

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»**

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ № 1

«ТЕРМІЧНИЙ КРЕКІНГ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ»

З ДИСЦИПЛІНИ «ЗАГАЛЬНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ»

ЗА ОСВІТНІМ РІВНЕМ «БАКАЛАВР» ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ

«161 ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ»,

«226 ФАРМАЦІЯ, ПРОМИСЛОВА ФАРМАЦІЯ»

«151 АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ»,

«015 ПРОФЕСІЙНА ОСВІТА»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ № 1

«ТЕРМІЧНИЙ КРЕКІНГ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ»

З ДИСЦИПЛІНИ «ЗАГАЛЬНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ»

ЗА ОСВІТНІМ РІВНЕМ «БАКАЛАВР» ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ

«161 ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ»,

«226 ФАРМАЦІЯ, ПРОМИСЛОВА ФАРМАЦІЯ»

«151 АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ»,

«015 ПРОФЕСІЙНА ОСВІТА»

Затверджено на засіданні
кафедри процеси, апарати та
загальна хімічна технологія.
Протокол № 6 від 11.05.2022.

Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2023

Методичні вказівки до лабораторних занять № 1 «Термічний крекінг продуктів переробки нафти» з дисципліни «Загальна хімічна технологія» за освітнім рівнем «Бакалавр» для студентів спеціальностей «161 Хімічні технології та інженерія», «151 Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології», «226 Фармація, промислова фармація», «015 Професійна освіта» / Укл.: І.В. Скар, В.А. Мізін – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2023. – 23 с.

Укладачі: І. В. Скар, канд. хім. наук
В. А. Мізін, канд. тех. наук

Відповідальний за випуск В. Д. Барський, д-р техн. наук

Вказівки містять теоретичні основи процесу термічного крекінгу продуктів переробки нафти, опис технологічної схеми процесу та експериментальної лабораторної установки, яка моделює термічний крекінг гасу. Наведено порядок проведення роботи на лабораторній установці, необхідні методики аналізів та обробки експериментальних даних, вимоги щодо звіту з лабораторної роботи, перелік контрольних запитань та навчальних посібників, що рекомендуються для поглибленого вивчення матеріалу.

Навчальне видання

Методичні вказівки до лабораторних занять № 1 «Термічний крекінг продуктів переробки нафти» з дисципліни «Загальна хімічна технологія» за освітнім рівнем «Бакалавр» для студентів спеціальностей «161 Хімічні технології та інженерія», «151 Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології», «226 Фармація, промислова фармація», «015 Професійна освіта»

Укладачі: СКНАР Ірина Володимирівна
МІЗІН Віталій Антонович

Авторська редакція

Підписано до друку 24.04.23. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов. друк. арк. 1,09. Обл.-вид. арк. 1,14. Тираж 100 прим. Зам. № 354.
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.

ДВНЗ УДХТУ, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005

Редакційно-видавничий відділ

ВСТУП

Найважливішим рідким паливом є нафта та рідкі продукти, які добувають при її переробці. Раніше з нафти відганяли тільки гас, який використовувався для освітлення, а залишок служив котельним паливом. З розвитком автомобільного та авіаційного транспорту виникла потреба у значних кількостях бензину. Бурхливий ріст промислового виробництва хімічних продуктів також вимагав нових ресурсів сировини. Нафта є основною сировиною для одержання моторних палив, технічних мастил, а також джерелом вихідних матеріалів для синтезу різноманітних органічних сполук.

Нафта – це рідкий горючий матеріал. Вона представляє собою складну суміш різних вуглеводнів (від пентану до важких вуглеводнів), яка містить домішки органічних сполук сульфуру, нітрогену та оксисену.

По зовнішньому вигляду нафта – масляниста, скоріше темна рідина з характерним запахом і густиною до $0,945 \text{ г/см}^3$. Колір її залежить від вмісту і будови смолистих речовин. Зустрічаються іноді червоні, бурі і навіть майже безбарвні нафти. Елементний склад нафти такий: карбон 82–87 %, гідроген 11–14 %, сульфур до 0,5 %, нітроген і оксиген до 0,1 % [1]. Вуглеводнева частина нафти складається з парафінових (алканів), нафтенових (циклоалканів) та ароматичних вуглеводнів. Ненасичені вуглеводні, як правило у нафті відсутні, але зустрічаються в продуктах її переробки. До оксигенвмісних сполук нафти належать нафтенові кислоти, феноли та асфальто-смолисті речовини. Сульфурвмісними сполуками є гідроген сульфур, меркаптани, сульфіді, тіофени, тіофани. Нітрогенвмісними сполуками є гомологи піридину, гідропіридину та гідрохіноліну. Компонентами нафти є також розчинені в ній гази, вода і мінеральні солі.

Нафту класифікують за вмістом вуглеводнів різних класів (хімічна класифікація) або за вмістом у ній сульфуру чи за якістю добутих нафтопродуктів (технологічна класифікація).

