

ROPA NAFTOWA GAZ ZIEMNY I PRZETWORY NAFTOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-63
	Przetwory naftowe	0533-02
	Oznaczanie grupowego składu węglowodorów w benzynach	Zamiast RN-60/MPCh-1771
		Grupa katalogowa II 19

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest metoda oznaczania zawartości w benzynach poszczególnych grup węglowodorów, a mianowicie: nienasyconych, aromatycznych, naftenowych i parafinowych.

1.2. Zastosowanie. Metodę niniejszą stosuje się do analizy benzyn otrzymywanych z przeróbki ropy naftowej, które destylują do temperatury 200°C, co najmniej w 90 procentach, i których koniec wrzenia nie przekracza 220°C.

Metoda ta może być stosowana w przypadku obecności czteroetylku ołowiu, natomiast nie może być stosowana w przypadku obecności ketonów, eterów, fenolu lub amin.

1.3. Normy związane

- PN-66/C-04004 Przetwory naftowe. Oznaczanie gęstości (masy właściwej)
 PN-67/C-04010 Przetwory naftowe. Destylacja normalna. Oznaczanie składu frakcyjnego
 PN/C-04028 Przetwory naftowe. Punkt anilinowy. Pomiar
 PN-54/C-04047 Przetwory naftowe. Oznaczanie zawartości węglowodorów aromatycznych
 PN-68/C-04520 Przetwory naftowe i produkty węglopochodne. Oznaczanie liczby bromowej metodą potencjometryczną miareczkowania
 PN-56/C-96022 Przetwory naftowe. Benzyna do ekstrakcji
 PN-66/C-96023 Przetwory naftowe. Benzyna do lakierów
 PN-60/M-53804 Termometr do destylacji normalnej

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania. Zawartość węglowodorów nienasyconych oznacza się na podstawie oznaczania liczby bromowej produktu. Zawartość węglowodorów aromatycznych – na podstawie różnicy punktów anilinowych produktu przed i po usunięciu z niego węglowodorów nienasyconych i aromatycznych.

Zawartość węglowodorów naftenowych oznacza się na podstawie zależności punktu anilinowego produktu po usunięciu węglowodorów nienasyconych i aromatycznych od stosunku ilościowego składników.

Zawartość węglowodorów parafinowych oblicza się z różnicy, jako dopełnianie do 100 sumy procentowej zawartości trzech wymienionych wyżej grup węglowodorów.

Jeżeli analizowany produkt ma szerokie granice wrzenia, to za pomocą destylacji frakcjonowanej dzieli się go na szereg węższych frakcji i w każdej frakcji określa się osobno zawartość poszczególnych grup węglowodorów. Następnie na podstawie wydajności poszczególnych frakcji oblicza się skład grupowy wyjściowego produktu.

Przy analizie benzyn pochodzących z destylacji zachowawczej ropy naftowej pomija się oznaczanie zawartości węglowodorów nienasyconych, przyjmując wartość równą zero.

Instytut Technologii Nafty

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafinerii Nafty dnia 30 stycznia 1964 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 28 października 1964 r. (Mon. Pol. nr 72 poz. 340)

2.2. Przyrządy

- a) Kolba szklana do destylacji normalnej, pojemności $1500 \div 2000 \text{ cm}^3$, z deflegmatorem pięciokulowym i termometrem.
- b) Chłodnica Liebiga długości 1 m.
- c) Przedłużacz do chłodnicy.
- d) Flaszki-odbieralniki pojemności 500 cm^3 .
- e) Rozdzielacze szklane różnej pojemności.
- f) Przyrządy przewidziane w normach związanych.

2.3. Odozynniki

- a) Chlorek wapniowy bezwodny czysty lub siarczan sodowy bezwodny, czysty, świeżo przyrządzone.
- b) Odozynniki przewidziane w normach związanych.
- c) Mieszanina chromowa.

2.4. Przygotowanie do oznaczania. Używane przy oznaczaniach naczynia szklane należy przemyć dokładnie mieszaniną chromową, wypłukać wodą destylowaną i wysuszyć.

