

# Kraking katalityczny i analiza produktów naftowych (ćw. nr 12)



Zakład Technologii Chemicznej  
Wydział Chemii UMCS

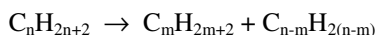
## 4.3. Kraking katalityczny

Kraking katalityczny jest jednym z procesów destrukcyjnej przeróbki ropy naftowej, a jego głównym celem jest zwiększenie ilości produkowanych benzyn. Terminem kraking określa się reakcje rozpadu węglowodorów o dość dużej masie cząsteczkowej na węglowodory o mniejszej masie cząsteczkowej. W wyniku takich reakcji długołańcuchowe cząsteczki węglowodorów „pękają” i powstają z nich węglowodory o krótszych łańcuchach węglowych, o niższych temperaturach wrzenia – ciecze i gazy, stanowiące surowiec do produkcji benzyn i olejów napędowych, a węglowodory gazowe – głównie frakcje propanowo-propenowa i butanowo-butenowa – są źródłem cennych lekkich alkenów. Przy zachowawczym przerobieniu ropy, po destylacji rurowo-wieżowej, frakcje benzynowe stanowią tylko, zależnie od jakości ropy, od 15% do 25% wszystkich produktów. Dzięki procesowi krakingu we współczesnych zakładach petrochemicznych masa produkowanych benzyn osiąga od 40% do 50% masy przerobionej ropy naftowej. Przy dużym popycie na benzyny proces krakingu dostarcza więc dodatkowych ich ilości, otrzymywanych z cięższych frakcji olejowych.

### 4.3.1. Chemia krakingu katalitycznego

Kraking węglowodorów może być procesem wyłącznie termicznym, wymagającym temperatur 470–600°C, lub katalitycznym – zachodzącym w temperaturach 440–480°C. Ponieważ surowcem do krakingu są zwykle destylaty próżniowe z destylacji rurowo-wieżowej, stanowiące złożone mieszaniny węglowodorów, więc i **reakcje zachodzące w procesie są złożone i wielokierunkowe**. Główne z nich to:

- **rozerwanie wiązań C–C w cząsteczkach alkanów** z wytworzeniem alkanów i alkenów o krótszych łańcuchach węglowych, mniejszej masie cząsteczkowej i niższej temperaturze wrzenia:



- **odwodornienie naftenów** prowadzące do węglowodorów aromatycznych,
- **rozerwanie pierścieni węglowodorów naftenowych** z wytworzeniem węglowodorów nienasyconych (alkenów lub dienów),
- **polimeryzacja alkenów** powstałych w wyniku poprzednich reakcji oraz ich **kondensacja z dienami** do węglowodorów aromatycznych.

Ze względu na dużą energię dysocjacji wiązania C–C w pierścieniu aromatycznym w warunkach krakingu nie zachodzi jego rozerwanie, ale **węglowodory aromatyczne ulegają kondensacji** do węglowodorów wielopierścieniowych z wydzielaniem wodoru. Węglowodory te, o dużej liczbie skondensowanych pierścieni aromatycznych i małej zawartości wodoru, tworzą **koks**, w którym zawartość węgla sięga do 95 % wag.

Pod wpływem wysokiej temperatury zachodzą więc z jednej strony reakcje rozpadu prowadzące do węglowodorów o małej masie cząsteczkowej (składniki benzyn i gazów), a z drugiej strony – reakcje kondensacji prowadzące do związków o dużej masie cząsteczkowej.

W obecności właściwego, selektywnego katalizatora pożądane reakcje rozerwania cząsteczek alkanów i odwodornienia węglowodorów naftenowych do aromatów zachodzą o wiele intensywniej, a niepożądany rozkład naftenów do alkenów i dienów nie jest przyspieszany. W obecności katalizatora cząsteczki węglowodorów pękają blisko połowy

długości łańcucha węglowego, czemu towarzyszy powstawanie tylko niewielkich ilości metanu, etanu i etylenu w porównaniu z ich ilością powstającą w procesie krakowania termicznego. Katalizator przyspiesza także inne reakcje, takie jak:

- **izomeryzacja alkenów** prowadząca do węglowodorów o rozgałęzionych łańcuchach węglowych,
- **uwodornienie alkenów i dienów**; wodór dla tej grupy reakcji pochodzi z odwodornienia naftenów i kondensacji węglowodorów aromatycznych lub może być celowo dodawany do procesu.

Te ostatnie reakcje, które nie zachodzą podczas krakingu termicznego, mają duże znaczenie dla jakości otrzymywanych benzyn. Węglowodory aromatyczne i izoalkany charakteryzują się dużą liczbą oktanową, a węglowodory nienasycone – małą wartością liczby oktanowej. Dzięki dość dużej zawartości tej pierwszej grupy węglowodorów i mniejszej niż 10 % zawartości węglowodorów nienasyconych benzyna z krakingu katalitycznego ma dość wysoką liczbę oktanową, około 80–90.

Wadą procesu krakingu katalitycznego jest odkładanie się depozytu węglowego (koks) na katalizatorze, prowadzące do pogorszenia jego właściwości. Ilość koks pozostającego na katalizatorze podczas krakingu frakcji olejowej może przekraczać 5 % wagowych prze-reagowanego surowca. Dla zregenerowania (przywrócenia aktywności) katalizatora konieczne jest wypalenie osadzonego koks, co wymaga zastosowania dodatkowej aparatury i specjalnego sposobu realizacji procesu.

W przemyśle petrochemicznym coraz większego znaczenia nabiera **proces hydrokrakingu**. W ogólnym rozumieniu na reakcje hydrokrakingu składają się dwie następujące reakcje: krakowania węglowodorów i uwodornienia produktów krakingu. W przypadku alkanów reakcję hydrokrakingu można zapisać ogólnym równaniem:



Produkty hydrokrakingu nie zawierają więc węglowodorów nienasyconych. Hydrokraking prowadzony jest w temperaturze 450°C przy ciśnieniu wodoru wynoszącym 7–15 MPa. Podstawową jego zaletą jest możliwość przeróbki dowolnych ciężkich destylatów olejowych na dowolne produkty o mniejszej masie cząsteczkowej i niższej temperaturze wrzenia. Tak duża elastyczność tego procesu umożliwia pełne wykorzystanie wszelkich strumieni destylatów olejowych, jakimi dysponują rafinerie, jako surowców do wytwarzania paliw silnikowych i gazu płynnego.

### 4.3.2. Katalizatory krakingu

Podstawowym składnikiem katalizatora procesu krakingu są glinokrzemiany, których aktywność w reakcjach węglowodorów warunkowana jest kwasowymi właściwościami ich powierzchni. Katalizatory stosowane do połowy lat sześćdziesiątych ubiegłego stulecia zawierały 10–20 %  $Al_2O_3$ , 70–90 %  $SiO_2$  oraz domieszki  $Fe_2O_3$  i  $CaO$ . Po tym okresie rozpoczęto dodawanie do katalizatorów zeolitów, które również są glinokrzemianami, lecz o charakterystycznej strukturze krystalicznej, z regularnymi porami i kanałami. Istotną cechą zeolitów są silniejsze właściwości kwasowe niż zwykłych glinokrzemianów, dzięki czemu wykazują one znacznie zwiększoną aktywność katalityczną w reakcjach przemian węglowodorów. Jest to nawet aktywność nadmierna, ponieważ reakcje krakingu w obecności tylko zeolitów przebiegają z wytworzeniem zbyt dużej ilości węglowodorów gazowych i równie niepożądanym, bardziej intensywnym tworzeniem koks na zeolicie. Dlatego w przemysłowych instalacjach krakingu stosuje się katalizatory zawierające nie więcej niż 20 % zeolitu, resztę masy katalizatora stanowią glinokrzemiany lub tlenek glinu. Katalizatory takie charakteryzują się optymalną aktywnością i selektywnością w procesie kra-

kingu, dającą większą wydajność pożądaných ciekłych produktów, benzyny i oleju napędowego, niż pierwotnie stosowane zwykle glinokrzemiany. Wprowadzenie zeolitów do katalizatorów pozwoliło na drastyczne zwiększenie wydajności przemysłowych instalacji krakingu i wzrost ilości produkowanych benzyn.

Katalizator krakingu posiada silnie rozwiniętą powierzchnię, do 400 m<sup>2</sup>/g katalizatora (powierzchnia właściwa samych zeolitów jest około dwukrotnie większa). W procesie krakingu stosowany jest w postaci drobnego ziarna, 40–120 μm, w fazie fluidalnej (patrz rozdział 2.2). Musi więc charakteryzować się także dużą mechaniczną odpornością na ścieranie. Inne warunki procesu są dla katalizatora także trudne – musi być odporny na działanie par węglowodorów, pary wodnej, związków siarki znajdujących się w surowcu. Ponieważ katalizator musi podlegać częstym cyklom regeneracyjnym, w których spalany jest koks osadzony na nim w czasie krakingu, czemu towarzyszy wzrost temperatury, musi być odporny na wielokrotne zmiany temperatury, a także na działanie gazów spalinowych. Duża odporność katalizatora na działanie wszystkich powyższych czynników gwarantuje zachowanie przez możliwie długi czas jego optymalnej aktywności, selektywności i czasu pracy w instalacji przemysłowej.