В основу хімічної класифікації нафти покладено груповий вуглеводневий склад погону, що википає до $250\text{--}300^\circ\text{C}$. Нафта, містить понад 50 % якогось одного класу вуглеводнів, поділяється на три основні типи: метанова, нафтенова і ароматична. Якщо ж у цій фракції є 25% (і більше) вуглеводнів інших класів, то нафта поділяється на змішані типи: парафіно-нафтенова, нафтеноспарафінова, нафтеносароматична, парафіно-нафтеносароматична.

Якість нафти і вибір методу переробки визначається поділом вуглеводнів за температурами кипіння. Найцінніша легка нафта, яка складається з переважно з легкокиплячих вуглеводнів. Нафта поділяється на фракції:

бензинову – до температури 180–220⁰С (суміш вуглеводнів C₅–C₁₂), газову – при 180–300⁰С (вуглеводні C₉–C₁₆), газойлево-солярову – до температури 350⁰С.

Методи переробки нафти і рідких нафтопродуктів поділяють на дві групи: фізичні та хімічні.

Фізичні методи переробки полягають в тому, що із нафти або нафтопродуктів одержуються індивідуальні вуглеводні, або частіші їх суміші на основі різниці в їх фізичних властивостях – температури кипіння, кристалізації, розчинності і т.д.

Хімічні методи засновані на глибоких хімічних деструктивних перетвореннях, яких зазнають вуглеводні, що містяться у нафті або нафтопродуктах під впливом температури, тиску, каталізаторів. Найбільше застосування серед цих методів одержали різні види крекінгу.

1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОГО КРЕКІНГУ

Крекінг в перекладі з англійської (*to crack*) означає розколювати, розщеплювати. Таким чином, 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 розщеплення 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., причому багато з цих реакцій є оборотними.

Продукти термічного крекінгу, які утворюються при температурі 500–600⁰С, містять багато ненасичених вуглеводнів, які нестабільні при зберіганні. Бензини, які при цьому отримують потребують подальшої переробки шляхом риформінгу. Риформінг – це крекінг низькооктанових бензинів, що застосовується для збільшення октанового числа карбюраторного палива або для одержання вуглеводнів, які використовують в органічному синтезі. Найбільш поширеним різновидом риформінгу є платформінг, який передбачає перероблення сировини на платиновому каталізаторі за температури 470–550⁰С і тиску 2–4 МПа в середовищі водню [2].

При каталітичному крекінгу процес перебігає значно швидше і при більш низькій температурі, ніж при термічному крекінгу. Під впливом каталізаторів перебігають процеси, які не спостерігаються при термічному крекінгу: ізомеризація олефінів і перерозподіл атомів гідрогену, що призводить до утворення насичених вуглеводнів. Тому, в даному випадку одержують бензин

більш високої якості, який містить більшу кількість легкокиплячих продуктів. В якості каталізатора широкого застосування набули алюмосилікати.

Бензини повинні володіти наступними властивостями: мати заданий фракційний склад, тиск насичених парів, детонаційні властивості та хімічну стабільність.

Фракційний склад характеризується температурою початку та кінця кипіння фракцій, які одержують при розгонці бензину в інтервалі температур 180–220°C.

Тиск насичених парів не повинен перевищувати визначений інтервал.

Детонаційні властивості бензинів характеризують їх схильність до детонації, яка полягає у передчасному вибуховому спалахуванні палива у циліндрі двигуна, що призводить до надмірної витрати палива, зменшення потужності й швидкого виведення двигуна з ладу.

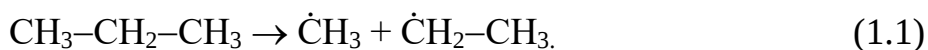
Схильність бензину до детонації характеризується октановим числом, яке визначається шляхом порівняння його детонаційної стійкості з детонаційною стійкістю стандартної суміші, яка складається із ізооктану (2,2,4-триметилпентана) і н-гептану, в однакових умовах. Прийнято вважати октанове число ізооктану рівним 100, а гептану – 0. Тоді октанове число дорівнює вмісту ізооктану в стандартній суміші, яка детонує при тому ж ступені стиснення, що й досліджуваний бензин.

Хімічна стабільність, тобто схильність бензинів до смолоутворення при зберіганні і при роботі двигунів внутрішнього згорання, визначається складом палива.

Використовувані під час крекінгу в якості сировини різні фракції нафти представляють собою суміші великої кількості різних компонентів. Передбачити або відстежити поведінку кожного компоненту сировини під впливом високої температури неможливо. Однак дослідження окремих представників вуглеводнів дозволяють зробити висновки про реакції, характерні для даного класу.

Термодинамічна стабільність вуглеводнів (за виключенням ацетилену C_2H_2) знижується з підвищенням температури і збільшенням молекулярної маси. Перебіг термічної деструкції вуглеводнів має радикально-ланцюговий механізм, який складається з таких стадій: ініціювання ланцюга, продовження ланцюга, обрив ланцюга.

