kolejnych latach León i współpr.^{14, 15}) określili kompatybilność jako zdolność rop naftowych do mieszania się bez wytrącania niepożądanych ciał stałych, takich jak asfalteny i parafiny. W opracowaniu Stark i współpr.¹⁶) definicja kompatybilności została opisana jako zdolność do mieszania dwóch lub więcej rop, które nie ulegają destabilizacji w czasie. Zaobserwowano również, że mieszanie rop niekompatybilnych powoduje zwiększoną ilość zanieczyszczeń w wymiennikach ciepła.

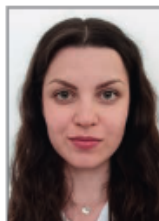
Stabilność ropy naftowej ma kluczowe znaczenie w przemyśle rafineryjnym. Definiuje się ją jako funkcję zawartości asfaltenów, które można utrzymać lub zawiesić w roztworze. Kompatybilność z kolei określa stopień zmieszania różnych gatunków rop naftowych. Zmieszanie dwóch komponentów charakteryzujących się stabilnością może prowadzić do powstania niekompatybilnej mieszanki o zupełnie innym składzie chemicznym. Przyczyną wytrącania asfaltenów jest brak równowagi pomiędzy poszczególnymi frakcjami wchodzącymi w skład ropy naftowej, czyli żywicami, związkami aromatycznymi, związkami nasyconymi i asfaltenami. Stąd przed zmieszczeniem różnych gatunków rop naftowych kluczowe są badania kompatybilności, które mają na celu ocenę wytrącania asfaltenów podczas procesu zmieszania³⁻⁵).

Wśród najczęściej wykorzystywanych metod badawczych przewidywania stabilności i kompatybilności ropy naftowej opisanych w literaturze wyróżnia się takie, jak test punktowy, analiza wartości P (*P*-value), analiza wartości S (*S*-value), analiza za pomocą optycznego urządzenia skanującego, test stabilności w kolumnie statycznej, badanie mikroskopowe, model kompatybilności Wiehe'a i Kennedy'ego oraz analiza SARA³⁻⁵). Obecnie sposób określania stabilności i kompatybilności nie jest jeszcze w pełni określony, co przyczynia się do złożoności problemu. Istotne są możliwości przewidywania stabilności wykorzystujące różne metody, ponieważ już na etapie projektowania instalacji przemysłowych wiarygodne wyniki badań mogą przyczynić się do zastosowania środków zapobiegawczych, eliminując tym samym problem z osadzaniem się asfaltenów.

Na podstawie doświadczeń własnych wytypowano i sprawdzono najbardziej skuteczne metody i skonfrontowano z doświadczeniami innych naukowców opisujących



Mgr inż. Katarzyna KIBORT w roku 2021 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Okrętownictwa Politechniki Gdańskiej. Przez kilka lat pracowała na Wydziale Chemicznym tej samej uczelni, gdzie wykonywała projekty w zakresie tematyki rafineryjnej. Obecnie pracuje jako specjalista ds. technologii w Zakładzie Utylizacyjnym w Gdańsku. Specjalność – technologia chemiczna ropy naftowej i gazu.



Inż. Monika ROGOWSKA w roku 2022 ukończyła studia na kierunku technologia chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. W 2021 r. odbyła praktykę w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej tej samej uczelni, podczas której prowadziła badania laboratoryjne stabilności i kompatybilności rop naftowych. Zdobyta wiedza i doświadczenie umożliwiły jej realizację pracy dyplomowej inżynierskiej pt. „Metody oznaczania stabilności i kompatybilności rop naftowych i paliw ciężkich”. Specjalność – technologia chemiczna ropy naftowej i gazu.

rezultaty wykorzystania poszczególnych metod w badaniach stabilności i kompatybilności rop naftowych i ich mieszanin. Wybrano analizę SARA (*saturates, aromatics, resins, asphaltenes*), *P*-value, *S*-value i metody mikroskopowe (rys. 1), celem zdefiniowania ich przydatności dla ropy naftowej o określonych właściwościach. Każda z wymienionych metod polega na innym sposobie pomiaru oraz detekcji, a wynik każdej z analiz umożliwia interpretację stabilności lub kompatybilności ropy naftowej, biorąc pod uwagę różne mechanizmy reakcji zachodzące w próbce. Na rys. 1 przedstawiono graficznie urządzenia wykorzystywane do danego badania wraz z przedstawieniem wyniku badań, który można uzyskać. W pracy omówiono wykorzystanie tych metod w badaniach stabilności i kompatybilności rop naftowych i produktów ropopochodnych.

Analiza SARA

Analiza SARA przedstawiona w pracy Jewell i współpr.¹⁷⁾ opiera się na wykorzystaniu rozpuszczalności frakcji związków nasyconych, aromatycznych, żywicy i asfaltenów w poszczególnych rozpuszczalnikach. Znajomość zawartości poszczególnych frakcji w ropie naftowej pozwala określić jej teoretyczną stabilność. Udział frakcji SARA zależy od rodzaju ropy naftowej, ale może różnić się także od zastosowanej metodologii do oznaczenia składu chemicznego, na podstawie którego wyznaczany jest wskaźnik stabilności (SI), wskaźnik stabilności koloidalnej (CSI), wskaźnik niestabilności koloidalnej (CII), wykres Stankiewicza (SP) i kryterium stabilności Sepúlveda (QQA i SCP)^{18, 19)}. Obecnie nie istnieje znormalizowana metoda/ka rozdziału ropy naftowej na frakcje nasycone, aromatyczne, żywice i asfalteny.



Dr hab. inż. Jacek GĘBICKI (ORCID: 0000-0002-4786-8363) w roku 1997 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. W 2008 r. uzyskał stopień doktora, a w 2016 r. stopień doktora habilitowanego nauk technicznych w dyscyplinie technologie chemiczne na tej samej uczelni. Od 2018 r. jest profesorem i kierownikiem Katedry Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Specjalność – technologie chemiczne, technologie wodorowe, systemy czujnikowe, metody dezadoryzacyjne, synteza i wykorzystanie katalizatorów w przemyśle chemicznym.

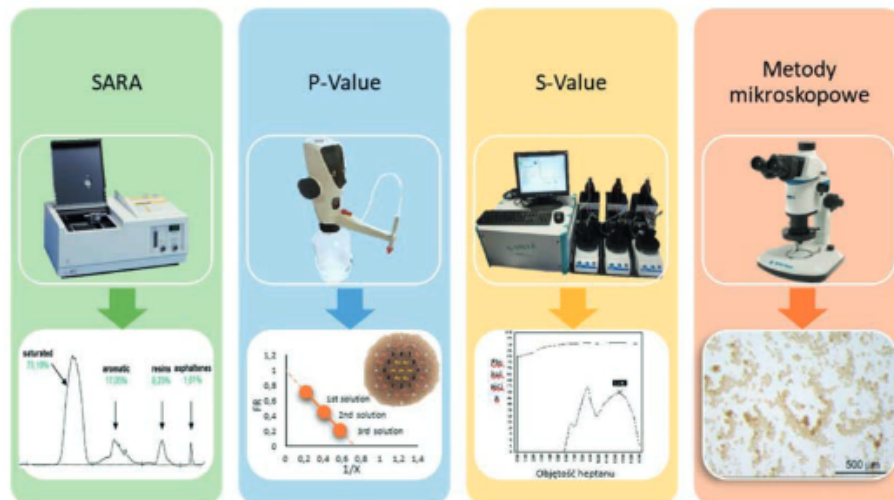


Fig. 1. Schematic presentation of measurement methods for testing stability and compatibility of the crude oil, including the research instrument, together with a graphical presentation of the obtained results

