

ROPA NAFTOWA GAZ ZIEMNY I PRZETWORY NAFTOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-64
	Oznaczanie składu strukturalnego metodą n-d-M	0530-05
		Grupa katalogowa II 09

### 1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie składu strukturalnego metodą n-d-M w produktach naftowych o początkowej temperaturze wrzenia powyżej 200°C a także w olejach syntetycznych otrzymanych na drodze polimeryzacji.

1.2. Zastosowanie. Metodę n-d-M stosuje się dla produktów, które odpowiadają następującym wymaganiom:

- a) zawierają węglowodory nienasycone,
- b) zawierają siarkę powyżej 2%,
- c) zawierają azot powyżej 0,5%,
- d) zawierają tlen powyżej 0,5%,
- e) zawierają atomy węgla w cząsteczkach o budowie pierścieniowej (węglowodory aromatyczne i naftenowe) powyżej 75%,
- f) w których zawartość węgla w cząsteczkach aromatycznych przekracza półtora razy zawartość węgla w cząsteczkach naftenowych,
- g) których ciężar cząsteczkowy jest mniejszy od 200,
- h) zawierają więcej niż 4 pierścienie w cząsteczce,
- i) zawierają w cząsteczkach pierścienie aromatyczne mniej niż 50%.

### 1.3. Normy związane

- PN-61/C-04000 Przetwory naftowe. Pobieranie próbek  
 PN-53/C-04005 Przetwory naftowe. Gęstość (masa właściwa). Oznaczanie piknometrem  
 PN-55/C-04088 Przetwory naftowe. Oznaczanie siarki metodą spalania w piecu rurowym  
 BN-63/0530-02 Przetwory naftowe. Oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego metodą kriometryczną

### 2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania polega na obliczaniu zawartości węgla w pierścieniach aromatycznych i naftenowych oraz liczby tych pierścieni na podstawie oznaczonej gęstości, ciężaru cząsteczkowego, współczynnika załamania światła i zawartości siarki.

#### 2.2. Wykonanie oznaczeń do obliczenia składu grupowego

2.2.1. Oznaczanie gęstości - wykonać w temperaturze 20°C wg PN-53/C-04005. W przypadku gdy w temperaturze 20°C badany produkt jest za gęsty lub zauważy się wydzielanie twardej parafiny, oznaczanie należy wykonać w temperaturze 40 lub 70°C.

2.2.2. Oznaczanie współczynnika załamania światła należy wykonać w temperaturze 20°C refraktometrem typu Abbego. W przypadku gdy w temperaturze 20°C badany produkt jest za gęsty lub zauważy się wydzielanie twardej parafiny, oznaczanie należy wykonać w temperaturze 40 lub 70°C.

Nakład wznowiony (Wyd. II)

Instytut Technologii Nafty  
 Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafinerii Nafty dnia 31 sierpnia 1964 r.  
 jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 27 stycznia 1965 r. (Mon. Pol. nr 5/1965 poz. 17)

2.2.3. Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego - zgodnie z BN-63/0530-02

2.2.4. Oznaczanie siarki wykonać zgodnie z PN-55/C-04088.

2.3. Obliczanie składu grupowego

2.3.1. Obliczanie zawartości węgla w poszczególnych grupach węglowodorów

2.3.1.1. Obliczanie współczynnika  $v$  i  $w$

$$v = 2,51 (n_D^{20} - 1,4750) - (\rho_{20} - 0,8510) \quad (1)$$

$$w = (\rho_{20} - 0,8510) - 1,11 (n_D^{20} - 1,4750) \quad (2)$$

w których:

$\rho_{20}$  - gęstość w temperaturze 20°C badanego produktu,

$n_D^{20}$  - współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C badanego produktu,

1,4750 - współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C hipotetycznego węglowodoru parafinowego o prostym łańcuchu, składającym się z nieskończonej ilości grup  $\text{CH}_2$ ,

0,8510 - gęstość przy temperaturze 20°C hipotetycznego węglowodoru parafinowego jak wyżej.

W przypadku gdy gęstość i współczynnik załamania światła były oznaczane w temperaturze 40°C, wówczas  $n_D^{40}$  hipotetycznego węglowodoru parafinowego = 1,4767,  $\rho_{40}$  hipotetycznego węglowodoru parafinowego = 0,8579. Do obliczenia  $v$  zamiast 2,51 należy przyjąć wartość 2,47. W przypadku gdy gęstość i współczynnik załamania światła były oznaczane w temperaturze 70°C, wówczas  $n_D^{70}$  hipotetycznego węglowodoru parafinowego = 0,4600,  $\rho_{70}$  hipotetycznego węglowodoru parafinowego = 0,8280. Do obliczenia  $v$  zamiast 2,51 należy przyjąć wartość 2,42.

