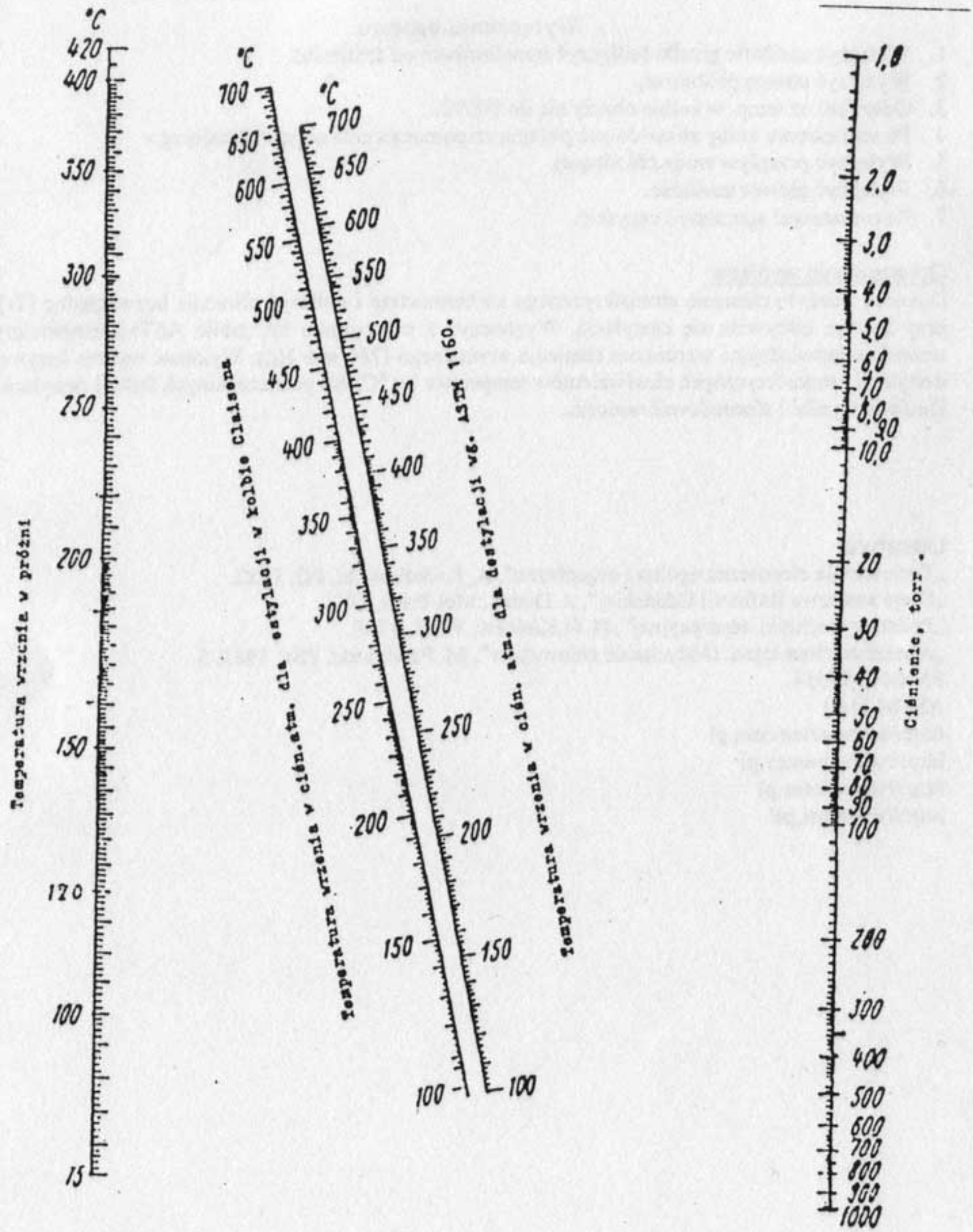




POLITECHNIKA GDAŃSKA  
WYDZIAŁ CHEMICZNY  
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

PRZEMYSŁOWY PRZERÓB ROPY NAFTOWEJ  
ĆWICZENIA LABORATORYJNE

Opracował:  
mgr inż. Bartosz Dąbrowski  
prof. dr hab. inż. Jan Hupka



Rys. 15 Nomogram do wyznaczania temp. destylacji atmosferycznej na podstawie temp. destylacji próżniowej.