Badany produkt wysuszyć przez wytrząsanie z bezwodnym chlorkiem wapniowym lub bezwodnym siarczanem sodowym i pozostawić w zamkniętej flasce aż do następnego dnia, po czym przesączyć przez sączonek z bibuły.

Oznaczanie składu grupowego przeprowadza się w produkcie zawierającym wyłącznie węglowodory. Jeżeli produkt zawiera alkohol (mieszanina do silników samochodowych), należy go usunąć w sposób podany w PN-54/C-04047.

Przygotowany produkt rozdestylować wg PN-67/C-04010 na następujące frakcje:

- I destylat do 60°C
- II destylat $61 \div 95^\circ\text{C}$
- III destylat $96 \div 122^\circ\text{C}$
- IV destylat $123 \div 150^\circ\text{C}$

V pozostałość powyżej 150°C , którą przy obliczeniach traktuje się jako frakcję, $150 \div 200^\circ\text{C}$.

W tym celu, w zważonej kolbie pojemności $1000 \div 2000 \text{ cm}^3$ należy odważyć 1 dm^3 produktu z dokładnością do 1 g. Kolbę połączyć z deflagmatorem pięciokulowym zaopatrzonym w termometr do destylacji normalnej wg PN-60/M-53804 i zestawie aparaturę destylacyjną wg PN-67/C-04010. Odbieralnik nakryć bibułą do sączenia i wprowadzić do niego koniec przedłużacza chłodnicy. Destylować regulując ogrzewanie w ten sposób, aby destylat spływał do odbieralnika z natężeniem przepływu 1 kropli na sekundę. Temperatura wody przepływającej przez chłodnicę nie powinna przekraczać $+15^\circ\text{C}$. Poszczególne destylaty zbierać do zważonych odbieralników, przy czym odbieralniki dwóch pierwszych frakcji należy trzymać w mieszaninie wody z lodem. Po zakończeniu destylacji i doprowadzeniu frakcji do temperatury pokojowej zważyć odbieralniki z destylatami oraz kolbę z pozostałością (dokładność tarowania i odważania do $0,1 \text{ g}$).

Obliczyć zawartość poszczególnych frakcji f_1 , f_2 , f_3 , f_4 i f_5 w produkcie wyjściowym, w procentach wagowych, według następujących wzorów:

$$f_1 = \frac{(m_1 + m_s) \cdot 100}{m}$$

$$f_2 = \frac{m_2 \cdot 100}{m}$$

$$f_3 = \frac{m_3 \cdot 100}{m}$$

$$f_4 = \frac{m_4 \cdot 100}{m}$$

$$f_5 = \frac{m_5 \cdot 100}{m}$$

w których:

m – odważka produktu pobranego do destylacji, g,

m_1, m_2, m_3, m_4, m_5 – masa poszczególnych frakcji, g,

$m_s = m - (m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5)$ – masa strat destylacyjnych, g.

Przy obliczeniu straty destylacyjne dodaje się do wydajności frakcji 1 tak, aby suma wydajności wszystkich pięciu frakcji równała się 100%.

Obliczenie zawartości poszczególnych frakcji $f_{ob1}, f_{ob2}, f_{ob3}, f_{ob4}$ i f_{ob5} , w procentach objętościowych, wykonać według następujących wzorów:

$$f_{ob2} = \frac{m_2}{\rho_2 \cdot 10}$$

$$f_{ob3} = \frac{m_3}{\rho_3 \cdot 10}$$

$$f_{ob4} = \frac{m_4}{\rho_4 \cdot 10}$$

$$f_{ob5} = \frac{m_5}{\rho_5 \cdot 10}$$

$$f_{ob1} = 100 - (f_{ob2} + f_{ob3} + f_{ob4} + f_{ob5})$$

w których:

m_2, m_3, m_4, m_5 – masa poszczególnych frakcji, g,

$\rho_2, \rho_3, \rho_4, \rho_5$ – gęstość poszczególnych frakcji przy temperaturze 20°C, g/cm³, oznaczona wg PN-66/C-04004 (piknometrem).

Otrzymane frakcje analizuje się każdą oddzielnie, przy czym we frakcji 1 (do 60°C) nie oznacza się węglowodorów aromatycznych, przyjmując ich zawartość za równą zero.

