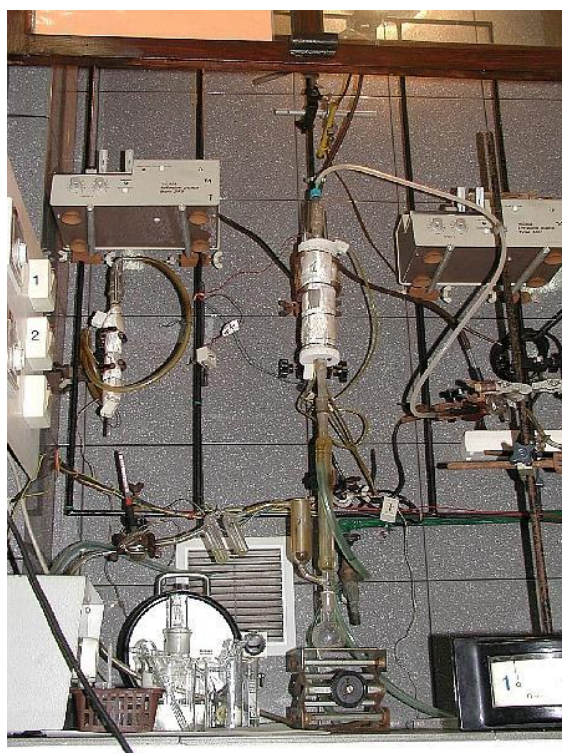


UNIwersytet Warszawski
Wydział Chemii

Zakład Chemii Organicznej i Technologii Chemicznej

Kraking katalityczny węglowodorów

Instrukcja do ćwiczenia nr 6



Fot. Joanna Kaczyńska-Walczak

Opracowanie dr inż. Jadwiga Skupińska, dr Hanna Wilczura-Wachnik

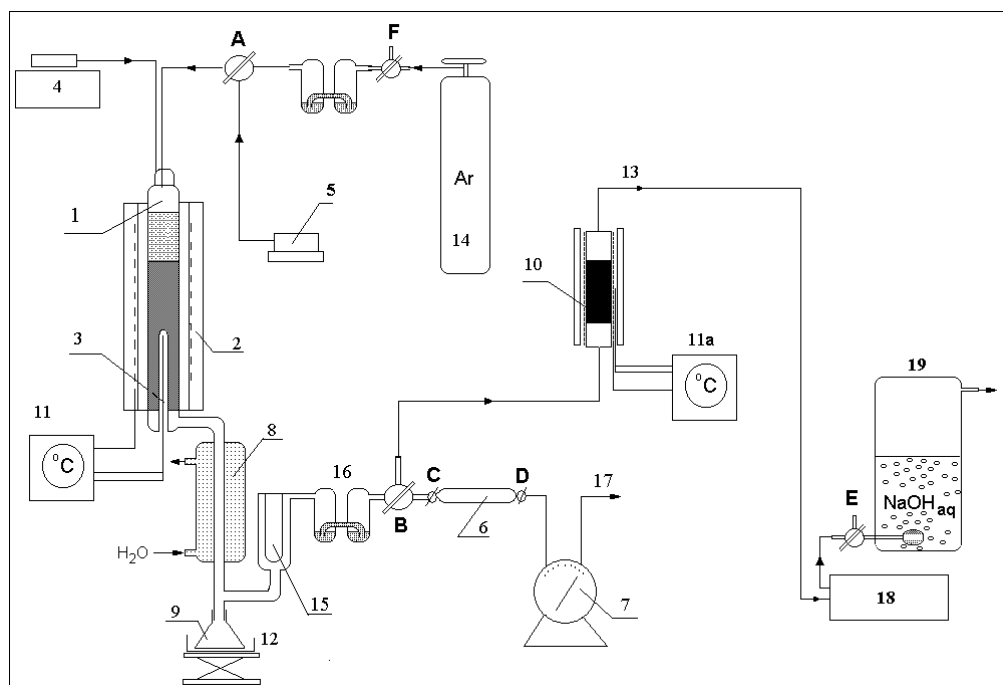
Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z procesem krakingu katalitycznego wybranego modelowego węglowodoru alifatycznego. Proces prowadzony jest w skali laboratoryjnej.

