

Marek PLESNAR, Monika PAWELEC, Justyna WÓJTOWICZ-RUTKOWSKA, Włodzimierz RATAJCZAK

e-mail: monika.pawelec@ichp.pl

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, Warszawa

Oznaczanie rozpuszczalności etylenu i propylenu w oleju Mobil DTE 13M

Wstęp

Kompresory tłoczące gazowy etylen oraz propylen na wydziale petrochemicznym są smarowane i chłodzone olejem *Mobil DTE 13M*. Stwierdzono, że w przypadku niedostatecznej szczelności dławic sprężane gazy mają możliwość rozpuszczania się w oleju, który cyrkuluje w obiegu zamkniętym. Z kolei w zbiorniku magazynowym oleju następuje desorpcja gazów, co w niekorzystnych warunkach może prowadzić do powstawania mieszanin gazowych zagrożonych wybuchem. Nie można oszacować realności tego zagrożenia bez danych odnośnie rozpuszczalności etylenu i propylenu w stosowanym oleju.

Mało jest źródeł literaturowych zawierających dane na temat rozpuszczalności etylenu lub propylenu w rozpuszczalnikach organicznych, a zwłaszcza w wyższych węglowodorach. Pierwsze opublikowane dane dotyczące rozpuszczalności etylenu w benzenie, chlorobenzenie i acetonie pojawiły się w pracy *Horiuti'ego* [1931]. Równowagi VLE w układzie etylen + n-heptan w zakresie ciśnień od 0,6 do 9,6 MPa oznaczył *Kay* [1958].

Marsztupa i in. [1965] opublikowali pierwsze wyniki oznaczeń rozpuszczalności propylenu w benzenie, toluenie oraz izopropylbenzenach pod ciśnieniem atmosferycznym. Rozpuszczalności etylenu i propylenu w parafinach (heksan, heptan, nonan) oraz w benzenie i toluenie pod ciśnieniami od 0,3 do 3,2 MPa badał *Konobeev i Liapin* [1967]. Wartości rozpuszczalności dla etylenu pod ciśnieniem atmosferycznym w heksanie, heptanie, dodekanie, chlorobenzenie, butanolu, izopropanolu i glikolu etylenowym podali *Sahgal i Hayduk* [1978]. Z kolei *Hayduk i in.* [1988] oraz *Hayduk i Wong* [1990] oznaczyli rozpuszczalność propylenu pod ciśnieniem atmosferycznym w oktanie, acetonie, kwasie octowym, octanie etylu.

Nie znaleziono jednak żadnych doniesień odnoszących się do rozpuszczalności etylenu i propylenu w olejach. Powstała zatem konieczność wykonania takich oznaczeń.

Badania doświadczalne

Materiały

Olej *Mobil DTE 13M* oraz gazy etylen i propylen otrzymano z zakładu petrochemicznego zlecającego badania. Gęstość otrzymanej próbki oleju wynosiła 0,882 kg/dm³ (w temp. 298 K).

Próbki gazów dostarczone zostały w specjalnych metalowych próbnikach ciśnieniowych o objętości 500 cm³ każdy. Czystość gazów oznaczona chromatograficznie wynosiła odpowiednio: 98,5% dla etylenu i 98% dla propylenu. Otrzymane surowce nie były dodatkowo oczyszczane przed ich wykorzystaniem w badaniach.

Metodyka pomiarowa

Wyczerpujące omówienie technik pomiarowych stosowanych do oznaczania rozpuszczalności, a zwłaszcza gazów w cieczach, zawarte jest w monografii *Heftera i Tomkinsa* [2003]. Należą do nich zwłaszcza metody bąbelkowe, wolumetryczne, cienkowarstwowe, chromatograficzne, wysokociśnieniowe, czy z wykorzystaniem substancji radioaktywnych.

Marsztupa [1965] roztwory nasycone otrzymywał w wyniku kilkukrotnego przetłaczania gazowej porcji propylenu przez rozpuszczalnik umieszczony w termostатовanym barboterze.

