

6.3. Складання матеріального балансу процесу крекінгу

При складанні матеріального балансу установки крекінга використовуються дані з табл. 4.1, 6.1 та 6.2.

Критерієм правильності складання матеріального балансу є однаковість мас його прибуткової і витратної частин.

Матеріальний баланс оформляється в табличній формі (табл. 6.4).

Масу кубового залишку, що залишився після перегонки бензину в колбі Енглера, розраховують як різницю між масами конденсату та отриманого при перегонці бензину.

Масу коксу, що утворився під час досліду і втрати розраховують за даними табл. 6.4 як різницю між масою вихідної сировини (газу) і масою всіх інших продуктів крекінгу ($m_{б.к.} + m_{г.б.} + m_{г.} + m_{к.з.}$).

Таблиця 6.4 – Матеріальний баланс процесу крекінгу

ПРИБУТОК			ВИТРАТИ		
Статті прибутку	г	%	Статті витрат	г	%
Гас			Крекінг-бензин:		
			бензин з конденсату		
			газовий бензин		
			Разом:		
			Газ		
			Кубовий залишок		
			Кокс + втрати		
Всього:			Всього:		

Висновки:

Робочий конспект ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ “ТЕРМІЧНИЙ КРЕКІНГ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ”

СТУДЕНТ _____

ГРУПА _____

ДАТА ВИКОНАННЯ _____

1. Ціль роботи

Моделювання процесу термічного крекінгу і ознайомлення з методами визначення найважливіших властивостей отриманого продукту – бензину, складання матеріального балансу процесу термічного крекінгу газу.

2. Визначення процесу крекінга

Під крекінгом розуміють розкладання вихідних молекул вуглеводнів на більшу кількість дрібних. Він може здійснюватися як чисто термічний процес без використання каталізаторів (термічний крекінг), так і в присутності каталізаторів (каталітичний крекінг). При крекінгу відбуваються процеси розпаду молекул з розривом С–С зв'язку, або дегідрування, що веде до розриву С–Н-зв'язку. Це первинні (основні) реакції крекінгу. Вони супроводжуються вторинними реакціями конденсації, ізомеризації, циклізації та ін.

3. Опис лабораторної установки

Лабораторна установка складається з краплинної лійки 1 із краном 2, залізної реакційної трубки 3, холодильника 4, приймача 5 з краном 6, колби для конденсату 7, абсорберів 8 і 9, газометра 10 зі зливним краном 11, буферної склянки 12, терморпарі 13 і мілівольтметра 14.

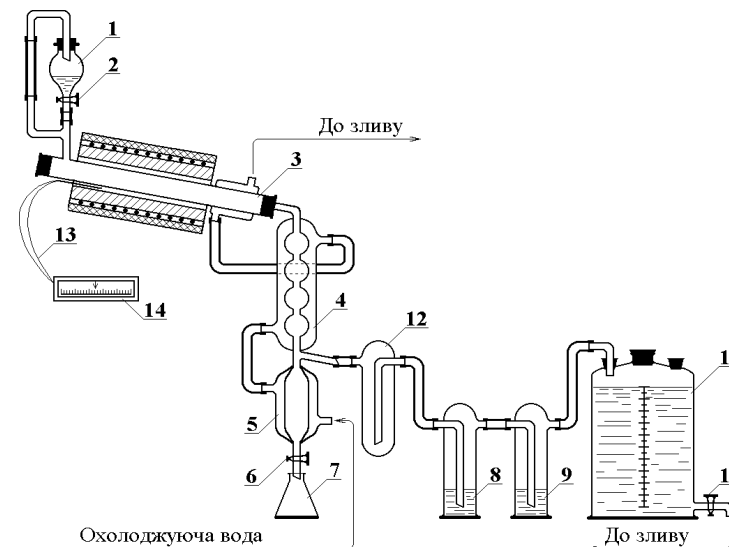


Схема лабораторної установки термічного крекінга нафтопродуктів

Нафтопродукт, що підлягає крекінгуванню, із краплинної лійки 1 через кран 2 подається у попередньо розігріту до заданої температури залізну реакційну трубку 3. Реакційна трубка нагрівається за допомогою намотаної на неї по шару азбесту ніхромової спіралі. Температура в трубці-реакторі вимірюється термомпарою 13, з'єднаною з мілівольтметром 14 і регулюється температурним реле, підключеним до струму через ЛАТР (на схемі не показані).