W ramach ćwiczenia bada się: zmianę aktywności katalizatorów w funkcji czasu, stopień koksowania surowca, wpływ temperatury i szybkości przepływu substratu na wydajność i jakość produktów. Reakcję krakingu prowadzi się używając jako katalizatorów granulatu Al_2O_3 i zeolitu 13X.

Opis ćwiczenia

Reakcja krakingu katalitycznego przeprowadzana jest w bliźniaczych przepływowych reaktorach kwarcowych z nieruchomymi złożami katalizatorów. Schemat aparatury przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat instalacji do krakingu katalitycznego w skali laboratoryjnej.

A,B,C,D,E,F – krany; 1 – przepływowy reaktor kwarcowy z warstwą katalizatora; 2 – piec grzejny; 3 – termopara; 4 – pompa infuzyjna; 5 – pompka powietrzna; 6 – zbiornik produktów gazowych; 7 – gazomierz; 8 – chłodnica wodna; 9 – zbiornik produktów ciekłych; 10 – dopalacz $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ (wypełniony wiórkami Cu); 11,11a – wskaźniki i regulatory temperatury w reaktorze i dopalaczu; 12 – łaźnia chłodząca; 13 – przewód odprowadzający produkty wypalania węgla do absorbera; 14 – butla z N_2 lub Ar; 15 – wymrażalnik; 16 – płuczka olejowa; 17 – wylot gazów do kanału wentylacyjnego; 18 – pompa perystaltyczna; 19 – absorber.

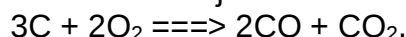
Reaktor (1) umieszczony jest w piecu rurowym z nawiniętą spiralą grzejną (2). Surowiec dozowany jest za pomocą pompy infuzyjnej zaopatrzonej w szklaną strzykawkę (4). Objętościową szybkość przepływu surowca ustawia się pokrętkami oznaczonymi symbolem (% S) znajdującymi się na obudowie pompy infuzyjnej (wykres charakterystyki pompy dołączony jest do instrukcji ćwiczenia).

Produkty reakcji opuszczające reaktor (1) schładzane są w chłodnicy (8) i dodatkowo w wymrażalniku (15). Produkty ciekłe krakingu zbierane są w odbieralniku (9). Produkty gazowe kierowane są przez kran "B" do zbiornika (6) a dalej do gazomierza (7).

Po zakończeniu reakcji odłącza się zbiornik produktów gazowych i gazomierz od instalacji a układ katalityczny przepłukuje się gazem obojętnym (N₂ lub Ar). W tym celu łączy się butlę z gazem (14) z reaktorem (1) poprzez odpowiednio ustawione krany "F" i "A".

Po przepłukaniu katalizatora gazem obojętnym odłącza się zbiornik produktów ciekłych (9).

Następnym etapem ćwiczenia jest wypalanie koksu osadzonego na katalizatorze. Wypalanie koksu prowadzi się w 600°C w strumieniu powietrza tłoczonego pompką powietrzną (5). Przebiega wówczas reakcja:



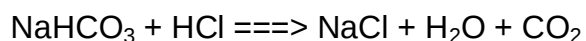
Mieszanina CO i CO₂ kierowana jest do dopalacza (10) gdzie tlenek węgla utleniany jest do CO₂ na katalizatorze miedziowym.

CO₂ opuszczający dopalacz kierowany jest przewodem (13) do absorbera wypełnionego roztworem NaOH. W wyniku absorpcji CO₂ w roztworze NaOH powstaje Na₂CO₃. Zawartość Na₂CO₃ w ługu oznacza się metodą Wardera* miareczkując badany roztwór kolejno wobec fenoloftaleiny i oranżu metylowego roztworem HCl. Aby ograniczyć ubytek CO₂ miareczkowania przeprowadza się schładzając roztwór miareczkowany w mieszaninie lodu z dodatkiem NaCl. Końcówka biurety powinna znajdować się możliwie blisko powierzchni roztworu.