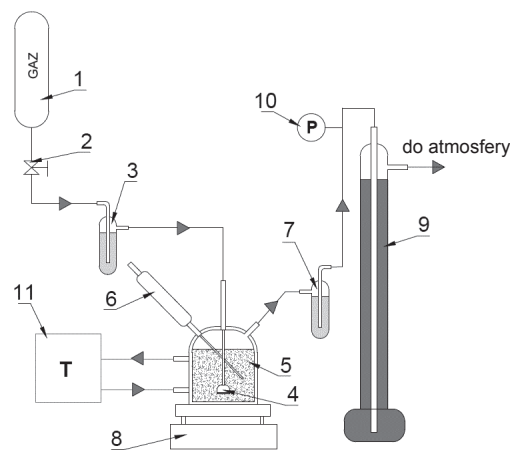
Hayduk i in. [1988] oraz *Hayduk i Wong* [1990] do oznaczeń stosowali aparat, w którym rozpuszczalnik umieszczony w strzykawce był bardzo powoli wkraplany do spiralnego absorbera wypełnionego

badanym gazem, którego ciśnienie stabilizowane było za pomocą specjalnego układu naporowego. *Oliveira* [1996] używał precyzyjnie wykalibrowanego cylindra, do którego wprowadzano dokładnie odważoną ilość odgazowanego rozpuszczalnika, przez który następnie barbotowano gaz mierząc zmianę objętości roztworu za pomocą katetometru. Po osiągnięciu stanu nasycenia cylinder ponownie ważono określając w ten sposób ilość rozpuszczonego gazu.

W niniejszej pracy zdecydowano zbudować stanowisko badawcze oparte na metodzie bąbelkowej. Ze względu na brak limitu odnoszącego się do ilości gazów zastosowano metodę przepływową, w której badany gaz przez długi okres czasu barbotuje przez warstwę termostатовanego rozpuszczalnika.

Instalacja pomiarowa

Pomiary prowadzone były w specjalnie w tym celu zaprojektowanej i skonstruowanej aparaturze szklanej (Rys. 1).



Rys. 1. Instalacja pomiarowa do badań rozpuszczalności gazów (oznaczenia na rysunku omówione są w tekście)

Centralnym elementem aparatury było termostатовane szklane naczynie równowagowe – 5 w postaci gazoszczelnego cylindra o pojemności 150 ml, którego dno i boki otoczone były szklanym płaszczem termostatuującym. Od góry cylinder zamknięty był kopułą zaopatrzoną w 3 złącza stożkowe.

W gniazdach szlifów zainstalowane było dodatkowe wyposażenie: bełkotka – 4 rozprowadzająca gaz, specjalny próbnik – 6 do pobierania próbek pod ciśnieniem, oraz króciec wyprowadzający nadmiar gazu z układu. Wszystkie połączenia szlifowe zabezpieczone były ściskaczami sprężynowymi, które przeciwdziałały wypchnięciu zamontowanego elementu przez panujące wewnątrz nadciśnienie oraz zapewniały (wraz ze smarem silikonowym) szczelność i zwiększały sztywność konstrukcji. Naczynie równowagowe ustawione było na blacie mieszadła magnetycznego – 8, które stale mieszało olej w trakcie badań.

W płaszczu termostatuującym naczynia równowagowego cyrkulował nośnik ciepła, którego temperatura regulowana była za pomocą termostatu – 11 z dokładnością $\pm 0,05$ K.

Stosowany w danym doświadczeniu gaz był podawany z ciśnieniowego próbnika stalowego – 1. Przepływ gazu regulowano za pomocą precyzyjnego zaworu dozującego – 2 firmy *Swagelock*.

Dozowany gaz przepływał przez szklaną barbotkę wlotową – 3, napełnioną do 1/3 wysokości glikolem etylenowym, która umożliwiała optyczną oceną szybkości jego dozowania, a następnie wprowadzany

był do naczynia równowagowego przez bełkotkę – 4, zaopatrzoną na wylocie w spiek szklany G2, który powodował wypływ gazu w postaci mniejszych pęcherzyków oraz rozpraszał je w oleju.

