

4.1.2. STANOVENIE DESTILAČNÝCH CHARAKTERISTÍK PRI ATMOSFÉRICKOM TLAKU

Pri stanovení destilačných charakteristík ropných produktov pri atmosférickom tlaku sa postupuje podľa normy EN ISO 3405 [33]. Táto norma stanovuje postup destilačnej skúšky automobilových a leteckých benzínov, leteckých palív pre prúdové motory, ligroínov, lakových benzínov, petroleja, plynového oleja, a iných podobných ropných produktov.

Podstata skúšky

Vzorka sa na základe zloženia a očakávaných charakteristík prchavosti zaradí do jednej zo štyroch skupín. Pre každú skupinu sú v norme definované podmienky skúšania. Skúšaná vzorka objemu 100 cm³ destiluje za podmienok skúšky, ktoré zodpovedajú danému charakteru ropných výrobkov. Pri skúške sa zaznamenáva teplota a objem kondenzátu. Zmeria sa objem zbytku v destilačnej banke a zaznamenajú sa straty pri destilácii. Výsledky skúšky sa korigujú na barometrický tlak 101,3 kPa. Získané údaje sa použijú na výpočty parametrov vzorky, ktoré požaduje norma kvality daného produktu alebo odberateľ.

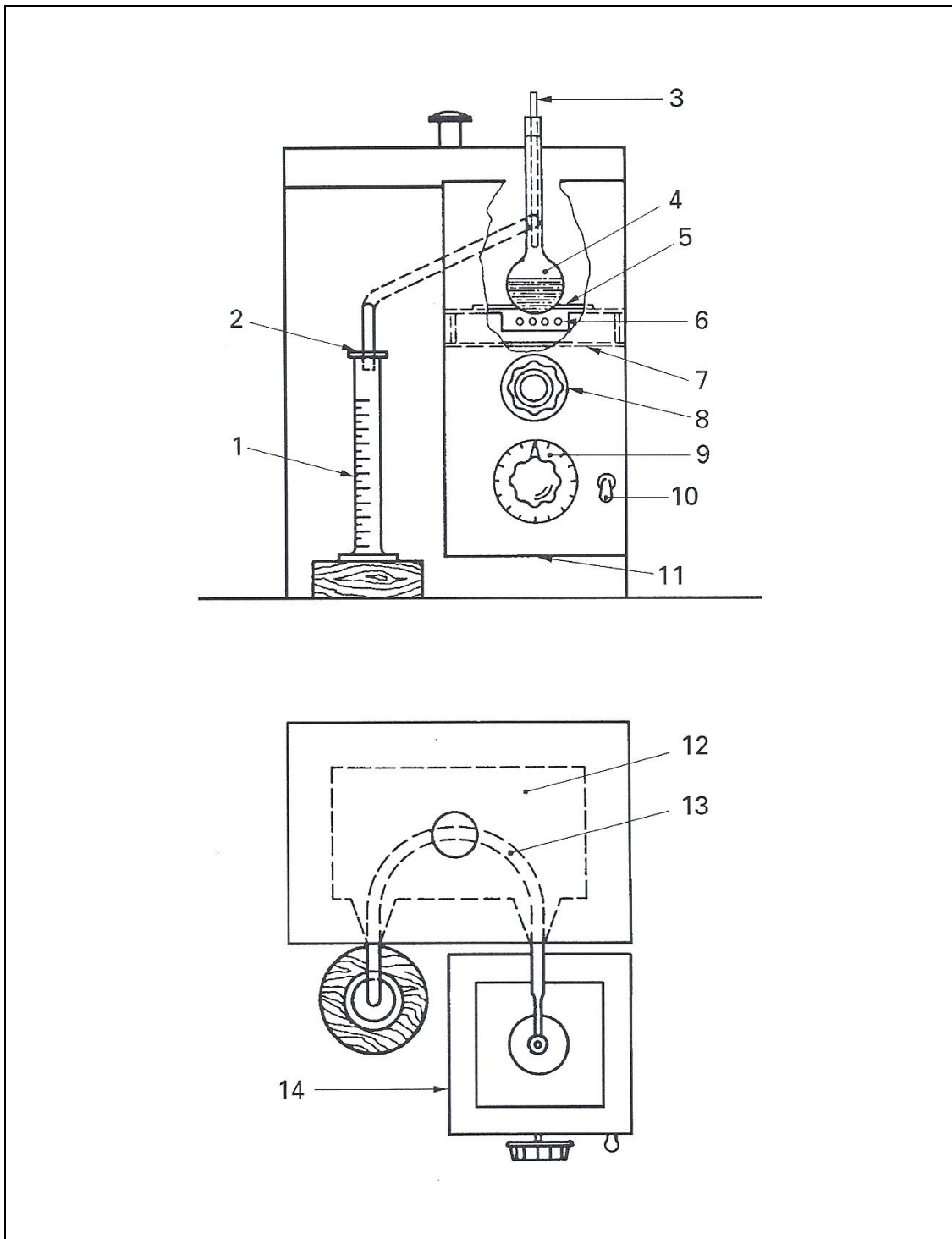
Príprava vzorky, podmienky skúšky a popis zariadení