Pierwsze miareczkowanie wykonuje się wobec fenoloftaleiny 0,1M kwasem solnym do odbarwienia roztworu. Odmiareczkowuje się przy tym całą ilość NaOH i połowa węglanu (węglan przechodzi w kwaśny węglan):



Następnie do badanego roztworu dodaje się roztworu oranżu metylowego i dalej miareczkuje roztworem 0,1M HCL do pierwszej zmiany barwy wskaźnika (z żółtej na pomarańczową). Zachodzi wówczas reakcja:



Uwaga! To miareczkowanie należy prowadzić bardzo powoli dodając titrant po kropli a roztwór miareczkowany chłodzić i mieszać.

Jeśli na pierwsze miareczkowanie wobec fenoloftaleiny schodzi a [ml] HCl , na drugie wobec oranż metylowego b [ml] , to zawartość Na₂CO₃ (w gramach) można policzyć według wzoru:

$$X = b * C_M * 0.106$$

C_M – stężenie molowe HCl [mmol/mL]

0.106 - masa molowa Na₂CO₃ [g/mmol]

a następnie obliczyć zawartość węgla w oznaczonym węglanie.

* J.Minczewski, Z.Marczenko „Chemia analityczna. Analiza ilościowa.” PWN 1973, Tom 2 str 224

Wykonanie ćwiczenia

I. Przygotowanie układu do reakcji

Uwaga: wszystkie czynności związane z obsługą butli ze sprężonymi gazami wykonuje się wyłącznie w obecności asystenta prowadzącego ćwiczenie!

1. Płukanie układu reakcyjnego (rys.1) gazem obojętnym.
Połączyć butlę z gazem przez krany "F" i "A", reaktorem (1). Po sprawdzeniu ustawienia kranów odkręcić zawór butli i ustawić szybkość przepływu gazu.
2. Włączyć grzanie pieca korzystając z regulatora temperatury (11) - temperaturę podaje asystent.
3. Zważyć odbieralnik (9).
4. Połączyć odbieralnik z chłodnicą (8).
5. Włączyć przepływ wody w chłodnicy.
6. Wstawić odbieralnik do łaźni chłodzącej (12) wypełnionej stałym CO₂.
7. Strzykawkę napełnioną substratem umieścić w pompie.
8. Nastawić pompę dozującą surowiec na odpowiedni przepływ.
9. Odciać strumień gazu obojętnego odpowiednio ustawiając kran "F" i zamykając zawór butli.
10. Ustawić krany B, C i D tak aby połączyć reaktor (1) z gazomierzem (7).
11. Odczytać początkowe wskazanie stanu licznika gazomierza (7).
12. W nasadce reaktora (1) umieścić igłę strzykawki dozującej surowiec.

II. Przeprowadzenie krakingu

1. Włączyć pompę dozującą substrat i zanotować czas rozpoczęcia reakcji. Czas prowadzenia reakcji ustala asystent.
2. Po zakończeniu dozowania substratu wyłączyć pompę (4) i usunąć łaźnię chłodzącą (12).
3. Zanotować czas trwania reakcji, odczytać i zapisać stan licznika gazomierza (7).
4. Zamknąć krany „C” i „D”.
5. Podłączyć butlę z Ar do reaktora (1) ustawiając odpowiednio krany „A” i „F” aby wypłukać ze złoża zaadsorbowane produkty reakcji i/lub resztki nieprzereagowanego surowca. Płukanie złoża prowadzić 10 min.
6. Zdjąć odbieralnik (9) i założyć pustą kolbkę.
7. Zważyć odbieralnik z produktami reakcji.
8. Metodą chromatografii gazowej przeprowadzić analizę otrzymanych produktów ciekłych i gazowych.

III. Wypalanie koksu

1. Odciać dopływ gazu obojętnego do reaktora (1) kranem "F".
2. Połączyć wylot dopalacza z absorberem CO₂.
3. Włączyć grzanie dopalacza i ustawić jego temperaturę na 220°C korzystając z regulatora temperatury (20).
4. Absorber napełnić 300 ml 0.1M roztworu NaOH.
5. Ustawić krany A, B i E w położeniach zapewniających przepływ strumienia gazów przez reaktor (1) do dopalacza (10) i dalej przez pompę (18) do absorbera (19).
6. Podnieść temperaturę w reaktorze (1) do 600°C.
7. Włączyć pompkę powietrzną (5) i pompę perystaltyczną (18).
8. Wypalanie koksu prowadzimy 30minut.
9. Po zakończeniu wypalania wyłączyć grzanie pieca i dopalacza oraz pompkę powietrzną.