Nadmiar gazu opuszczał naczynie równowagowe przez króciec wylotowy, a następnie przepływał przez barbotkę szklaną wylotową – 7 również napełnioną glikolem etylenowym.

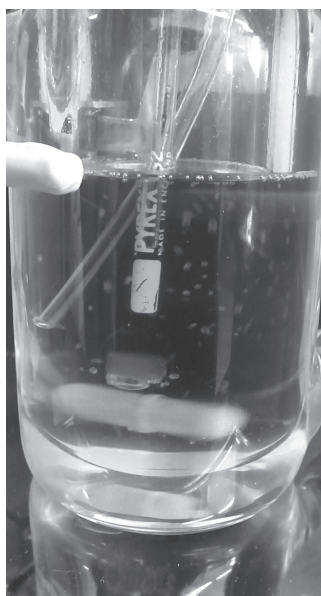
Gaz z barbotki wylotowej odprowadzany był króćcem otwartym do atmosfery. W doświadczeniach prowadzonych w nadciśnieniu króciec ten połączony był z manostatem ręciovym – 9. Podczas doświadczeń prowadzonych przy nadciśnieniu jego aktualna wartość kontrolowana była dodatkowo za pomocą cyfrowego miernika różnicy ciśnień – 10 model 512-9 firmy *Testo*.

Badania rozpuszczalności

Badania rozpuszczalności prowadzone były w 4 temperaturach (298, 323, 348 i 373 K) i pod 2 ciśnieniami: atmosferycznym oraz przy nadciśnieniu 20 kPa.

Czas trwania doświadczeń wynosił od 4 do 8 godzin, po tym czasie pobierane były próbki oleju nasyconego gazem. Objętość pobieranej próbki wynosiła 10 cm³ w przypadku oznaczania rozpuszczalności etylenu i 20 cm³ w przypadku propylenu. W próbkach tych oznaczano zawartość badanych gazów metodą chromatografii gazowej.

Oznaczenia rozpuszczalności etylenu. Podczas eksperymentów związanych z oznaczaniem rozpuszczalności etylenu do naczynia równowagowego wprowadzano 120 cm³ oleju i w trakcie kolejnych eksperymentów nie wymieniano go, a tylko uzupełniano w miarę potrzeby. Pierwsze oznaczenie zawsze prowadzone było w temperaturze 298 K, a następnie, kolejno w 323, 348 i 373 K.

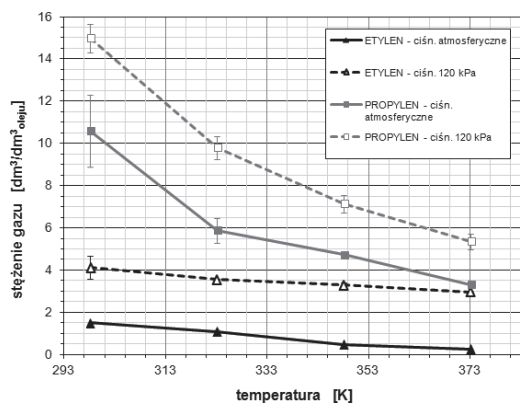


Rys. 3. Desorpcja gazu podczas podniesienia temperatury z 348 K na 373 K

Wykorzystywano tutaj zjawisko zmniejszania się rozpuszczalności gazów wraz ze wzrostem temperatury, bowiem podnoszenie temperatury próbki już nasyconej gazem, powodowało jego desorpcję (Rys. 3) i szybciej osiągnano stan równowagi w wyższej temperaturze. Z tego względu pierwsze doświadczenie, prowadzone w temp. 298 K, trwały najdłużej (blisko 8 godzin), a pozostałe, prowadzone w niższych temperaturach, były krótsze i trwały ok. 4 godziny każde.

Czas nasywania próbek gazem i sposób pobierania próbek do oznaczeń był taki sam, zarówno przy oznaczeniach prowadzonych pod ciśnieniem atmosferycznym, jak i przy nadciśnieniu 20 kPa.

Stężenia etylenu oznaczone metodą chromatografii gazowej zostały przedstawione na rys. 4.

