



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.09.69 (P. 135644)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.74

Opis patentowy opublikowano: 26.02.1977

MKP G01n 31/06

Int. Cl.²
G01N 31/06

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Krystyna Fałęcka, Stefan Kręgielewski

Uprawniony z patentu: Instytut Gazownictwa, Kraków (Polska)

Orsatochromatograf — aparat do analizy gazów

1

Przedmiotem wynalazku jest orsatochromatograf — aparat do analizy gazów, w szczególności zawierających węglowodory.

Dotychczas stosowane są znane aparaty Orsata zbudowane z rozdzielnic z podwójnych naczyń absorpcyjnych, biurety pomiarowej, naczyń poziomych, biurety do spalań oraz palnika gazowego. Aparat Orsata nie pozwala na określenie poszczególnych węglowodorów jak również bezpośredniej zawartości azotu.

Istotę urządzenia według wynalazku stanowi orsatochromatograf, składający się z biurety pomiarowej, płuczek absorpcyjnych, dozowników próbek, naczyń osuszającego, przepływomierza, kolumn chromatograficznych, azotometru, naczyń poziomych oraz kurków i połączeń kauczukowych, który posiada dwa dozowniki gazu, umieszczone pomiędzy biuretą pomiarową a kolumnami chromatograficznymi i rtęciowe zamknięcie wylotu kapilary w azotometrze oraz płaszcz grzejny kolumny do rozdziału węglowodorów. Dozowniki gazu umieszczone pomiędzy biuretą pomiarową a kolumnami chromatograficznymi zbudowane są w postaci naczyń o stałej objętości i korka kauczukowego osadzonego w szklanej obudowie.

Istotą orsatochromatografu według wynalazku jest również to, że głębokość zanurzenia kapilary gazu nośnego w zamknięciu rtęciowym w azotometrze wynosi 2 do 4 mm, a temperatura w płaszczu grzejnym kolumny do rozdziału węglowodo-

2

rów jest utrzymywana w granicach od temperatury pokojowej do 90°C za pomocą dołączonego termostatu lub grzałki nurnikowej osadzonej w płaszczu grzejnym.

5 Zaletą orsatochromatografu jest możliwość oznaczania w gazie zawartości wodoru, tlenu, azotu, tlenku i wdwutlenku węgla, a także węglowodorów nasyconych i nienasyconych o 2—4 atomach węgla w cząsteczce. Urządzenie według wynalazku po-
10 zwala na stabilny przepływ gazu a zarazem na zwiększenie dokładności oznaczeń.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przy-
kładzie wykonania na rysunku na którym poka-
zано schemat połączeń poszczególnych elementów
15 orsatochromatografu. Aparat do analizy gazów po-
siada biuretę pomiarową 13 połączoną z naczynia-
mi poziomymi 14 i płuczkami absorpcyjnymi 12,
które połączone są z dozownikami próbek 7 i 8,
naczyniem osuszającym 10 poprzez przepływomierz
20 9. Dozowniki próbek połączone są z naczyniem
poziomym 1 poprzez kolumny chromatograficzne 4
i 5 i azotometr 2. Dozowniki próbek gazu 8 i 7
umieszczone są pomiędzy biuretą pomiarową 13
a kolumnami chromatograficznymi 4 i 5. Dozownik
25 8 jest to naczynie szklane o stałej objętości, do-
zownik 7 składa się z gumowego korka osadzonego
w szklanej obudowie. Kolumny chromatograficzne
4 i 5 są wykonane w kształcie U — rurek o śred-
nicy wewnętrznej około 6 mm i długości 1 i 2 m.
30 Kolumna 4 jest wypełniona węglem aktywnym.

Kolumna 5 — przeznaczona do rozdzielania węglowodorów — jest umieszczona w grzejnym płaszczu wodnym 6. Temperatura w płaszczu grzejnym 6 jest utrzymywana w granicach od temperatury pokojowej do 90°C za pomocą dołączonego termostatu lub grzałki nurnikowej osadzonej w płaszczu grzejnym.

Azotometr 2 — jest to naczynie szklane, wypełnione około 50 procentowym roztworem wodorotlenku potasu, którego górną część stanowi kalibrowana biureta o pojemności 5–10 ml i podziałce co 0,02 ml zakończona kurkiem szklanym. Azotometr napełnia się roztworem KOH przy pomocy naczynia połączonego 1. W zagłębieniu w dolnej części azotometru znajduje się rtęć, w której zanurzony jest wylot kapilary doprowadzającej gaz do azotometru. Zanurzenie kapilary gazu nośnego w zamknięciu rtęciowym w azotometrze 2 wynosi 2 do 40 mm. Sposób wykonywania analiz orsatychromatografem według wynalazku przedstawia się następująco: Dwutlenek węgla używany jako gaz nośny jest pobierany z butli gazowej wyposażonej w reduktor. Po sprawdzeniu szczelności aparatu i przepłukaniu go gazem nośnym aż do całkowitego usunięcia powietrza (dla zapobieżenia nadmiernemu zużyciu KOH, gaz nośny po wyjściu z kolumny kierowany jest do atmosfery przy użyciu kurka 3), należy ustalić żądane natężenie przepływu gazu nośnego, a następnie oznaczyć bieg zerowy, tj. stopień czystości gazu nośnego, (przyrost objętości zanieczyszczeń w jednostce czasu).