Laboratoryjne metody określania aktywności katalizatorów krakingu można podzielić na dwie grupy:

1. Metody, w których za aktywność uważany jest efekt krakingu wyrażany przez wydajność i jakość ciekłego produktu. Wielkością charakteryzującą katalizator wyznaczaną jedną z metod należących do tej grupy jest **indeks aktywności katalizatora**, określający wydajność produktów wrzących do temperatury 200°C, oddestylowanych w specjalnej aparaturze destylacyjnej, przeliczoną w procentach na ilość wyjściowego surowca.
2. Metody, w których określa się aktywność względną, czyli masę katalizatora standardowego, dającą taki sam stopień przemiany, co określona ilość katalizatora badanego, przy czym oba katalizatory badane są w tych samych warunkach.

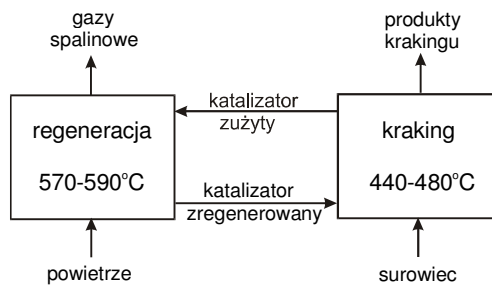
### 4.3.3. Przemysłowy kraking katalityczny

Kraking katalityczny w skali przemysłowej zrealizował po raz pierwszy w roku 1936 E.Houdry. Dawna instalacja Houdry z katalizatorem stacjonarnym (glinką bentonitową aktywowaną kwasem) pracowała w ten sposób, że pary surowca podgrzanego w piecu rurowym do temperatury 450°C przepuszczano przez jeden z dwóch reaktorów z katalizatorem, pracujących na zmianę. Gdy w jednym odbywał się kraking, w tym samym czasie w drugim prowadzono regenerację katalizatora. Reaktory pracowały okresowo – cykl ich pracy składał się z 10 minut procesu krakingu, 5 minut przedmuchiwania parą wodną w celu usunięcia z reaktora par węglowodorów, 10 minut regeneracji katalizatora powietrzem i 5 minut przedmuchiwania parą wodną w celu usunięcia powietrza.

Obecnie dominującą pozycję w przemyśle petrochemicznym zajmuje ciągły proces krakingu z katalizatorem znajdującym się w fazie fluidalnej (FCC – ang. *fluid catalytic cracking* lub *fluidized catalyst cracking*), z ciągłą regeneracją katalizatora realizowaną także w fazie fluidalnej i ciągłą cyrkulacją katalizatora w zamkniętym układzie reaktor – regenerator. Idea takiego sposobu realizacji krakingu katalitycznego pokazana jest na rysunku 4.3.1. W regeneratorsze koks osadzony na katalizatorze ulega spalaniu w atmosferze powietrza, ziarna katalizatora odzyskują swą aktywność i jednocześnie ogrzewają się do wyższej temperatury niż panuje w reaktorze krakingu. Gorące ziarna zregenerowanego katalizatora stanowią swoisty nośnik ciepła, przekazywanego następnie do reaktora krakingu.

Ilość i jakość benzyny i węglowodorów gazowych wytwarzanych w procesie krakowania katalitycznego oraz intensywność tworzenia się koksu zależą od rodzaju użytego surow-

ca, temperatury, ciśnienia, aktywności katalizatora i czasu jego zetknięcia z surowcem. W większości przemysłowych instalacji FCC w reaktorze utrzymywana jest temperatura 450–460°C i ciśnienie nie wyższe niż 0,05–0,1 MPa.



Rysunek 4.3.1. Sposób realizacji fluidalnego krakingu katalitycznego

## 5.1. Analiza produktów naftowych

Produktami naftowymi nazywa się produkty rafineryjnego i petrochemicznego przerobu ropy naftowej oraz samą ropę. Najszerszej stosowanymi produktami naftowymi są paliwa ciekłe i smary.

### 5.1.1. Paliwa ciekłe

Do **paliw ciekłych** otrzymywanych z ropy należą paliwa do napędu: silników niskoprężnych z zapłonem iskrowym (benzyny samochodowe, nafta, benzyny lotnicze), silników wysokoprężnych z samozapłonem (oleje napędowe) i silników odrzutowych. Do paliw ciekłych zalicza się także paliwa kotłowe (mazut, oleje opałowe) i inne (na przykład naftę oświetleniową).

**Paliwa do silników z zapłonem iskrowym** zawierają lekkie frakcje węglowodorów ciekłych, o temperaturach wrzenia do 215°C; pozostałość po ich destylacji do tej temperatury nie może być większa niż 2 %. Kontrola właściwości użytkowych takich paliw obejmuje, między innymi następujące najważniejsze wskaźniki (w nawiasach podano ich znaczenie dla pracy silników):

- 1) liczbę oktanową (odporność na spalanie detonacyjne),
- 2) temperatury destylacji:
  - początku (lotność i samozapłon),
  - destylacja pierwszych 10 % paliwa (łatwość uruchamiania silnika i zdolność do tworzenia korków parowych),
  - destylacja 50 % paliwa (szybkość odparowania i sprawność pracy silnika),
  - destylacja końcowych 10 % paliwa (zużycie paliwa, tworzenie nagaru),
- 3) prężność par paliwa (łatwość uruchamiania silnika i skłonność do tworzenia korków parowych),
- 4) zawartość zanieczyszczeń: związków siarki (korozja), związków ołowiu (toksyczność), żywic (skłonność do tworzenia smolistych osadów), wody (przerwy w dopływie paliwa, oblodzenie gaźnika), zanieczyszczeń mechanicznych (zatykanie gaźnika),
- 5) kwasowość (korozja),
- 6) gęstość (sprawność wytwarzania mieszanki, także kontrola różnych partii benzyn),
- 7) zawartość benzenu, nie powinna być większa niż 5 % objętościowych (związki rakotwórcze w spalinach),
- 8) temperatury zapłonu i palenia – ich znajomość służy nie tylko kontroli jakości benzyn ale także orientuje o łatwopalności i możliwych stratach w czasie przechowywania.

Kryteriami do oceny jakości **olejów napędowych do silników Diesla**, zawierających przede wszystkim węglowodory o temperaturach wrzenia z zakresu 190–350°C, są:

- 1) liczba cetanowa (zdolność paliwa do samozapłonu w silniku),
- 2) skład frakcyjny,
- 3) gęstość,
- 4) lepkość,
- 5) kwasowość,
- 6) zawartość związków siarki,
- 7) temperatura zapłonu.

Najlepszymi **paliwami do silników odrzutowych** są frakcje naftowe z przerobu ropy naftowej, o temperaturach wrzenia 150–280°C. Ich jakość określają:

- 1) wartość opałowa,
- 2) skład frakcyjny,
- 3) temperatura zapłonu,
- 4) temperatura krzepnięcia,
- 5) lepkość,
- 6) gęstość,
- 7) zawartość związków siarki oraz żywic,
- 8) kwasowość.

Jako **oleje opałowe** stosowane są pozostałości z przeróbki mało wartościowych gatunków ropy naftowej lub z krakingu katalitycznego. Ich najważniejszymi właściwościami są: wartość opałowa, lepkość, temperatura zapłonu, temperatura krzepnięcia.

### 5.1.2. Smary

**Smary** służą do zmniejszenia tarcia pomiędzy przesuwającymi się względem siebie powierzchniami, do zabezpieczenia smarowanych powierzchni przed działaniem czynników zewnętrznych i konserwacji (smary ochronne), oraz do poprawiania przewodnictwa elektrycznego między stykami (smary kontaktowe). W swoim zasadniczym zastosowaniu, warstewka smaru wprowadzona pomiędzy trące o siebie powierzchnie zmniejsza szybkość ich ścierania i pozwala na zmniejszenie ilości energii potrzebnej na pokonanie tarcia. Znajdująca się pomiędzy dwoma ruchomymi powierzchniami warstewka smaru o grubości większej niż nierówności obu powierzchni i wytrzymująca ich wzajemny nacisk pozwala zastąpić dość znaczne suche tarcie tych powierzchni dużo mniejszym tarcie wewnętrznym smaru.

Smary dzieli się na grupy, przyjmując za kryterium podziału ich konsystencję, pochodzenie oraz przeznaczenie.

Zależnie od konsystencji smary mogą być ciekłe – oleje smarowe oraz smary stałe o konsystencji od półpłynnej, mazistej do stałej – smary plastyczne.

Głównymi składnikami **olejów smarowych**, tak zwanych mineralnych, są węglowodory z ciężkich frakcji ropy naftowej, rozdzielanych w próżniowym etapie destylacji rurowieźowej i poddanych rafinacji i odparafinowaniu. Tak otrzymywane oleje zupełnie dobrze spełniały swoją funkcję w silnikach dawnej konstrukcji. Oleje do nowszych generacji silników muszą mieć lepsze właściwości, co uzyskuje się przez dodanie specjalnych substancji uszlachetniających. Dodatki te zwiększają odporność olejów na działanie wysokiej temperatury i ciśnienia, osłabiają procesy utleniania olejów i tworzenia osadów, polepszają właściwości smarne, zmniejszają zależność ich lepkości od zmiennych warunków temperaturowych oraz zmniejszają korozyjność olejów.