2.3.1.2. Obliczanie zawartości węgla  $C_A$  w pierścieniach aromatycznych. Zawartość węgla  $C_A$  w pierścieniach aromatycznych, w procentach, obliczyć wg następujących wzorów:

a) W przypadku gdy współczynnik  $v$  obliczony na podstawie 2.3.1.1 wykaże wartość dodatnią, wówczas

$$C_A = 430 v + 3660 \frac{1}{M} \quad (3)$$

W przypadku gdy gęstość i współczynnik załamania światła były oznaczane w temperaturze 40°C, wówczas zamiast 430 należy przyjąć wartość 422, a w przypadku wykonania powyższych oznaczeń w temperaturze 70°C zamiast 430 należy przyjąć wartość 410.

b) W przypadku gdy współczynnik  $v$  obliczony na podstawie 2.3.1.1 wykaże wartość ujemną, wówczas

$$C_A = 670 v + 3660 \frac{1}{M} \quad (4)$$

w których  $M$  oznacza ciężar cząsteczkowy.

W przypadku gdy gęstość i współczynnik załamania światła były oznaczane w temperaturze 40°C, wówczas zamiast 670 należy przyjąć wartość 690, a w przypadku wykonania powyższych oznaczeń w temperaturze 70°C, wówczas zamiast 670 należy przyjąć wartość 720.

2.3.1.3. Obliczanie sumy zawartości węgla  $C$  w pierścieniach aromatycznych i naftenowych. Zawartość węgla  $C$  w pierścieniach aromatycznych i naftenowych w procentach, należy obliczyć wg następujących wzorów:

a) W przypadku gdy współczynnik  $w$  obliczony na podstawie 2.3.1.1 wykaże wartość dodatnią, wówczas

$$C = 820 w - 3 S + 10000 \frac{1}{M} \quad (5)$$

W przypadku gdy gęstość i współczynnik załamania światła były oznaczane w 40°C, wówczas

$$C = 802w - 3S + 10600 \frac{1}{M}$$

W przypadku gdy gęstość i współczynnik załamania światła były oznaczane w 70°C, wówczas

$$C = 775w - 3S + 11500 \frac{1}{M}$$

b) W przypadku gdy współczynnik  $w$  obliczony na podstawie 2.3.1.1 wykaże wartość ujemną, wówczas

$$C = 1440w - 3S + 10600 \frac{1}{M} \quad (6)$$

W przypadku gdy gęstość i współczynnik załamania światła były oznaczane w temperaturze 40°C, wówczas

$$C = 1424w - 3S + 11200 \frac{1}{M}$$

W przypadku gdy gęstość i współczynnik załamania światła były oznaczane w temperaturze 70°C, wówczas

$$C = 1400w - 3S + 12100 \frac{1}{M}$$

w których:

$M$  - ciężar cząsteczkowy badanego produktu,

$S$  - zawartość siarki, %.

W przypadku gdy zawartość siarki jest mniejsza od 0,1%, nie należy jej uwzględnić.

W przypadku gdy  $w = 0$ , wówczas należy zastosować wyżej podane obydwa wzory (5 i 6) lub ich odpowiedniki dla temperatur 40 i 70°C. Jako wynik ostateczny należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników otrzymanych z obliczeń przy zastosowaniu tych dwóch wzorów.

2.3.1.4. Obliczanie zawartości węgla  $C_N$  w pierścieniach naftenowych. Zawartość węgla  $C_N$  w pierścieniach naftenowych, w procentach, obliczyć wg wzoru

$$C_N = C - C_A \quad (7)$$

2.3.1.5. Obliczanie zawartości węgla  $C_P$  w węglowodorach o budowie parafinowej. Zawartość węgla  $C_P$  w węglowodorach parafinowych, w procentach, obliczyć wg wzoru

$$C_P = 100 - C \quad (8)$$

2.3.2. Obliczanie średniej liczby pierścieni w drobinie

2.3.2.1. Obliczanie średniej liczby pierścieni aromatycznych w drobinie. Średnią liczbę pierścieni aromatycznych  $P_A$  w drobinie należy obliczyć wg wzorów:

a) W przypadku gdy współczynnik  $v$  obliczony na podstawie 2.3.1.1 wykaże wartość dodatnią, wówczas

$$P_A = 0,44 + 0,055 Mv \quad (9)$$

b) W przypadku gdy współczynnik  $v$  obliczony na podstawie 2.3.1.1 wykaże wartość ujemną, wówczas

$$P_A = 0,44 + 0,080 Mv \quad (10)$$

W przypadku gdy gęstość i współczynnik załamania światła były oznaczane w temperaturze 40°C, wówczas w obydwóch wzorach zamiast 0,44 należy przyjąć wartość 0,43, a jeżeli były oznaczane w 70°C zamiast 0,44 - wartość 0,41.