Vzorky automobilových benzínov sa odoberajú podľa postupov ISO 3170 [6] alebo ISO 3171 [10]. Vzorka sa odoberá do vzorkovnice schladenej po 10 °C, vzorkovnica sa okamžite uzavrie a skladuje pri tejto teplote alebo nižšej. Ak nie je uchovávanie vzorky pri nízkych teplotách možné alebo praktické musí sa vzorka pred otvorením vytemperovať na teplotu 10 °C.

Jednotlivé komerčne vyrobené prístroje sa môžu líšiť napríklad v type ohrevu, v počte a tvare rúrok chladiča. Podmienky a zariadenia na destilačnú skúšku však musia vyhovovať norme EN ISO 3405. Manuálne zariadenie na stanovenie destilačnej krivky pozostáva z týchto častí: destilačná banka a teplomer, rúrka chladiča a chladiaci kúpeľ, zariadenia na ohrev, destilačná predloha.

Manuálny prístroj s elektrickým ohrevom na stanovenie destilačnej skúšky je na obrázku 4.1.2.1. Zariadenie na ohrev musí vyvinúť také teplo, aby sa destilácia vykonala v

predpísaných časových intervaloch. Údaje o rýchlosti destilácie sú uvedené pri popise postupu stanovenia.

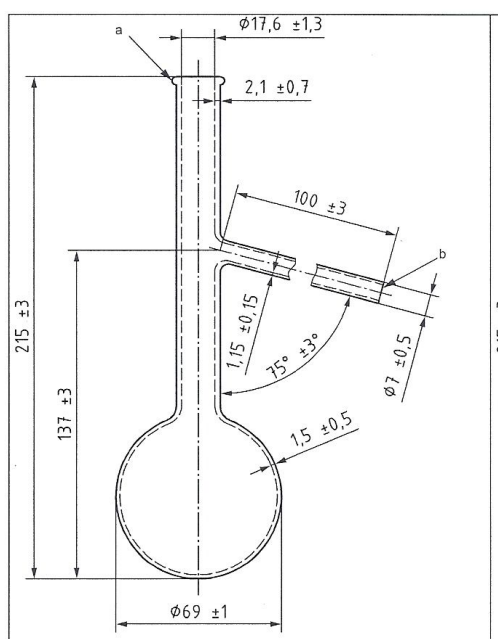


Obr. 4.1.2.1. Prístroj s elektrickým ohrevom na stanovenie destilačnej skúšky

1 - odmerný valec, 2 - filtračný papier, 3 - teplomer, 4 - destilačná banka, 5 - podložka banky, 6 - elektrický ohrev, 7 - operná plošina banky, 8 - nastavovač polohy banky, 9 - regulácia ohrevu, 10 -

vypínač 11 - kryt s otvoreným dnom, 12 - chladiaci kúpeľ,
13- rúrka chladiča, 14 – kryt

Destilačná banka z tepelne odolného skla má objem 125 cm³. Jej tvar a rozmery sú znázornené na obrázku 4.1.2.2.



Obr. 4.1.2.2. Destilačná banka, a - spevnený okraj, b - zatavený okraj

Teplomer predpísaný ku skúške musí mať rozsah -2 až + 300 °C pre vzorky skupiny 1, 2 a 3, resp. -2 až + 400 °C pre vzorky skupiny 4. Používané teplomery musia zodpovedať aj ďalším požiadavkám. Niektoré parametre teplomerov na destilačnú skúšku sú uvedené v tabuľke 4.1.2.2.