Coraz większego znaczenia nabierają oleje syntetyczne, na przykład oleje silikonowe, które są tworzywami krzemoorganicznymi o całkowicie nieorganicznym szkielecie polisiloksanowym ... –Si–O–Si–O–Si–... i bocznych rozgałęzieniach organicznych. Wielką ich zaletą jest stałość właściwości w bardzo szerokich granicach temperatur. Charakteryzują się małą zależnością lepkości od temperatury przy jednoczesnej wytrzymałości na długotrwałe działanie temperatury do 200°C i odporności na działanie czynników chemicznych. Oleje silikonowe mają też niskie temperatury krzepnięcia, co jest szczególnie ważne przy eksploatacji silników w warunkach zimowych.

Do olejów smarowych należą również niektóre oleje roślinne, na przykład olej rycynowy, oraz oleje zwierzęce, jak olej kostny.

Ze względu na zastosowanie oleje smarowe można dzielić na następujące grupy: silnikowe, przekładniowe, maszynowe, hydrauliczne, do amortyzatorów, cylindrowe i osiowe, sprężarkowe, turbinowe oraz elektroizolacyjne.

**Oleje silnikowe** powinny spełniać następujące ogólne wymagania:

- zmniejszać do minimum zużycie powierzchni trących, co głównie zależy od ich lepkości i smerności (zdolności do tworzenia wielocząsteczkowych warstewek oleju na powierzchni metalu, charakteryzujących się dużą wytrzymałością mechaniczną w warunkach tarcia)
- zapewniać łatwe uruchamianie zimnego silnika we wszystkich warunkach pogodowych, o czym decyduje lepkość oleju i jego temperatura krzepnięcia
- nie wytwarzać dużej ilości nagaru i innych osadów odkładających się na częściach silnika, o czym decyduje chemiczna trwałość olejów, czyli ich odporność na utlenianie
- nie dopuszczać do korozji silnika
- nie zawierać zanieczyszczeń mechanicznych ani wody.

Oleje silnikowe klasyfikowane są według kilku kryteriów. Istnieją systemy klasyfikacji oparte na rodzaju dodatku uszlachetniającego, warunkach pracy oleju w silniku lub według ich lepkości. Ten ostatni system klasyfikacji, który jest obecnie najpopularniejszym, oparty jest na amerykańskim systemie SAE (Society of Automotive Engineers). Aktualnie obowiązujący podział olejów według SAE wprowadzono w 1980 roku. Rozróżnia on klasy olejów sezonowych – zimowe, oznaczane literą W (od angielskiego *winter*) i letnie. Właściwości olejów należących do tych klas przedstawiono w tabeli 5.1.1. Oprócz olejów sezonowych produkowane są, i w silnikach samochodowych obecnie nawet częściej stosowane, oleje wielosezonowe. Oleje takie oznaczane są podwójnym symbolem, na przykład symbol SAE 5W/30 oznacza, że olej w zimie ma właściwości oleju SAE 5W a w lecie ma taką lepkość jak olej SAE 30.

Tabela 5.1.1. Kryteria podziału sezonowych olejów silnikowych na klasy według systemu SAE

Klasy oleju według SAE	Lepkość dynamiczna		Lepkość kinetyczna w temperaturze 100°C (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	
	maksymalna (mPa·s)	w temperaturze (°C)	minimalna	maksymalna
0W	3250	-30	3,8	–
5W	3500	-25	3,8	–
10W	3500	-20	4,1	–
15W	3500	-15	5,6	–
20W	4500	-10	5,6	–
25W	6000	-5	9,3	–
20	–	–	5,6	mniej niż 9,3
30	–	–	9,3	mniej niż 12,5
40	–	–	12,5	mniej niż 16,3
50	–	–	16,3	mniej niż 21,9

**Oleje przekładniowe** używane są do smarowania przekładni mechanicznych, w których występują duże siły tarcia. Muszą, między innymi, oznaczać się dobrymi właściwościami smarnymi, mieć niską temperaturę krzepnięcia, dobre właściwości antykorozyjne i dużą odporność na tworzenie piany.

**Oleje maszynowe** stosuje się głównie do smarowania urządzeń mechanicznych: łożysk ślizgowych, łożysk tocznych, przekładni zębatych, mechanizmów precyzyjnych.

Laboratoryjne metody badań właściwości olejów smarowych określających ich jakość i zastosowanie obejmują, między innymi:

- 1) sprawdzanie właściwości fizykochemicznych: lepkości, temperatury zapłonu, temperatury palenia, temperatury krzepnięcia,



- 2) oznaczanie składu frakcyjnego,
- 3) sprawdzanie zawartości dodatków uszlachetniających,
- 4) określanie odporności na utlenianie,
- 5) określanie właściwości myjących,
- 6) oznaczanie pozostałości po koksowaniu i spopieleniu,
- 7) oznaczanie zawartości wody i zanieczyszczeń stałych.

**Smary plastyczne** otrzymywane są zazwyczaj z olejów smarowych przez zdyspergowanie w nich stałego zagęszczacza. Są układami koloidalnymi, w których fazą rozpraszającą jest olej a fazą rozproszoną środki zagęszczające. Dzięki swojej budowie wykazują równocześnie właściwości substancji stałych i cieczy. Pod działaniem niewielkich nacisków smary zachowują się jak ciała stałe, ulegając odwracalnym, elastycznym odkształceniom. Pod wpływem nacisków przekraczających ich zakres wytrzymałości odkształcają się w sposób nieodwracalny i płyną, co sprawia, że są dobrymi środkami smarnymi.

Podobnie jak w przypadku olejów, coraz większego znaczenia nabierają smary silikonowe.

Dodatkami zagęszczającymi, których rodzaj jest jednym z kryteriów podziału smarów plastycznych, mogą być stałe węglowodory, na przykład parafina, woski (smary węglowodorowe), sole kwasów tłuszczowych (towoty, smary na bazie mydeł wapniowych, sodowych, potasowych, glinowych, litowych lub innych), żywice syntetyczne, substancje nieorganiczne, jak glinka aktywna, bentonit, grafit.

Biorąc pod uwagę kryterium zastosowania, wśród smarów plastycznych znajdują się smary ogólnego przeznaczenia, do łożysk tocznych, przekładni zębatych, ochronne ogólnego przeznaczenia, do transportu i komunikacji, dla przemysłu, górnictwa i hutnictwa, o specjalnym przeznaczeniu (do styków elektrycznych, potencjometrów, do karabinów, do maszyn precyzyjnych).

Najważniejszymi cechami smarów plastycznych charakteryzującymi ich właściwości użytkowe i określanymi w badaniach laboratoryjnych są:

1. Penetracja, charakteryzująca konsystencję smarów. Jest to wskaźnik zastępujący lepkość, ponieważ oznaczanie lepkości smarów jest kłopotliwe ze względu na jej dużą wartość. Penetracja jest umownym wskaźnikiem oznaczającym głębokość, na jaką pogrąży się w smarze znormalizowany stożek penetrometru w ściśle określonych i znormalizowanych warunkach. Im głębiej pogrąży się stożek, tym smar jest bardziej miękki i tym większa jest liczba wyrażająca jego penetrację. Duże wartości penetracji oznaczają mniejszą odporność smaru na wyciskanie, natomiast gdy smar charakteryzowany jest małą penetracją trudniej jest go wprowadzić pomiędzy współpracujące części urządzeń.
2. Jednorodność, charakteryzująca równomierność rozłożenia cząstek zagęszczacza w smarze. Niedopuszczalne jest, aby w smarze były widoczne gołym okiem grudki zagęszczacza lub kropelki oleju.
3. Trwałość koloidalna, czyli zdolność smarów do zachowania postaci koloidalnej w czasie eksploatacji i przechowywania.
4. Temperatura kroplenia – jest to najniższa temperatura, w której ze smaru ogrzewanego w znormalizowanych warunkach oddziela się i spada pierwsza kropla. Wskaźnik ten umożliwia określenie granicznej temperatury jego użycia. Ogólne reguły stosowania smarów nakazują, aby ich temperatura kroplenia była wyższa przynajmniej o 10–15°C od temperatury, jaką posiadają współpracujące części maszyn.
5. Trwałość chemiczna, określająca odporność smarów na zachodzące w nich zmiany podczas procesów utleniania, jakie mogą mieć miejsce podczas pracy i magazynowania. Utlenianie smarów jest przyczyną tworzenia kożuchów i zagęszczeń oraz przyczynia się do powstawania substancji przyspieszających korozję metali.

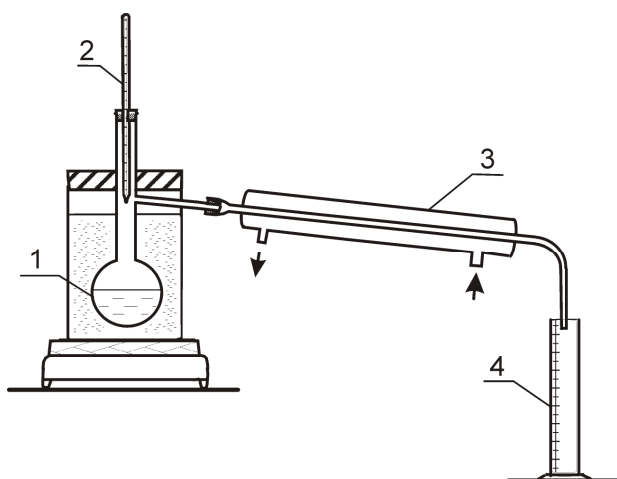
6. Zawartość kwasów i zasad. Obecność wolnych kwasów zwiększa penetrację smarów, powoduje zmniejszenie ich temperatury kroplenia i obniża odporność mechaniczną. Zawartość kwasów ocenia się na podstawie odczynu wyciągu wodnego i liczby kwasowej. Właściwości smarów zawierających wolne zasady zmieniają się w przeciwnym kierunku a ponadto smary takie łatwo się rozwarstwiają.
7. Zawartość zanieczyszczeń mechanicznych i popiołu. Znajomość tych wartości pozwala ocenić stopień czystości smaru. Składniki mineralne mogą powodować niszczenie smarowanych powierzchni.
8. Zawartość wody. Metody jej oznaczania opisano w rozdziale 5.5.
9. Zawartość asfaltów, mydeł, tłuszczów.