Продукти крекінгу надходять у холодильник 4, а потім у приймач 5, який охолоджується водою і в якому конденсуються більш важкі компоненти продуктів крекінгу. Більш леткі продукти, що не конденсуються (газовий бензин), поглинаються соляровою оливою в абсорберах 8 і 9. Крекінг-газ, що виходить з абсорберів, надходить в попередньо заповнений водою газометр 10. Вода, що витискається газом з газометра 10, через кран 11 зливається в раковину. Буферна склянка 12 призначена для попередження попадання солярової оливи в приймач 5 у випадку різкої зміни тиску, що може спричинитися надмірно високою швидкістю подання газу в реакційну трубку 3.

4. Порядок виконання роботи

4.2. Виконання роботи

Перед початком досліду колбу 7 та абсорбери 8 і 9 з соляровою оливою зважують на технічних вагах. Нафтопродукт (гас) у заданій викладачем кількості наливають при закритому крані 2 у краплинну лійку, збирають усю суміш у відповідності до рисунку і перевіряють її на герметичність. Для цього при закритому крані краплинної лійки 2 і закритому крані 6 відкривають випускний кран 11. Якщо установка цілком герметизована, вода з крану 11 не виливається. В протилежному випадку слід ущільнити окремі з'єднання і знову перевірити герметичність установки вищезазначеним способом. До досліду приступають лише після того, як буде досягнута повна герметичність установки і з дозволу викладача. Дослід ведуть при закритому крані 6 і відкритому зливному крані 11.

Під час досліду необхідно підтримувати в реакторі сталу швидкість подачі газу (50–60 крапель в хвилину), оскільки зміна цього показника під час процесу призводить до зміни складу і властивостей продуктів крекінгу, а також може спричинити перелив солярової оливи з абсорберів 8 і 9 до буферної склянки 12. Рівень солярової оливи в абсорберах 8 і 9 повинний бути мінімально необхідним (3–4 см) для зменшення гідродинамічного опору системи.

Під час проведення досліду проводять визначення густини сировини (гасу) та проводять холосте титрування у визначенні йодного числа за методиками, викладеними нижче, а також зважують на аналітичних вагах пікнометр (сухий та після висушування з водою) і скляний бюкс. Всі отримані дані заносять до відповідних таблиць (див. розділ “Методики аналізів і визначень”).

Дослід припиняють, коли увесь гас пройшов через реакційну трубку та після припинення барботування газу через солярову оливу в абсорберах 8 і 9. По закінченні досліду закривають зливний кран 11 газометра, розбирають уста-

Фактичну густину газу знаходять з рівняння:

$$\gamma_{\Phi}^r = \gamma_0^r \cdot \frac{P}{1013} \cdot \frac{273}{273+t} = \dots \dots \dots = \quad (6.3)$$

де γ_0^r – густина газу при н.у., г/л; P – тиск повітря в лабораторії, гПа; t – температура повітря в лабораторії, °C.

Значення P і t, необхідні для виконання розрахунків за формулою (6.3), визначають за показниками барометра і термометра, які знаходяться в лабораторії (табл. 4.2).

Значення γ_0^r знаходять із співвідношення

$$\gamma_0^r = \frac{M_r}{22,4} = \dots \dots \dots = \quad (6.4)$$

де M_r – середня молекулярна маса газової суміші, l моль якої при н.у. займає об'єм 22,4 л.

Значення M_r визначають за правилом адитивності, що може бути записане для цього випадку в такому вигляді:

$$M_r = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^9 M_i \cdot v_i = \dots \dots \dots + \dots \dots \dots = \quad (6.5)$$

де M_i – молекулярна маса i-го компонента газової суміші; v_i - його вміст, об. %.

Для знаходження γ_0^r використовують дані табл. 6.3.

Таблиця 6.3 – Склад газів крекінгу для різних температур

Температура крекінгу, °C	Вміст компонентів у газах крекінгу, об. %								
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀
500	8,0	12,5	28,5	16,5	17,0	3,5	1,5	11,5	1,0
520	8,2	15,4	27,8	15,6	16,6	3,3	1,5	10,6	1,0
540	8,4	18,3	27,1	14,7	16,2	3,1	1,5	9,7	1,0
560	8,6	21,2	26,4	13,8	15,8	2,9	1,5	8,8	1,0
580	8,8	24,1	25,7	12,9	15,4	2,7	1,5	7,9	1,0
600	9,0	27,0	25,0	12,0	15,0	2,5	1,5	7,0	1,0
620	9,2	29,9	24,3	11,1	14,6	2,3	1,5	6,1	1,0
640	9,4	32,7	23,6	10,2	14,2	2,1	1,5	5,2	1,0
660	9,6	35,7	22,9	9,3	13,8	1,9	1,5	4,3	1,0
680	9,8	38,6	22,2	8,4	13,4	1,7	1,5	3,4	1,0
700	10,0	41,5	21,5	7,5	13,0	1,5	1,5	2,5	1,0

Середню відносну молекулярну масу ненасичених сполук на підставі експериментальних даних приймають рівною 140.