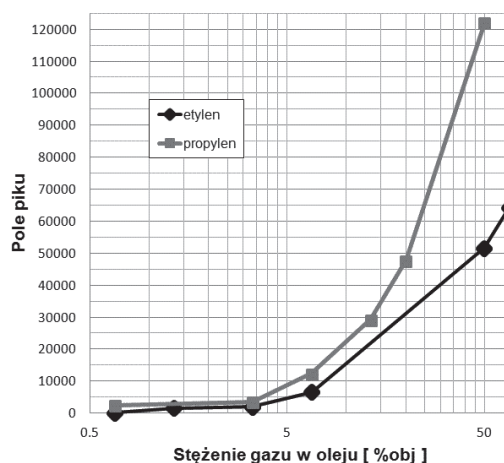


Rys. 4. Oznaczone stężenia gazów w oleju w funkcji temperatury i ciśnienia

Oznaczenia rozpuszczalności propylenu. Podczas eksperymentów związanych z oznaczaniem rozpuszczalności propylenu do naczynia równowagowego wprowadzano również 120 cm³ oleju i, podobnie jak to miało miejsce w poprzednich doświadczeniach, sporadycznie go uzupełniano w miarę potrzeby.

Algorytm prowadzenia pomiarów był taki sam, jak w przypadku doświadczeń z etylenem, tzn. pierwsze oznaczenie prowadzone było w temperaturze 298 K, a następnie, kolejno, w 323, 348 i 373 K. W trakcie oznaczeń wykorzystano zjawisko zmniejszania się rozpuszczalności gazów wraz ze wzrostem temperatury.

Stężenia propylenu w oznaczone metodą chromatografii gazowej, zostały przedstawione na rys. 4.



Rys. 2. Krzywe wzorcowe do oznaczania zawartości gazów w oleju

Oznaczenie gazu metodą chromatografii gazowej techniką *head-space*

Etylen i propylen w oleju oznaczano metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem techniki *head-space*.

Wszystkie próbki do analiz przygotowywane były w taki sam sposób. Próbkę oleju o objętości 2 cm³ (etylen) lub 5 cm³ (propylen) umieszczano w hermetycznym naczyniu z gumową septą, po czym termostatowano je w temperaturze 343 K przez 40 min.

Pomiar stężenia danego gazu w oleju przeprowadzono pośrednio poprzez pomiar stężenia tego gazu w fazie gazowej po ustaleniu się stanu równowagi w układzie w temp. 343 K. W tym celu pobierano 0,1 cm³ gazu z próbek oleju i dozowano do kolumny chromatografu gazowego. Rozdział składników próbki przeprowadzany był w kolumnie kapilarnej.

Zawartość etylenu i propylenu w próbkach wyznaczano z krzywej kalibracyjnej (Rys. 2).

Dla każdego oznaczanego składnika przygotowano mieszaniny wzorcowe w oleju, które następnie analizowano. Ponieważ wyniki oznaczeń odczytywane były jako udziały objętościowe, to ich wartość była jednocześnie wartością współczynnika *Ostwalda* dla danego układu.

Porównanie wyników doświadczeń z danymi literaturowymi

Większość źródeł literaturowych podaje wartość rozpuszczalności w postaci udziału molowego. W celu porównania wyników przeprowadzonych w pracy oznaczeń z danymi literaturowymi należało określić masę molową oleju stosowanego w badaniach.

Olej *Mobil DTE 13M*, podobnie jak inne oleje marki *Mobil DTE*, jest olejem do zastosowań hydraulicznych. Składa się on głównie z uwodornionych lekkich destylatów naftenowych o numerze CAS 64742-53-6 [*ExxonMobil*, 2001]. Destylaty te obejmują cykloalkany od C16 do C30 o temp. wrzenia powyżej 589 K [*ExxonMobil*, 2001; *US EPA*, 2011]. Za reprezentantów tych związków wybrano cykloalkany od C16 do C20 (od cykloheksadekanu do cykloekozanu) i przyjęto obliczoną średnią modelową masę molową równą 252 kg/kmol.