Dalej opisano metody określania niektórych właściwości produktów naftowych, decydujących o ich zastosowaniu i jakości. Będą to metody określania składu frakcyjnego, gęstości, lepkości, temperatury zapłonu i temperatury palenia. Sposoby ich określania są znormalizowane, tak aby wyniki badań mogły być porównywalne i niezależne od tego, kto i w jakim laboratorium je uzyskał.

### 5.1.3. Oznaczanie składu frakcyjnego produktów naftowych

Prawie wszystkie produkty naftowe są złożonymi mieszaninami węglowodorów różnego typu, o różnej temperaturze wrzenia. Bardzo rzadko dokonuje się pełnej analizy jakościowej i ilościowej takich mieszanin. Analizy takie są trudne i kosztowne. Wystarczających informacji charakteryzujących produkty naftowe dostarcza oznaczenie ich składu frakcyjnego, to znaczy – zależności między ilością oddestylowanego produktu a temperaturą wrzenia. Zależność tę określa się przez oznaczenie temperatur, w których oddestylowują określone objętości produktu lub przez oznaczenie objętości, które oddestylowują w określonych temperaturach.

Destylację prowadzi się w zestawie do destylacji frakcyjnej (rysunek 5.1.1). Jednym z jego elementów jest okrągłodenna kolba destylacyjna (1) o pojemności części kulistej 130–135 cm<sup>3</sup> dla destylacji benzyn, nafty i ropy naftowej lub 175–180 cm<sup>3</sup> w przypadku destylacji wyżej wrzących produktów, na przykład olejów. Kolba zamknięta jest korkiem



Rysunek 5.1.1. Zestaw do destylacji frakcyjnej (1 – kolba destylacyjna, 2 – termometr, 3 – chłodnica wodna,

z termometrem (2) o zakresie pomiarowym 300–400°C, osadzonym w ten sposób, że zbiornik z rtęcią termometru znajduje się u wylotu par z kolby do chłodnicy wodnej (3) – górna krawędź zbiornika rtęci powinna znajdować się na wysokości dolnej krawędzi rurki odlotowej. Ogrzewanie kolby odbywa się w łaźni piaskowej za pomocą grzejnika elektrycznego zasilanego poprzez autotransformator. Kolba powinna być obsypana piaskiem aż do rurki odlotowej, a grubość warstwy piasku na dnie łaźni nie powinna przekraczać 1 cm. Odbieralnikiem destylatu jest cylinder miarowy (4) ze skalą do 100 cm<sup>3</sup> (początek skali musi zaczynać się od minimum 10 cm<sup>3</sup>).

Do kolby destylacyjnej odmierza się cylindrem 100 cm<sup>3</sup> produktu naftowego i dodaje kilka kawałków porcelanki. Kolbę zamyka się korkiem z termometrem i rurką odprowadzającą mocuje w chłodnicy. Kąt nachylenia chłodnicy powinien wynosić około 15°. Po przepuszczeniu przez chłodnicę wody, rozpoczyna się ogrzewanie kolby. W początkowym etapie kolbę ogrzewa się przy niewielkich nastawach autotransformatora, tak aby pierwsza kropla destylatu w przypadku benzyn spadała do odbieralnika po 5–10 minutach od chwili rozpoczęcia ogrzewania, zaś w przypadku cięższych produktów, na przykład nafty, oleju – po 10–15 minutach. Dalej intensywność ogrzewania należy regulować tak, aby destylacja przebiegała ze stałą szybkością 4–5 cm<sup>3</sup> na minutę. W czasie destylacji oznacza się: temperaturę początku destylacji (temperaturę, w której do cylindra spadała pierwsza kropla destylatu), temperatury odpowiadające przedestyłowaniu 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 % produktu (jeżeli objętość destylowanego produktu wynosiła dokładnie 100 cm<sup>3</sup> procentowe zawartości będą liczbowo równe objętości destylatu w cm<sup>3</sup>), temperaturę końca destylacji, odpowiadającą 97% przedestyłowanego produktu. Czasami pod koniec destylacji może zachodzić rozkład analizowanego produktu, temperatura destylacji może przekroczyć zakres pomiarowy zastosowanego termometru lub, w przypadku wysokowrzących składników produktu, ich pary skraplają się już wewnątrz kolby, co objawia się spadkiem mierzonej temperatury. W takich przypadkach destylację przerywa się wcześniej niż wynika z powyższych reguł i określa ilość pozostałości po destylacji (różnica od 100 cm<sup>3</sup> – pomijając straty przy destylacji). Otrzymane wyniki notuje się według wzoru tabeli 5.1.2.

Tabela 5.1.2. Skład frakcyjny produktu naftowego

Aktualne ciśnienie atmosferyczne = (hPa) = (mmHg)		
Ilość przedestyłowanego produktu (%)	Temperatura zmierzona (°C)	Temperatura rzeczywista (°C)
1 kropla		
10		
.....		
90		
97		

Przy powtarzaniu destylacji, ilości destylatu otrzymywane w jednakowych temperaturach nie powinny różnić się więcej niż o 3 %, różnice temperatur początku destylacji benzyny lub nafty nie powinny być większe niż 5°C a cięższych produktów – 10°C; natomiast różnice temperatur końca destylacji nie powinny być większe niż 10°C.

W przypadku, gdy w czasie destylacji ciśnienie atmosferyczne jest różne od 1013 hPa (760 mmHg), do odczytanych temperatur wprowadza się poprawkę sprowadzając pomiar do tej wartości ciśnienia. Korzysta się przy tym z danych zebranych w tabeli 5.1.3. Dla ciśnień wyższych od 760 mmHg poprawkę odejmuje się, dla niższych od 760 mmHg – dodaje się do odczytanej temperatury.

Tabela 5.1.3. Przybliżone wartości poprawek sprowadzających pomiar temperatury do ciśnienia barometrycznego 1013 hPa (760 mmHg)

Zakres zmierzonych temperatur (°C)	Poprawka na każde 10 mmHg różnicy ciśnienia (°C)	Zakres zmierzonych temperatur (°C)	Poprawka na każde 10 mmHg różnicy ciśnienia (°C)
10 – 30	0,35	210 – 230	0,59
30 – 50	0,38	230 – 250	0,62
50 – 70	0,40	250 – 270	0,64
70 – 90	0,42	270 – 290	0,66
90 – 110	0,45	290 – 310	0,69
110 – 130	0,47	310 – 330	0,71
130 – 150	0,50	330 – 350	0,74
150 – 170	0,52	350 – 370	0,76
170 – 190	0,54	370 – 390	0,78
190 – 210	0,57	390 – 410	0,81

# Opis ćwiczenia

## Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest praktyczne zapoznanie z przebiegiem krakingu katalitycznego frakcji olejowej otrzymywanej z przeróbki ropy naftowej oraz z metodą oznaczania składu frakcyjnego produktów naftowych, która jest stosowana w przemyśle petrochemicznym.