Rys. 1. Schematyczne przedstawienie metod pomiarowych do badania stabilności i kompatybilności rop naftowych z uwzględnieniem instrumentu badawczego wraz z graficznym przedstawieniem informacji, jaką można otrzymać w wyniku wykorzystania różnych sposobów detekcji (źródło własne)

Jedną z szeroko opisywanych i wykorzystywanych metod analitycznych jest grawimetryczna chromatografia adsorpcyjna, gdzie odasfaltowaną frakcję przepuszcza się przez dwie kolumny chromatograficzne z wypełnieniem^{20, 21)}. Zaczęto jednak dostrzegać pewne ograniczenia tej metody, takie jak czasochłonność, słaba odtwarzalność wyników oraz problem z automatyzacją. W literaturze szeroko opisywane są także inne metody, czyli chromatografia cieczowa (LC), wysokociśnieniowa chromatografia cieczowa (HPLC) oraz chromatografia cienkowarstwowa z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (TLC-FID)²¹⁾. Nowocześniejsze metody pozwoliły częściowo przezwyciężyć ograniczenia związane z grawimetryczną chromatografią adsorpcyjną, a także znacząco skróciły czas analizy i zwiększyły precyzję pomiarów.

Z doświadczeń autorów wynika, że technika TLC-FID (*thin layer chromatography – flame ionization detector*), zgodnie z normą²²⁾, jest metodą użyteczną i skuteczną w analizie stabilności i kompatybilności rop naftowych oraz ich mieszanin. Na podstawie otrzymanych chromatogramów określone są grupy związków nasyconych, aromatycznych, żywicy i asfaltenów (SARA; rys. 2). Następnie stabilność analizowanych próbek wyznaczana jest przez obliczenie wskaźnika niestabilności koloidalnej CII, wyrażonego przez stosunek sumy związków nasyconych i asfaltenów do sumy związków aromatycznych i żywicy²²⁾.

P-value

Kolejnym badaniem umożliwiającym określenie stabilności ropy naftowej i kompatybilności mieszanin jest analiza *P*-value, która pozwala określić tzw. liczbę peptyzacji. Metoda ta została opisana w 1965 r. przez Heithausa^{24, 25)}

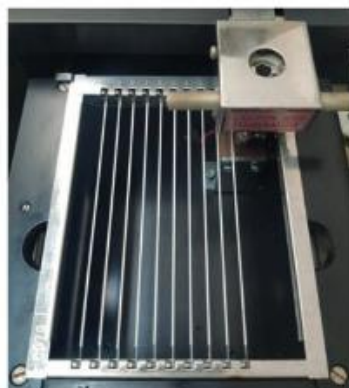


Fig. 2. TLC-FID analyzer (left) and the main part of the analyzer: quartz rods used for SARA tests (right)²⁵

Rys. 2. Analizator TLC-FID (z lewej) oraz zasadniczy element analizatora: pręciki kwarcowe (z prawej)²⁵

i polega na przygotowaniu trzech mieszanin o różnych stosunkach objętościowych, zależnych od właściwości analizowanego materiału, zawierających badaną ropę naftową oraz rozpuszczalnik aromatyczny, np. toluen lub ksylen. Następnie mieszaninę utrzymuje się w stałej temperaturze, zwykle $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, i miareczkuje porcjami *n*-heptanu (rys. 3). Po każdym dodaniu rozpuszczalnika nasyconego zawartość jest mieszana, a następnie sprawdzana pod kątem wytrącania asfaltenów. Początek flokulacji określa się poprzez (i) obserwację charakterystycznych pierścieni na bibule filtracyjnej (rys. 3 i 4), (ii) detekcję wyniku miareczkowania poprzez obserwację kropli roztworu pod mikroskopem optycznym lub (iii) detekcję automatyczną, wykorzystując detektory rozpraszające światło^{26, 27}.

Badania *P*-value można przeprowadzić w sposób manualny za pomocą biurety, zgodnie z normami^{28, 29} (rys. 3), a także wykorzystując aparat z automatyczną detekcją początku flokulacji za pomocą analizatora *P*-value²⁵.

W metodzie automatycznej przed przeprowadzeniem badania należy usunąć wodę oraz cząstki stałe, ponieważ mogą powodować zafałszowanie wyników. Metoda ta nie ma zastosowania dla rop naftowych zawierających mniej niż 0,05% asfaltenów oraz bardzo niestabilnych gatunków zawierających już wytrącone asfalteny²⁷. W porównaniu z wizualną metodą określenia paramet

trów stabilności, zastosowanie automatycznej metody pozwala na uzyskanie większej powtarzalności uzyskiwanych wyników oraz poprawę dokładności wykonanych pomiarów²⁵.

Test punktowy

Test punktowy zaliczany jest do metod wizualnej oceny stabilności oraz kompatybilności ropy naftowej, a jego wykonanie wspiera analizy rop naftowych oraz daje wstępną informację na temat badanych próbek. Testy punktowe są przeprowadzane z wykorzystaniem różnych zmiennych, takich jak parametry fizykochemiczne lub rodzaj i ilość stosowanych odczynników. Testy wykonane wg normy²⁹ najczęściej sto-

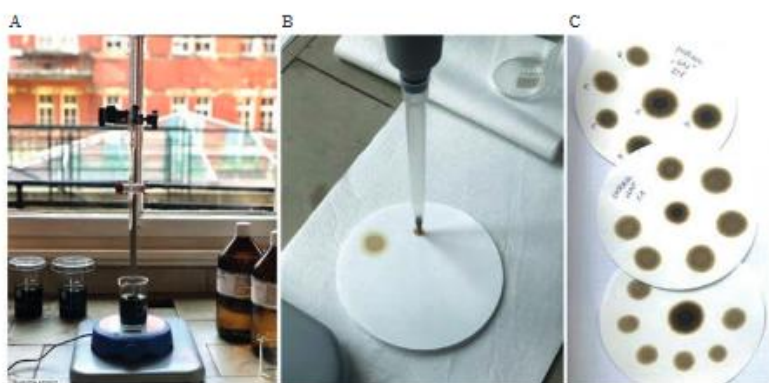


Fig. 3. Analysis of crude oil stability using the *P*-value method based on standards^{28, 29}; A – laboratory stand, titration of crude oil sample with heptane, previously stabilized with toluene, B – transferring the collected mixture to filter paper, C – identification of characteristic rings indicating the destabilization the sample

Rys. 3. Analiza stabilności ropy naftowej metodą *P*-value na podstawie norm^{28, 29}; A – stanowisko laboratoryjne, miareczkowanie próbki ropy naftowej heptanem, uprzednio stabilizowanej toluenem, B – przeniesienie pobranej mieszaniny na bibułę filtracyjną, C – identyfikacja charakterystycznych pierścieni wskazujących na destabilizację próbki (źródło własne)