## Spis treści

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1    | <u>PODSTAWOWE TERMINY</u> .....   | 3  |
| 2    | <u>STRUKTURA ZAPOTRZEBOWANIA NA PRODUKTY NAFTOWE</u> .....                                | 5  |
| 3    | <u>RAFINERIA GDAŃSKA S.A.</u> .....   | 6  |
| 3.1  | <u>TRANSPORT I MAGAZYNOWANIE ROPY</u> .....   | 6  |
| 3.2  | <u>PRZYGOTOWANIE ROPY NAFTOWEJ DO PRZEROBU</u> .....                                      | 7  |
| 3.3  | <u>DESTYLACJA ATMOSFERYCZNA (RYS. 2)</u> .....  | 7  |
| 3.4  | <u>DESTYLACJA PRÓŻNIOWA (RYS. 3)</u> .....  | 8  |
| 3.5  | <u>ODASFALTOWANIE PROPANEM (RYS. 4)</u> .....   | 9  |
| 3.6  | <u>EKSTRAKCYJA FURFUROLEM (RYS. 5)</u> .....  | 10 |
| 3.7  | <u>ODPARAFINOWANIE ROZPUSZCZALNIKOWE (RYS. 6)</u> .....                                   | 11 |
| 3.8  | <u>HYDRORAFINACJA OLEJÓW SMAROWYCH (RYS. 7)</u> .....                                     | 11 |
| 3.9  | <u>HYDRORAFINACJA BENZYN I OLEJÓW NAPĘDOWYCH ORAZ ROZDZIAŁ BENZYN</u> .....               | 12 |
| 3.10 | <u>REFORMING KATALITYCZNY BENZYN</u> .....  | 12 |
| 3.11 | <u>PRZERÓB GAZU PLYNNEGO</u> .....  | 13 |
| 3.12 | <u>PRODUKCJA SIARKI</u> .....   | 13 |
| 4    | <u>ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z WYBRANYMI PRODUKTAMI PRZEROBU ROPY NAFTOWEJ</u> .....           | 13 |
| 4.1  | <u>OLEJE SILNIKOWE</u> .....  | 13 |
| 4.2  | <u>OLEJ NAPĘDOWY</u> .....  | 15 |
| 4.3  | <u>GUDRON</u> .....   | 16 |
| 5    | <u>POMIAR WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH PRODUKTÓW NAFTOWYCH</u> .....                     | 19 |
| 5.1  | <u>OZNACZANIE LICZBY ZASADOWEJ OLEJU</u> .....  | 19 |
| 5.2  | <u>POMIAR CIEPŁA SPALANIA</u> .....   | 19 |
| 5.3  | <u>POMIAR TEMPERATURY ZAPŁONU W APARACIE ABLA-PENSKY'EGO (RYS. 11)</u> .....              | 22 |
| 5.4  | <u>POMIAR TEMPERATURY ZAPŁONU I TEMPERATURY PALENIA METODĄ MARCUSSONA (RYS. 12)</u> ..... | 23 |
| 5.5  | <u>POMIAR LEPKOŚCI METODĄ ENGLERA</u> .....   | 24 |
| 5.6  | <u>POMIAR LEPKOŚCI WISKOZYMETREM HÖPLERA</u> .....  | 26 |
| 5.7  | <u>POMIAR LEPKOŚCI WISKOZYMETREM ULTRADŹWIEKOWYM</u> .....                                | 28 |
| 5.8  | <u>PIKNOMETRYCZNY POMIAR GESTOŚCI</u> .....   | 28 |
| 5.9  | <u>AREOMETRYCZNY POMIAR CIĘŻARU WŁAŚCIWEGO</u> .....                                      | 28 |
| 6    | <u>DESTYLACJA PRÓŻNIOWA ROPY NAFTOWEJ I JEJ PRODUKTÓW</u> .....                           | 29 |

## Wyłączenie aparatu

1. Wyłączyć zasilanie grzałki (odłączyć transformator od zasilania).
2. Wyłączyć pompę próżniową.
3. Odczekać aż temp. w kolbie obniży się do 100°C.
4. Po schłodzeniu kolby zlikwidować próżnię za pomocą kurka odpowietrzającego.
5. Wyłączyć przepływ wody chłodzącej.
6. Wyłączyć główne zasilanie.
7. Rozmontować aparaturę i oczyścić.