Jeżeli produktem badanym jest benzyna do ekstrakcji I, II lub III wg PN-56/C-96022 albo benzyna do lakierów C wg PN-66/C-96023, to analizę grupową przeprowadza się bezpośrednio, bez podziału na frakcje.

2.5. Oznaczanie składu grupowego poszczególnych frakcji

2.5.1. Wykonanie oznaczania zawartości węglowodorów nienasyconych. Liczbę bromową frakcji należy oznaczyć zgodnie z PN-68/C-04520.

Zawartość węglowodorów nienasyconych (u), w procentach wagowych, obliczyć według wzoru

$$u = \frac{A \cdot M}{160}$$

w którym:

160 – ciężar cząsteczkowy bromu (Br₂),

A – liczba bromowa frakcji oznaczona wg PN-68/C-04520,

M – średni ciężar cząsteczkowy węglowodorów nienasyconych zawartych w badanej frakcji. Wartość M odpowiadającą danej frakcji odczytać z tabl 1.

Tablica 1

Frakcja	Średni ciężar cząsteczkowy węglowodorów nienasyconych zawartych we frakcji (M)
do 60°C	79
61 ÷ 95°C	94
96 ÷ 122°C	109
123 ÷ 150°C	126
151 ÷ 200°C	145
Benzyna ekstrakcyjna I i II wg PN-56/C-96022	97
Benzyna ekstrakcyjna III wg PN-56/C-96022	104
Benzyna do lakierów C wg PN-66/C-96023	145

2.5.2. Wykonanie oznaczeń zawartości węglowodorów aromatycznych. Różnicę (p_1) należy oznaczyć między punktami anilinowymi frakcji surowej i frakcji pozbawionej węglowodorów aromatycznych i nienasyconych (z uwzględnieniem poprawki na węglowodory nienasycone) zgodnie z PN-54/C-04047.

Obliczyć zawartość węglowodorów aromatycznych (x), w procentach wagowych, według wzoru

$$x = K \cdot p_1$$

w którym:

p_1 - różnica między punktami anilinowymi oznaczona zgodnie z PN-54/C-04047, °C,

K - współczynnik wyrażający procentową zawartość węglowodorów aromatycznych, która powoduje obniżenie punktu anilinowego produktu o 1°C.

Współczynnik K odpowiadający granicom wrzenia frakcji odczytać z tabl. 2.

Tablica 2

Frakcja	Współczynnik K
60 ÷ 95°C	1,15
96 ÷ 122°C	1,20
123 ÷ 150°C	1,26
151 ÷ 200°C	1,29
Benzyna ekstrakcyjna I i II wg PN-56/C-96022	1,16
Benzyna ekstrakcyjna III wg PN-56/C-96022	1,18
Benzyna do lakierów C wg PN-66/C-96023	1,29

W przypadku gdy zawartość węglowodorów aromatycznych przekracza 25%, badaną frakcję surową należy rozcieńczyć w znacznym stosunku tą samą frakcją, lecz po uprzednim usunięciu z niej węglowodorów aromatycznych i nienasyconych, po czym wszystkie oznaczenia wykonywać na produkcie rozcieńczonym. Zawartość węglowodorów aromatycznych (x) we frakcji pierwotnej obliczyć w procentach wagowych według wzoru

$$x = x_1 \frac{100}{100 - c}$$

w którym:

x_1 - zawartość węglowodorów aromatycznych we frakcji rozcieńczonej, % wag,

c - ilość produktu dodanego dla rozcieńczenia w stosunku do ogólnej frakcji rozcieńczonej, % wag.

2.5.3. Wykonanie oznaczania zawartości węglowodorów naftenowych. Z tablicy 3 należy odczytać zawartość węglowodorów naftenowych (y_1), w procentach wagowych, w zależności od granic wrzenia frakcji i wartości punktu anilinowego określonego w 2.5.2 dla frakcji rafinowanej kwasem siarkowym (pozbawionej węglowodorów aromatycznych i nienasyconych).