Tabuľka 4.1.2.2. Základné parametre teplomerov používaných pri destilačnej skúške

	Teplomer pre vzorky skupiny 1, 2 a 3	Teplomer pre vzorky skupiny 4

Teplotný interval teplomera	od - 2 °C do + 300 °C	od - 2 °C do + 400 °C
Delenie stupnice teplomera [°C]	1	1
Celková dĺžka teplomera [mm]	381 až 391	381 až 391
Dĺžka od spodku teplomera po značku 0 °C [mm]	100 až 110	25 až 45
Chyba škály najviac [°C]	0,5	1

Pri určovaní podmienok skúšky sa vzorky zaraďujú do štyroch skupín podľa tabuľky 4.1.2.1. Do skupín 1 a 2 sa zaraďujú automobilové benzíny a benzínové frakcie, ktoré majú vysoké tlaky uhlíkovodíkových pár. V skupine 3 sú niektoré špeciálne ropné frakcie a letecké palivo širokého rezu. Do skupiny 4 patria petroleje, plynové oleje a motorové nafty.

Tabuľka 4.1.2.1. Zaradenie vzoriek produktov do skupín podľa ich vlastností

	Skupina 1	Skupina 2	Skupina 3	Skupina 4
Tlak pár pri 38,7 °C [Pa]	$\geq 65 \cdot 10^5$	$< 65 \cdot 10^5$	$< 65 \cdot 10^5$	$< 65 \cdot 10^5$
Začiatok destilácie [°C]	-	-	≤ 100	> 100
Koniec destilácie [°C]	≤ 250	≤ 250	> 250	> 250

Vzorky sa odoberajú podľa normovaných postupov [6,10], pokiaľ nie je dohodou alebo požiadavkou odberateľa špecifikovaný iný spôsob odberu vzoriek. Pred skúšaním sa vzorky udržiavajú za podmienok uvedených v tabuľke 4.1.2.3.

Tabuľka 4.1.2.3. Teploty vzorky a vzorkovníc pri odbere

	Skupina 1	Skupina 2	Skupina 3	Skupina 4
Teplota vzorkovnice [°C]	< 10	-	-	-
Teplota vzorky pri odbere [°C]	≤ 10	≤ 10	Okolie	Okolie
Teplota skladovanej vzorky [°C]	< 10	< 10	Okolie	okolie

Počiatočná teplota vzorky pri skúške a jednotlivé časti destilačného prístroja sa musia udržiavať pri teplote určenej v tabuľke 4.1.2.4.

Tabuľka 4.1.2.4. Teploty častí prístroja na začiatku stanovenia

	Skupina 1	Skupina 2	Skupina 3	Skupina 4
Vzorka a odmerný valec	13 °C až 18 °C	13 °C až 18 °C	13 °C až 18 °C	od 13 °C do teploty okolia
Destil. banka a teplomer	13 °C až 18 °C	13 °C až 18 °C	13 °C až 18 °C	≤ teplota okolia
Chladiaci kúpeľ	0 °C až 1°C	0 °C až 4 °C	0 °C až 4 °C	0 °C až 60 °C
Okolie odmerného valca	13 °C až 18 °C	13 °C až 18 °C	13 °C až 18 °C	13 °C až okolie
Podložka banky a kryt	≤ teplota okolia	≤ teplota okolia	≤ teplota okolia	≤ teplota okolia

Zvládnutie destilačnej skúšky vyžaduje skúsenosť s nastavovaním intenzity ohrevu v rôznych fázach destilácie, preto sa pri neznámej vzorke robí prvé stanovenie orientačne. Pri druhom stanovení rýchlosť destilácie musí vyhovovať údajom, ktoré sú uvedené v tabuľke 4.1.2.5.

Tabuľka 4.1.2.5. Časové intervaly a rýchlosť destilácie

	Skupina 1	Skupina 2	Skupina 3	Skupina 4
Čas od začiatku zahrievania do začiatku destilácie [minim.]	5 až 10	5 až 10	5 až 10	5 až 15
Čas od začiatku destilácie do 5 % (φ) kondenzátu [s]	60 až 100	60 až 100	-	-
Rýchlosť destilácie od 5 % (φ) kondenzátu [cm^3/min]	4 až 5	4 až 5	4 až 5	4 až 5
Čas od 95 % (φ) kondenzátu až po koniec destilácie [minim.]	3 až 5	3 až 5	5	5

Záznam výsledkov, výpočty, korekcie

Pri každom stanovení sa zaznamenávajú potrebné údaje. Spravidla sa zaznamenáva teplota začiatku destilácie (IBP), teplota konca destilácie (FBP) alebo suchého bodu.

