

ROPA NAFTOWA I PRZETWORY NAFTOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-68
	Oznaczanie zawartości <i>n</i> -alkanów metodą sorpcji na sorbencie kapilarnym	0533-07
		Grupa katalogowa II 19

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości *n*-alkanów w produktach naftowych o temperaturze wrzenia $50 \div 250^{\circ}\text{C}$ metodą sorpcji na sorbencie kapilarnym typ 5 A.

1.2. Zakres stosowania metody. Metoda niniejsza przeznaczona jest przede wszystkim do oznaczania zawartości *n*-alkanów od C_6 do C_{16} w koncentratkach *n*-alkanów oraz w surowcach do ich produkcji.

Metodę niniejszą stosuje się wyłącznie dla produktów naftowych pochodzących z zachowawczej destylacji ropy naftowej, nie zawierających dodatków oraz związków niewęglowodorowych (np. alkoholi).

1.3. Normy związane

PN-66/C-04000 Ropa naftowa i przetwory naftowe.

Pobieranie próbek

PN-67/C-04010 Przetwory naftowe. Destylacja normalna. Oznaczanie składu frakcyjnego

PN-56/C-04501 Analiza sitowa

BN-65/0532-03 Oznaczanie zawartości węglowodorów aromatycznych metodą chromatograficzną w produktach naftowych o temperaturze wrzenia od 35 do 245°C

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania polega na wprowadzeniu odaromatyzowanej próbki badanego produktu do zważonej kolumny wypełnionej sorbentem kapilarnym typ 5A adsorbującym *n*-alkany. Niezaadsorbowane przez sorbent związki wymywa się izopentanem, który następnie usuwa się przez odparowanie.

Zaadsorbowane *n*-alkany oznacza się wagowo z przyrostu masy sorbenta.