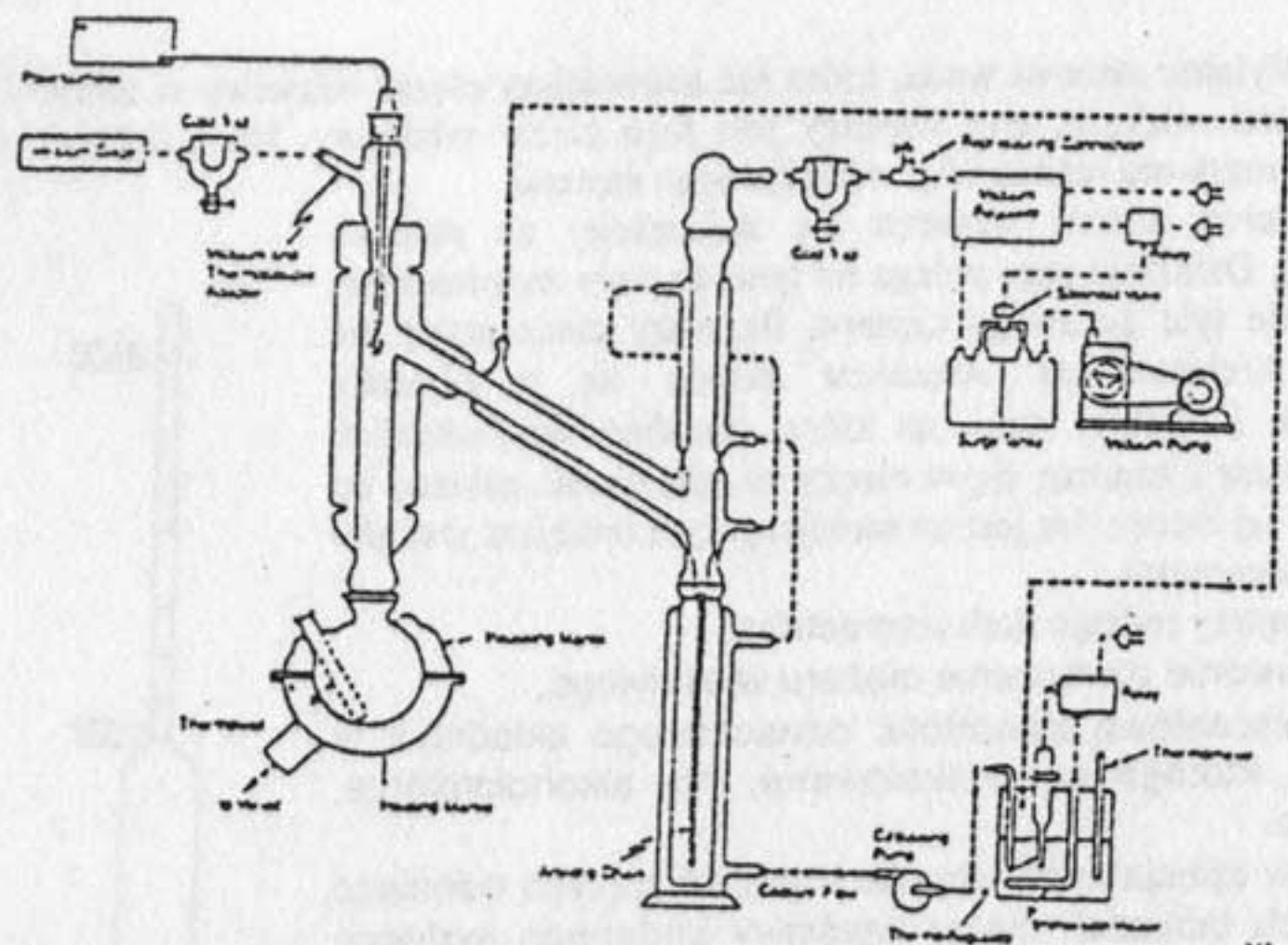
## Opracowanie wyników

Dokonać odczytu ciśnienia atmosferycznego na barometrze i obliczyć ciśnienie bezwzględne [Tr], przy którym odbywała się destylacja. Wyznaczyć z nomogramu lub tablic ASTM temperatury wrzenia odpowiadające warunkom ciśnienia normalnego (760 mm Hg). Wykonać wykres krzywej destylacji -atmosferycznych ekwiwalentów temperatur (w °C) dla poszczególnych frakcji destylatu. Omówić wyniki i sformułować wnioski.

## Literatura:

- „Technologia chemiczna ogólna i organiczna”, A. Kwiatkowski, PG, 1982.  
„Oleje smarowe Rafinerii Gdańskiej”, A. Dudek, Met-Press, 1997.  
„Podstawy techniki adsorpcyjnej”, N.W. Kielcew, WNT, 1980.  
„Aparatura chemiczna. Oddychanie zbiorników”, M. Pawłowski, PSz, 1985. 5.  
PN-64/C-97554.  
ASTM 1160  
<http://www.orklen.com.pl>  
<http://www.money.pl>  
<http://www.lotos.pl>  
<http://www.usi.pl/>





Rys. 14 Aparatura do destylacji próżniowej

### Wykonanie pomiaru

#### Przygotowanie aparatu do destylacji

1. Zestawić aparaturę wg rysunku nr 15.
2. Włączyć zasilanie przełącznikiem LINE.
3. Włączyć termostat i obieg wody chłodzącej przełącznikami TERMOSTAT CIRCULATING BATH i CIRCULATING PUMP.
4. Na termometrze kontaktowym ustawić temperaturę wody chłodzącej na 70°C.

#### Przygotowanie próbki

1. Odwodnienie próbki: ok. 300 ml próbki ogrzać do 82°C, dodać 10-15 g stopionego chlorku wapnia i mieszać energicznie 10-15 min., pozostawić do ochłodzenia i zdekantować warstwę olejową.