Zaznamenávajú sa teploty pri predestilovaní 5 %, 15 %, 85 % a 95 % kondenzátu a teploty pri predestilovaní všetkých násobkov 10 % kondenzátu od 10 % do 90 % vrátane. Zaznamenáva sa tiež % destilátu - kondenzátu po ukončení destilácie, % destilačného zvyšku, % destilačných strát.

Celkový percentuálny výťažok je súčet percentuálneho výťažku destilátu a percenta destilačného zvyšku. Percento strát sa vypočíta po odpočítaní celkového percentuálneho výťažku od 100.

Údaje teplomera sa prepočítavajú na tlak 101,3 kPa. Korekcia na barometrický tlak t_c sa vypočíta podľa vzorca:

$$t_c = 0,0009(101,3 - p_k)(273 + t)$$

kde barometrický tlak p_k je udaný v jednotkách kPa a teplota v °C. Ak je barometrický tlak nižší ako 101,3 kPa má sa absolútna hodnota korekcie t_c k teplote odčítanej na teplomere pripočítať, ak je barometrický tlak vyšší ako 101,3 kPa má sa odpočítať. Po vykonaní korekcie a zaokrúhlení výsledku na 0,5 °C (pri manuálnych destilačných prístrojoch) sa korigované výsledky používajú vo všetkých výpočtoch a uvádzajú v protokole o skúške.

Teploty odčítané pri destilácii sa nekorigujú na tlak 101,3 kPa v prípade, že v definícii výrobku, jeho špecifikácii alebo v dohode sa uvádza požiadavka korekciu nevykonávať.

Na barometrický tlak 101,3 kPa sa korigujú aj straty, percento odparenia a výťažok. Korigované straty L_c (v objemových percentách, φ) sa vypočítajú z rovnice:

$$L_c = 0,5 + \frac{L - 0,5}{1 + (101,3 - p) \cdot 0,125}$$

Korigovaný percentuálny výťažok R_c (v objemových percentách, φ) sa vypočíta podľa vzťahu:

$$R_c = R + (L - L_c)$$

Percento odparenia pri špecifikovaných teplotách (E70, E100, E150) sa v protokole uvádza ako súčet predestilovaného objemového percenta pri špecifikovaných teplotách P_r a zisteného percenta strát L :

$$P_e = P_r + L$$

kde

- L_c je percento (φ) korigovaných strát
- L je percento (φ) strát vypočítané z údajov skúšky
- p je nameraný barometrický tlak v jednotkách kPa
- R_c je korigovaný percentuálny (φ) výťažok
- R je percento (φ) predestilovaného objemu vzorky
- P_e je objemové percento (φ) odparenia
- P_r je predestilované objemové percento (φ) vzorky

V prípade požiadavky uvádzať v protokole teplotu odčítanú pri špecifikovanom objeme, pri špecifikovaných objemoch odparenia alebo percenta odpareného objemu sa zaznamenávajú odčítané teploty pri každom predestilovaní 1 % kondenzátu. Rýchlosť destilácie musí byť dodržaná a hodnotí sa smernicou C, ktorá sa vypočíta zo vzťahu:

$$C = \frac{t_2 - t_1}{V_2 - V_1} - \frac{t_3 - t_2}{V_3 - V_2}$$

kde

- t_1 je teplota (°C) odčítaná tesne pred odčítaním teploty príslušného obj. percenta (φ)
- t_2 je teplota (°C) odčítaná pri príslušnom odčítaní objemového percenta kondenzátu (φ)
- t_3 je teplota (°C) odčítaná tesne po odčítaní teploty príslušného objemového percenta (φ)
- V_1 je objemové percento (φ) kondenzátu tesne pred príslušným odčítaním teploty (°C)
- V_2 je objemové percento (φ) kondenzátu pri príslušnom odčítaní teploty (°C)
- V_3 je objemové percento (φ) kondenzátu následne po príslušnom odčítaní teploty (°C)

Presnosť skúšky na manuálnom prístroji

Presnosť ako opakovateľnosť (r) reprodukovateľnosť (R) destilačnej skúšky sa hodnotí rozdielom výsledkov z dvoch stanovení rovnakej vzorky a dodržania správneho postupu. Pri správnom výsledku skúšky vzoriek skupiny 1 musí byť rozdiel v porovnávaných hodnotách dvoch skúšok menší ako udáva tabuľka 4.1.2.6.