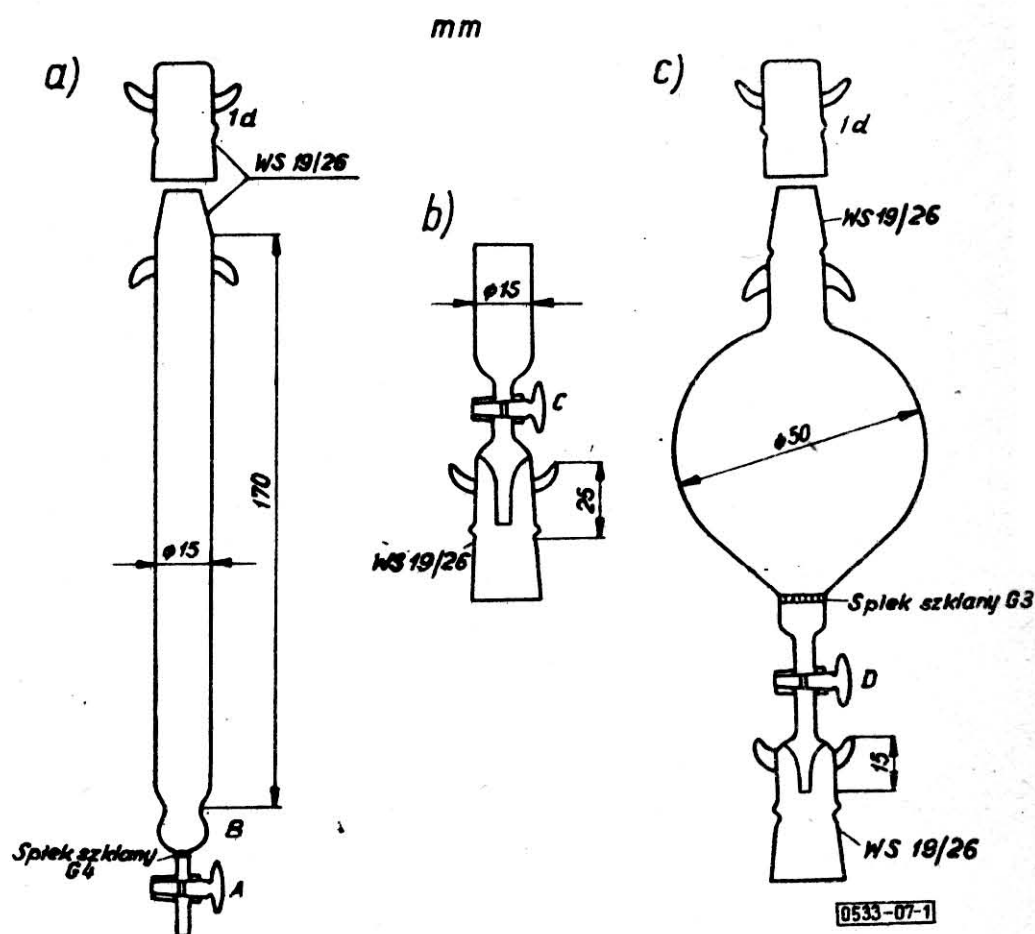
2.2. Aparatura i przyrządy

2.2.1. Aparatura

a) Aparat adsorpcyjny szklany do oznaczania zawartości *n*-alkanów (rys. 1) składający się z następujących elementów:

- kolumny adsorpcyjnej (rys. 1a) zakończonej u dołu kurkiem A, nad którym poniżej części kulistej wtopiony jest krążek ze szkła spiekane G4; górna część kolumny zakończona jest szlifem zewnętrznym WS 19/26,

- zbiornika (rys. 1b) na próbkę badanego produktu ze szlifem wewnętrznym WS 19/26,
- zbiornika (rys. 1c) na eluent ze szlifem wewnętrznym WS 19/26,
- kołpaka uszczelniającego (rys. 1d) ze szlifem wewnętrznym WS 19/26,
- odbieralnika - próbówki z zaznaczoną kresą na całym obwodzie określającą objętość 10 cm^3 (rys. 2a).



Rys. 1

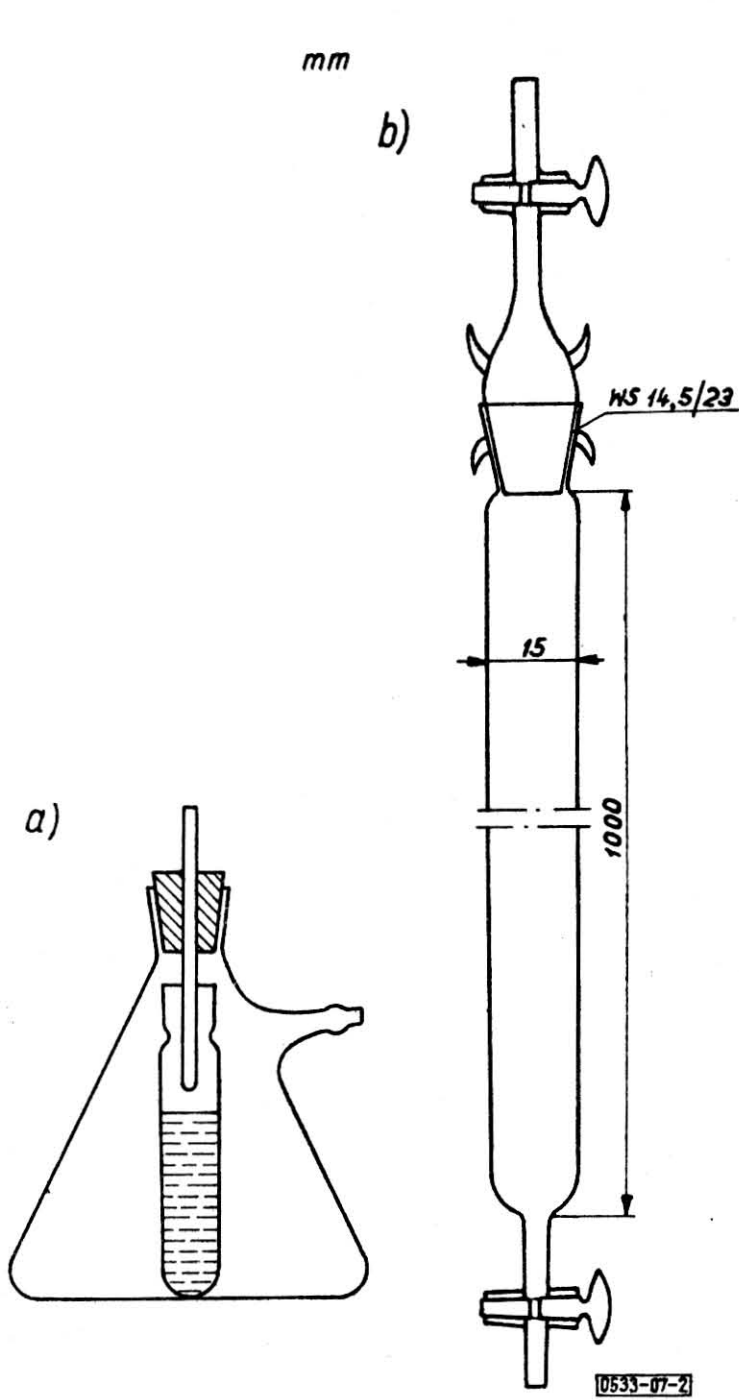
b) Kolumna szklana do osuszania powietrza (rys. 2b).