6. Обробка результатів експерименту

6.1. Визначення відносного виходу бензину

Кількість бензину, відігнутого з конденсату, визначають за даними табл. 4.1 як різницю мас прийомного стаканчика з бензином (після розгонки) і порожнього (до досліду).

Загальна кількість бензину складається з маси бензину, отриманого при розгонці конденсату, і газового бензину.

Відносний вихід бензину визначається за формулою, %

$$\Phi_{\text{бенз.}} = \frac{m_{\text{бенз.}}}{m_{\text{в.с.}}} \cdot 100 = \dots = \dots \quad (6.1)$$

де $m_{\text{бенз.}}$, $m_{\text{в.с.}}$ – маси відповідно отриманого бензину і вихідної сировини (гасу), г.

Масу вихідної сировини (гасу) гасу розраховують як добуток густини, визначеної за допомогою ареометра (табл. 5.1), на об'єм.

Вихідні дані й результат розрахунку відносного виходу бензину заносять до табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Розрахунок відносного виходу бензину

Маса бензину з конденсату, г	Маса газового бензину, г	Загальна маса бензину, г	Вихідна сировина (гас)		Відносний вихід бензину, %
			Об'єм, мл	Маса, г	

6.2. Визначення маси отриманих газів крекінгу

При виконанні цього розрахунку використовуються дані з табл. 4.2.

Всі результати розрахунків за цією методикою заносяться до табл. 6.2.

Таблиця 6.2 – Розрахунок маси газів крекінгу

M_r , г/моль	γ_0^r , г/л	γ_ϕ^r , г/л	m_r , г

Масу газів крекінгу m_r , необхідну для складання матеріального балансу процесу, розраховують за формулою

$$m_r = V_r \cdot \gamma_\phi^r = \dots = \dots \quad (6.2)$$

де V_r – об'єм газів крекінгу, що визначається за показниками газометра, л;

γ_ϕ^r – фактична густина газу при тиску і температурі в лабораторії, г/л.

новку, вимикають піч і зливають конденсат з приймача 5 у колбу 7. Зважують колбу з конденсатом і абсорбери 8 і 9 на технічних вагах.

Отримані під час досліду дані заносять до табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Первинні експериментальні дані

Номер абсорбера	Маса абсорберів, г		Маса газового бензину, г	Маса колби для конденсату, г		Маса стаканчика для бензину, г	
	до досліду	після досліду		сухої	з конденсатом	сухого	з бензином
8							
9				Маса конденсату, г		Маса бензину, г	
Всього:							

Конденсат з колби 7 переносять у колбу Енглера і, при обережному підігріві до температури 180°C, відганяють бензин, що утворився, збираючи його в прийомний стаканчик, попередньо зважений на технічних вагах (установка для відгону бензину на схемі не показана). Дані зводять до табл. 4.1.

Для проведення подальших розрахунків необхідно також зафіксувати об'єм отриманих газів (визначають за показниками газометра 10), температуру крекінгу (за показниками мілівольметра 14), температуру та тиск у лабораторії (за показниками термометра та барометра). Відповідні дані зводять до табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Експериментальні дані для визначення маси отриманих газів крекінгу

Температура крекінгу, °C	Температура в лабораторії, °C	Тиск в лабораторії, гПа	Об'єм газів крекінгу, л

Після закінчення досліду за поданими нижче методиками визначають густину одержаного бензину і проводять титрування з наважкою бензину у визначенні йодного числа.

5. Методики аналізів і визначень

5.1. Визначення густини гасу та одержаного крекінг-бензину

Вимірювання густини вихідної сировини (гасу) проводять за допомогою ареометра у мірному циліндрі, в який для цього наливають необхідну кількість гасу. Після вимірювання густини гасу його повертають назад до склянки, а отриманий результат заносять до табл. 5.1.

Вимірювання густини одержаного продукту (крекінг-бензину) проводять за допомогою пікнометра в такий спосіб: спочатку зважують на аналітичних вагах порожній сухий пікнометр (якщо на стінках пікнометра наявні сліди вологи, його необхідно попередньо просушити в сушильній шафі), потім – з наповненим по мітку відіганим у колбі Енглера до 180°C бензином і з дистильованою

водою, також налітою по мітку. Перед наповненням пікнометра бензином його також необхідно просушити в сушильній шафі до зникнення слідів вологи. Наповнення пікнометра бензином проводять за допомогою наявної на робочому місці піпетки, а воду заливають за допомогою крапельної лійки з голкою.