Ze względu na brak dostępnych danych literaturowych dotyczących rozpuszczalności etylenu i propylenu w tych cykloalkanach, wyniki przeprowadzonych badań porównano z danymi literaturowymi dotyczącymi rozpuszczalności tych gazów w innych węglowodorach. Porównanie to zostało wykonane tylko dla doświadczeń przeprowadzanych pod ciśnieniem atmosferycznym, ze względu na dostępność takich danych w literaturze.

Tab. 1. Porównanie rozpuszczalności etylenu w oleju *Mobil DTE 13M* z danymi dla innych węglowodorów [Sahgal i Hayduk, 1978]

Temperatura [K]	Rozpuszczalność etylenu					
	w oleju <i>Mobil DTE 13M</i>		w dodekanie		w heptanie	
	$\left[\frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}\right]$	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}\right]$	$\left[\frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}\right]$	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}\right]$	$\left[\frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}\right]$	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}\right]$
298	0,019169	1,5	0,0216	2,35	0,198	4,56
323	0,01393	1,09	–	–	0,143	2,51
339	–	–	0,0131	1,55	–	–
348	0,006134	0,48	–	–	–	–
373	0,00345	0,27	–	–	–	–

Tab. 2. Porównanie rozpuszczalności propylenu w oleju *Mobil DTE 13M* z danymi dla innych węglowodorów dostępnymi w literaturze

Temperatura [K]	Rozpuszczalność propylenu					
	w oleju <i>Mobil DTE 13M</i>		w izododekanie [Dariva i in., 2003]		w n-oktanie [Hayduk i in., 1988]	
	$\left[\frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}\right]$	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}\right]$	$\left[\frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}\right]$	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}\right]$	$\left[\frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}\right]$	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}\right]$
298	0,1353	10,6	–	–	0,106	17,5
299	–	–	0,145	–	–	–
323	0,075	5,87	–	–	0,063	10,6
328	–	–	0,088	–	–	–
343	–	–	–	–	0,041	7,1
348	0,0603	4,72	–	–	–	–
373	0,0423	3,31	–	–	–	–

Na podstawie powyższego porównania można wnioskować, że uzyskane w niniejszej pracy wyniki pomiarów są zbliżone z danymi literaturowymi dla węglowodorów, przy czym bardziej zbliżone do otrzymanych wyników są dane dla alkanów wyższego rzędu (w przypadku etylenu) i węglowodorów rozgałęzionych (w przypadku propylenu), co może świadczyć o złożoności węglowodorów w oleju *Mobil DTE 13M*.

Wnioski

W oparciu o wyniki pomiarów stwierdzono, że propylen dużo łatwiej rozpuszcza się w badanym oleju *Mobil DTE 13M* niż etylen. Rozpuszczalność propylenu w 298 K wynosi ok. $10,6 \text{ m}^3/\text{m}^3$, natomiast rozpuszczalność etylenu w tej temp. $1,5 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

Porównując wyniki doświadczeń dla obu gazów można stwierdzić, że rozpuszczalność propylenu w oleju pod ciśnieniem atmosferycznym jest od 7 razy (w 298 K) do 12 razy (w 373 K) większa od rozpuszczalności etylenu.

Stwierdzono również wyraźny wzrost rozpuszczalności gazów powodowany wzrostem ciśnienia. W przypadku etylenu rozpuszczalność tego gazu pod ciśnieniem 120 kPa była od ok. 2,75 raza (w 298 K) do ok. 11 razy (w 373 K) większa niż pod ciśnieniem atmosferycznym.

Zwiększenie ciśnienia o 20 kPa powoduje znacznie większy wzrost rozpuszczalności etylenu niż propylenu co powoduje, że rozpuszczalność propylenu względem etylenu jest już tylko ok. 2 razy (w 298 K) do ok. 3,5 raza (w 373 K) wyższa.