c) Kolumna szklana do odaromatyzowania próbki badanego produktu oraz do oczyszczania izopentanu (rys. 3a) składająca się z:

- kolumny właściwej A zaopatrzonej w płaszcz wodny,
- zbiornika B znajdującego się w górnej części kolumny A,

- nasadki D połączonej z jednej strony ze zbiornikiem B za pomocą szlif C, a z drugiej strony węzłem gumowym poprzez manometr rtęciowy i zawór redukcyjny z butlą zawierającą sprężony gaz.

Instytut Technologii Nafty
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafinerii Nafty dnia 5 marca 1968 r.
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 października 1968 r.
(Mon. Pol. nr 25/1968 poz. 166)



Rys. 2

d) Lejek szklany (rys. 3b). Długość nóżki lejka powinna być taka, aby po wstawieniu lejka w szlifowany otwór C zbiornika B koniec nóżki lejka wszedł do kolumny A na długość 10 ± 2 mm.

e) Odbieralnik - kolba kulista pojemności 250 cm^3 z zaznaczoną kresą na obwodzie określającą objętość 150 cm^3 zakończona szlifem WS 29/32.

f) Nasadki destylacyjne (rys. 4):

- nasadka z deflegmatorem do oddestylowania rozpuszczalnika bez doprowadzenia azotu (rys. 4a),

- nasadka z deflegmatorem i rurką doprowadzającą azot do przedmuchiwania próbki badanego produktu (rys. 4b).

g) Chłodnica szklana długości $400 \div 500$ mm.

h) Statyw do zamocowania kolumn.

i) Butla ze sprężonym azotem lub powietrzem zaopatrzona w zawór redukcyjny z precyzyjnym manometrem membranowym o pełnym wskazaniu skali do 1 at.

j) Manometr rtęciowy.

k) Przepływomierz dowolnego typu pozwalający na przepływ gazu z szybkością do $200 \text{ cm}^3/\text{min}$.

1) Próznomierz.