10. Zamknąć dopływ wody chłodzącej do chłodnicy (8), zakręcić butlę z gazem.
11. Roztwór z absorbera przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500mL dopełnić do kreski wodą destylowaną i metodą Wardera oznaczyć ilość węgla sodu.

Dane uzyskane z przeprowadzonego krakingu:

Ilość katalizatora: 4.4 g sit molekularnych 13X , lub Al_2O_3
Surowiec
Temperatura reakcji [$^{\circ}\text{C}$].....
Czas krakingu .[h].....
Objętościowa szybkość dozowania surowca [mL/h].....
Masowa szybkość dozowania surowca [g/h].....
Objętość produktów gazowych [dm³].....
Skład produktów gazowych – analiza glc:.....
Masa produktów ciekłych [g].....
Skład produktów ciekłych – analiza glc:.....

IV. Analiza ciekłych produktów krakingu katalitycznego

Gazowe i ciekłe produkty krakingu analizuje się metodą chromatografii gazowej na aparacie HP. Stosuje się kolumnę kapilarną (30.0 m x 320 μm x 0.25 μm) typu HP 19091J-413 wypełnioną 5% fenylo-metylo siloksanem .

Warunki pracy chromatografu:

- Temperatura pieca $^{\circ}\text{C}$
- Ciśnienie na wejściu komory nastrzykowej kPa
- Temperatura wejścia do kolumny $^{\circ}\text{C}$
- Przepływ gazu nośnego (Ar) mL/min
- Parametry pracy detektora płomieniowo-jonizacyjnego:
- Temperatura detektora $^{\circ}\text{C}$
- Przepływ wodorumL/min
- Przepływ powietrza mL/min
- Przepływ gazu nośnegomL/min

V. Oznaczenie ilości koksu osadzonego na katalizatorze

Należy wykonać następujące czynności:

Absorber (19) odłączyć od układu. Ilościowo przelać roztwór do kolby miarowej i dopełnić do kreski wodą destylowaną.

Wykonać miareczkowanie (trzy oznaczenia) według podanego niżej przepisu:

Z kolby miarowej pobrać do kolby Erlenmeyera (kolba stożkowa) 10 mL roztworu i ochłodzić w mieszaninie lodu i NaCl.

Dodać do roztworu 2-3 krople 0,5% alkoholowego roztworu fenoloftaleiny i rozpocząć miareczkowanie 0.1M HCl.

Uwaga! Miareczkowanie należy prowadzić bardzo powoli, mieszając roztwór i przez cały czas chłodząc go w lodzie z NaCl. Koniec biurety powinien znajdować się jak najbliżej powierzchni roztworu.

Po odbarwieniu roztworu odczytać zużytą objętość kwasu - **a** [ml]. Następnie dodać do roztworu 1-2 krople oranżu metylowego (żółte zabarwienie roztworu) i miareczkować roztworem HCl do zmiany barwy na kolor pomarańczowy. Odczytać objętość zużytego kwasu - **b** [ml].

Miareczkowania należy wykonać dla trzech kolejnych próbek roztworu. Korzystając z poniższego równania obliczyć zawartość Na_2CO_3 :

$$X = 2 b_{\text{sr}} * C_M * 0.106 * 50$$

C_M – stężenie molowe HCl [mmol/mL]

0.106 - masa molowa Na_2CO_3 [g/mmol]

b_{sr} [mL] – średnia objętość zużytego HCl

a następnie obliczyć zawartość węgla w oznaczonym węglanie.

Opracowanie wyników

Dla stosowanych reaktorów :

1. Obliczyć ilość koksu osadzonego na katalizatorze.
2. Wykonać bilans materiałowy przeprowadzonych reakcji krakingu i przedstawić je na wykresach Sankey'a.
3. Obliczyć wydajność katalizatora w gramach produktów ciekłych na 1gram kat.
4. Opisać otrzymane chromatogramy (odczytać i podać w tabeli: numery, czasy retencji i powierzchnie pików).
5. Przedyskutować otrzymane wyniki.
6. Porównać efektywność zastosowanych katalizatorów w warunkach przeprowadzonego krakingu katalitycznego.