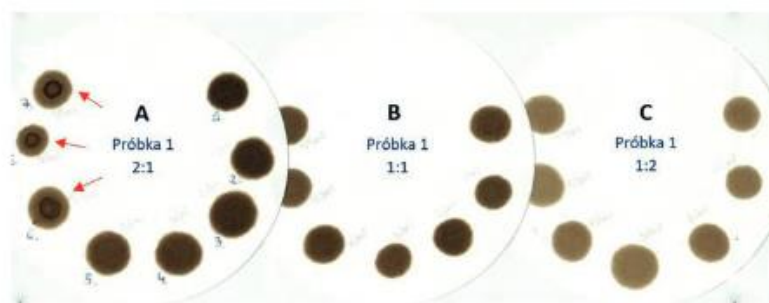


Fig. 4. Characteristic rings obtained as a result of measurements using the *P*-value test method according to standards^{28, 29}; flocculation of asphaltenes was observed on paper A (red arrows), and no flocculation of asphaltenes was observed on paper B and C

Rys. 4. Charakterystyczne pierścienie uzyskane w wyniku przeprowadzenia pomiarów za pomocą metody *P*-value wg normy^{28, 29}; na bibułach A zaobserwowano flokulację asfaltenów (czerwone strzałki), a na bibule B i C nie zaobserwowano flokulacji asfaltenów (opracowanie własne)

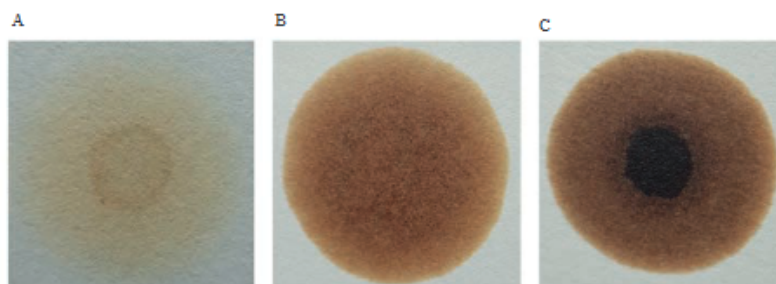


Fig. 5. Sample paper test results: A – light crude oil with a slightly scratched inner ring indicating the risk of sedimentation during its processing, B – heavy crude oil, uniform sample, potentially stable, but further analysis confirming the stability were suggested, C – heavy crude oil, with a distinct, dark inner ring, indicating destabilization of the sample, such sample should be subjected to stability tests by other methods in order to verify the stability of the sample under various conditions²⁸

Rys. 5. Przykładowe wyniki testu punktowego: A – ropa lekka z delikatnie zarysowanym pierścieniem wewnętrznym, co oznacza ryzyko wytrącania się osadów podczas jej przerobu, B – ropa ciężka, próbka jednolita, potencjalnie stabilna, ale sugeruje się dalsze analizy potwierdzające stabilność, C – ropa ciężka, z wyraźnym ciemnym pierścieniem wewnętrznym, oznaczającym destabilizację próbki, taką próbkę należy poddać badaniom stabilności innymi metodami w celu weryfikacji stabilności próbki w różnych warunkach²⁸

suje się do oceny czystości i kompatybilności paliw i paliw pozostałościowych. Metoda ta jest stosowana w przemyśle okrętowym do szybkiego weryfikowania stanu paliw^{29, 30}. Test punktowy wykonany zgodnie z normą²⁹ polega na umieszczeniu kropli badanej ropy naftowej (lub jej mieszaniny) na bibule filtracyjnej (rys. 5). Po wyschnięciu kroplę poddaje się oględzinom, a następnie klasyfikuje wg następujących kryteriów: (i) brak widocznego pierścienia lub pierścien wewnątrz jest bardzo słabo widoczny – ropa stabilna/mieszanina kompatybilna; (ii) pierścień jest cienki i dobrze widoczny, delikatnie ciemniejszy od tła – ropa słabo stabilna/mieszanina niekompatybilna; (iii) pierścień jest gruby i bardzo dobrze widoczny, zdecydowanie ciemniejszy od tła – ropa niestabilna/mieszanina niekompatybilna; i (iv) bardzo ciemny punkt w centrum, tło zdecydowanie jaśniejsze – ropa wysoce niestabilna/mieszanina bardzo niekompatybilna²⁹.

Test punktowy (norma²⁹) można przeprowadzić, mieszając próbkę ropy niestabilnej w stanie bazowym z toluenem, celem sprawdzenia, czy po dodaniu odczynnika ropa będzie się stabilizować. Z kolei test na próbce ropy stabilnej w stanie bazowym można przeprowadzić, dodając określoną ilość *n*-heptanu i obserwując, czy nastąpiła flokulacja, w wyniku której powstał pierścień (rys. 5). Dodatkowym kryterium sprawdzającym może być zmiana (podwyższenie) temperatury analizowanej próbki w zależności od potrzeby i celu badań. Przykładem testu punktowego jest Shell Spot Test³¹. Próbkę mieszaniny rop naftowych rozcieńcza się heksadekanem i przechowuje w 60°C przez 1 h. Kropla mieszaniny jest następnie rozprowadzana poprzez wchłanianie na bibule filtracyjnej. Utworzoną plamkę wchłania się heptanem, a papier testowy jest suszony i weryfikowany pod kątem obecności ciemnego pierścienia wewnętrznego. Brak pierścienia wskazuje, że mieszanina najprawdopodobniej jest kompatybilna³².

S-value

Analiza *S*-value umożliwia ocenę stabilności ropy naftowej lub jej mieszanin poprzez wykorzystanie automatycznego, optycznego analizatora stabilności *S*-value. Badanie opiera się na normie³³ i polega na pomiarze zdolności próbki lub mieszaniny do utrzymania asfaltenów w stanie peptyzacji i wyznaczeniu najmniejszej ilości rozpuszczalnika parafinowego, która inicjuje flokulację asfaltenów. Trzy próbki ropy naftowej o różnej objętości rozpuszcza się w toluenie, którego ilość zależy od właściwości ropy. Następnie mieszaninę ropa/toluen miareczkuje się automatycznie z wykorzystaniem *n*-heptanu w celu wytrącenia asfaltenów. Analizator stabilności zaopatrzony jest w czujnik optyczny, który analizuje zmianę (zmniejszenie) inten-

sywności światła przechodzącego przez próbkę w miarę wytrącania się asfaltenów³³. Początkowo obserwowane jest stopniowe zwiększanie sygnału optycznego, a w miarę dodawania *n*-heptanu następuje wytrącanie asfaltenów, co powoduje gwałtowny i trwały spadek natężenia światła. Detekcja momentu zakończenia peptyzacji i rozpoczęcia flokulacji wyznaczana jest automatycznie i wyrażana poprzez wewnętrzną stabilność rop mierzona za pomocą parametru *S*-value. Parametr zdefiniowany jest równaniem $S = (1 + X_{\min})$, w którym X_{\min} oznacza minimalną objętość rozpuszczalnika (*n*-heptanu), którą należy dodać do 1 g ropy naftowej lub jej mieszaniny, aby spowodować flokulację asfaltenów. Im wyższa wartość *S*-value, tym bardziej stabilna ropa/kompatybilna mieszanina rop pod względem flokulacji asfaltenów. Wartość *S*-value równa 1 oznacza niestabilność/niekompatybilność i wytrącanie asfaltenów nawet bez dodatku rozpuszczalnika parafinowego³³. Przed badaniem należy usunąć substancje nieorganiczne w postaci osadów oraz wodę zawartą w ropie naftowej, ponieważ wpływają na poprawność wyników. Punkt rozpoczęcia flokulacji asfaltenów określany jest przez maksimum w sygnale optycznym (rys. 6)³³. Znaczącą masę próbki, objętość toluenu oraz objętość *n*-heptanu, obliczane są parametry stabilności ropy, takie jak (i) parametr *S*_a określający zdolność asfaltenów do pozostawania w stanie rozproszonym; im niższa wartość parametru *S*_a, tym większa stabilność asfaltenów; (ii) parametr *S*_o określający zdolność żywic do utrzymywania asfaltenów w formie miceli; im wyższa wartość *S*_o, tym większa stabilność żywic; oraz (iii) parametr *S*-value określający wewnętrzną stabilność asfaltenów w próbce; ropa naftowa o niskiej wartości *S*-value ulegnie destabilizacji³⁴.