**2.3.2.2. Obliczanie średniej liczby pierścieni aromatycznych i naftenowych  $P$  w drobinie.** Średnią liczbę pierścieni aromatycznych i naftenowych  $P$  w drobinie obliczyć według wzorów:

a) W przypadku gdy współczynnik  $w$  obliczony na podstawie 2.3.1.1 wykaże wartość dodatnią, wówczas

$$P = 1,33 + 0,146 M (w - 0,005 S) \quad (11)$$

b) W przypadku gdy współczynnik  $w$  obliczony na podstawie 2.3.1.1 wykaże wartość ujemną, wówczas

$$P = 1,33 + 0,180 M (w - 0,005 S) \quad (12)$$

W przypadku gdy gęstość i współczynnik załamania światła były oznaczane w temperaturze  $40^{\circ}\text{C}$ , wówczas w obydwóch wzorach należy przyjąć zamiast 1,33 wartość 1,42, a jeżeli oznaczenia były wykonane w temperaturze  $70^{\circ}\text{C}$ , w obydwóch wzorach należy przyjąć zamiast 1,33 wartość 1,55.

**2.3.2.3. Obliczanie średniej liczby pierścieni naftenowych  $P_N$  w drobinie.** Średnią liczbę pierścieni naftenowych w drobinie należy obliczyć wg wzoru

$$P_N = P - P_A$$

### 2.3.3. Przykład obliczenia

Oznaczenie w temperaturze $20^{\circ}\text{C}$	
Znalezione eksperymentalnie	$n_D^{20} = 1,4881$ $\rho_{20} = 0,8790$ $M = 219$ $S = 0,97\%$
Obliczenie $V$ i $w$	$V = 2,51(1,4881 - 1,4750) - (0,8790 - 0,8510) = 0,0049$ $w = (0,8790 - 0,8510) - 1,11(1,4881 - 1,4750) = 0,0135$
Zawartość węgla w poszczególnych węglowodorach	$C_A = 430 V + 3660 \cdot \frac{1}{219} = 18,8\%$ $C = 820 w - 3 S + 10000 \cdot \frac{1}{219} = 53,8\%$ $C_N = C - C_A = 35,0\%$ $C_P = 100 - 53,8 = 46,2\%$
Zawartość pierścieni	$P_A = 0,44 + 0,055 M V = 0,50$ $P = 1,33 + 0,146 M (w - 0,005 S) = 1,60$ $P_N = P - P_A = 1,10$
Oznaczenie w temperaturze $40^{\circ}\text{C}$	
Znalezione eksperymentalnie	$n_D^{40} = 1,4767$ $\rho_{40} = 0,8579$ $M = 282$ $S = 0,29\%$
Obliczenie $V^{40}$ i $w^{40}$	$V^{40} = 2,47(1,4767 - 1,4750) - (0,8579 - 0,8510) = 0,0005$ $w^{40} = (0,8579 - 0,8510) - 1,11(1,4767 - 1,4750) = 0,0076$
Zawartość węgla w poszczególnych węglowodorach	$C_A = 422 V + 3660 \cdot \frac{1}{282} = 13,2\%$ $C = 802 w + 10600 \cdot \frac{1}{282} = 42,8\%$ $C_N = 42,8 - 13,2 = 29,6\%$ $C_P = 100 - 42,8 = 57,2\%$
Zawartość pierścieni	$P_A = 0,43 + 0,055 M V = 0,44$ $P = 1,42 + 0,146 M (w - 0,005 S) = 1,67$ $P_N = P - P_A = 1,23$

od. tablicy

	Oznaczenie w temperaturze 70°C
Znalezione eksperymentalnie	$n_D^{70} = 1,4505$ $Q_{70} = 0,8099$ $M = 261$ $S = 0,06\%$
Obliczenie $v^{70}$ i $w^{70}$	$V = 2,42(1,4505 - 1,4600) - (0,8099 - 0,8280) = 0,0049$ $w = (0,8099 - 0,8280) - 1,11(1,4505 - 1,4600) = 0,0076$
Zawartość węgla w poszczególnych węglowodorach	$C_A = 720 V + 3660 \frac{1}{261} = 10,5\%$ $C = 1400 w - 3 S + 12100 \frac{1}{261} = 35,5\%$ $C_N = C - C_A = 25,0\%$ $C_P = 100 - 35,5 = 64,5\%$
Zawartość pierścieni	$P_A = 0,41 + 0,080 M V = 0,31$ $P = 1,55 + 0,180 M (w - 0,005 S) = 1,18$ $P_N = P - P_A = 0,87$

K O N I E C