Tablica 3

Punkt anilinowy °C	Zawartość węglowodorów naftenowych (v_1), % wag							
	Frakcja, °C					Benzyna eks- trakcyjna		Benzyna do lakierów C
	do 60	61 ÷ 95	96 ÷ 122	123 ÷ 150	151 ÷ 200	I i II	III	
76	-	-	-	-	0	-	-	0
75	-	-	-	-	5	-	-	5
74	-	-	-	-	10	-	-	10
73	-	-	-	0	15	-	-	15
72	-	-	-	4	20	-	-	20
71	2	0	0	9	25	0	0	25
70	5	3	4	13	30	3	4	30
69	7	6	8	18	35	6	7	35
68	9	9	12	22	40	10	11	40
67	12	12	16	26	45	13	14	45
66	14	15	19	31	50	16	17	50
65	16	18	23	35	55	19	21	55
64	19	21	27	40	60	22	25	60
63	21	24	31	44	65	25	28	65
62	23	27	34	48	70	28	31	70
61	26	30	38	52	75	32	35	75
60	28	33	42	56	80	35	38	80
59	30	36	45	60	85	38	41	85
58	32	39	49	65	90	41	45	90
57	35	42	53	69	95	44	49	95
56	37	44	56	73	100	46	51	100
55	39	47	60	77	-	50	55	-
54	42	50	63	81	-	53	58	-
53	44	52	67	85	-	55	61	-
52	46	55	70	88	-	58	64	-
51	49	58	74	92	-	61	67	-
50	51	61	77	96	-	64	71	-
49	53	64	81	100	-	67	74	-
48	56	67	84	-	-	70	77	-
47	58	70	87	-	-	73	80	-
46	60	73	90	-	-	76	83	-
45	63	75	93	-	-	79	86	-
44	65	77	97	-	-	81	89	-
43	67	80	100	-	-	84	92	-
42	70	82	-	-	-	86	94	-
41	72	85	-	-	-	89	97	-
40	74	87	-	-	-	91	100	-
39	77	90	-	-	-	94	-	-
38	79	92	-	-	-	97	-	-
37	81	95	-	-	-	100	-	-
36	84	98	-	-	-	-	-	-
35	86	100	-	-	-	-	-	-

Zawartość węglowodorów naftenowych (y) w procentach wagowych, obliczyć według wzoru

$$y = y_1 \frac{100 - (u + x)}{100}$$

w którym:

y_1 - zawartość węglowodorów naftenowych w badanej frakcji odczytana z tabl. 3, % wag,

$u + x$ = suma zawartości węglowodorów nienasyconych i aromatycznych w badanej frakcji oznaczona wg 2.5.1 i wg 2.5.2, % wag.

2.5.4. Obliczenie zawartości węglowodorów parafinowych. Zawartość procentową węglowodorów parafinowych (z), w procentach wagowych, obliczyć według wzoru

$$z = 100 - (u + x + y)$$

w którym:

u - zawartość węglowodorów nienasyconych oznaczona wg 2.5.1, % wag,

x - zawartość węglowodorów aromatycznych oznaczona wg 2.5.2, % wag.,

y - zawartość węglowodorów naftenowych oznaczona wg 2.5.3, % wag.

2.5.5. Przeliczenie zawartości poszczególnych grup węglowodorów z procentów wagowych na procenty objętościowe. Oznaczyć gęstość badanej frakcji w temperaturze 20°C zgodnie z PN-66/C-04004 (piknometrem).

Zawartość węglowodorów aromatycznych (x), węglowodorów naftenowych (y), węglowodorów parafinowych (z), w procentach objętościowych, obliczyć według wzorów:

$$x_{ob} = x \cdot \frac{\rho}{\rho_a}$$

$$y_{ob} = y \cdot \frac{\rho}{\rho_n}$$

$$z_{ob} = z \cdot \frac{\rho}{\rho_p}$$

w których:

x, y, z - zawartość węglowodorów aromatycznych, naftenowych i parafinowych, % wag,
 ρ - gęstość danej frakcji w temperaturze 20°C oznaczona wg PN-66/C-04004, g/cm³ (piknometrem)

ρ_a, ρ_n, ρ_p - średnia gęstość węglowodorów aromatycznych, naftenowych i parafinowych w temperaturze 20°C, odczytana z tabl. 4, w zależności od granic wrzenia frakcji.