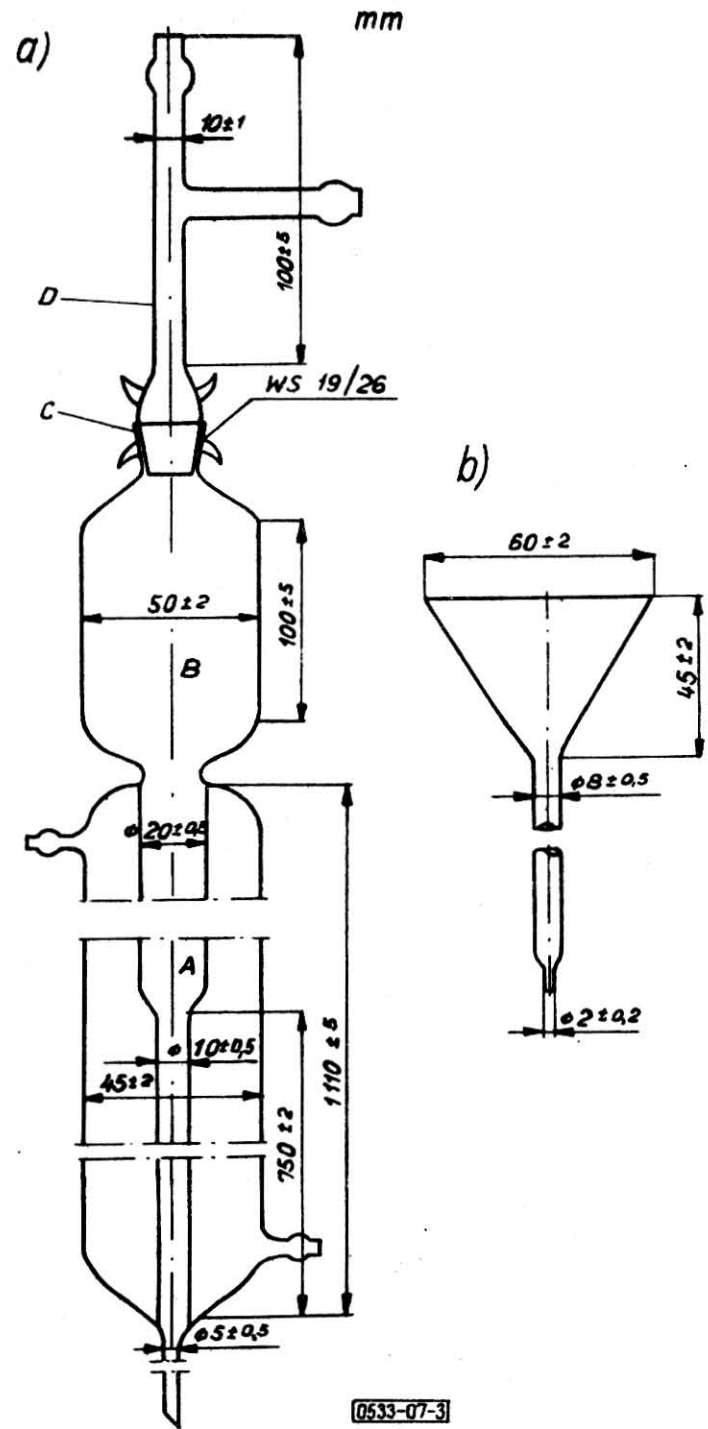
2) Pompa próżniowa.

2.2.2. Inne przyrządy

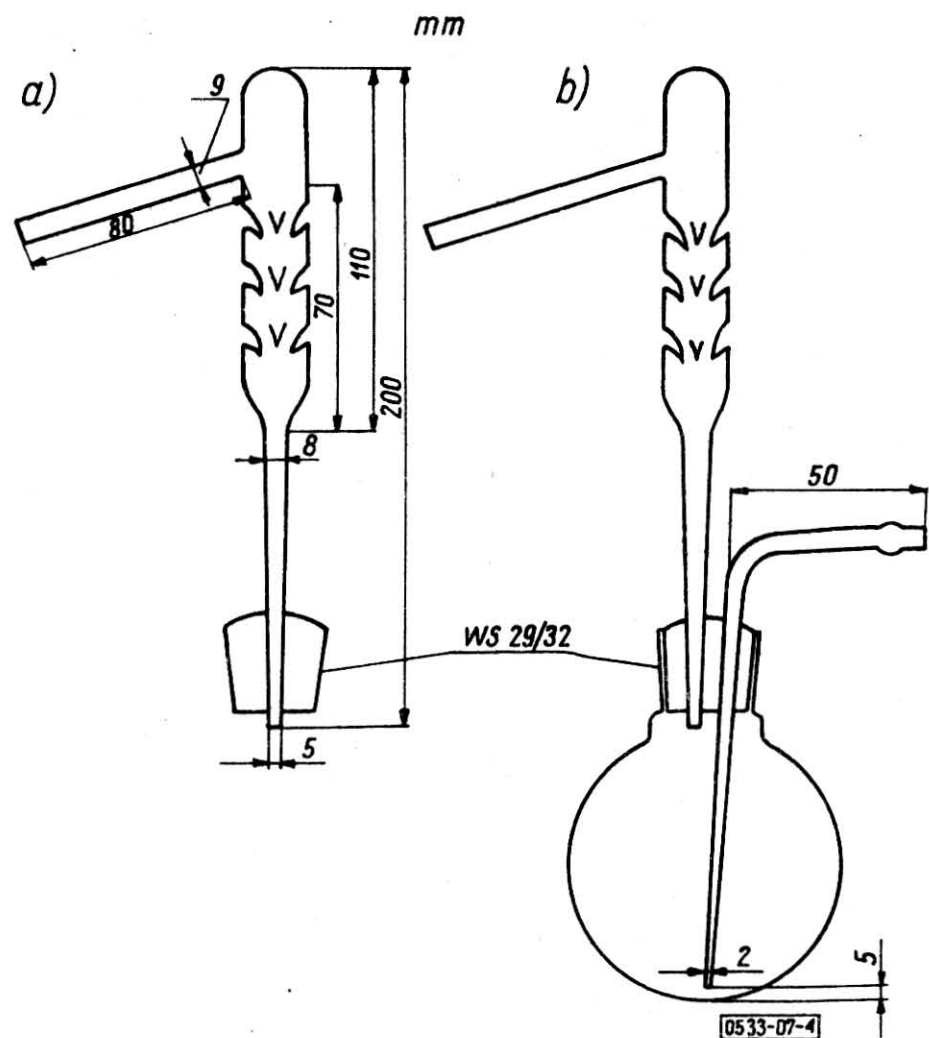
a) Piec mufłowy elektryczny z regulacją temperatury.