W oparciu o wyniki oznaczeń należy stwierdzić, że tak znaczne zmiany rozpuszczalności każdego z badanych gazów powodowane zmianą ciśnienia będą powodowały ich desorpcję w zbiorniku magazynowym, co przy pewnych niekorzystnych stanach napełnienia zbiornika doprowadzi do powstania gazowych mieszanin zagrożonych wybuchem.

Dla etylenu w mieszaninie z powietrzem dolna i górna granica wybuchowości wynoszą, odpowiednio, 2,3÷32,3% obj., a dla propylenu 2÷11% obj.

Podczas ciągłej pracy kompresorów same tylko zmiany ciśnienia oleju będącego w ciągłym obiegu, mogą powodować desorpcję nawet $2,6 \text{ m}^3$ etylenu z każdego 1 m^3 oleju przetłoczonego przez zbiornik buforowy. W przypadku propylenu może to być odpowiednio aż $4,4 \text{ m}^3$ zdesorbowanego gazu. W okresie rozruchu instalacji po przestoju tak duże ilości wydzielających się gazów na pewno spowodują powstawanie mieszanin zagrożonych wybuchem. Jednak już po trochę dłuższym czasie pracy pomp ilość zdesorbowanego gazu będzie tak duża, że przekroczona zostanie górna granica wybuchowości i zbiornik nie będzie narażony pożarowo.

LITERATURA

- Dariva C., Lovisi H., Santa Maria L.C., Coutinho F.M.B., Oliveira J.V., Pinto J.C., 2003. Propylene solubility in toluene and isododecane, *Can. J. Chem. Eng.*, **81**, nr 1, 147-152. DOI: 10.1002/cjce.5450810119
- ExxonMobil *Mobil DTE 13M Material Safety Data Sheet*, 2001 (10.2013): <http://www.permobilkk.jp/pdf/plane02.pdf>
- Hayduk W., Asatani H., Miyano Y., 1988. Solubilities of propene, butane, isobutane and isobutene gases in n-octane, chlorobenzene and n-butanol solvents. *Can. J. Chem. Eng.*, **66**, nr 3, 466-473. DOI: 10.1002/cjce.5450660318
- Hayduk W., Wong C.-F., 1990. Solubility of propylene gas in octane and various polar solvents. *Can. J. Chem. Eng.*, **68**, 653-660. DOI: 10.1002/cjce.5450680417
- Heffer G.T., Tomkins R.P.T. Eds., 2003. *The experimental determination of solubilities*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex, England.
- Horiuti J., 1931. On the solubility of gas and coefficient of dilatation by absorption. *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.* (Tokyo), **17**, 126-256
- Kay W.B., 1948. Liquid-vapor equilibrium relations in binary systems. ethylene-n-heptane system. *Ind. Eng. Chem.*, **40**, nr 8, 1450-1464. DOI: 10.1021/ie50464a026
- Konobeev B.I., Liapin V.V., 1967. Propylene and ethylene solubility in organic solvents (*in Russian*). *Khim. Prom.*, **43**, 34-36. UDK 532.739.2-1: 547.313.2/3
- Marshutpa V.P., Babin E.P., Kolesnikov I.M., Maryshkina L.I., Borodina Z.S., 1965. Solubility of propylene in aromatic hydrocarbons (*in Russian*). *Khim. Prom.*, **41**, 585-587. UDK 547.313.3:541.8:547.52/59
- Oliveira J.V., Uller A.M.C., 1996. Solubility of pure 1,3-butadiene and methyl propene and their mixtures in pure n-methyl-2-pyrrolidone and in its aqueous solutions. *Fluid Phase Equilib.*, **118**, 133-141. DOI: 10.1016/0378-3812(95)02847-1
- Sahgal A., La H.M., Hayduk W., 1978. Solubility of ethylene in several polar and non-polar solvents, *Can. J. Chem. Eng.*, **56**, nr 3, 354-357. DOI: 10.1002/cjce.5450560313
- U.S. Environmental Protection Agency *Hazard Characterization Document: Waxes and Related Materials*, 2011 (10.2013): http://www.epa.gov/chemrtk/hpvis/hazchar/Category_Waxes%20and%20Related%20Materials_September_2011.pdf