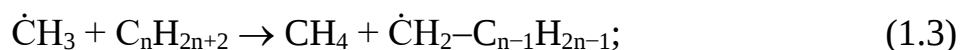
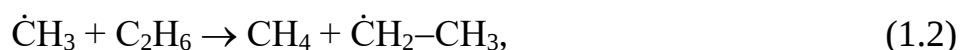
Ініціювання ланцюга (розпад вуглеводнів на вільні радикали) відбувається переважно по зв'язку C–C з утворенням вільних радикалів. Наприклад, при розкладенні пропану утворюються такі радикали:



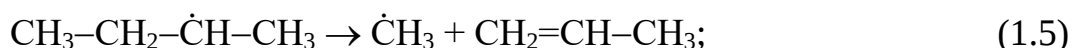
Розрив С–Н зв'язку менш імовірний, бо для його розриву потрібна значно більша енергія (412 кДж/моль проти 360 кДж/моль для зв'язку С–С).

Продовження (розвиток) ланцюга відбувається з участю вільних радикалів, які мають неспарені електрони і тому досить реакційноздатні. При зіткненні вільних радикалів з молекулами вихідної сировини продовжується ланцюгова реакція утворення нових радикалів. Час існування вільних радикалів знаходиться в межах 10^{-3} – 10^{-4} с. Більша частина продуктів термічного крекінгу утворюється за рахунок ланцюгової реакції через вільні радикали, а не через прямий розпад С–С зв'язку. При цьому мають місце такі реакції з участю вільних радикалів:

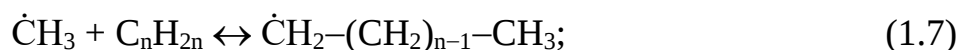
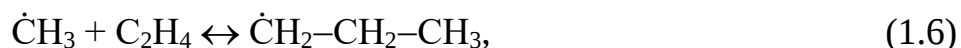
1) реакції заміщення



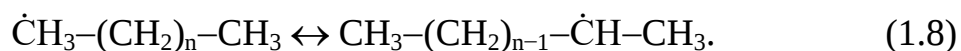
2) реакції розпаду вільних радикалів на менший радикал і відповідний олефін



3) реакції приєднання вільних радикалів по кратному зв'язку



4) реакції ізомеризації вільних радикалів



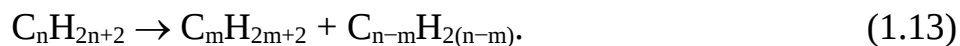
Обрив ланцюга відбувається при взаємодії двох вільних радикалів:



Для опису кінетики термічного розкладення вуглеводнів слід використовувати кінетичні рівняння першого порядку. Схильність до хімічних

перетворень різних типів вуглеводнів зменшується у такому порядку: алкани, циклоалкани, алкени, арени [3].

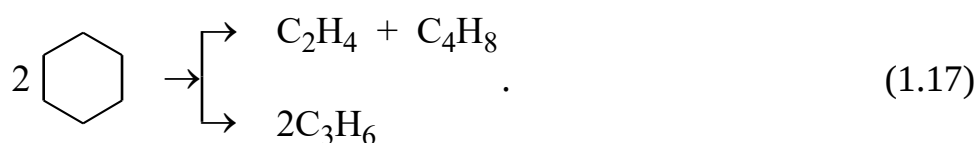
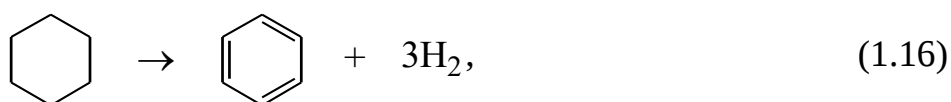
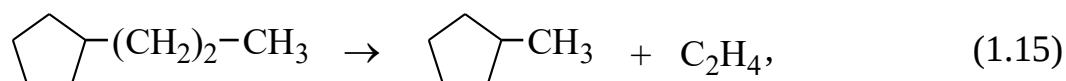
Перетворення алканів відбувається з розривом вуглецевого ланцюга переважно в його середині з утворенням насичених і ненасичених вуглеводнів:



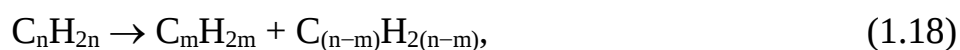
Паралельно можуть відбуватись і процеси дегідрування:



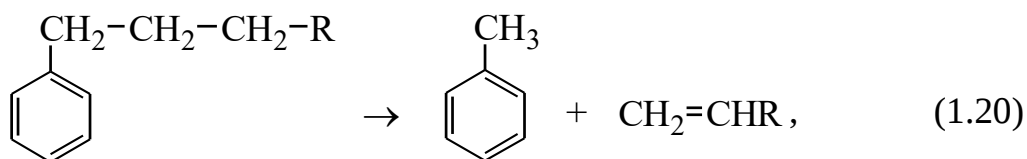
Для циклоалканів характерні реакції деалкілювання бокових ланцюгів, дегідрування кільця з утворенням циклоалкенів і ароматичних вуглеводнів, а також розпад моноциклічних вуглеводнів на алкени та алкани [4]:

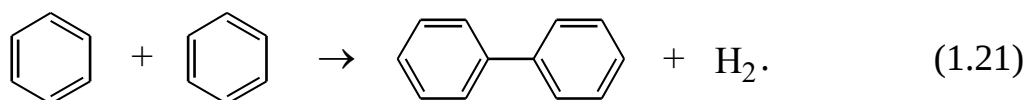


Алкени утворюються при термічному розкладанні інших вуглеводнів і можуть теж розкладатися:



Ароматичні вуглеводні (бензол та ін.) термічно найстійкіші. Вони не змінюються при нагріванні до 600⁰С без каталізатора. Ароматичні вуглеводні, що мають алкільні замісники, піддаються деалкілюванню, дегідруванню, вступають в реакції конденсації:





Більш глибока деструкція призводить до утворення коксу [5].

2. СТІСЛА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОМИСЛОВОЇ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ

На рис. 2.1. наведена промислова схема термічного крекінгу мазуту з роздільним крекінгуванням важких і легких фракцій [6].

Мазут насосом 8 подається в ректифікаційну колону 5. Туди ж надходять пари, отримані в результаті крекінгу мазуту. При зіткненні на тарілках парів із сировиною відбувається конденсація важких вуглеводнів, що містяться в парах, і випарювання із сировини легких. В результаті цього внизу колони збирається важка фракція, що йде в трубчасту піч легкого крекінгу 1, а в середній частині колони – більш легка (середня) фракція, що подається на крекінгування в трубчасту піч глибокого крекінгу 2.



Рис. 2.1. Схема термічного крекінгу мазуту:

1 – піч легкого крекінгу; 2 – піч глибокого крекінгу; 3 – редукційний вентиль; 4 – випарник; 5 – ректифікаційна колона; 6 – холодильник-конденсатор; 7 – сепаратор; 8 – насос

Температура в печі 1 – 470–480⁰С, в печі 2 – 500–510⁰С, тиск у печах 6–7 МПа (60–70 атм). Продукти крекінгу з обох печей через редукційний вентиль 3 поступають у випарник 4, де відбувається відділення парів від крекінг-залишку, який виводиться з випарника через холодильник. Пари з випарника 4 йдуть на розділення в ректифікаційну колону 5. У верхній частині колони збираються пари бензину, що конденсуються в холодильнику-конденсаторі 6 і відокремлюються від газів у сепараторі 7, частково бензин подається на зрошення колони 5.

Середній вихід продуктів при термічному крекінгу мазуту, %: бензину – 30–35, крекінг-газу – 10–15 і крекінг-залишку – 50–55.

Парофазний крекінг гасу або інших нафтопродуктів, який проводиться при температурі 670–700⁰С і атмосферному тиску, називається піролізом.

Бензини термічного крекінгу мазуту завдяки присутності в них ароматичних вуглеводнів і парафінів розгалуженої будови мають більш високу детонаційну стійкість, чим деякі бензини прямої гонки – октанове число таких бензинів біля 70. Присутність в крекінг-бензинах реакційноздатних ненасичених вуглеводнів робить їх менш стабільними порівняно з бензинами прямої перегонки.

Гази термічного крекінгу – це суміш насичених і ненасичених вуглеводнів (етану, етилену, пропану, пропілену, бутанів, бутиленів, пентанів та ін.), яка являє собою цінну сировину для органічного синтезу.

Крекінг-залишок використовується головним чином як котельне паливо.

3. МЕТА РОБОТИ

Моделювання процесу термічного крекінгу та ознайомлення студентів з методами визначення найважливіших властивостей отриманого продукту – бензину, складання матеріального балансу процесу термічного крекінгу гасу.

4. ОПИС ЛАБОРАТОРНОЇ УСТАНОВКИ

Лабораторна установка для термічного крекінгу нафтопродуктів зображена на рис. 4.1.

Вона складається з краплинної лійки 1 із краном 2, залізної реакційної трубки 3, що моделює трубчасту піч промислової установки, холодильника 4, приймача 5 з краном 6, колби для конденсату 7, абсорберів 8 і 9, газометра 10 зі зливним краном 11, буферної склянки 12, термopари 13 і мілівольтметра 14.

Нафтопродукт, який 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 термопарою 13, з'єднаною з мілівольтметром 14 і регулюється температурним реле, підключеним до струму через ЛАТР (на схемі не показані).