2. Zmierzyć gęstość próbki za pomocą areometru i przeliczyć na gęstość w temp. 70°C.
3. Na podstawie gęstości obliczyć ciężar dokładnością do 0,1 g odpowiadającą 200 ml próbki.
4. Odważyć do kolby destylacyjnej wyliczoną ilość próbki i wrzucić kilka kawałków kaolinu.
5. Umieścić kolbę na grzejniku i połączyć z resztą aparatury.
6. Podłączyć próżnię i sprawdzenie szczelności aparatury
7. Zamknąć zawór odpowietrzający.
8. Zamknąć połączenie aparatury z próżnią (czarny kurek).
9. Włączyć pompę przełącznikiem VACUUM PUMP.
10. Odkręcić zawór (czarny kurek) i dokonać odczytu.
11. Zamknąć zawór łączący aparaturę z pompą i sprawdzić na wakuometrze czy aparatura jest szczelna; ponownie odkręcić zawór.

#### Destylacja

1. Włączyć zasilanie grzałki.
2. W trakcie destylacji moc ogrzewania regulować transformatorem tak, aby szybkość destylacji była równomierna i wynosiła 6-8 ml/min.
3. Zanotować wskazanie temperatury odpowiadającej początkowi destylacji (pierwsza kropla) oraz po przedestylowaniu 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 i 95 % obj. Dla każdego wskazania temp. odczytać również podciśnienie (jeżeli się zmienia).
4. **Przerwać destylację** (punkt końcowy) po przedestylowaniu 95% obj. lub jeżeli temperatura osiągnie 350°C - w tym przypadku odnotować całkowitą ilość odzyskanego produktu.