Próbkę badanego gazu pobiera się do analizy bezpośrednio z przewodu gazowego lub pipety. Jeżeli przewiduje się obecność dwutlenku węgla i tlenu, gaz pobiera się z biurety 13, manipulując naczyniem poziomym 14 i wypłukuje go w płuczkach absorbcyjnych 12, oznaczając w ten sposób zawartość CO₂ i O₂. Pozbawiony tych składników gaz pozostaje w biurecie, z której pobierany do naczynka dozującego 8, po uprzednim przepłukaniu naczynka badanym gazem przez manipulowanie kurkiem 11.

Jeżeli gaz nie zawiera CO₂ i O₂ np. gaz propa-nowo-butanowy wówczas próbkę pobiera się bezpośrednio do naczynka dozującego. Gaz nośny z butli o zredukowanym ciśnieniu, po osuszeniu w naczyniu suszącym 10 przepływa z prędkością mierzona przepływomierzem 5 lub 4 omijając naczynko dozujące 9 przez kolumnę chromatograficzną do azotometru 2, w którym ulega pochłonięciu. Manipulując kurkami wprowadza się analizowaną próbkę do strumienia gazu nośnego, uruchamiając jednocześnie stoper w celu pomiarów czasów retencji poszczególnych składników.

W zależności od składu analizowanej mieszaniny gazów badana próbka przechodzi wraz z gazem nośnym do kolumny 4 wypełnionej węglem aktywnym (dla oznaczenia N₂, H₂, CO i CH₄) lub do kolumny 5 z aluminą (aktywowanym tlenkiem glinu) albo innym wypełnieniem w celu oznaczenia węglowodorów C₂–C₄. Kolumna 5 jest przystosowana do pracy w temperaturach podwyższonych i w tym celu jest umieszczona w płaszczu 6. Jako najlepszy sposób ogrzewania kolumny 5, zapewnia-

jący utrzymanie stałej temperatury w czasie analizy, należy uznać doprowadzenie do płaszcza cieplej wody, ogrzewanej uprzednio w termostacie do żądanej temperatury i będącej w stałym obiegu. W przypadku równoczesnej zawartości w badanej próbce gazów obojętnych i węglowodorów wyższych od metanu, analizę przeprowadza się oddzielnie na obu kolumnach. Stosowany może być również sposób analizy jednocześnie na obu kolumnach połączonych szeregowo. Frakcje poszczególnych składników wypływające z gazem nośnym z kolumny 4, dopływają do azotometru 2 przez kapilarę zanurzoną w rtęci, co zapobiega cofnięciu KOH do kolumny i zapewnia stałą wielkość pęcherzyków przepływającego gazu, następnie przepływają przez azotometr i zbierają się nad powierzchnią KOH, gdzie ich objętości są mierzone w kalibrowanej biurecie azotometru 2. Jednoczesne zmierzenie czasów retencji poszczególnych składników pozwala na jakościowe i ilościowe określenie zawartości analizowanej próbki, jak zilustrowano na poniższych przykładach.

Przykład I. Wypełnienie kolumny: węgiel aktywny o granulacji 40/50 mesh, aktywowany w temperaturze 160 °C w ciągu 24 godzin.

Długość kolumny 3,70 m
Średnica wewnętrzna kolumny 6 mm
Temperatura kolumny 25°C
Bieg zerowy 0,005 ml/min
Objętość próbki 1,77 ml

a) Gaz miejski
natężenie przepływu gazu nośnego 35 ml/min.
zawartość CO₂ (oznaczone przez wymywanie w roztworze KOH) 5,0% obj.
zawartość C_nH_m (oznaczone przez wymywanie w roztworze oleum) 0,6% obj.
zawartość O₂ (oznaczone przez wymywanie w roztworze pirogalolu) 1,8% obj.

Tablica 1

Składnik	Czas retencji	Objętość (do uwzględnienia w % obj. gazu nośnego)	Zawartość w % obj.
H ₂	2'25" — 3'50"	0,65 ml	34,0
N ₂	5'55" — 7'05"	0,28 ml	14,6
CO	7'40" — 8'50"	0,24 ml	12,6
CH ₄	16'50" — 19'40"	0,60 ml	31,4

b) Gaz ziemny

Natężenie przepływu gazu nośnego 55 ml/min.
Zawartość CO₂ (oznaczona przez wymywanie w roztworze KOH) 0,2% obj.
Zawartość CO (oznaczona przez wymywanie w roztworze w pirogalolu) 0,2% obj.