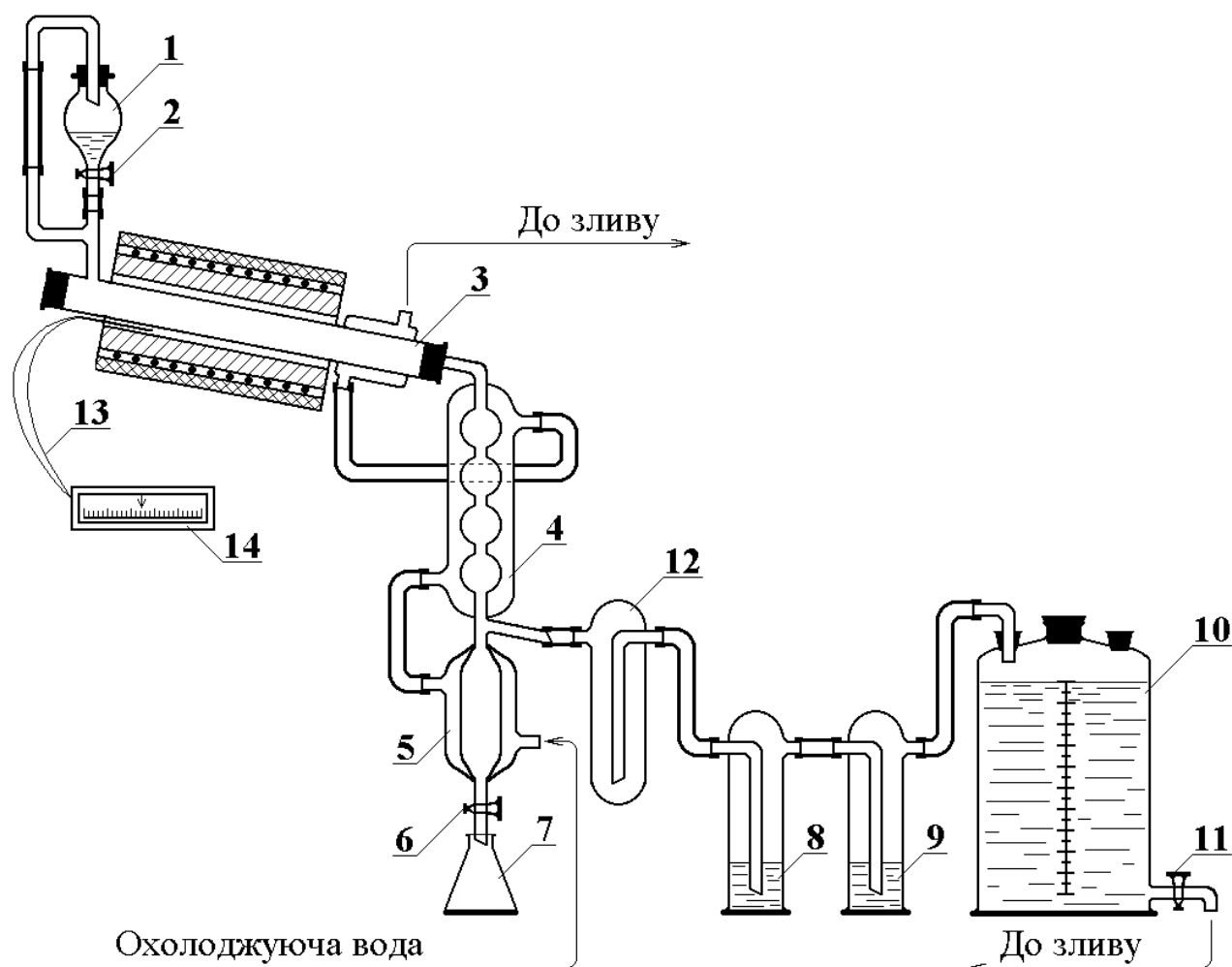


Рис. 4.1. Схема лабораторної установки термічного крекінгу нафтопродуктів:

1 – краплинна лійка; 2, 6, 11 – крани; 3 – реакційна трубка; 4 – холодильник; 5 – приймач; 7 – колба для конденсату; 8, 9 – абсорбери; 10 – газометр; 12 – буферна склянка; 13 – термопара; 14 – мілівольтметр

Продукти крекінгу надходять у холодильник 4, а потім у приймач 5, який охолоджується водою і в якому конденсуються більш важкі компоненти продуктів крекінгу. Більш легкі продукти, які 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, яка 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 гасу в реакційну трубку 3.

5. ПИТАННЯ ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ

При проведенні даної роботи забороняється:

- включати і виключати піч і електроплитку вологими руками;
- подавати газ у реакційну трубку при закритому випускному крані 11 газометра, бо підвищення тиску в системі може призвести до вибуху;
- залишати без догляду включену установку.

У випадку відключення електричного струму необхідно негайно виключити піч і припинити подачу газу в реакційну трубку.