## 1 Podstawowe terminy

Ropa naftowa – surowiec mineralny dla przemysłu petrochemicznego, ciepla mieszanina węglowodorów (alkanów, cykloalkanów, arenów: 80-90 %) od najlżejszych (metan) do najcięższych (o ciężarze cząsteczkowym powyżej 1000), kwasów karboksylowych, fenoli, tioalkoholi, pochodnych tiofenu, azotowych związków heterocyklicznych, związków metaloorganicznych. Posiada barwę od brązowej do czarnej, gęstość 0,77-0,99 g/cm<sup>3</sup> i odznacza się silnym specyficznym zapachem. Głównymi produktami przerobu ropy polegającej na destylacji i rafinacji są:

- gaz metan-etan,
- gaz płynny propan-butan (temp. wrzenia poniżej -18°C),
- paliwa płynne:
  - benzyny (temp. wrzenia 27-205°C),
  - nafta (temp. wrzenia 190-280°C),
  - oleje napędowe (temp. wrzenia 205-350°C),
- oleje bazowe - główne składniki olejów smarowych (temp. wrzenia 350-550°C),
- asfalty i oleje opalowe (temp. wrzenia powyżej 550°C).

**Węglowodory lekkie** - węglowodory zawierające do 20 atomów węgla.

**Węglowodory ciężkie** - węglowodory zawierające powyżej 20 atomów węgla.

**Rafinat** - pozostałość po ekstrakcji.

**Oleje smarowe** - produkty mieszania olejów bazowych oraz dodatków uszlachetniających (w ilości 5-30 %), używane do zmniejszania tarcia, chłodzenia i transmisji ciśnienia hydraulicznego.

**Oleje bazowe mineralne** - pochodzące z przerobu ropy naftowej. W grupie tej wyróżniamy: oleje konwencjonalne - otrzymywane wg klasycznej technologii rafinacji tj. bez zmiany struktury chemicznej składników.

oleje niekonwencjonalne - otrzymywane przy zastosowaniu procesów zmieniających strukturę chemiczną węglowodorów (np. hydrokrakingu).

**Oleje bazowe syntetyczne** - otrzymane na drodze syntezy chemicznej. Są one składnikiem olejów smarowych syntetycznych i półsyntetycznych (z dodatkiem olejów mineralnych).

### Podstawowe właściwości fizykochemiczne olejów

**Lepkość** - miara tarcia wewnętrznego podczas przesuwania się względem siebie warstw cieczy; podstawą do klasyfikacji olejów jest lepkość w 100°C.

**Wskaźnik lepkości** - miara tendencji do zmian lepkości oleju ze zmianą temperatury.

**Temperatura płynięcia** - temp. poniżej której olej ulega zestaleniu.

**Temperatura zapłonu** - najniższa temp., przy której w ściśle określonych warunkach następuje zapalenie par oleju od zewnętrznego źródła ognia (miara zawartości lotnych składników).

**Temperatura palenia** - najniższa temperatura, przy której zapalone pary badanego produktu, pala się przez pewien okres (podany w normie) po oddaleniu płomienia.

**Ciepło spalania** - ilość energii cieplnej otrzymana przy całkowitym i zupełnym spalaniu jednostki masy lub objętości paliwa przy ochłodzeniu produktów spalania do początkowej temperatury reagentów oraz całkowitym skropleniu pary wodnej zawartej w spalinach.

**Wartość opalowa** - ilość energii cieplnej, uzyskana w wyniku całkowitego i zupełnego spalania jednostki masy lub objętości paliwa w procesie, w którym produkty spalania oziębione do początkowej temperatury reagentów zawierają wodę w postaci pary. Wartość opalowa jest to więc ciepło spalania pomniejszone o ciepło kondensacji pary wodnej zawartej w spalinach. Para ta składa się z pary wodnej zawartej w spalonym paliwie i powstałej ze spalania wodoru.