Metody mikroskopowe

Stabilność ropy naftowej można również określić za pomocą analizy mikroskopowej zgodnie z normą³⁵,

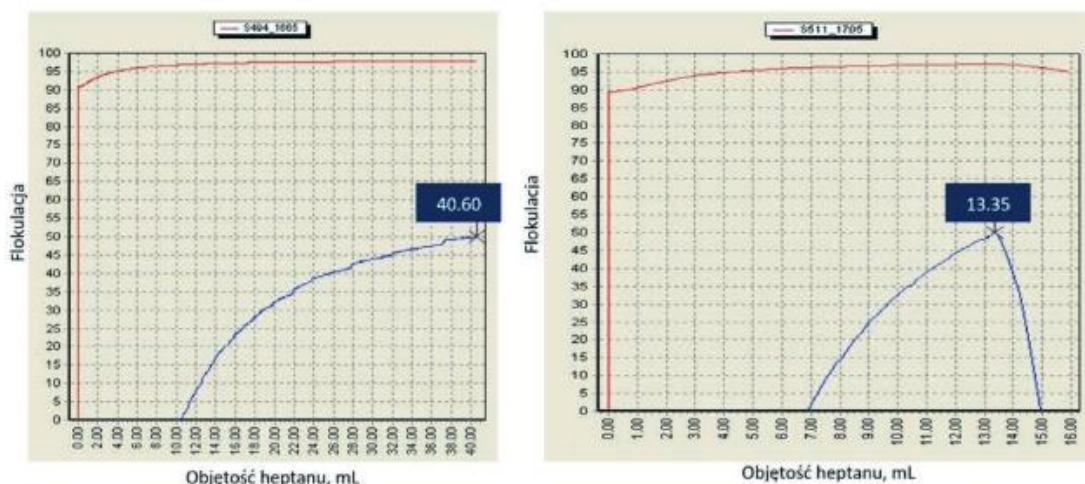


Fig. 6. Example graphs of the course of stability tests using the S-value method performed by ROFA France; the graph on the left shows a medium density oil, no clear peak indicates the beginning of flocculation that was observed, sample is considered stable; the graph on the right shows the result for heavy crude oil, a clear peak indicates precipitation of asphaltenes; X axis is the amount of heptane usage in the time during the test; Y axis is the flocculation detection, in % of signal detected; qualification of the result of stability tests is confirmed by calculations²⁴⁾

Rys. 6. Przykładowe wykresy przebiegu badań stabilności metodą S-value wykonanych przez ROFA France; wykres z lewej strony dotyczy ropy o średniej gęstości, nie zaobserwowano wyraźnego pików oznaczającego początek flokulacji, a więc próbka jest określona jako stabilna; wykres z prawej strony przedstawia wynik dla ropy ciężkiej, wyraźny pik wskazuje na wytrącenie się asfaltenów; na osi X oznaczono ilość zużytego heptanu (mL) w danym czasie; na osi Y oznaczono postęp przebiegu procesu flokulacji wyrażony przez % detekcji sygnału; kwalifikację wyniku badań stabilności potwierdzane są obliczeniowo²⁴⁾

a następnie wykonać obliczenia parametrów rozpuszczalności. Przed badaniem próbki zawierające materiał stały, taki jak sól lub piasek, należy wstępnie oczyścić za pomocą wirowania lub filtracji. Badanie rozpoczyna się od mikroskopowego określenia zawartości asfaltenów w próbce ropy naftowej za pomocą testu wstępnego z dodatkiem *n*-heptanu^{35, 36)}. Wynik testu wskazujący na obecność asfaltenów świadczy o konieczności przeprowadzenia dalszego badania wg określonej procedury. W tym celu próbkę o znanej masie miesza się z nadmiarem *n*-heptanu, który powoduje wytrącenie asfaltenów. Następnie stopniowo dodaje się toluen i obserwuje kroplę mieszaniny pod mikroskopem. Czynność powtarza się przed każdym dodaniem kolejnej porcji toluenu. Punkt, w którym asfalteny nie są widoczne pod mikroskopem określa się jako punkt końcowy, a procedurę powtarza się, zwiększając masę próbki (rys. 7). Brak asfaltenów w teście wstępnym powoduje konieczność przeprowadzenia dodatkowego testu wg normy³⁶⁾, aby ustalić, czy analizowana próbka zachowuje się jak toluen, czy jak *n*-heptan.

Wytrącenie asfaltenów w mieszaninie określa podobieństwo próbki do *n*-heptanu (mała rozpuszczalność). Jeżeli asfalteny nie wytrąciły się podczas przeprowadzenia dodatkowego testu, to próbkę cechuje podobieństwo do toluenu (duża

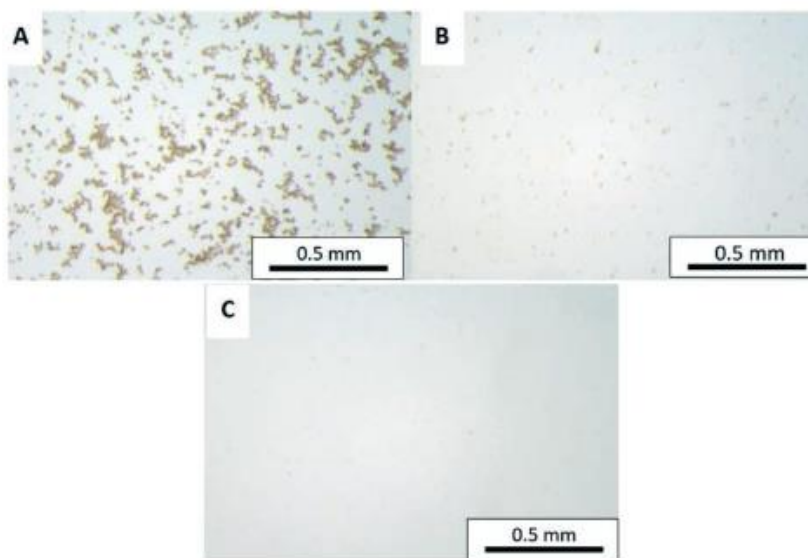


Fig. 7. Results of stability tests using the microscopic method, magnification 80 \times ; images show the research process; stage A - image with precipitated asphaltene molecules, image B - after adding toluene and/or heptane, image C - after gradually increasing the amount of solvent until image (C) is obtained (own source)

Rys. 7. Wyniki badań stabilności metodą mikroskopową, powiększenie 80 \times ; obrazy przedstawiają proces badawczy; etap A - obraz z wytrąconymi cząsteczkami asfaltenów, obraz B - po dodaniu toluenu i/lub heptanu, obraz C - po stopniowym zwiększaniu ilość rozpuszczalnika aż do momentu uzyskania obrazu (C) (źródło własne)

rozpuszczalność). Znając masę i gęstość próbki, a także całkowitą objętość zużytego *n*-heptanu oraz toluenu, można wyznaczyć współczynnik rozpuszczalności (δ) oraz parametr flokulacji (*FR*). Uzyskane wartości δ oraz *FR* z każdego wykonanego pomiaru pozwalają wykreślić krzywą i ostatecznie wyznaczyć liczbę peptyzacji (*P*)³⁶. Dodatkowo, aby uzyskać bardziej precyzyjną informację na temat stabilności próbki, można zwiększyć temperaturę oraz zintensyfikować proces mieszania każdej próbki. Wówczas ilość asfaltenów obserwowanych pod mikroskopem może ulec zmianie³⁷.