Відгін бензину з крекінг-дистиляту вести обережно, не перевищуючи температуру відгону 180⁰С і не допускати попадання рідини на піскову баню.

Отриманий бензин тримати на віддаленні від відкритого вогню.

6. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

6.1. Попередні зауваження

При виконанні роботи необхідно:

- а) уважно ознайомитися із завданням;
- б) не захащувати своє робоче місце сторонніми предметами, які не стосуються виконуваної роботи;
- в) не відволікатися і не заважати товаришам, не брати чого-небудь з іншого столу – все необхідне для виконання роботи наявне на вашому робочому місці;
- г) при виникненні будь-яких питань звертатися за роз'ясненням до викладача;
- д) не здійснювати самостійний запуск установки без перевірки викладачем;
- е) по закінченні роботи опорядити робоче місце.

Обов'язковим є виконання наведених вище вимог техніки безпеки.

6.2. Виконання роботи

Перед початком досліду колбу 7 та абсорбери 8 і 9 з соляровою оливою зважують на технічних вагах. Нафтопродукт (газ) у заданій викладачем кількості наливають при закритому крані 2 у краплинну лійку, збирають усю схему у відповідності до рис. 4.1 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 гасу (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 солярної оливи з абсорберів 8 і 9 до буферної склянки 12. Рівень солярної 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) і продукту (бензину), також проводять холосте титрування, необхідне для визначення йодного числа, за методиками, викладеними нижче. Всі отримані дані заносять до відповідних таблиць (дивись розділ “Методики аналізів і визначень”).

Дослід припиняють, коли увесь гас пройшов через реакційну трубку та після припинення барботування газу через солярну оливу в абсорберах 8 і 9. По закінченні досліду закривають зливний кран 11 газометра, розбирають установку, 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. 6.1.

Таблиця 6.1

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. 6.1.

Для проведення подальших розрахунків необхідно також зафіксувати об’єм отриманих газів (визначають за показниками газометра 10), температуру

крекінгу (за показниками мілівольтметра 14), температуру та тиск у лабораторії (за показниками термометра та барометра). Отримані дані зводять до табл. 6.2.

Таблиця 6.2

Експериментальні дані для визначення маси отриманих газів крекінгу			
Температура крекінгу, °С	Температура в лабораторії, °С	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.

7. МЕТОДИКИ АНАЛІЗІВ І ВИЗНАЧЕНЬ

7.1. 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. 7.1.

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 наповнюють пікнометр по мітку бензином і зважують. Після цього так само зважують пікнометр з дистильованою водою. 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. 7.1.

Таблиця 7.1

Визначення густини вихідної сировини та отриманого крекінг-бензину								
Маса пікнометра, г			Маса, г		Густина, ρ_t		Густина, ρ_{20}	
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 формулою

$$\rho_{20} = \rho_t - \Delta\rho (20 - t), \quad (7.1)$$

де $\Delta\rho$ – поправка на зміну густини вихідної сировини або бензину при зміні температури на 1°C. Значення $\Delta\rho$ наведені в табл. 7.2.

Таблиця 7.2

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

Густина, г/см ³	$\Delta\rho$
0,750 – 0,760	0,009831
0,760 – 0,770	0,000818
0,770 – 0,780	0,000805
0,780 – 0,790	0,000792
0,790 – 0,800	0,000778
0,810 – 0,820	0,000765
0,820 – 0,830	0,000738

7.2. Визначення вмісту ненасичених сполук у рідких продуктах крекінгу

Ненасичений характер рідких вуглеводневих сумішей визначається за допомогою йодних чисел – методу, заснованого на спроможності йоду приєднуватися за місцем подвійного зв'язку [7, 8].

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 (7.2).

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 натрій тіосульфату 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 в вихідному розчині і виконується аналогічним чином, але без наважки бензину.

Різниця між кількістю натрій тіосульфату, який 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. 7.3.

Таблиця 7.3

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 (ЙЧ) розраховують за формулою

$$\text{ЙЧ} = \frac{(V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{хол.}} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{бенз.}}) \cdot T_{\text{J}_2} \cdot 100}{m_{\text{нав.}}}, \quad (7.2)$$

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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, які пішли на холосте титрування та титрування з наважкою бензину, відповідно, мл;

T_{J_2} – титр 0,1 н. розчину йоду; $m_{\text{нав.}}$ – наважка бензину, г.

Титр розчину йоду розраховується за формулою

$$T_{\text{J}_2} = \frac{N_{\text{J}_2} \cdot E_{\text{J}_2}}{1000}, \quad (7.3)$$

де N_{J_2} – нормальність розчину йоду;

E_{J_2} – еквівалентна маса йоду, г/екв.

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

$$C_{\text{HC}} = \frac{\text{ЙЧ} \times M_{\text{HC}}}{M_{\text{J}_2}}, \quad (7.4)$$

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

M_{J_2} – молекулярна маса йоду.