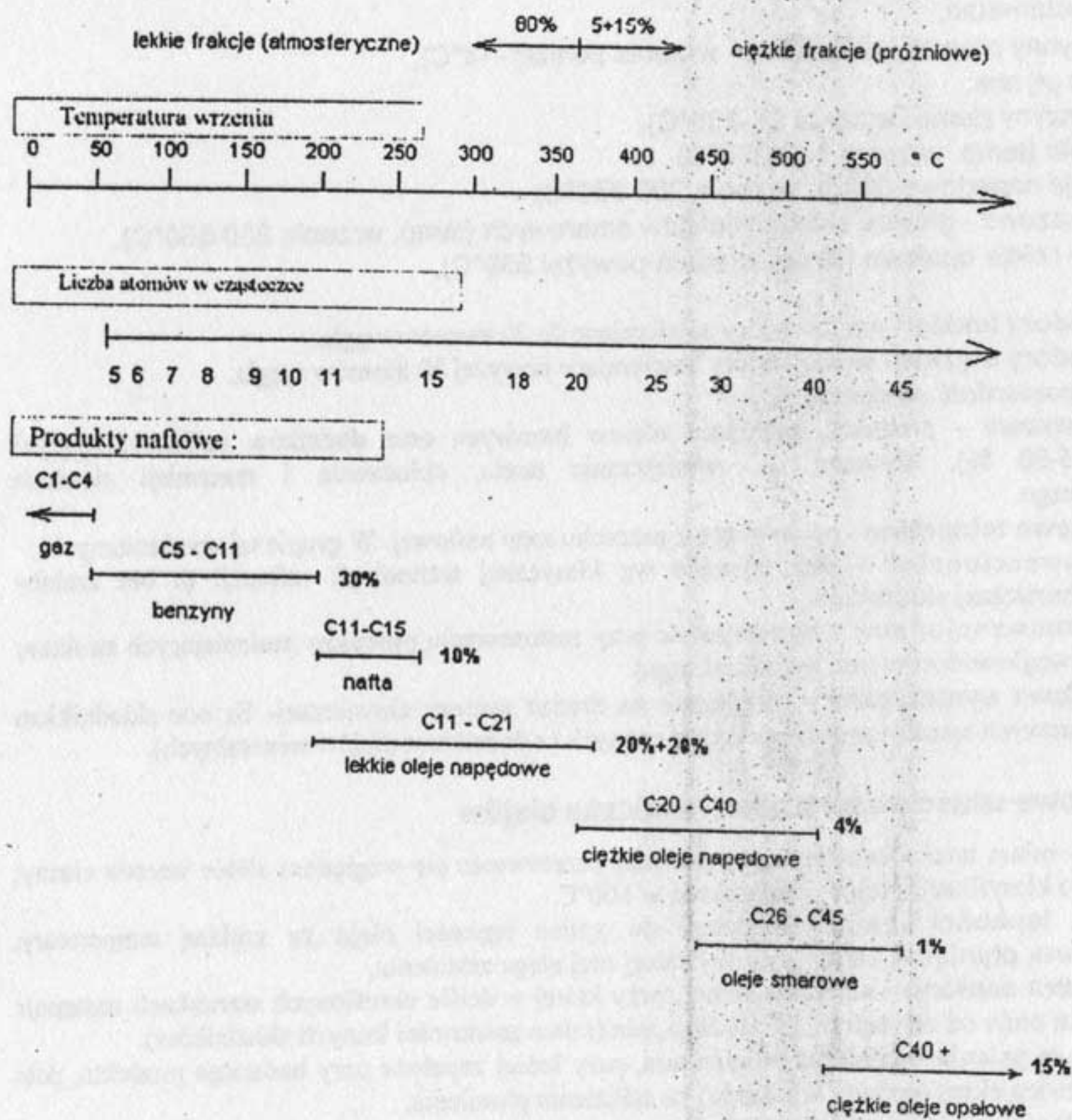
**Odparowalność** - miara potencjalnych strat oleju przez odparowanie w czasie pracy silnika



**Liczba zasadowa (TBN)** - miara zdolności myjących i neutralizujących: określa ilość mg KOH potrzebną do zobojętnienia wolnych kwasów.