b) Suszarka elektryczna.

c) Łaźnia wodna.



Rys. 3



Rys. 4

d) Waga analityczna.

e) Ściskacze śrubowe laboratoryjne.

- f) Kolba ssawkowa pojemności 250 cm³.
- g) Cylindry pomiarowe pojemności 50 i 250 cm³.
- h) Pipety pomiarowe kalibrowane pojemności 2 cm³.
- i) Zlewki szklane pojemności 100 cm³.
- j) Pręcik szklany zabezpieczony gumą.
- k) Eksykator.
- l) Wibrator elektryczny.

2.3. Odczynniki i materiały

- a) Sorbent kapilarny typ 5A (sita molekularne typ 5A) o wielkości ziarna 0,15 ÷ 0,50 mm i 0,30 ÷ 0,75 mm określonej metodą suchą wg PN-56/C-04501.
- b) Żel krzemionkowy średnioporowaty o wielkości ziarna oznaczonej metodą suchą wg PN-56/C-04501 0,075 ÷ 0,15 mm, o współczynniku aktywności powyżej 0,2 cm³/g oznaczonym wobec mieszaniny izooktanu i toluenu w stosunku 1:1 wg BN-65/0532-03.
- c) Izopentan cz.
- d) Wata opatrunkowa.

2.4. Przygotowanie do oznaczania

2.4.1. Przygotowanie materiałów i odczynników

2.4.1.1. Przygotowanie żelu krzemionkowego. Żel krzemionkowy przed użyciem aktywować (suszyć) przez 5 godz w suszarce w temperaturze 160÷180°C. Po tym czasie żel należy wsypać bezpośrednio do słoja ze szczelnie doszlifowanym korkiem. Tak przygotowany żel może być użyty w ciągu 48 godz.

2.4.1.2. Przygotowanie sorbenta kapilarnego (sit molekularnych). Sorbent kapilarny przed użyciem wyprażyć w piecu muflowym w temperaturze 450°C przez 6 godz. Po wyprażeniu sorbent zsypać bezpośrednio do słoja ze szczelnie doszlifowanym korkiem i umieścić w eksykatorze. Sorbent może być stosowany do oznaczania w ciągu 24 godz po wyprażeniu.

2.4.1.3. Przygotowanie izopentanu. Izopentan oczyścić przepuszczając 500 cm³ izopentanu cz. przez kolumnę wg rys. 3a wypełnioną sorbentem kapilarnym typ 5A o wielkości ziarna 0,15 ÷ 0,50 mm.

2.4.2. Przygotowanie przyrządów. Przyrządy szklane należy po wymyciu mieszaniną chromową i wodą zwykłą przemyć wodą destylowaną a następnie acetonem, po czym dokładnie osuszyć.

2.4.3. Przygotowanie badanego produktu do oznaczania. Próbkę należy pobrać wg PN-66/C-04000.

W przypadku gdy badany produkt zawiera węglowodory aromatyczne, należy je usunąć przed oznaczeniem w zależności od granic wrzenia wg sposobu A lub sposobu B.

a) **Usuwanie węglowodorów aromatycznych sposobem A.** W przypadku gdy oznaczona wg PN-67/C-04010 temperatura początku wrzenia badanego produktu jest nie niższa niż 50°C, a temperatura końca wrzenia nie wyższa niż 245°C, usunąć węglowodory aromatyczne wg BN-65/0532-03.