Tablica 2

Składniki	Czas retencji	Objętość (po uwzględnieniu biegu zerowego)	Zawartość w % obj.
N ₂	3'10" — 3'20"	0,04 ml	2,3
CH ₄	8'45" — 11'35"	1,73 ml	97,3
		1,77 ml	

Przykład II. Wypełnienie kolumny: Alumina o granulacji 40/100 mesh aktywowana w temperaturze 120°C w ciągu 24 godz.

Długość kolumny 1,20 m

Średnica wewnętrzna

kolumny 6 mm

Temperatury kolumny na początku analizy 25°C, w 7 min 30 sek od momentu wprowadzenia próbki do kolumny wprowadzono do płaszcza grzeijnego wodę o temperaturze 80°C.

Bieg zerowy 0,005 ml/min

Objętość próbki 1,73 ml

Gaz propanowo-butanowy

Natężenie przepływu gazu nośnego 55 ml/min

Zastrzeżenia patentowe

1. Orsatochromatograf — aparat do analizy gazów składający się z biurety pomiarowej, płuczek absorpcyjnych, dozowników próbek, naczynia osuszającego, przepływomierza, kolumn chromatograficznych, azotometru, naczyń poziomych oraz kurków i połączeń kauczukowych, **znamienny tym**, że posiada dwa dozowniki próbek gazu (8) i (8), umieszczone pomiędzy biuretą pomiarową (13) a kolumnami chromatograficznymi (4) i (5), rtęciowe

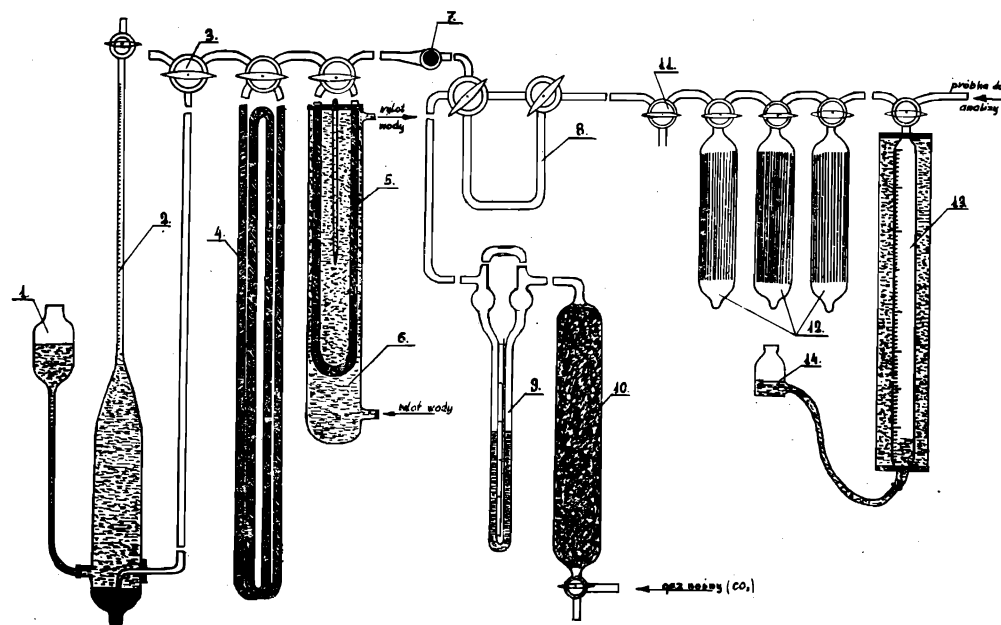
zamknięcie wylotu kapilary w azotometrze (2) oraz płaszcz grzejny (6) do rozdzielu węglowodorów (5).

2. Orsatochromatograf — według zastrz. 1., **znamienny tym**, że dozownik (8) jest to naczynie o stałej objętości, a dozownik (7) składa się z korka kauczukowego osadzonego w szklanej obudowie.

3. Orsatochromatograf — według zastrz. 1., **znamienny tym**, że głębokość zanurzenia kapilary gazu nośnego w zamknięciu rtęciowym w azotometrze (2) wynosi 2 do 4 mm, a temperatura w płaszczu grzeijnym (6) kolumny do rozdzielu węglowodorów (5) jest utrzymywana w granicach od temperatury pokojowej do 90°C za pomocą dołączonego termostatu lub grzałki nurnikowej osadzonej w płaszczu grzeijnym.

Tablica 3

Składniki	Czas retencji	Objętość (po uwzględnieniu biegu zerowego)	Zawartość w % obj.
powietrze			
metan	30" — 40"	śląd	śląd
etan	1'20" — 1'40"	0,03 ml	1,7
propan	4'45" — 6'20"	0,99 ml	57,1
propylen	8'40" — 9'20"	0,11 ml	6,3
izobutan	10'30" — 12'15"	0,32 ml	18,9
n-butan	12'20" — 13'00"	0,17 ml	9,7
butylen	16'40" — 20'40"	0,12 ml	6,9
		1,74 ml	



Cena 10 zł