Wykorzystanie metod w analizie stabilności i kompatybilności rop naftowych na podstawie danych literaturowych

Podczas wielu przeprowadzonych badań i analiz opracowano zakresy stosowalności metod SARA, *P*-value, *S*-value oraz metod mikroskopowych w zależności od rodzajów rop naftowych oraz ich parametrów fizykochemicznych. Określono również przydatność metod do badań rop surowych oraz ich mieszanin, a także warunki przeprowadzania badań i ich wpływ na wynik stabilności i kompatybilności analizowanych próbek. Na podstawie informacji zawartej w literaturze przedmiotu omówiono użyteczność metod pomiarowych wykorzystywanych przez specjalistów i skonfrontowano z doświadczeniem na podstawie prowadzonych własnych prac laboratoryjnych.

SARA

Badania składu grupowego, polegające na rozdzielaniu ropy naftowej na 4 grupy: związków nasyconych, aromatycznych, żywic oraz asfaltenów (SARA), zostały przedstawione w pracach³⁸⁻⁴⁴, w których oznaczenia wykonywano metodą TLC-FID, wykorzystaną do kalibracji i kwantyfikacji poszczególnych grup frakcyjnych. Poirier i George⁴⁵ oraz Leazar⁴⁶ wykazali, że metoda TLC-FID wykazuje dużą dokładność w badaniach frakcji ciężkich, paliw syntetycznych i pozostałości ropy naftowej. Jiang i współpr.⁴⁷ opisali zastosowanie precyków domieszkowanych siarczanem miedzi(II), co spowodowało zwiększenie odpowiedzi frakcji nasyconej i aromatycznej oraz zmniejszenie względnego odchylenia standardowego zmierzonych powierzchni pików dla 4 analizowanych frakcji. Zmienność rejestrowanych zmian potencjału (sygnał pomiarowy, pik na chromatogramie) detektora FID dla poszczególnych frakcji opisali również autorzy⁴⁸⁻⁵¹. Zaobserwowali, że wartość współczynnika dla frakcji polarnych może się znacząco różnić, co powoduje, że lepsze odzwierciedlenie wyników powinno być uzyskane dla rop naftowych lub bituminu o niskim API (*American Petroleum Institute gravity*) niż dla rop naftowych o średnim lub wysokim API.

P-value

Katona i współpr.⁵² opisali badanie kompatybilności ropy naftowej za pomocą optycznego analizatora *P*-value,

analizującego wsteczne rozproszenie światła widzialnego⁵³. Wykazali, że asfalteny i węglowodory o dużej masie cząsteczkowej mają istotny wpływ na przeróbkę ropy naftowej z uwagi na osadzanie się ich w rurociągach i korozję. Badania stabilności mieszanek różnych gatunków rop naftowych, wykorzystujące zmodyfikowaną metodę testu punktowego Shell oraz mikroskopię optyczną opisali Schermer i współpr.³². Rezultatem ich badań było określenie niestabilności próbek oraz zaobserwowanie, że początek procesu flokulacji jest zmienny w zależności od warunków eksperymentu. Wyniki badań kilku autorów wskazują, że metoda *P*-value jest odpowiednia dla ropy naftowej, mieszanin, paliw ciężkich, ciężkich olejów opałowych oraz pozostałości próżniowych^{28, 32, 53}. Na podstawie wyników testu punktowego zauważalne są zmiany flokulacji, wyglądu próbki ropy w zależności od warunków badań, takich jak temperatura, zatem zasadne jest wykonywanie testów punktowych, które mogą pomóc w zobrazowaniu stabilności ropy w procesach technologicznych i przemysłowych z udziałem temperatury¹⁹.

S-value

Černý i współpr.³⁴ wykorzystali metodę *S*-value wg normy³³ do badania stabilności ropy naftowej, frakcji naftowych i pozostałości próżniowych, asfaltów i paliw. Celem pracy było scharakteryzowanie różnych frakcji pozostałości naftowych za pomocą automatycznego miareczkowania oraz ocena parametrów stabilności i porównanie ich z wybranymi właściwościami. Wykazano, że metoda ta pozwala ocenić stabilność asfaltenów i określić związek między jego starzeniem a stabilnością *S*-value. Nie powinna być jednak stosowana do oceny stabilności olejów opałowych, ponieważ daje podobne rezultaty zarówno dla próbek stabilnych, jak i niestabilnych.

Derakhesh i współpr.⁵⁵ wykazali związek pomiędzy zachowaniem asfaltenów w temperaturze pokojowej a początkiem koksowania w temperaturze powyżej 450°C. Wyniki pokazały, że im mniej stabilna mieszanka, tym szybsze tempo i większy stopień zanieczyszczenia, co jest doskonałym przykładem zrozumienia stabilności w procesach rafineryjnych, w których dochodzi do wytrącania zanieczyszczeń ropy naftowej. Corma Canós i współpr.⁵⁴ badali bardzo ciężką ropę naftową, którą poddali obróbce z krótkim czasem kontaktu w temp. 510–580°C (najpierw termicznie, a następnie w obecności ciała stałego o małej aktywności katalitycznej). Modyfikując metodę wg normy³³, wykazano, że obróbka termiczna poprawiła właściwości ropy naftowej i spowodowała niemalże brak jakichkolwiek zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w *n*-heptanie.

Metody mikroskopowe

Badania stabilności ropy naftowej za pomocą analizy mikroskopowej zgodnie z normą³³ wykonuje się za pomocą mikroskopu optycznego z maksymalnym powiększeniem

200×. Stabilność jest wartością obliczoną bazującą na ilościowym dodawaniu odczynników lub ropy do badanej próbki zgodnie z procedurą zawartą w tej normie. Podczas badania obserwuje się wielkość oraz ilość strączanych asfaltenów, których ocena określa końcowy punkt analizy. Na podstawie zarejestrowanych mikrofotografii oraz objętości zużytych rozpuszczalników wyznacza się parametr stabilności, określony jako *P*-value. Własne analizy mikroskopowe dowiodły, że ropy o małej zawartości asfaltenów (głównie ropy lekkie) po dodaniu *n*-heptanu nie wykazywały wytrącania asfaltenów lub było ono trudne do zaobserwowania, nawet przy maksymalnym powiększeniu obrazu³⁵.