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

8. ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

8.1. Визначення відносного виходу бензину

Кількість бензину, відігнутого з конденсату, визначають за даними табл. 6.1 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, %

$$\Phi_{\text{бенз.}} = \frac{m_{\text{бенз.}}}{m_{\text{в.с.}}} \cdot 100, \quad (8.1)$$

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. 7.1), на об'єм.

Вихідні дані й результат розрахунку відносного виходу бензину заносять до табл. 8.1.

Таблиця 8.1

Розрахунок абсолютного виходу бензину

Маса бензину з конденсату, г	Маса газового бензину, г	Загальна маса бензину, г	Маса вихідної сировини (гасу), г	Відносний вихід бензину, %

8.2. Визначення маси отриманих газів крекінгу

При виконанні цього розрахунку використовуються дані з табл. 6.2.

Всі результати розрахунків за цією методикою заносяться до табл. 8.2.

Таблиця 8.2

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

$$m_r = V_r \cdot \gamma_\phi^r, \quad (8.2)$$

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.

Фактичну густину газу знаходять з рівняння:

$$\gamma_\phi^r = \gamma_0^r \cdot \frac{P}{1013} \cdot \frac{273}{273 + t}, \quad (8.3)$$

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

t – температура повітря в лабораторії, °С.

Значення P і t , необхідні для виконання розрахунків за формулою (8.3), визначають за показниками барометра і термометра, які знаходяться в лабораторії (табл. 6.2).

Значення γ_0^r знаходять із співвідношення

$$\gamma_0^r = \frac{M_r}{22,4}, \quad (8.4)$$

де M_r – середня молекулярна маса газової суміші, 1 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:

$$M_r = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^9 M_i \cdot v_i, \quad (8.5)$$

де M_i – молекулярна маса i -го компонента газової суміші;

v_i – його вміст, % об.

Для знаходження γ_0^r використовують дані табл. 8.3.

Таблиця 8.3

Склад газів крекінгу для різних температур [8]

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

8.3. Складання матеріального балансу процесу крекінгу

Матеріальний баланс (МБ) складається на основі матеріального розрахунку, як при проектуванні, так і при аналізі роботи підприємства або якоїсь його частини, цеху, установки. Завершенням розрахункової частини роботи є складання МБ лабораторної установки термічного крекінга гасу.

Рівняння матеріального балансу (РМБ) в загальному випадку має такий вигляд:

$$\sum m_{\text{приб.}} = \sum m_{\text{витр.}}, \quad (8.6)$$

де $m_{\text{приб.}}$ і $m_{\text{витр.}}$ – маси прибуткової і витратної частин МБ, відповідно.

Для лабораторної установки в цілому РМБ має вигляд:

$$m_{в.с.} = m_{б.к.} + m_{г.б.} + m_{г.} + m_{к.з.} + m_{к+втр.}, \quad (8.7)$$

де $m_{в.с.}$, $m_{б.к.}$, $m_{г.б.}$, $m_{г.}$, $m_{к.з.}$, $m_{к+втр.}$ – маси вихідної сировини (гасу), бензину з конденсату, газового бензину, газів крекінгу, кубового залишку та коксу з втратами, відповідно.

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

При складанні матеріального балансу установки крекінгу використовуються дані з табл. 6.1, 8.1 та 8.2.

Матеріальний баланс оформляється в табличній формі (табл. 8.4).

Таблиця 8.4

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:		

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. 8.4 як різницю між масою вихідної сировини (гасу) і масою всіх інших продуктів крекінгу ($m_{б.к.} + m_{г.б.} + m_{г.} + m_{к.з.}$).

9. ВИМОГИ ДО УПОРЯДКУВАННЯ ЗВІТУ

Звіт про роботу повинний бути написаний охайно і грамотно, містити дані усіх вимірів, розрахунки, схему лабораторної установки.

Рекомендований план звіту:

- мета роботи;
- стислий опис фізико-хімічних основ термічного крекінгу нафтопродуктів;
- стислий опис лабораторної експериментальної установки;
- порядок проведення роботи;
- методики, які використовуються в роботі;
- результати аналізів і визначень (густина вихідної сировини і крекінг-бензину, вміст ненасичених сполук у рідких продуктах крекінгу, маса газів крекінгу та ін.). Дані всіх зважувань і вимірів повинні бути оформлені у виді відповідних таблиць;
- матеріальний баланс процесу крекінгу;
- висновки про роботу.

10. ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДО ЗАХИСТУ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

1. Дайте визначення поняттю “крекінг”. Що досягається при проведенні цього процесу?
2. Назвіть основну сировину та основні продукти в процесі крекінгу.
3. Назвіть елементарний склад нафти.
4. Назвіть відомі Вам види крекінгу.
5. Назвіть умови проведення термічного крекінгу.
6. Назвіть умови проведення каталітичного крекінгу. Назвіть найбільш поширений каталізатор, який використовують при каталітичному крекінгу.
7. Хімічні перетворення, що мають місце при крекінгу. Схильність до крекінгу різних класів органічних сполук.
8. Яким чином термічна стабільність вуглеводнів залежить від їх молекулярної маси та температури процесу крекінгу?
9. За яким механізмом протікають реакції при крекінгу?
10. В якому порядку класів вуглеводнів зменшується схильність до крекінгу?
11. Назвіть найбільш характерні реакції, які відбуваються при термічному крекінгу алканів.
12. Назвіть найбільш характерні реакції, які відбуваються при термічному крекінгу алкенів.
13. Назвіть найбільш характерні реакції, які відбуваються при термічному крекінгу насичених циклічних сполук.
14. Назвіть найбільш характерні реакції, які відбуваються при термічному крекінгу ароматичних сполук.
15. Дайте визначення поняття “йодне число”.
16. Яку властивість палив характеризує йодне число?
17. Наведіть сутність методики визначення йодного числа.

18. Дайте визначення поняття “октанове число”.
19. Яку властивість палив характеризує октанове число?
20. Як залежить детонаційна стійкість палива від вмісту в ньому вуглеводнів розгалуженої структури?
21. Підрахуйте масу бензину, отриманого під час проведення лабораторної роботи, при умові, що в ньому вже відбулися всі реакції, які призводять до смолоутворення.
22. Як розрахувати масу газової суміші, якщо відомий її якісний і кількісний склад, температура і тиск?
23. Розкажіть, як функціонує промислова технологічна схема термічного крекінгу продуктів переробки нафти.
24. В результаті крекінгу утворюються крекінг-залишок та крекінг-гази. Які шляхи їх використання Вам відомі?
25. Яке обладнання у виконуваній лабораторній роботі, за аналогією з промисловою технологічною схемою, виконує функції ректифікаційної колони?
26. Наведіть основні вимоги до якісного і кількісного складу бензинів і моторних палив.
27. Сформулюйте принцип Ле Шательє.
28. Дайте визначення поняття «ступінь перетворення».
29. Дайте визначення поняття «витратні коефіцієнти ХТП».
30. Дайте визначення поняття «вихід продукту».
31. Як впливає зміна температури на рівноважний ступінь перетворення сировини?
32. Як впливає зміна тиску на рівноважний ступінь перетворення сировини?
33. Як впливає зміна концентрації реагентів у зоні реакції на рівноважний ступінь перетворення сировини?
34. Як впливає зміна концентрації продукту реакції у зоні реакції на рівноважний ступінь перетворення сировини?
35. В чому полягає принцип складання матеріального балансу процесу хімічного перетворення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Бесков В. С, Сафронов В. С.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии. – М. : Химия, 1999. – 470 с.
2. *Яворський В. Т., Перекупко Т. В., Знак З. О., Савчук Л. В.* Загальна хімічна технологія. – Львів. : Львівська політехніка, 2009. – 552 с.
3. *Кутенов А. М* и др. Общая химическая технология: Учеб. для техн. ВУЗов. – М. : Высш. шк., 1990. – 520 с.
4. *Мановян А. К.* Технология первичной переработки нефти и природного газа: Учеб. пособие для ВУЗов. – М. : Химия, 2001. – 560 с.
5. *Левинтер М. Е., Ахметов С. А.* Глубокая переработка нефти: Учеб. пособие для ВУЗов. – М. : Химия, 1992. – 224 с.
6. *Степанов А. В., Горюнов В. С.* Ресурсосберегающая технология переработки нефти. – Киев : Наук. думка, 1993. – 269 с.
7. *ГОСТ 2070-82.* Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов. – М. : Изд-во стандартов, 1982. – 6 с.
8. *Справочник нефтепереработчика* / Под ред. Г. А. Ластовкина, Е. Д. Радченко, М. Г. Рудина. – Л. : Химия, 1986. – 648 с.

ЗМІСТ

Вступ	3
1. Теоретичні основи процесу термічного крекінгу	4
2. Стисла характеристика промислової технологічної схеми	8
3. Мета роботи	9
4. Опис лабораторної установки	9
5. Питання техніки безпеки	11
6. Порядок виконання роботи	11
6.1. Попередні зауваження	11
6.2. Виконання роботи	11
7. Методики аналізів і визначень	13
7.1. Визначення густини гасу та одержаного крекінг-бензину	13
7.2. Визначення вмісту ненасичених сполук в рідких продуктах крекінгу	14
8. Обробка результатів експерименту	16
8.1. Визначення відносного виходу бензину	16
8.2. Визначення маси отриманих газів крекінгу	17
8.3. Складання матеріального балансу процесу крекінга	18
9. Вимоги до упорядкування звіту	19
10. Перелік питань до захисту лабораторної роботи	20
Список використаної літератури	22