**Liczba oktanowa (LO)** - umowny wskaźnik charakteryzujący właściwości przeciwstukowe (skłonność do spalania detonacyjnego) paliwa używanego do napędu silników spalinowych z zapłonem iskrowym; oznacza się przez porównanie przebiegu spalania w silniku normalizowanym paliwa badanego i wzorcowego, będącego mieszaniną izooktanu (LO=100) i n-heptanu (LO=0).

**Liczba cetanowa (LC)** - wskaźnik charakteryzujący zdolność paliwa do samo zapłonu w silniku z zapłonem samoczynnym (Diesla); oznacza się przez porównanie przebiegu spalania w silniku znormalizowanym - z paliwem wzorcowym mieszaniny etanu (LC=100) i  $\alpha$ -etylnaftalenu (LC=0).



Rys. 1 Charakterystyka produktów naftowych

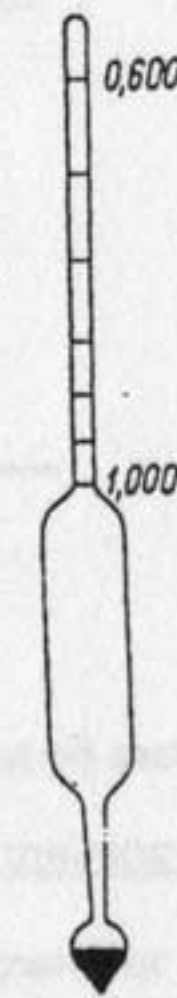
właściwy maleje. Wyjątek stanowi woda, która ma najmniejszy ciężar właściwy w temp. 4°C. Im stężenie roztworu jest większe, tym większy jest jego ciężar właściwy. Na podstawie ciężaru właściwego danego roztworu można więc obliczyć jego stężenie.

Ciężar właściwy cieczy oznacza się najczęściej za pomocą areometru (Rys. 12). Działanie jego polega na tym, że ciało zanurzone do cieczy traci pozornie tyle ze swego ciężaru, ile waży ciecz przez nie wyparta (prawo Archimedeasa). Areometr składa się z pływaka obciążonego u dołu i wąskiej rurki, na której znajduje się podziałka. Posiada on stały ciężar i zanurza się w cieczy na głębokość, zależną od ciężaru właściwego tej cieczy. Im jest on mniejszy, tym mniejsza jest głębokość zanurzenia areometru.

Stosowane są trzy rodzaje skali areometrów:

- dające bezpośrednie oznaczenie ciężaru właściwego,
- wskazujące procentową zawartość oznaczanego składnika w roztworze, dla którego są wyskalowane, np. alkoholomierze, cukromierze itp.
- wyskalowane w specjalnych stopniach pozwalających odnaleźć w odpowiednich tablicach ciężar właściwy badanego roztworu lub procentową zawartość jego składnika (do tego typu areometrów należą wycofane już na ogół z użycia areometry ze skalą w stopniach Baume).

Przy oznaczaniu ciężaru właściwego nieznaną cieczy należy posługiwać się kompletem numerowanych areometrów, które obejmują zakres ciężarów właściwych od 0,6 do 2,3. Do takiego kompletu dołączony jest areometr uniwersalny, za pomocą którego wyznacza się odpowiedni dla danej cieczy areometr do wykonania dokładnego pomiaru.



Rys. 13 Areometr

#### Wykonanie pomiaru

1. Badaną ciecz wlewa się do ustawionego pionowo cylindra o odpowiedniej pojemności (areometr musi się w nim swobodnie mieścić i podczas wykonywania pomiaru nie może dotykać jego ścianek).
2. Temperaturę badanej cieczy należy doprowadzić do temperatury podanej na skali areometru. Suchy i czysty areometr ujmuje się za górny koniec, po czym ostrożnie i wolno zanurza w cieczy w cylindrze (uwaga można łatwo zbić). Można zanurzyć go tylko do właściwej głębokości wynikającej z zakresu zastosowania.
3. Po zanurzeniu areometru w cieczy należy odczekać do osiągnięcia właściwego stanu zanurzenia (w przypadku cieczy o dużym ciężarze właściwym kilka minut) i dokonać odczytu na podziałce areometru.
4. Jeżeli temperatura cieczy nie została doprowadzona do temperatury wskazanej na areometrze, należy zmierzyć jej temperaturę i do odczytanej wartości ciężaru właściwego wprowadzić poprawkę znaną w odpowiednich tablicach.
5. Po wykonaniu pomiaru areometr należy starannie umyć i wysuszyć.