Następnie obliczyć zawartość frakcji bezaromatycznej (X₁) w procentach wagowych wg wzoru

$$X_1 = 100 - a \quad (1)$$

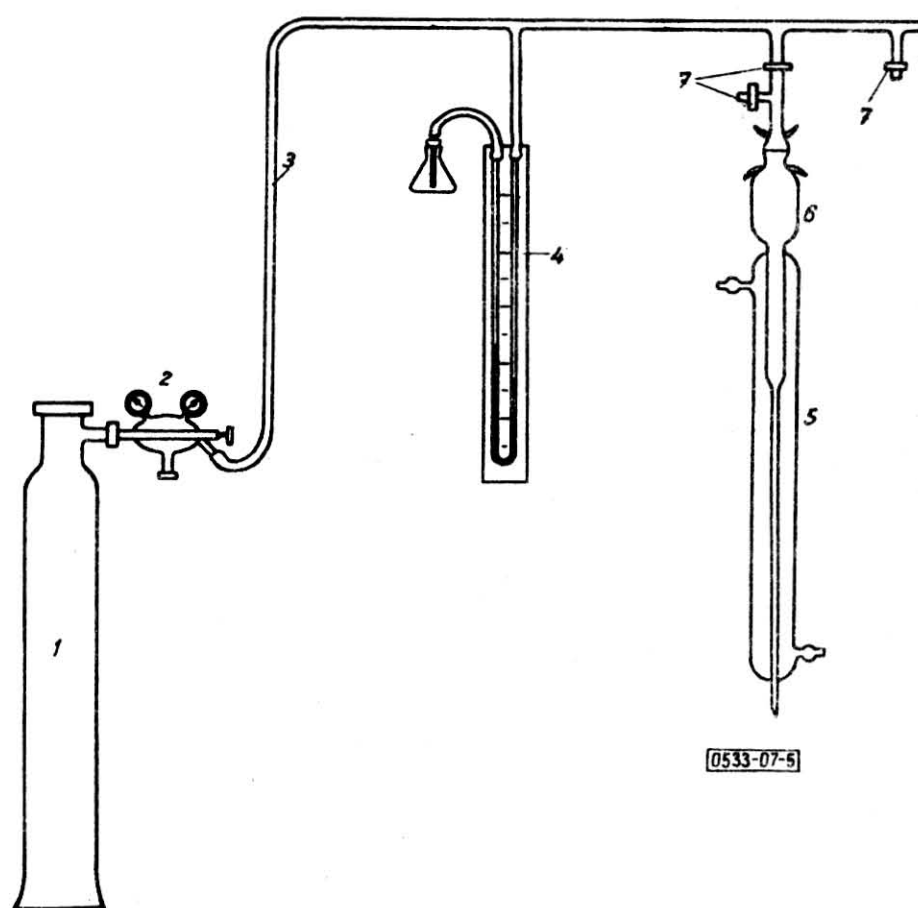
w którym a - zawartość węglowodorów aromatycznych oznaczona wg BN-65/0532-03, % wag.

b) **Usuwanie węglowodorów aromatycznych sposobem B.** W przypadku gdy badany produkt nie spełnia wymagań określonych w BN-65/0532-03 oraz gdy temperatura początku wrzenia jest nie niższa niż 170°C, a temperatura końca wrzenia nie wyższa niż 250°C, wówczas usunąć węglowodory aromatyczne w następujący sposób.

Bezpośrednio po wymyciu i wysuszeniu kolumny wg rys. 3a umieścić w jej dolnym wylocie możliwie mały tampon z waty opatrunkowej, zabezpieczający przed wysypaniem żelu. W górnym wylocie kolumny umieścić lejek szklany (rys. 3b). Przygotowany wg 2.4.1.1 żel wsypać do kolumny w ilości 80 g. W czasie wsypywania ubijać żel wibratorem elektrycznym lub pręcikiem szklanym zabezpieczonym gumą. Po wsypaniu całej ilości żelu ubijać go w dalszym ciągu wzdłuż całej długości kolumny tak długo, aż powierzchnia żelu przestanie się obsuwać. Następnie usunąć lejek i na warstwie żelu umieścić tampon z waty. Do płaszcza kolumny podłączyć wodę wodociągową. Kolby - odbieralniki po przemyciu wysuszyć w suszarce w temperaturze 100°C i po upływie 15 min zważyć z dokładnością do 0,001 g.