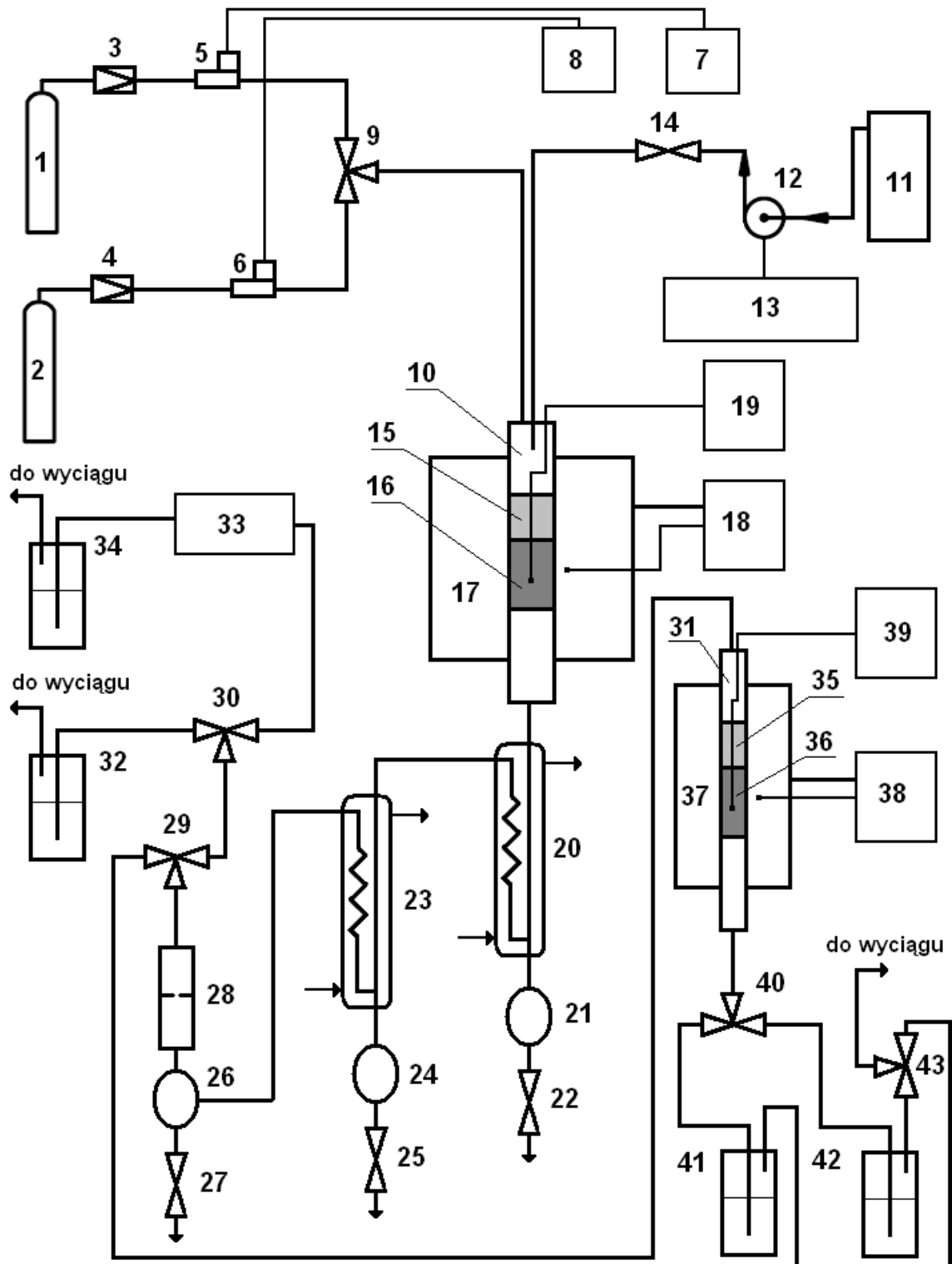
## Zadania do wykonania:

1. Przeprowadzić kraking katalityczny oleju napędowego.
2. Zregenerować katalizator i określić ilość depozytu węglowego.
3. Określić skład frakcyjny otrzymanego produktu oraz indeks aktywności katalizatora używanego w procesie.

## Aparatura do krakingu katalitycznego i regeneracji katalizatora

Schemat aparatury do krakingu katalitycznego i regeneracji katalizatora został przedstawiony na Rys. 1. Składa się ona z kilku zasadniczych części:

- a) układu dozowania gazów: azotu i powietrza z butli, za pomocą masowych regulatorów przepływu poprzez układ rur i zaworów;
- b) układu dozowania oleju napędowego, którego zasadniczym elementem jest pompa perystaltyczna;
- c) układu reakcyjnego, który stanowi kwarcowy reaktor wypełniony  $60 \text{ cm}^3$  katalizatora (zeolit typu Y) oraz  $30 \text{ cm}^3$  szkła kwarcowego, umieszczony w piecu rurowym zasilanym energią elektryczną poprzez regulator temperatury wyposażony w czujnik temperatury typu termopara; ponadto bardzo istotnym elementem tego układu jest miernik temperatury złoża katalitycznego;
- d) układu odbierania, schładzania i rozdzielania frakcji gazowej od ciekłej, wyposażonego w dwie chłodnice wodne oraz filtr z waty szklanej i miernik objętościowego przepływu gazów;
- e) układu dopalania tlenku węgla, który stanowi kwarcowy reaktor wypełniony  $30 \text{ cm}^3$  katalizatora (hopkalit:  $\text{MnO}_2\text{-CuO}$ ) oraz  $15 \text{ cm}^3$  szkła kwarcowego, owinięty taśmą grzewczą i izolacją z waty szklanej oraz foli aluminiowej; odpowiednią temperaturę złoża katalitycznego zapewnia miernik i regulator temperatury, wyposażone w czujniki temperatury typu termopara;
- f) układu absorpcji ditlenku węgla, który stanowią dwie płuczki z roztworem KOH;
- g) układu odprowadzenia gazów poreakcyjnych do wyciągu.



Rys. 1. Zestaw do krakingu katalitycznego (1 – butla z azotem, 2 – butla z powietrzem, 3, 4 – reduktor butlowy, 5, 6 – masowy regulator przepływu, 7, 8 – zasilacz do masowego regulatora przepływu, 9 – zawór trójdrożny, 10 – reaktor kwarcowy, 11 – naczynie z olejem napędowym, 12 – pompa perystaltyczna, 13 – zasilacz pompy perystaltycznej, 14 – zwór odcinający, 15 – rozdrobnione szkło kwarcowe, 16 – katalizator krakingu, 17 – piec rurowy, 18 – regulator temperatury, 19 – miernik

*temperatury, 20, 23 – chłodnica wodna (oddzielnik frakcji gazowej od ciekłej), 21, 24, 26 – zbiornik frakcji ciekłej, 22, 25, 27 – zawór odcinający, 28 – filtr z waty szklanej, 29, 30 – zawór trójdrożny, 31 – reaktor kwarcowy, 32, 34 – płuczka laboratoryjna, 33 – miernik objętościowego przepływu gazu, 35 – rozdrobnione szkło kwarcowe, 36 – katalizator dopalania tlenku węgla, 37 – płaszcz grzejny, 38 – regulator temperatury, 39 – miernik temperatury, 40, 43 – zawór trójdrożny, 41, 42 – płuczka laboratoryjna).*

Kraking katalityczny oleju napędowego przeprowadzany jest w reaktorze, po jego wstępnym nagraniu do żądanej temperatury w przepływie azotu. Surowiec podawany jest za pomocą pompy perystaltycznej, a powstające produkty po schłodzeniu przy pomocy chłodziw wodnych są rozdzielane na frakcję ciekłą i gazową. Produkty gazowe poprzez filtr z waty szklanej kierowane są do miernika przepływu, a następnie do wyciągu. Produkty ciekłe trafiają do zbiornika, a po zakończeniu krakingu oznaczana jest ich objętość oraz skład frakcyjny.

Regeneracja katalizatora, która polega na wypaleniu depozytu węglowego prowadzona jest w przepływie powietrza i w trochę wyższej temperaturze niż kraking. W czasie regeneracji oprócz ditlenku węgla powstaje również tlenek węgla, który należy utlenić do ditlenku węgla. Dlatego też powstające gazy kierowane są do układu dopalania tlenku węgla, a następnie do płuczki laboratoryjnej z roztworem KOH, celem oznaczenia ilości powstałego CO<sub>2</sub>.

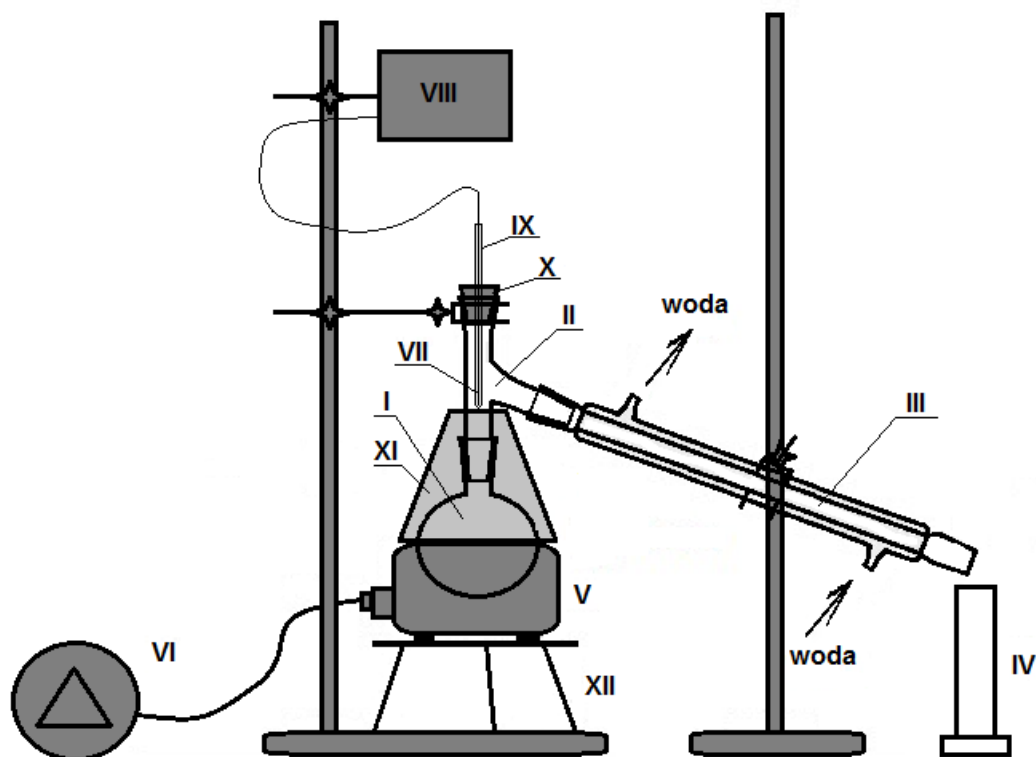
## **Zestaw do destylacji frakcyjnej**

Sprzęt i odczynniki:

- a) kolba okrągłodenna 250 cm<sup>3</sup>,
- b) nasadka destylacyjna,
- c) chłodnica,
- d) elektroniczny miernik temperatury z czujnikiem typu termopara,
- e) korek silikonowy z cienką rurką szklaną na termoparę,
- f) izolacja na kolbę z waty szklanej i folii aluminiowej,
- g) koszyczek grzejny,
- h) podstawka pod koszyczek grzejny,
- i) autotransformator,
- j) dwa cylindry na 50 cm<sup>3</sup>,
- k) dwa stojaki laboratoryjne,
- l) dwie łapy laboratoryjne z łącznikami krzyżowymi,
- m) smar silikonowy,
- n) pasta teflonowa,
- o) porcelanki wrzenne.