Отримані дані заносять до табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Визначення густини вихідної сировини та отриманого крекінг-бензину

Маса пікнометра, г		Маса, г		$\rho_t, \text{г/см}^3$		$\rho_{20}, \text{г/см}^3$		
сухого	з бензином	з водою	бензину	води	гасу	бензину	гасу	бензину

Густину бензину розраховують як відношення маси бензину до маси води. Отримані значення густини гасу і крекінг-бензину приводять до температури 20°C за формулами:

$$\rho_{20}^{\text{гас}} = \rho_t - \Delta\rho \cdot (20 - t) = \quad = \quad (5.1.1)$$

$$\rho_{20}^{\text{бенз.}} = \rho_t - \Delta\rho \cdot (20 - t) = \quad = \quad (5.1.2)$$

де $\Delta\rho$ – поправка на зміну густини вихідної сировини або бензину при зміні температури на 1°C. Значення $\Delta\rho$ наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Поправка на зміну густини вихідної сировини і бензину при зміні температури на 1°C

$\rho_t, \text{г/см}^3$	$\Delta\rho$
0,750 – 0,760	0,009831
0,761 – 0,770	0,000818
0,771 – 0,780	0,000805
0,781 – 0,790	0,000792
0,791 – 0,810	0,000778
0,811 – 0,820	0,000765
0,821 – 0,830	0,000738

5.2. Визначення вмісту ненасичених сполук у рідких продуктах крекінгу

Йодним числом називається кількість грамів йоду, що приєднується до 100 г досліджуваного нафтопродукту. Йодне число вказує на порядок ненасиченості, наприклад: 0,2; 1,5; 10.

У попередньо зважений на аналітичних вагах скляний бюкс з притертою кришкою вноситься наважка відігнутого з колби Енглера до 180°C бензину об'ємом не більш 0,5–1 мл. Після цього бюкс зважується ще раз і отримане значення маси наважки використовується для визначення йодного числа за формулою (5.2).

У конічну колбу місткістю 250 мл виливають з бюксу наважку бензину, та щоб повністю її перенести, за декілька прийомів змивають в ту ж колбу залишки бензину 10-ма мл спирту (етилового або ізопропілового). Потім у колбу з бюретки доливають 25 мл 0,1 н. спиртового розчину йоду і 50 мл дистильованої води, перемішують протягом 1 хвилини і залишають стояти на 5 хвилин. Після закінчення цього часу суміш у склянці титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію до прозоро-жовтого забарвлення, додають 1–2 мл (20–40 крапель) розчину крохмалю і продовжують титрувати до повного знебарвлення.

Холосте титрування потрібне для з'ясування кількості йоду у вихідному розчині і виконується аналогічним чином, але без наважки бензину.

Різниця між кількістю тіосульфату натрію, що пішов на холосте титрування і на титрування з наважкою бензину – це кількість йоду, що вступив у реакцію.

Всі експериментальні та розрахункові дані за цією методикою заносяться до табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Експериментальні та розрахункові дані для визначення йодного числа

Маса бюкса з кришкою, г		Маса наважки, г	Об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на титрування, мл		Йодне число	Вміст ненасичених сполук, %
сухого	з наважкою		холосте	з наважкою		

Йодне число розраховують за формулою

$$\text{ЙЧ} = \frac{(V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{хол.}} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{бенз.}}) \cdot T_{\text{J}_2} \cdot 100}{m_{\text{нав.}}} = \quad = \quad (5.2)$$

де $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{хол.}}$, $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{бенз.}}$ – об'єми 0,1 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що пішли на холосте титрування та титрування з наважкою бензину, відповідно, мл; T_{J_2} – титр 0,1 н. розчину йоду; $m_{\text{нав.}}$ – маса наважки бензину, г.

Титр розчину йоду розраховується за формулою

$$T_{\text{J}_2} = \frac{N_{\text{J}_2} \cdot E_{\text{J}_2}}{1000} = \quad = \quad (5.3)$$

де N_{J_2} – нормальність розчину йоду; E_{J_2} – еквівалентна маса йоду, г/г-екв.

Вміст ненасичених сполук у досліджуваному продукті розраховують за формулою, %:

$$C_{\text{HC}} = \frac{\text{ЙЧ} \cdot M_{\text{HC}}}{M_{\text{J}_2}} = \quad = \quad (5.4)$$

де M_{HC} – середня відносна молекулярна маса ненасичених сполук; M_{J_2} – молекулярна маса йоду.