W zlewce pojemności 100 cm³ zważyć 8 g badanego produktu z dokładnością do 0,001 g. Do zbiornika B wlać 50 cm³ izopentanu w celu zwilżenia kolumny. Pod wylot kolumny podstawić odbieralnik. Przygotowaną w zlewce próbkę badanego produktu rozcieńczyć 30 cm³ izopentanu. Gdy wlany do kolumny izopentan wsiąknie w żel, wprowadzić do kolumny rozcieńczoną próbkę badanego produktu. Po wsiąknięciu próbki w żel wlać do kolumny 200 cm³ izopentanu, przemywając nim uprzednio kilkakrotnie zlewkę, która zawierała badany produkt.

Zbiornik B zamknąć nasadką D i podłączyć do układu ciśnieniowego wg rys. 5. Następnie doprowadzić ciśnienie do górnego wlotu kolumny przez



Rys. 5

- 1 - butla z gazem sprężonym: powietrze - azot, 2 - reduktor,
- 3 - wąż gumowy, 4 - manometr rtęciowy, 5 - kolumna,
- 6 - zbiorniczek na eluent, 7 - ściskacz śrubowy

stopniowe otwarcie górnego ściskacza na węzu gumowym doprowadzającym ciśnienie do nasadki D. Wymywanie prowadzi pod nadciśnieniem około 20 mmHg tak, aby wypływ wycieku z kolumny następował z szybkością około 1 kropli na sekundę. Po zebraniu 150 cm³ wycieku zmienić odbieralnik i doprowadzić układ do ciśnienia normalnego. W tym celu zamknąć doprowadzenie sprężonego gazu ściskaczem i otworzyć boczne odprowadzenie gazu ze zbiornika kolumny przez ostrożne odkręcenie ściskacza.

Na odbieralnik z wyciekiem nałożyć nasadkę destylacyjną wg rys. 4a i odbieralnik umieścić w łaźni wodnej w temperaturze 50°C.

Nasadkę destylacyjną połączyć z chłodnicą i oddestylować ostrożnie izopentan, tak aby uniknąć strat produktu. Gdy z deflegmatora przestanie spływać skroplony rozpuszczalnik, należy wyjąć kolbę z łaźni, zmienić nasadkę destylacyjną na nasadkę wg rys. 4b i podłączyć ją do butli z azotem. Kolbę umieścić w łaźni wodnej o temperaturze 40°C i przepuszczać azot z szybkością około 100 cm³/min przez 10 min. Po tym czasie wytrzeć kolbę do sucha i po upływie 15 min zważyć ją z dokładnością do 0,001 g. Umieścić ponownie kolbę w łaźni wodnej i przepuszczać azot z poprzednią szybkością przez 3 min. Przepuszczanie azotu i ważenie powtarzać tak długo, dopóki różnica między dwoma kolejnymi ważeniami nie będzie równa lub mniejsza niż 0,08 g.

Zawartość frakcji bezaromatycznej (X_1) obliczyć w procentach wagowych wg wzoru

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

- m_1 - masa odbieralnika wraz z zawartą w nim frakcją bezaromatyczną, g,
- m_2 - masa odbieralnika, g,
- m - masa pobranego do oznaczania badanego produktu, g.

Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 2%.

2.5. Wykonanie oznaczania

2.5.1. Napełnienie kolumny adsorpcyjnej sorbentem kapilarnym. Kolumnę adsorpcyjną wg rys. 1a zamocować na statywie. W części B kolumny umieścić tampon z waty opatrunkowej, zamknąć kurek A i wsypać szybko do kolumny około 20 g sorbenta kapilarnego typu 5A o wielkości ziarna 0,15÷0,50 mm, przygotowanego wg 2.4.1.2. Napełnioną kolumnę zamknąć szybko kołpakiem (rys. 1d), a następnie ubijać dokładnie sorbent w kolumnie wibratorem elektrycznym tak długo, aż sorbent przestanie się obsuwać. Kolumnę pozostawić w temperaturze 20±2°C na 30 min, a następnie zważyć z dokładnością do 0,001 g.