Schemat zestawu do destylacji został przedstawiony na Rys. 2. Jego podstawowe elementy to: kolba okrągłodenna, nasadka destylacyjna, chłodnica oraz

cylinder miarowy, spełniający rolę zbiornika destylatu, a także układ ogrzewania i kontroli temperatury.



Rys. 2. Zestaw do destylacji frakcyjnej (I – kolba okrągłodenna, II – nasadka destylacyjna, III – chłodnica wodna, IV – cylinder miarowy, V – koszyczek grzewczy, VI – autotransformator, VII – termopara, VIII – miernik temperatury, IX – szklana osłona na termoparę, X – korek silikonowy, XI – izolacja, XII – podstawka pod koszyczek).

Destylacja produktu powstałego w czasie krakingu prowadzona jest w celu określenia jego składu frakcyjnego i polega na wyznaczeniu: temperatury początku destylacji (otrzymanie pierwszej kropli destylatu) oraz temperatur odpowiadających przedestyłowaniu 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 i 95% surowca. Ponadto, uzyskane wyniki są podstawą do wyznaczenia indeksu aktywności katalizatora.

### Zestaw analityczny do oznaczenia ilości ditlenku węgla

Sprzęt i odczynniki:

- a) biureta 50 cm<sup>3</sup>,
- b) pipeta pełna 50 cm<sup>3</sup>,
- c) pipeta pełna 2 cm<sup>3</sup>,
- d) pompka do pipet,



- e) kolba erlenmajerka 250 cm<sup>3</sup>,
- f) roztwór 1 mol/dm<sup>3</sup> KOH,
- g) roztwór 1 mol/dm<sup>3</sup> HCl,
- h) fenoloftaleina,
- i) dwie płuczki laboratoryjne (montowane w zestawie do krakingu katalitycznego),
- j) smar uszczelniający do płuczek laboratoryjnych.

Powstający w czasie regeneracji katalizatora krakingu ditlenek węgla jest absorbowany w ściśle określonej objętości jedno-molowego roztworu wodorotlenku potasu. Po zakończeniu procesu regeneracji nadmiar wodorotlenku potasu miareczkowany jest jedno-molowym roztworem kwasu chlorowodorowego, co pozwala na oznaczenie ilości zaadsorbowanego ditlenku węgla. Na podstawie ilości ditlenku węgla powstałego w czasie regeneracji katalizatora krakingu można określić masę depozytu węglowego, jaki powstał w czasie procesu krakingu oleju napędowego.

## Wykonanie ćwiczenia

### 1. Zadanie 1

#### 1.1. Nagrzewanie układu reakcyjnego

- 1.1.1. Sprawdzić czy śruba nastawcza reduktora butlowego (3) butli z azotem jest wykręcona.
- 1.1.2. Odkręcić zawór główny na butli z azotem (1) i ustawić za pomocą śruby nastawczej reduktora butlowego (3) ciśnienie wylotowe na 0,5 MPa.
- 1.1.3. Skierować strumień azotu do reaktora krakingu (10) – ustawić zawór (9) w pozycji **N**.
- 1.1.4. Sprawdzić czy zawór (14) jest zamknięty – pozycja **Z**.
- 1.1.5. Sprawdzić czy zawory (22, 25 i 27) są zamknięte.
- 1.1.6. Strumień azotu wypływający z reaktora krakingu (10) skierować najkrótszą drogą do wyciągu – zawór (29) ustawić w pozycji **Z30**, zawór (30) ustawić w pozycji **W**.
- 1.1.7. Włączyć listwę zasilającą zasilacze od masowych regulatorów przepływu (7 i 8), zasilacz od pompy perystaltycznej (13) i miernik przepływu gazów (33).
- 1.1.8. Włączyć zasilacz od masowego regulatora przepływu (7) i ustawić przepływ azotu na 240 cm<sup>3</sup>/min (instrukcja obsługi zasilacza od masowego regulatora przepływu typu BETA-ERG – zał. 1).
- 1.1.9. Sprawdzić czy przez płuczkę (32) płynie gaz.
- 1.1.10. Włączyć regulator temperatury (18) i ustawić zadaną przez prowadzącego zajęcia temperaturę z zakresu 410-450°C (instrukcja obsługi regulatora temperatury – zał. 2).
- 1.1.11. Włączyć przepływ wody przez chłodnice (20 i 23).

*Uwaga!!!*

*Ponieważ nagrzanie pieca (17) do żądanej temperatury zajmuje około pół godziny, to ten czas można wykorzystać na sprawdzenie poziomu oleju napędowego w naczyniu (11) (punkt 1.2.1) i na przygotowanie płuczek laboratoryjnych (41 i 42) niezbędnych do wykonania zadaniu 2 (punkty 2.1.3-2.1.7).*

1.1.12. Gdy temperatura na wyświetlaczu regulatora temperatury (18) osiągnie zadaną wartość, a na mierniku (19) będzie równa lub wyższa od zadanej wartości o maksymalnie 20°C to można rozpocząć proces krakingu.

## 1.2. Przeprowadzenie krakingu katalitycznego.

1.2.1. Sprawdzić poziom oleju napędowego w naczyniu (11) – powinno być minimum 300 cm<sup>3</sup>, w przypadku niższego poziomu dolać niezbędną ilość w taki sposób, aby koniec przewód zasysający olej napędowy przez cały czas był w nim zanurzony – żeby nie doszło do zapowietrzenia układu dozowania oleju napędowego.

1.2.2. Strumień azotu wypływający z reaktora krakingu (10) skierować przez miernik objętościowego przepływu gazu (33) – zawór (30) ustawić w pozycji **M**.

1.2.3. Sprawdzić czy miernik objętościowego przepływu gazu (30) jest włączony i po minucie odczytać wartość – powinien wskazywać około 240 cm<sup>3</sup>/min.

1.2.4. Otworzyć zawór (14) – pozycja **O**.

1.2.5. Włączyć pompę perystaltyczną (12) i ustawić przepływ oleju poddawanego krakingowi na 2 cm<sup>3</sup>/min (instrukcja obsługi pompy perystaltycznej – zał. 3).

1.2.6. Proces krakingu prowadzić przez 80 min od momentu, gdy pierwsza kropla oleju napędowego zostanie zadozowana do reaktora (10).

1.2.7. W czasie krakingu, co 10 minut zapisywać wartości temperatury z miernika (19) i regulatora (18) oraz wartości przepływu z miernika (33).

1.2.8. Po 80 minutach wyłączyć pompę (12) i zamknąć zawór (14).

1.2.9. Gazy poreakcyjne skierować najkrótszą drogą do wyciągu – zawór (30) ustawić w pozycji **W**.

1.2.10. Po około 2-3 minutach zlać ze zbiorników (21, 24 i 26) do cylindrów miarowych na 50 cm<sup>3</sup> otrzymany ciekły produkt i natychmiast zamknąć zawory (22, 25 i 27).

1.2.11. Zmierzyć objętość otrzymanego produktu ciekłego.

## 2. Zadanie 2

### 2.1. Regeneracja katalizatora.

2.1.1. Sprawdzić przepływ azotu przez reaktor (10) – na zasilaczu masowego regulatora przepływu (7) ma być taka sama wartość przepływu jak w punkcie 1.1.3 oraz widoczny przepływ gazu przez płuczkę (32).

- 2.1.2. Na regulatorze temperatury (18) ustawić 530°C (instrukcja obsługi regulatora temperatury – zał. 2).
- 2.1.3. Płuczkę laboratoryjną (41) napełnić, za pomocą pipety, 100 cm<sup>3</sup> jednomolowego roztworu KOH.
- 2.1.4. Płuczkę laboratoryjną (42) napełnić, za pomocą pipety, 2 cm<sup>3</sup> jednomolowego roztworu KOH i 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz dodać fenoloftaleinę, aż do wystąpienia różowego zabarwienia.
- 2.1.5. Obie płuczki zamontować w instalacji do krakingu katalitycznego, zwracając szczególną uwagę na prawidłowe podłączenie wlotu i wylotu gazu (strzałki na wężykach) oraz pamiętając o uszczelnieniu szlifów smarem.
- 2.1.6. Zawór szklany (40) typu T ustawić w takiej pozycji, aby gaz z reaktora (31) był kierowany tylko do płuczki (41).
- 2.1.7. Zawór szklany (43) typu T ustawić w takiej pozycji, aby gaz z płuczki (41) był kierowany tylko do wyciągu.
- 2.1.8. Skierować strumień azotu z układu krakingu do reaktora dopalania tlenku węgla (31) – ustawić zawór (29) w pozycji **D**.
- 2.1.9. Włączyć regulator temperatury reaktora dopalania tlenku węgla (38) i ustawić 100°C (instrukcja obsługi regulatora temperatury – zał. 2).
- 2.1.10. Sprawdzić czy śruba nastawcza reduktora butlowego (4) butli z powietrzem jest wykręcona.
- 2.1.11. Odkręcić zawór główny na butli z powietrzem (2) i ustawić za pomocą śruby nastawczej reduktora butlowego (4) ciśnienie wylotowe na 0,5 MPa.
- 2.1.12. Gdy temperatura na wyświetlaczu regulatora (18) osiągnie wartość 530°C, a na mierniku (19) będzie w zakresie 530-550°C to można rozpocząć proces regeneracji katalizatora krakingu.