Podczas identyfikacji mikroskopowej można zmieniać oraz weryfikować wpływ różnych czynników na proces badania. Buckley³⁵ przeprowadził badania mikroskopowe początku wytrącania się asfaltenów w mieszaninach ropy i osadach. Rezultaty badań wykazały, że rozpuszczalniki polarne lub środki strącające mogą wpłynąć na zmianę współczynnika załamania światła, przy którym rozpoczyna się flokulacja. Z kolei Wang i Buckley³⁶ wykazali, że toluen działa jak idealny rozpuszczalnik w mieszaninach z ropą naftową oraz asfaltenami. Na tej podstawie można stworzyć przewidywalny model rozpuszczalności asfaltenów, który określany jest przez zarejestrowanie początku wytrącania się asfaltenów za pomocą metody ilościowego pomiaru współczynnika załamania światła. Ashoori i współpr.³⁷ za pomocą badań mikroskopowych wykazali, że wielkość cząstek asfaltenów mieści się w zakresie 1–4 μm dla każdej przygotowanej mieszaniny ropy naftowej z rozpuszczalnikiem, niezależnie od zawartości *n*-heptanu. Zwiększenie stężenia *n*-heptanu spowodowało nagromadzenie cząstek asfaltenów, ale nie spowodowało zmiany ich wielkości. Hung i współpr.³⁸ zaobserwowali dwa różne zachowania: w pierwszym momencie flokulacji dla stabilnej ropy naftowej zaobserwowano szybki wzrost wielkości agregatów, a w przypadku ropy o małej stabilności wzrost ten był stopniowy. Maqbool i współpr.³⁷ wykazali, że czas wymagany do wytrącenia asfaltenów może w rzeczywistości wahać się od kilku minut do kilku miesięcy, w zależności od stężenia osadu. W kolejnych latach Maqbool i współpr.³⁹ rozszerzyli badania o wpływ temperatury na kinetykę wytrącania. Rezultaty wykazały, że jest to metoda, która nadaje się do interpretacji stabilności w zmiennych temperaturach.

Zalety i wady wybranych metod pomiarowych

W tabeli zestawiono najważniejsze zalety i wady opisanych metod badawczych. W szczególności należy zwrócić uwagę na zakres stosowalności metod do danych gatunków ropy. Ważnym aspektem wybrania i dopasowania metody do odpowiedniego gatunku ropy i danej analizy jest zawartość asfaltenów, ponieważ badania prowadzone metodami automatycznymi i manualnymi mogą prowadzić do różnych wyników, co wpływa na różną ocenę stabilności. W tabeli zestawiono najważniejsze informacje dotyczące opisanych metod badawczych, wśród których znajduje się interpretacja

zakresów stosowalności. Normy, które są przeznaczone dla danej metody określają wstępnie, dla jakich materiałów stosowana może być dana procedura badawcza. Niemniej jednak laboratoryjne badania wielu autorów, w tym także autorów tego opracowania^{32, 34, 36, 48, 49, 51, 53, 60–62}, wykazały, że istnieją ropy naftowe oraz ich mieszaniny, dla których wyniki badań stabilności i kompatybilności będą obciążone mniejszym lub większym błędem, mimo spełniania zakresów zastosowań ujętych w normach^{22, 28–30}.

Podsumowanie i wnioski

Z badań przedstawionych w pracach^{48–51} wynika, że skuteczność metody SARA powinna być większa dla ropy naftowych lub bituminu o niskim API niż dla ropy naftowych o średnim lub wysokim API, ze względu na różnice wartości współczynnika dla frakcji polarnych.

Połączenie dwóch stabilnych próbek ropy naftowej może tworzyć niestabilną mieszaninę, dlatego zautomatyzowana metoda *P*-value może być stosowana do tworzenia map stabilności ropy bazowych oraz mieszanin dwu- i trójskładnikowych. Ponadto analizator *P*-value minimalizuje błędy wynikające z czynnika ludzkiego podczas wizualnej interpretacji wyniku testu⁶².

Test punktowy jest odpowiednią metodą do identyfikacji różnych właściwości badanych substancji oraz zmiany początku flokulacji asfaltenów pod wpływem zmiany warunków badań, takich jak temperatura i dodatek odczynników³². Testy punktowe najlepiej sprawdzają się do identyfikacji wstępnej ropy bazowych, a także w badaniach z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych.

Analiza *S*-value znajduje zastosowanie w badaniach produktów poddawanych procesom rafineryjnym, w tym wybranych ropy naftowych i paliw ciężkich, ale nie będzie odpowiednia dla olejów opałowych, ponieważ daje podobne rezultaty zarówno dla próbek stabilnych, jak i niestabilnych^{34, 35}. Badania stabilności *S*-value mogą służyć do określania stopnia zanieczyszczenia w procesach rafineryjnych, w których w instalacjach osiąga się temperatury mogące powodować wytrącanie się zanieczyszczeń z ropy naftowej. Rezultaty badań stabilności *S*-value przeprowadzone przez Derakhshesh i współpr.³³ pokazały, że im mniej stabilna mieszanina, tym większy stopień i większa szybkość zanieczyszczenia.

Metody mikroskopowe mogą być z powodzeniem stosowane dla ciężkich i średnich ropy naftowych o zawartości asfaltenów powyżej 1%. Własne analizy mikroskopowe dowiodły, że ropy o zawartości asfaltenów poniżej tej wartości po dodaniu odczynnika strącającego, jakim jest *n*-heptan, nie wykazują wytrącania asfaltenów lub jest ono trudne do zaobserwowania, nawet przy maksymalnym powiększeniu obrazu³⁵. Metody mikroskopowe są cenne do identyfikacji stabilności w zmiennych temperaturach, ponieważ w temperaturach podwyższonych czas początku wytrącania asfaltenów jest krótszy, a ich rozpuszczalność

Table. Advantages and disadvantages of crude oil stability and compatibility testing methods