Tabuľka 4.1.2.6. Precíznosť pre skupinu 1 pri manuálnom postupe

Percento odparenia, % (φ)	Opakovateľnosť [°C]	Reprodukovateľnosť [°C]
Začiatok destilácie (IBP)	3,3	5,6
5	$r + 0,66$	$R + 1,11$
10 až 80	$r = 0,864 \times (\Delta C / \Delta V) + 1,214$	$R = 1,736 \times (\Delta C / \Delta V) + 1,994$
90	$r = 0,864 + (\Delta C / \Delta V) + 1,214$	$R - 1,22$
95	$r = 0,864 + (\Delta C / \Delta V) + 1,214$	$R - 0,94$
Koniec destilácie (FBP)	3,9	7,2

Pri správnom výsledku skúšky vzoriek skupiny 2, 3 a 4 musí byť rozdiel v porovnávaných hodnotách dvoch skúšok menší ako udáva tabuľka 4.1.2.7.

Tabuľka 4.1.2.7. Precíznosť pre skupiny 2, 3, 4 pri manuálnom postupe

Percento odparenia, % (φ)	Opakovateľnosť [°C]	Reprodukovateľnosť [°C]
Začiatok destilácie (IBP)	$r = 0,35 \cdot (\Delta C / \Delta V) + 1,0$	$r = 0,93 \cdot (\Delta C / \Delta V) + 2,8$
5 až 95	$r = 0,41 \cdot (\Delta C / \Delta V) + 1,0$	$r = 1,33 \cdot (\Delta C / \Delta V) + 1,8$
Koniec destilácie (FBP)	$r = 0,36 \cdot (\Delta C / \Delta V) + 0,7$	$r = 0,42 \cdot (\Delta C / \Delta V) + 3,1$
% (φ) pri teplote t [°C]	$r = 1,0 \cdot (\Delta C / \Delta V) + 0,5$	$r = 1,89 \cdot (\Delta C / \Delta V) + 1,3$

Rýchlosť zmeny teploty v danom bode destilácie ($(\Delta C / \Delta V)$) sa počíta ako smernica destilačnej krivky v danom bode:

$$\frac{\Delta C}{\Delta V} = \frac{t_U - t_L}{V_U - V_L}$$

kde,

t_U je teplota pre najvyššie percento destilátu V_U v hodnotenom intervale, °C,

t_L je teplota pre najnižšie percento destilátu V_L v hodnotenom intervale, °C.

Experimentálne body, ktoré sa používajú na stanovenie smernice destilačnej krivky pri špecifikovanom percente predestilovaného objemu uvádza tabuľka 4.1.2.8.

Tabuľka 4.1.2.8. Experimentálne body pre stanovenie smernice destilačnej krivky

Destilát%φ	IBP	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	FBP
t_L pri % φ	0	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
t_U pri % φ	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	90	95	V_{FBP}
$V_U \cdot V_L$	5	10	15	20	20	20	20	20	20	20	10	5	V_{FBP-95}