*Uwaga!!!*

*Punkt 2.1.14 wykonać natychmiast (bez zbędnej zwłoki) po wykonaniu punktu 2.1.13 – tak aby katalizator krakingu pozostawał bez przepływu gazu przez jak najkrótszy odstęp czasu.*

- 2.1.13. Skierować strumień powietrza do reaktora krakingu (10) – ustawić zawór (9) w pozycji **P**.
- 2.1.14. Włączyć zasilacz od masowego regulatora przepływu (8) i ustawić przepływ powietrza na 240 cm<sup>3</sup>/min (instrukcja obsługi zasilacza od masowego regulatora przepływu typu BETA-ERG – zał. 1).

*Uwaga!!!*

*Ponieważ regeneracja katalizatora jest zadaniem praktycznie bezobsługowym i zajmuje około 45 minut, to ten czas można wykorzystać na wykonanie zadania 3.*

- 2.1.15. Po 45 min, gdy temperatura na regulatorze (18) osiągnie stabilną wartość 530°C, a na mierniku (19) będzie nie wyższa niż 530°C, sprawdzić obecność ditlenku węgla w gazach poreakcyjnych – zaworem szklanym (40) typu T gazy poreakcyjne skierować do płuczki (42) – przepływ do

- płuczki (41) powinien być zamknięty, a zaworem szklanym (43) typu T gazy z płuczki (42) skierować do wyciągu – wypływ gazów z płuczki (41) poprzez zawór (43) powinien być zamknięty.
- 2.1.16. Gdy po 5 min roztwór w płuczce (42) nie ulegnie odbarwieniu, to proces regeneracji katalizatora można uznać za zakończony – przejść do punktu 2.1.17, natomiast gdyby po 5 min roztwór w płuczce (42) uległ odbarwieniu to regenerację należy prowadzić przez kolejne 45 min kierując gazy poreakcyjne przez płuczkę (41), a w tym czasie płuczkę (42) należy napełnić świeżym roztworem w celu wykorzystania do ponownej kontroli obecności ditlenku węgla.
- 2.1.16.1. Zawór szklany (40) typu T ustawić w takiej pozycji, aby gaz z reaktora (31) był kierowany tylko do płuczki (41).
- 2.1.16.2. Zawór szklany (43) typu T ustawić w takiej pozycji, aby gaz z płuczki (41) był kierowany tylko do wyciągu.
- 2.1.16.3. Płuczkę laboratoryjną (42) wyjąć z instalacji do krakingu, wylać roztwór i przepłukać trzykrotnie wodą destylowaną, a następnie napełnić, za pomocą pipety, 2 cm<sup>3</sup> jedno-molowego roztworu KOH i 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz dodać fenoloftaleinę, aż do wystąpienia różowego zabarwienia i ponownie zamontować w instalacji do krakingu.
- 2.1.16.4. Po 45 min zaworem szklanym (40) typu T gazy poreakcyjne skierować do płuczki (42) – przepływ do płuczki (41) powinien być zamknięty, a zaworem szklanym (43) typu T gazy z płuczki (42) skierować do wyciągu – wypływ gazów z płuczki (41) poprzez zawór (43) powinien być zamknięty.
- 2.1.16.5. Gdy po 5 min roztwór w płuczce (42) nie ulegnie odbarwieniu, to proces regeneracji katalizatora można uznać za zakończony – przejść do punktu 2.1.17, natomiast gdyby po 5 min roztwór w płuczce (42) uległ odbarwieniu to regenerację należy prowadzić przez kolejne 45 min – powtórzyć punkty od 2.1.16.1 do 2.1.16.5.
- 2.1.17. Na regulatorach temperatury (18) i (38) ustawić 0°C.
- 2.1.18. Zamknąć zawór główny na butli (2) z powietrzem.
- 2.1.19. Gdy ciśnienie na manometrach od reduktora butlowego (4) butli z powietrzem spadnie do zera lub prawie do zera (mniej niż 0,1 MPa) i na wyświetlaczu zasilacza od masowego regulatora przepływu (8) zacznie spadać przepływ powietrza to należy natychmiast strumień powietrza zastąpić strumieniem azotu – zawór (9) ustawić w pozycji N.
- 2.1.20. Wyłączyć dozowanie powietrza – wyłączyć przepływ na zasilaczu od masowego regulatora przepływu (8) i wykręcić śrubę nastawczą reduktora butlowego (4) butli z powietrzem.
- 2.1.21. Określić ilość ditlenku węgla powstałego w czasie regeneracji katalizatora krakingu – roztwór z płuczki (41) przenieść ilościowo do kolby erlenmajerka 250 cm<sup>3</sup>, dodać kilka kropel fenoloftaleiny i miareczkować roztworem kwasu chlorowodorowego.

- 2.1.22. Gdy temperatura na regulatorze (38) i mierniku (39) od reaktora dopalania tlenku węgla spadnie poniżej 40°C, strumień azotu wypływający z reaktora (10) skierować najkrótszą drogą do wyciągu – zawór (29) ustawić w pozycji **Z30**, zawór (30) ustawić w pozycji **W**.
- 2.1.23. Gdy temperatura na regulatorze (18) i mierniku (19) spadnie poniżej 40°C (zajmuje to kilka godzin), można wyłączyć przepływ azotu przez instalację – zamknąć zawór główny na butli (1) z azotem i gdy ciśnienie na manometrach od reduktora butlowego (3) butli z azotem spadnie do zera lub prawie do zera (mniej niż 0,1 MPa) i na wyświetlaczu zasilacza od masowego regulatora przepływu (7) zacznie spadać przepływ azotu to należy wyłączyć przepływ na zasilaczu od masowego regulatora przepływu (7) i wykręcić śrubę nastawczą reduktora butlowego (3).
- 2.1.24. Wyłączyć zasilanie elektryczne regulatorów (18 i 38) oraz mierników (19 i 39) przyciskiem z tyłu na obudowie.
- 2.1.25. Wyłączyć listwę zasilającą zasilacze od masowych regulatorów przepływu (7 i 8), zasilacz od pompy perystaltycznej (13) i miernik przepływu gazów (33).
- 2.1.26. Wyłączyć przepływ wody przez chłodnice (20 i 23).

### 3. Zadanie 3

- 3.1. Określenie składu frakcyjnego produktu ciekłego powstałego w czasie krakingu katalitycznego.
  - 3.1.1. Do kolby okrągłodennej odmierzyć za pomocą cylindra miarowego 100 cm<sup>3</sup> produktu i dodać kilka porcelanek wrzennych.
  - 3.1.2. Zestawić zestaw do destylacji frakcyjnej jak na Rys. 2.
    - 3.1.2.1. Kolbę okrągłodenną (I) umieścić w koszyczku grzejnym (V), a całość na podstawce (VII).
    - 3.1.2.2. W nasadce destylacyjnej (II) od góry umieścić korek silikonowy (X), a w korku osłonkę na termoparę (IX).
      - 3.1.2.2.1. Osłonkę (IX) umieścić na takiej głębokości, aby jej zakończenie było 2-3 mm poniżej poziomu bocznej rurki od nasadki (II).
    - 3.1.2.3. Dolny szlif nasadki (II), ten który łączy nasadkę (II) z kolbą (I) nasmarować pastą teflonową, natomiast szlif boczny łączący nasadkę (II) z chłodnicą (III) nasmarować smarem silikonowym.
    - 3.1.2.4. Tak przygotowaną nasadkę (II) połączyć z kolbą (I), całość przytwierdzić za pomocą łapy laboratoryjnej do stojaka, chwytając delikatnie za nasadkę (II) na wysokości szlifów zatkanego korkiem silikonowym.
    - 3.1.2.5. Na kolbę (I) i dolną część nasadki (II) nałożyć izolację (XI).
    - 3.1.2.6. Zamontować chłodnicę wodną (III) i podstawić pod jej wylot cylinder miarowy (IV) o pojemności 50 cm<sup>3</sup>.
    - 3.1.2.7. Do osłonki na termoparę (IX) włożyć termoparę (VII) i włączyć miernik temperatury (VIII).