Tabela. Zalety i wady metod badań stabilności i kompatybilności rop naftowych

Metoda	Zakres stosowalności	Zalety metody	Wady metody	Literatura
SARA ²²⁾	ropy naftowe lub bifuminy o niskim API; możliwość badania rop lekkich	małe ilości próbki (20 mg/mL); zastosowane rozpuszczalniki mogą być wielokrotnie wykorzystywane; brak konieczności odseparowania asfaltenów z próbki przed badaniem; możliwość analizowania kilku próbek jednocześnie; charakteryzuje główne węglowodorowe składniki ropy naftowej; stosunkowo niedrogie detektory jonizacji płomienia – długi czas eksploatacji; niewielkie wymagania konserwacyjne; określanie kompatybilności na podstawie profilu chemicznego;	uzyskane wyniki zależą od założenia, że każda frakcja ma równy współczynnik odpowiedzi FID; niektóre frakcje są łatwiej jonizowane w płomieniu wodorowym, co daje większy procent powierzchni w porównaniu z ich procentem masowym w ropie naftowej i odwrotnie; stosunkowo mała precyzja przy oznaczaniu małych zawartości grupowych (na poziomie do 2,5% mas.); czasochłonność metody; duże zużycie składników eluentu wg normy ²²⁾ niewłaściwa dla rop o temperaturze wrzenia poniżej 260°C; wpływ wilgoci i kurzu na wyniki; nie wykrywa związków nieorganicznych; możliwość niekompletnego rozdziału na frakcje grupowe; nie uwzględnia lepkości (dynamika procesów fizykochemicznych)	48, 49, 51, 60, 61
P-value ²³⁾	identyfikacja próbek surowej ropy naftowej oraz mieszanin dwuskładnikowych i trójskładnikowych; wg normy przeznaczona do paliw ciężkich (zawartość asfaltenów < 0,05% mas.)	stosunkowo łatwy sposób przygotowania próbek do analizy; stosunkowo łatwy sposób interpretacji wyników na poziomie podstawowym; indeks stabilności dla rop bazowych koreluje z innymi metodami (np. S-value); brak konieczności odseparowania asfaltenów z próbki przed badaniem; możliwość potwierdzenia wyników dodatkowymi testami: równoważnikiem toluenowym, IN i SBN; granica stabilności uzależniona od właściwości rop, dla niektórych stabilność określana jako P-value > 1,6 lub > 1,8 lub > 2,0	subiektywna ocena wyniku w przypadku metody manualnej; czasochłonna analiza; bardzo duże zużycie rozpuszczalników na 1 próbkę (do 165 mL n-heptanu i do 180 mL toluenu); metoda jakościowa; w przypadku metody manualnej wyniki mogą być uzależnione od jakości bibuły (wielkości porów)	62
Test punktowy ²⁰⁾	podstawowa identyfikacja każdego gatunku ropy w stanie bazowym oraz z rozpuszczalnikami	nieskomplikowana detekcja; szybki czas wykonania analizy; możliwość identyfikacji ropy w stanie surowym	konieczność stosowania dodatkowych testów w celu identyfikacji stabilności	32
S-value ³¹⁾	do określania stopnia zanieczyszczenia w zależności od temperatury; nieodpowiednia do olejów opałowych; według normy przeznaczona do paliw ciężkich i rop surowych o zaw. asfaltenów < 0,5% mas.	zautomatyzowany sposób detekcji; możliwość analizowania do 3 próbek jednocześnie; krótki czas analizy, do 30 min; niewielka ilość próbki podstawowej (maks. do 10 g ropy); niewielkie wymagania konserwacyjne	ograniczona dostępność sprzętu; interpretacja mechanizmów zachodzących w próbce wymaga specjalistycznej wiedzy; przystosowana do wykrywania momentu wytrącania się asfaltenów z próbek rop surowych	34, 53
Metody mikroskopowe ³²⁾	dla ciężkich i średnich rop naftowych o zawartości asfaltenów powyżej 1%	możliwość szybkiej weryfikacji zachowania ropy (czy zachowuje się jak ropa, toluen czy heptan); możliwość badania ilościowego asfaltenów w próbce; możliwość interpretacji nietypowych zachowań rop z odczynnikami, które mogą wspomóc interpretację wyników prowadzoną innymi metodami; nieskomplikowana procedura badawcza; dokumentacja mikroskopowa w postaci zdjęć	czasochłonna analiza; procedura dostosowana dla próbek zawierających powyżej 1% asfaltenów; możliwość błędnego wyboru procedury pomiarowej w zależności od charakteru ropy (wybór 1 z 3 procedur)	36

jest większa, co może w pewnym stopniu odzwierciedlić procesy wielkoskalowe, rafineryjne.

Przeprowadzając badania stabilności tej samej próbki ropy naftowej za pomocą różnych metod, nie zawsze można uzyskać zbieżne wyniki. Nie istnieje jedna, idealna metoda badań stabilności rop naftowych. Każda norma zawiera informacje na temat zakresu stosowności wybranej metody dla danej ropy naftowej lub paliw ciężkich, a zatem nie każda metoda będzie miała zastosowanie do badań każdego gatunku ropy naftowej, a tym bardziej mieszaniny. Kluczowa jest zatem doświadczalna weryfikacja i możliwość zastosowania wybranych metod badawczych w ujęciu praktycznym i dostosowanie zaleceń norm do badań różnych gatunków rop.