Postup stanovenia destilačných charakteristík benzínov

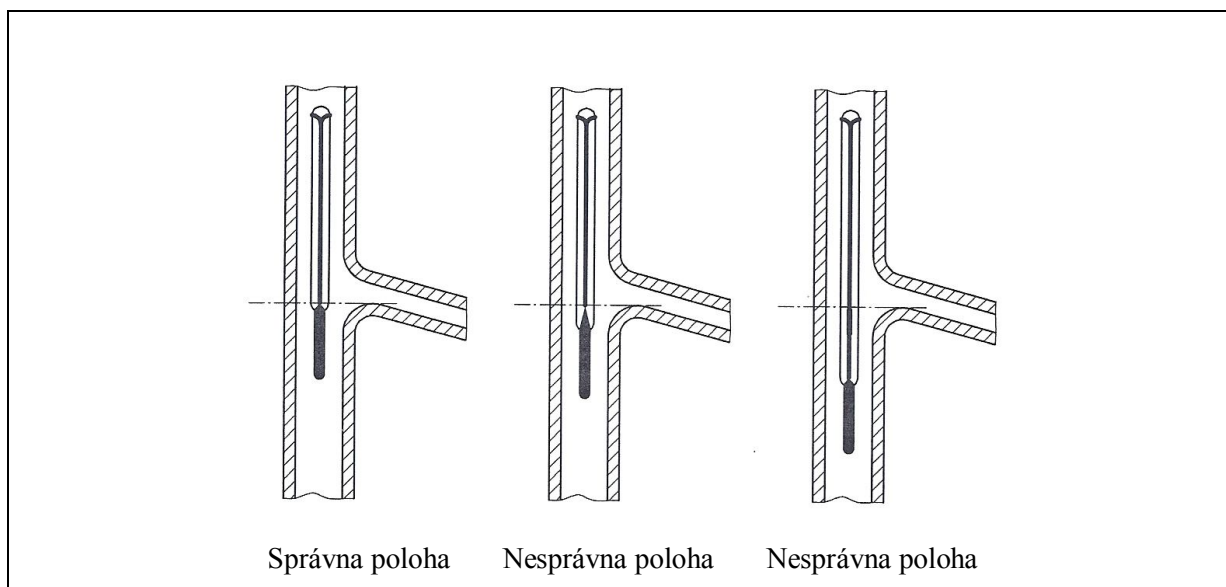
Pred stanovením destilačnej skúšky sa chladiaca rúrka prečistí mäkkou tkaninou pripevnenou na medenom drôte alebo špagáte. Odstráni sa tak zvyšky kvapaliny z predchádzajúcej skúšky.

Vzorka benzínu sa skontroluje, posúdi sa či neobsahuje vodu a temperuje sa na teplotu 13 °C až 18 °C. Ak vzorka obsahuje vodu je vhodné urobiť nový odber. Ak nie je možné opakovať odber potom sa vzorka suší. Vzorka obsahujúca vodu sa odvodní bezvodým síranom sodným alebo iným vhodným vysušovadlom.

Teplota destilačnej banky, teplomera, odmerného valca a jeho okolia ako aj vzorky benzínu sa pri začiatku skúšky udržuje v intervale 13 °C až 18 °C (tabuľka 4.1.2.4).

Chladiaci kúpeľ sa naplní rozdrveným ľadom a doleje sa takým množstvom vody, aby chladiaca rúrka bola zakrytá chladiacou zmesou. Chladiaci kúpeľ sa schladí na teplotu 0 °C až 1°C (Tabuľka 4.1.2.4). V určenom rozsahu teplôt 13 °C až 18 °C sa musí udržiavať aj odmerný valec na sledovanie objemu kondenzátu. Používa sa valec s objemom 100 cm³ delený po 1cm³.

Do odmerného valca sa naleje 100 cm³ vzorky vytemperovanej na teplotu 13 °C až 18 °C. Vzorka sa preleje do destilačnej banky tak, aby sa kvapalina nedostala do odvodnej rúrky. Na odvodnú rúrku sa nasadí vhodná, dobre priliehajúca zátka. Použije sa teplomer s nižším rozsahom, stupnicou od – 2 °C do + 300 °C.



Obr. 4.1.2.3. Poloha teplomeru v hrdle destilačnej banky

Teplomer navlečený v tesne priliehajúcej zátku sa vsunie do hrdla destilačnej banky a upevní sa tak aby bol v osi hrdla banky. Dolný koniec kapiláry teplomera musí byť v najvyššom bode vnútornej steny odvodnej rúrky ako znázorňuje obrázok 4.1.2.3.

Na destilačné hniezdo sa uloží doštička s kruhovým výrezom priemeru 37,5 mm. Destilačná banka so zátkou sa umiestni na podstavec destilačného prístroja - do výrezu doštičky. Pomocou zátky, ktorou prechádza odvodná rúrka sa banka spojí s rúrkou chladiča. Rúrka banky musí byť vsunutá do rúrky chladiča 25 až 50 mm. Banka sa upraví do vertikálnej polohy a nastaví sa vhodná výška elektrického ohrevného hniezda. Odmerný valec použitý na odmeranie objemu skúšanej vzorky sa bez vysušenia umiestni pod rúrku chladiča tak, aby bol koniec rúrky chladiča v osi valca a siahal do hĺbky 25 mm, no nie nižšie ako je značka 100 cm³ odmerného valca.