- 3.1.2.8. Odkręcić przepływ wody przez chłodnicę (III).
- 3.1.2.9. Podłączyć koszyczek grzejny (V) do autotransformatora (VI).
- 3.1.3. Przeprowadzić destylację.
  - 3.1.3.1. Ustawić na autotransformatorze (VI) 160 V.
  - 3.1.3.2. Zanotować temperaturę oddestylowania pierwszej kropli oraz 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 i 95 cm<sup>3</sup> produktu.
    - 3.1.3.2.1. W czasie procesu należy zachować stałą szybkość destylacji, dlatego też należy systematycznie zwiększać napięcie na autotransformatorze w miarę zwiększania się temperatury wrzenia kolejnych frakcji produktu.
      - 3.1.3.2.1.1. Po oddestylowaniu 30 cm<sup>3</sup> ustawić 170 V.
      - 3.1.3.2.1.2. Po oddestylowaniu 60 cm<sup>3</sup> ustawić 180 V.
      - 3.1.3.2.1.3. Po oddestylowaniu 80 cm<sup>3</sup> ustawić 190 V.
      - 3.1.3.2.1.4. Po oddestylowaniu 90 cm<sup>3</sup> ustawić 230 V.
    - 3.1.3.2.2. Po przedestylowaniu 50 cm<sup>3</sup> podstawić kolejny cylinder na 50 cm<sup>3</sup>.
    - 3.1.3.2.3. Podczas końcowego etapu destylacji, gdy oddestylowano już ponad 90 cm<sup>3</sup> produktu, temperatura zamiast rosnać może zacząć spadać (jest to efektem niedostatecznej ilości energii dostarczanej przez koszyczek grzejny do oddestylowania wysokowrzących składników produktu), wtedy destylację należy przerwać i zanotować temperaturę oraz objętość destylatu.
- 3.1.4. Wyłączyć zasilanie koszyczka grzejnego (V) – autotransformator ustawić w pozycji 0 V.
- 3.1.5. Destylat zlać do butelek ze zlewkami.
- 3.1.6. Gdy temperatura na mierniku (VIII) spadnie poniżej 150°C to dopiero wtedy można wyłączyć jego zasilanie i korzystając z rękawic odpornych temperaturę zdjąć izolację (XI) z kolby (I).
- 3.1.7. Gdy kolba z nasadką osiągną temperaturę zbliżoną do pokojowej – rozmontować zestaw do destylacji i umyć zabrudzone elementy.
- 3.1.8. Zakręcić przepływ wody przez chłodnicę.

### **Opracowanie wyników**

1. Podać średnią temperaturę krakingu katalitycznego.  
*(Będzie to średnia z regulatora (18) i miernika temperatury (19) po odrzuceniu wartości początkowej i końcowej)*
2. Podać objętość produktu ciekłego uzyskanego w czasie krakingu katalitycznego.  
*(Będzie to całkowita objętość jaka została złana ze zbiorników (21, 24 i 26) po zakończeniu krakingu)*
3. Podać objętość produktu gazowego uzyskanego w czasie krakingu katalitycznego.

(Będzie to średnia z miernika (33), po odrzuceniu wartości początkowej i końcowej oraz odjęciu objętości azotu – 240 cm<sup>3</sup>/min i po pomnożeniu przez 80 min)

4. Podać ilość ditlenku węgla powstałego w czasie regeneracji katalizatora krakingu oraz obliczyć ilość depozytu węglowego powstałego w czasie krakingu.

(Ilość ditlenku węgla określana jest w oparciu o reakcję:  $2\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  oraz objętość i stężenie wodorotlenku potasu przed i po absorpcji. Ponadto należy pamiętać, że miareczkując po zakończeniu regeneracji katalizatora jedno-molowy roztwór wodorotlenku potasu za pomocą jedno-molowego roztworu kwasu chlorowodorowego wobec fenoloftaleiny określa się nie tylko ilość nadmiarowego KOH użytego do adsorpcji ale również połowę ilości utworzonego K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Tak więc objętość KOH ( $V_{\text{KOH}}$  związany) zużytego na związanie CO<sub>2</sub> określona jest podwójną różnicą ilości KOH ( $V_{\text{KOH}} = 100 \text{ cm}^3$ ) użytego do absorpcji CO<sub>2</sub> i ilości HCl ( $V_{\text{HCl}}$ ) zużytego w czasie miareczkowania.  $V_{\text{KOH związany}} = 2 \cdot (V_{\text{KOH}} - V_{\text{HCl}}) = 2 \cdot (100 - V_{\text{HCl}}) \text{ [cm}^3\text{]}$ )

5. Podać w tabeli wartości temperatury oddestylowania pierwszej kropli oraz 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 i 95% produktu i porównać na wykresie z wartościami dla oleju napędowego.

(Na jednym wykresie narysować dwie krzywe: krzywą obrazującą ilość przedestylowanego produktu od temperatury oraz drugą krzywą obrazującą ilość przedestylowanego oleju od temperatury (dane do narysowania drugiej krzywej poniżej w Tab. 1)

Tab. 1. Skład frakcyjny oleju napędowego używanego do krakingu katalitycznego

Ilość przedestylowanego oleju [%]	Temperatura [°C]
1 kropla	153
10	208
20	227
30	242
40	260
50	274
60	287
70	305
80	322
90	340
95	356

6. Korzystając z wykresu sporządzonego w punkcie 5 podać zawartość frakcji wrzącej do 200°C w produkcie ciekłym (po uwzględnieniu zawartości tej frakcji w surowcu).

(Będzie to objętość odczytana z pierwszej krzywej i po odjęciu objętości odczytanej z drugiej krzywej wykresu sporządzonego w punkcie 5)

7. Obliczyć indeks aktywności katalizatora krakingu jako procentową wydajność frakcji o temperaturze 200°C w stosunku do zużytego surowca.

(Niezbędne dane do obliczeń:

- a) objętość zużytego surowca do krakingu –  $160 \text{ cm}^3$ ,
- b) objętość otrzymanego po krakingu produktu ciekłego – objętość zmierzona w punkcie 1.2.11,
- c) objętość frakcji wrzącej do  $200^\circ\text{C}$  w  $100 \text{ cm}^3$  produktu – odczytana z pierwszej krzywej wykresu sporządzonego w punkcie 5,
- d) objętość frakcji wrzącej do  $200^\circ\text{C}$  w  $100 \text{ cm}^3$  surowca – odczytana z drugiej krzywej wykresu sporządzonego w punkcie 5.

Wskazówki do obliczeń:

- I. Na podstawie wartości a i d obliczyć objętość frakcji wrzącej do  $200^\circ\text{C}$  w objętość zużytego surowca do krakingu ( $160 \text{ cm}^3$ ).
- II. Na podstawie wartości b i c obliczyć objętość frakcji wrzącej do  $200^\circ\text{C}$  w objętość otrzymanego po krakingu produktu ciekłego.
- III. Od objętości otrzymanej w punkcie II odjąć objętość otrzymaną w punkcie I.
- IV. Objętość otrzymaną w punkcie III podzielić przez objętość zużytego surowca do krakingu ( $160 \text{ cm}^3$ ) i pomnożyć razy 100%.



## **Załącznik 1. – Skrócona instrukcja obsługi zasilacza od masowego regulatora przepływu typu BETA-ERG**

1. Włącznik/wyłącznik zasilania znajduje się z tyłu urządzenia.
2. Przycisk (+) pozwala na zwiększenie nastawy przepływu gazu poprzez przyciśnięcie lub przytrzymanie.
3. Przycisk (-) pozwala na zmniejszenie nastawy przepływu gazu poprzez przyciśnięcie lub przytrzymanie.
4. Przycisk ENTER pozwala na uruchomienie procesu dozowania gazu (na ekranie wyświetla się napis RUN) lub zatrzymanie procesu dozowania gazu (na ekranie wyświetla się napis STOP).

Uwaga!!!

Wartości ustawiane na ekranie zasilacza niestety nie odpowiadają rzeczywistym przepływom gazu, dlatego też:

- a. aby dozować  $240 \text{ cm}^3/\text{min}$  azotu na zasilaczu (7) należy ustawić  $226,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ ;
- b. aby dozować  $240 \text{ cm}^3/\text{min}$  powietrza na zasilaczu (8) należy ustawić  $333 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

## **Załącznik 2. – Skrócona instrukcja obsługi regulatora temperatury**

Uwaga!!!

Regulatory temperatury (18 i 38) oraz mierniki (19 i 39) znajdują się w jednej obudowie, a ich zasilanie jest wspólne poprzez włącznik/wyłącznik znajdujący się z tyłu na obudowie.

1. Przycisk (▲) pozwala na zwiększenie nastawy temperatury poprzez przyciśnięcie lub przytrzymanie.
2. Przycisk (▼) pozwala na zmniejszenie nastawy temperatury poprzez przyciśnięcie lub przytrzymanie.
3. Przycisk (strzałka enter) pozwala na zatwierdzenie ustawionej wartości temperatury i rozpoczęcie grzania lub chłodzenia.

### **Załącznik 3. – Skrócona instrukcja obsługi pompy perystaltycznej**

1. Włącznik/wyłącznik zasilania znajduje się z tyłu urządzenia.
2. Przycisk START/STOP pozwala na rozpoczęcie lub zatrzymanie procesu dozowania.
3. W czasie dozowania na ekranie powinna wyświetlać się wartość dozowanej objętości (w tym przypadku 2.0) oraz przy symbolach ml i min powinny świecić się zielone diody.
4. Gdyby pompa była ustawiona nieprawidłowo to należy sięgnąć do bardziej szczegółowej instrukcji obsługi lub poradzić się prowadzącego zajęcia.