Otrzymano: 03-08-2023

LITERATURA

- [1] K. Barker, Mat. Konf. "Understanding Paraffin and Asphaltene Problems in Oil and Gas Wells", Arkansas, July 16, 2003.
- [2] S.A. Raya, I.M. Saaid, A.A. Ahmed, A.A. Umar, *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* 2020, **10**, nr 4, 1711, <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00830-7>.
- [3] W. Krasodomski, B. Altkorn, A. Duda, S. Szuflińska, M. Krasodomski, *Nafta Gaz* 2020, nr 5, 332, <https://doi.org/10.18668/NG.2020.05.06>.
- [4] S. Szuflińska, W. Krasodomski, J. Kuśnierczyk, M. Wojnicki, M. Warnecki, *Nafta Gaz* 2020, nr 8, 533, <https://doi.org/10.18668/NG.2020.08.06>.
- [5] F.M. Adebisi, *Pet. Sci. Technol.* 2020, **38**, nr 21, 962, <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1804400>.
- [6] S.I. Ali, S.M. Lalji, J. Haneef, U. Ahsan, S.M. Tariq, S.T. Tirmizi, R. Shamim, *Fuel* 2021, **299**, 120874, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120874>.
- [7] A. Patil, K. Arnesen, A. Holte, U. Farooq, A. Brunsvik, T. Størseth, S.T. Johansen, *Fuel* 2021, **290**, 120070, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120070>.
- [8] F.J. Weinberg, M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem.* 1949, **41**, nr 8, 1945.
- [9] R. Xiong, J. Guo, W. Kiyiing, H. Feng, T. Sun, X. Yang, Q. Li, *ACS Omega* 2020, **5**, nr 34, 21420, <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01779>.
- [10] E. Rogel, O. León, Y. Espidel, Y. González, *SPE Prod. Fac.* 2001, **16**, 84.
- [11] J.W. Holmes, J.A. Bullin, *Hydrocarb. Process.* 1983, **62**, nr 9, 101.
- [12] I.N. Evdokimov, *Problems of incompatibility of oils when they are mixed*, praca doktorska, National University of Oil and Gas, Moskwa 2008.
- [13] R. Sultanbekov, S. Islamov, D. Mardashov, I. Beloglazov, T. Hemmingsen, *J. Mar. Sci. Eng.* 2021, **9**, nr 10, 1067, <https://doi.org/10.3390/jmse9101067>.
- [14] O. León, E. Rogel, J. Espidel, G. Torres, *Energy Fuels* 2000, **14**, nr 1, 6, <https://doi.org/10.1021/ef9901037>.
- [15] G.A. Mansoori, EOLSS, UNESCO, 2009, 5, <https://www.eolss.net/sample-chapters/c08/E6-185-03.pdf>.
- [16] J.L. Stark, S. Asomaning, *Pet. Sci. Technol.* 2003, **21**, nr 3-4, 569, doi:10.1081/lft-120018539.
- [17] D.M. Jewell, E.W. Albaugh, B.E. Davis, R.G. Ruberto, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 1974, **13**, 3, 278, <https://doi.org/10.1021/i160051a022>.
- [18] R. Guzmán, J. Ancheyta, F. Trejo, S. Rodríguez, *Fuel* 2017, **188**, 530, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.012>.
- [19] R. Guzmán, S. Rodríguez, P. Torres-Mancera, J. Ancheyta, *Energy Fuels* 2021, **35**, nr 1, 408, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03301>.
- [20] D.M. Jewell, J.H. Weber, J.W. Bunger, H. Plancher, D.R. Latham, *Anal. Chem.* 1972, **44**, nr 8, 1391, <https://doi.org/10.1021/ac60316a003>.
- [21] A. Karevan, M. Zirrahi, H. Hassanzadeh, *ACS Omega* 2022, **7**, nr 22, 18897, <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01880>.
- [22] IP 469/01, 2006, *Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection*. https://ses-analysesysteme.de/IATROSCAN_UK.htm, dostep 24.08.2023 r.
- [23] M. Tajima, S. Suhara, M. Imamura, A. Furuta, *Catal. Today* 1998, **43**, nr 3-4, 347, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00163-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00163-1).
- [24] A.T. Pauli, *ACS Div. Fuel Chem.* 1996, **41**, nr 4, 310, 1276.
- [25] M. Orea, Y. Mujica, A. Diaz, G. Lizardo, J. Bruzual, G. Bazdikian, T. Arraga, Mat. Konf. "HOLA 2015", Bogota, 2015, 219, <https://www.researchgate.net/publication/286937181>.
- [26] S. Asomaning, *Pet. Sci. Technol.* 2003, **21**, nr 3-4, 581, <https://doi.org/10.1081/LFT-120018540>.
- [27] D7112, 2017, *Standard test method for determining stability and compatibility of heavy fuel oils and crude oils by heavy fuel oil stability analyzer (optical detection)*.
- [28] D4740, 2020, *Standard test method for cleanliness and compatibility of residual fuels by spot test*.
- [29] A. Vráblík, D. Schlehöfer, K. Dłasková Jaklová, J.M. Hidalgo Herrador, R. Černý, *ACS Omega* 2022, **7**, nr 2, 2127, <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05660>.
- [30] SMS-2712, *Shell Spot Test*, <http://www.zematra-marine.com/stability-2>.
- [31] W.E.M. Schermer, P.M.J. Melein, F.G.A. van den Berg, *Pet. Sci. Technol.* 2004, **22**, nr 7-8, 1045; <https://doi.org/10.1081/LFT-120038695>.
- [32] D 7157, 2018, *Standard test method for determination of intrinsic stability of asphaltene-containing residues, heavy fuel oils, and crude oils (n-heptane phase separation; optical detection)*.
- [33] R. Černý, J. Hamerníková, P. Jiša, J.M. Hidalgo, A. Vráblík, Mat. Konf. 5th International Conference on Chemical Technology, Czech Society of Industrial Chemistry, Mikulov, 2017, 304.
- [34] D 8253, 2020, *Standard test method for determination of the asphaltene solvency properties of bitumen, crude oil, condensate and/or related products for the purpose of calculating stability, compatibility for blending, fouling, and processibility (manual microscopy method)*.
- [35] S. Fakher, M. Ahdaya, M. Elturki, A. Imqam, *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* 2020, **10**, nr 3, 1183, <https://doi.org/10.1007/s13202-019-00811-5>.
- [36] T. Maqbool, A.T. Balgoa, H.S. Fogler, *Energy Fuels* 2009, **23**, nr 7, 3681, <https://doi.org/10.1021/ef9002236>.
- [37] K. Bambinek, A. Przyjazny, G. Boczkaj, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023, **62**, nr 1, 2, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02532>.
- [38] A.A. Sulaimon, J.K.M. de Castro, S. Vatsa, *J. Pet. Sci. Eng.* 2020, **190**, 106782, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106782>.
- [39] S. Bharati, G.A. Rastum, R. Löberg, *Org. Geochem.* 1994, **22**, nr 3-5, 835, [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90143-0](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90143-0).
- [40] S. Bharati, R. Patience, N. Mills, T. Hanesand, *Org. Geochem.* 1997, **26**, nr 1-2, 49, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00152-0](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00152-0).
- [41] D.A. Karlsen, S.R. Larter, *Org. Geochem.* 1991, **17**, nr 5, 603, [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90004-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(91)90004-4).
- [42] Z. Liao, A. Geng, *Org. Geochem.* 2002, **33**, nr 12, 1477, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00179-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00179-1).
- [43] J. Vela, V.L. Cebolla, L. Membrado, J.M. Andrés, *J. Chromatogr. Sci.* 1995, **33**, nr 8, 417, <https://doi.org/10.1093/CHROMSCI/33.8.417>.
- [44] M.A. Poirier, A.E. George, *J. Chromatogr. Sci.* 1983, **21**, nr 7, 331, <https://doi.org/10.1093/CHROMSCI/21.7.331>.
- [45] L.L. Leazar, *J. Chromatogr. Sci.* 1986, **24**, nr 8, 340, <https://doi.org/10.1093/CHROMSCI/24.8.340>.
- [46] C. Jiang, S.R. Larter, K.J. Noke, L.R. Snowdon, *Org. Geochem.* 2008, **39**, nr 8, 1210, <https://doi.org/10.1016/J.ORGEOCHEM.2008.01.013>.
- [47] H. Bisht, M. Reddy, M. Malvankar, R.C. Patil, A. Gupta, B. Hazarika, A.K. Das, *Energy Fuels* 2013, **27**, nr 6, 3006, <https://doi.org/10.1021/EF4002204>.
- [48] R.B. Boysen, J.F. Schabron, *Energy Fuels* 2013, **27**, nr 8, 4654, <https://doi.org/10.1021/ef400952b>.
- [49] T. Fan, J.S. Buckley, *Energy Fuels* 2002, **16**, nr 6, 1571, <https://doi.org/10.1021/EF0201228>.
- [50] J.F. Masson, T. Price, P. Collins, *Energy Fuels* 2001, **15**, nr 4, 955, <https://doi.org/10.1021/EF0100247>.
- [51] R. Katona, R. Lócskai, G. Bátor, A. Krójer, T. Kovács, *HJIC* 2019, **47**, nr 2, 11, <https://doi.org/10.33927/HJIC-2019-15>.
- [52] M. Derakhsh, P. Eaton, B. Newman, A. Hoff, D. Mitlin, M.R. Gray, *Energy Fuels* 2013, **27**, nr 4, 1856.
- [53] A. Corma Canós, L. Sauvinaud, Y. Mathieu, L. Almanza Rubiano, C. Gonzalez Sanchez, T. Chanaga Quiroz, *Catal. Sci. Technol.* 2018, **8**, nr 2, 540, <https://doi.org/10.1039/CTCY01281K>.
- [54] J.S. Buckley, *Fuel Sci. Technol. Int.* 1996, **14**, nr 1-2, <https://doi.org/10.1080/08843759608947562>.
- [55] J. Wang, J.S. Buckley, *Energy Fuels* 2003, **17**, nr 6, 1445, <https://doi.org/10.1021/EF030030Y>.
- [56] S. Ashoori, M. Jamialahmadi, S.H. Müller, M. Fathi, K.Q. Neshaghi, A. Abedini, H. Malakkolahi, *Pet. Sci. Technol.* 2012, **30**, nr 16, 1639, <https://doi.org/10.1080/10916460903394193>.
- [57] J. Hung, J. Castillo, A. Reyes, *Energy Fuels* 2005, **19**, nr 3, 898, <https://doi.org/10.1021/EF0497208>.
- [58] T. Maqbool, P. Srikiratiwong, H.S. Fogler, *Energy Fuels* 2011, **25**, nr 2, <https://doi.org/10.1021/ef101112r>.
- [59] S.A. Khan, S. Sarfraz, D. Price, *Pet. Sci. Technol.* 2012, **30**, nr 23, 2401, <https://doi.org/10.1080/10916466.2010.518188>.
- [60] A. Karevan, H.S. Yamchi, M. Aghajamali, M. Zirrahi, H. Hassanzadeh, *Energy Fuels* 2021, **35**, nr 21, 17642, <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.518188>.
- [61] O. Pilviö, J. Vilhunen, J. Tummavuori, *ACS Div. Fuel Chem.* 1998, **43**, 310.