Tablica 4

Frakcja	Średnia gęstość węglowodorów, w 20°C		
	aromatycznych	naftenowych	parafinowych
do 60°C	-	0,754	0,650
61 ÷ 95°C	0,879	0,767	0,675
96 ÷ 122°C	0,872	0,772	0,700
123 ÷ 150°C	0,868	0,782	0,718
151 ÷ 200°C	0,866	0,799	0,738
Benzyna ekstrakcyjna I PN-56/C-96022	0,879	0,760	0,680
Benzyna ekstrakcyjna II PN-56/C-96022	0,872	0,770	0,690
Benzyna do lakierów C PN-66/C-96023	0,866	0,799	0,738

Zawartość węglowodorów nienasyconych (u_{ob}), w procentach objętościowych, obliczyć według wzoru

$$u_{ob} = 100 - (x_{ob} + y_{ob} + z_{ob})$$

w którym:

x_{ob}, y_{ob}, z_{ob} - zawartość węglowodorów aromatycznych, naftenowych, parafinowych obliczona wg 2.5.5, % obj.

2.5.6. Wynik. Oznaczanie zawartości poszczególnych grup węglowodorów należy wykonać co najmniej dwukrotnie. Różnica między węglowodorami aromatycznymi i naftenowymi nie powinna przekraczać 0,5%, dla zawartości węglowodorów nienasyconych nie powinna przekraczać 4% wyniku mniejszego.

2.6. Obliczanie składu grupowego produktu wyjściowego

2.6.1. Skład grupowy produktu, w procentach wagowych, obliczyć według wzorów:

Zawartość węglowodorów nienasyconych U_{og} , w procentach wagowych, w badanym produkcie obliczyć według następującego wzoru

$$U_{og} = (u_1 \cdot f_1 + u_2 \cdot f_2 + u_3 \cdot f_3 + u_4 \cdot f_4 + u_5 \cdot f_5) \cdot \frac{1}{100}$$

Zawartość węglowodorów aromatycznych X_{og} , w procentach wagowych, w badanym produkcie obliczyć według następującego wzoru

$$X_{og} = (x_2 \cdot f_2 + x_3 \cdot f_3 + x_4 \cdot f_4 + x_5 \cdot f_5) \cdot \frac{1}{100}$$

Zawartość węglowodorów naftenowych Y_{og} , w procentach wagowych, w badanym produkcie obliczyć według następującego wzoru

$$Y_{og} = (y_1 \cdot f_1 + y_2 \cdot f_2 + y_3 \cdot f_3 + y_4 \cdot f_4 + y_5 \cdot f_5) \cdot \frac{1}{100}$$

Zawartość węglowodorów parafinowych Z_{og} , w procentach wagowych, w badanym produkcie obliczyć według następującego wzoru

$$Z_{og} = (z_1 \cdot f_1 + z_2 \cdot f_2 + z_3 \cdot f_3 + z_4 \cdot f_4 + z_5 \cdot f_5) \cdot \frac{1}{100}$$

w których:

f_1, f_2, f_3, f_4, f_5 - zawartość poszczególnych frakcji wg 2.4, % wag.,

u_1, u_2, u_3, u_4, u_5 - zawartość węglowodorów nienasyconych w poszczególnych frakcjach wg 2.5.1, % wag.,

x_2, x_3, x_4, x_5 - zawartość węglowodorów aromatycznych w poszczególnych frakcjach wg 2.5.2, % wag.,

y_1, y_2, y_3, y_4, y_5 - zawartość węglowodorów naftenowych w poszczególnych frakcjach wg 2.5.3, % wag.

2.6.2. Skład grupowy w procentach objętościowych. Obliczyć z tych samych wzorów podanych w 2.6.1, wyrażając wszystkie wchodzące w nie wartości w procentach objętościowych.

2.6.3. Kontrola obliczenia składu grupowego. Suma zawartości procentowych poszczególnych grup węglowodorów powinna równać się 100, tzn. $U + X + Y + Z = 100$.

K O N I E C