2.5.2. Wprowadzenie próbki badanego produktu. Zdjąć z kolumny bardzo szybko kołpak, a na jego miejsce umieścić zbiornik na próbkę (rys. 1b). Kurek C zbiornika jest w tym czasie zamknięty. Po

zamocowaniu zbiornika wprowadzić do niego kalibrowaną pipetą próbkę badanego produktu, pozbawioną węglowodorów aromatycznych, w ilości zależnej od przewidywanej zawartości *n*-alkanów. Ilość próbki należy tak dobrać, aby stosunek *n*-alkanów do masy sorbenta wynosił 1:30 do 1:40. Po wprowadzeniu do zbiornika próbki badanego produktu podłączyć do dolnego końca kolumny pompę próżniową, otworzyć kurek A i ustalić ciśnienie w kolumnie na 120 mmHg. Po ustaleniu ciśnienia wprowadzić ostrożnie próbkę badanego produktu ze zbiornika do kolumny, regulując kurkiem C tak, aby dopływ próbki następował kroplami. Kurek C zamknąć w chwili, gdy w zbiorniku na próbkach zostanie około 2 krople badanego produktu.

Po wsiąknięciu badanego produktu w złożę sorbenta zamknąć kurek A i odłączyć pompę próżniową, a na jej miejsce podłączyć kolumnę osuszającą (rys. 2a) wypełnioną sorbentem kapilarnym typ 5A o wielkości ziarna 0,30 ÷ 0,75 mm przygotowanym wg 2.4.1.2.

Otworzyć bardzo ostrożnie kurek A, tak aby wchodzące powietrze nie wypchnęło sorbenta do zbiornika na próbkę. Po wyrównaniu ciśnienia w kolumnie, co następuje po upływie około 1 min, zastąpić zbiornik na próbkę kołpakiem uszczelniającym.

Powietrze wprowadzać do kolumny przez 15 min, po czym zamknąć kurek A, odłączyć kolumnę osuszającą i zważyć kolumnę adsorpcyjną wraz z sorbentem i próbką badanego produktu z dokładnością do 0,001 g.

2.5.3. Wymywanie niezaadsorbowanych węglowodorów izopentanem. Zważoną kolumnę umieścić ponownie na statywie i zastąpić kołpak zbiornikiem na eluent (rys. 1c). Do zbiornika wlać 30 cm³ izopentanu, przygotowanego według 2.4.1.3. Pod kurek A kolumny postawić odbieralnik umieszczony w kolbie ssawkowej pojemności 250 cm³. Na zbiornik na eluent nałożyć kołpak uszczelniający. Izopentan wprowadzić z szybkością 1 kropli na 5 sek regulując przepływ kurkiem D. W razie potrzeby podłączyć do kolby ssawkowej próżnię. Wymywanie prowadzi do chwili zebrania 10 cm³ wycieku, co powinno trwać około 2 godz.

2.5.4. Suszenie kolumny. Zdjąć z kolumny zbiornik na eluent, a kolumnę zamknąć kołpakiem uszczelniającym. Do dolnego końca kolumny podłączyć pompę próżniową, otworzyć kurek A i ustalić ciśnienie w kolumnie na 200 mmHg, utrzymując je przez 10 min, a następnie ustalić na 1 ÷ 5 mmHg na dalsze 10 min.

Po upływie tego czasu zamknąć kurek A, odłączyć pompę próżniową i napowietrzać sorbent w ciągu 15 min poprzez kolumnę osuszającą otwierając bardzo ostrożnie kurek A, tak aby nie spowodować wypchnięcia sorbenta do kołpaka uszczelniającego. Po zamknięciu kurka kolumnę zważyć. Suszenie, napowietrzenie i ważenie powtórzyć dotąd, aż różnica między dwoma kolejnymi ważeniami będzie równa lub mniejsza niż 0,003.

2.6. Obliczanie wyników. Zawartość *n*-alkanów w produkcie odaromatyzowanym (X_2) obliczyć w procentach wagowych wg wzoru

$$X_2 = \frac{m_3 - m_4}{m_5 - m_4} \cdot 100 \quad (3)$$

w którym:

m_3 - masa kolumny z sorbentem i zaadsorbowanymi *n*-alkanami, g,

m_4 - masa kolumny z sorbentem z wprowadzoną próbką, g,

m_5 - masa kolumny z sorbentem, g.

Zawartość *n*-alkanów w badanym produkcie (X_3) obliczyć w procentach wagowych wg wzoru

$$X_3 = \frac{X_2 \cdot X_1}{100} \quad (4)$$

w którym:

X_1 - jak we wzorze (1) lub (2),

X_2 - jak we wzorze (3).

2.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 2%.

K O N I E C