Zaznamená sa barometrický tlak, zapne sa ohrev a spustia sa stopky. Zaznamenáva teplota začiatku destilácie (IBP), teplota konca destilácie (FBP) alebo suchého bodu. Zaznamenávajú sa teploty pri predestilovaní 5 %, 15 %, 85 % a 95 % kondenzátu a teploty pri predestilovaní všetkých násobkov 10 % kondenzátu od 10 % do 90 % vrátane. Zaznamenáva sa tiež % destilátu - kondenzátu po ukončení destilácie, % destilačného zvyšku, % destilačných strát.

Nastavením intenzity ohrevu sa reguluje rýchlosť destilácie v jednotlivých fázach. Pri neznámej vzorke robí prvé stanovenie orientačne. Pri následnom druhom stanovení rýchlosť destilácie musí vyhovovať údajom, ktoré sú uvedené v tabuľke 4.1.2.5:

- Čas od začiatku zahrievania do začiatku destilácie 5 až 10 minút
- Čas od začiatku destilácie do 5 % (φ) kondenzátu 60 až 100 sekúnd
- Rýchlosť destilácie od 5 % (φ) kondenzátu 4 až 5 cm³/minútu
- Čas od 95 % (φ) kondenzátu až po koniec destilácie 3 až 5 minút

Pri vzorke benzínu sa spravidla po zapnutí ohrevu zo začiatku nastaví maximálna intenzita elektrického ohrevu. Po uplynutí 2,5 až 3 min zahrievania sa ohrev zníži na 50 % rozsahu intenzity ohrevu. Zaznamená sa teplota pri prvej kvapke kondenzátu - teplota začiatku destilácie a odmerný valec sa posunie tak, aby sa odtoková rúrka dotýkala steny valca. Po dosiahnutí 5 % kondenzátu sa začína s pravidelnou kontrolou intenzity destilácie. Nastavená intenzita ohrevu spravidla postačuje do 50 % kondenzátu. Potom sa ohrev zvyšuje na 60 % intenzity ohrevu. Ohrev sa ďalej postupne zvyšuje tak, aby sa dodržala predpísaná rýchlosť destilácie. Pri dosiahnutí 90 % kondenzátu sa ohrev spravidla zvyšuje na 90 až 100 % intenzity. Pri správnom priebehu destilácie nastane po predestilovaní cca 95 % kondenzátu pokles teploty destilácie. Najvyššia teplota pred jej poklesom sa zaznamená ako koniec destilácie. Všetky objemy v odmernom valci sa zaznamenávajú s presnosťou 0,5 ml a všetky odpočty teploty s presnosťou 0,5 °C.

Po ukončení destilácie (vypnutí ohrevu) sa po dvoch minútach zaznamená objem destilátu. Destilačná banka sa nechá vychladnúť a objem destilačného zvyšku sa zistí po naliatí do odmerného valca objemu 5 cm³ s delením po 0,1 cm³. Podľa normy sa môže destilačný zvyšok z banky vyliat' aj do kondenzátu v odmernom valci. Zvyšok kvapaliny v destilačnej banke sa potom nechá vytekať tak dlho, kým sa neustáli hladina v odmernom valci. Zapiše sa hodnota súčtu objemov kondenzátu a destilačného zvyšku.

Zadanie práce

Vykonať destilačnú skúšku neznámej vzorky benzínu, vypočítať parametre korigované na tlak 101,3 kPa. Zaznamenať parametre destilačnej krivky pre skúšanú vzorku. Určiť parametre E 70, E 100 a E 150 (Tabuľka 4.1.2.8) pre výpočet triedy prchavosti vzorky.

Tabuľka 4.1.2.9. Triedy prchavosti podľa STN EN 228 [2]

Vlastnosť	Jednotky	Hodnoty						Metóda
		Trieda A	Trieda B	Trieda C/C1	Trieda D/D1	Trieda E/E1	Trieda F/F1	
% vyparenia pri 70 °C (E70)	φ % minim.	20,0	20,0	22,0	22,0	22,0	22,0	[33]
	φ % maxim.	48,0	48,0	50,0	50,0	50,0	50,0	
% vyparenia pri 100 °C (E100)	φ % minim.	46,0	46,0	46,0	46,0	46,0	46,0	[33]
	φ % maxim.	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	
% vyparenia pri 150 °C (E150)	φ % minim.	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	[33]
Koniec destilácie (FBP)	°C maxim.	210	210	210	210	210	210	[33]
Destilačný zvyšok	φ % maxim.	2	2	2	2	2	2	[33]