#### Opracowanie wyników

Porównać wyniki z uzyskanymi innymi metodami. Sformułować wnioski.

## 6 DESTYLACJA PRÓŻNIOWA ROPY NAFTOWEJ I JEJ PRODUKTÓW W/G ASTM D-1160

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie krzywej destylacji, charakteryzującej skład ropy naftowej lub jej produktów wg normy ASTM D-1160.



7. Następnie należy obrócić komorę do poprzedniego położenia i rozpocząć pomiar. Następuje opadanie kuli. Należy zmierzyć czas opadania pomiędzy punktami A-B (przyjmując za momenty graniczne, początek lub koniec kuli) oraz temperatury odpowiadające pomiarom.
8. Pomiar wykonać dla temperatur: 20°C, 40°C, 60°C, 80°C.
9. Zlać olej do właściwej butelki, wytrzeć do sucha kule i rurkę przyrządu.
10. Pomiary powtórzyć dla kolejnego oleju (wyznaczonego przez prowadzącego) dla tych samych temperatur.

#### Opracowanie wyników

Obliczyć lepkość badanych olejów dla poszczególnych temperatur. Porównać (w przypadkach, w których jest to możliwe) z wynikami uzyskanymi innymi metodami. Przedstawić na wykresie zmianę lepkości oleju w f-cji temperatury. Przeprowadzić dyskusję i sformułować wnioski.

### 5.7 Pomiar lepkości wiskozymetrem ultradźwiękowym

W wiskozymetrze ultradźwiękowym (wibracyjnym) wykorzystany jest fakt, że drgania w danym ośrodku są tłumione tym silniej, im większa jest jego lepkość. Elementem drgającym jest płytka z materiału piezoelektrycznego. Deformacje mechaniczne tej płytki, wywołane drganiami, których amplituda zależy od lepkości ośrodka, wywołują powstanie na jej powierzchni zmiennego napięcia. Wzmocniony sygnał elektryczny odczytujemy bezpośrednio na podziałce w jednostkach lepkości.

#### Wykonanie pomiaru

1. Do zlewki o poj. 250-500 ml wlać badany olej ok. 1-2 cm powyżej poziomu gwarantującego pełne zanurzenie piezoelektrycznej płytki.
2. Włączyć przyrząd, zanurzyć płytkę w oleju i dobrać odpowiedni zakres pomiarowy.
3. Odczytać wartość lepkości.

#### Opracowanie wyników

Porównać (w przypadkach, w których jest to możliwe) z wynikami uzyskanymi innymi metodami.

### 5.8 Píknometryczny pomiar gęstości

Píknometr jest specjalnym naczyniem miarowym służącym do wyznaczania gęstości cieczy. Metoda pomiaru gęstości polega na zważeniu pustego píknometru oraz napełnionego określonym medium. Znając objętość naczynia, w prosty sposób obliczyć można gęstość badanej cieczy.

#### Wykonanie pomiaru

1. Zważyć suche i czyste píknometry z dokładnością 0,0002 g
2. Napełnić wodą destylowaną o znanej temperaturze i powtórzyć etap ważenia.
3. Opróżnić naczynia i wysuszyć.
4. Pomiar powtórzyć dla oleju napędowego i silnikowego
5. Po skończonym pomiarze wymyć dokładnie i wysuszyć píknometry.

#### Opracowanie wyników

Obliczyć gęstość badanych cieczy i porównać z wynikami otrzymanymi innymi metodami.

### 5.9 Areometryczny pomiar ciężaru właściwego

Ciężarem właściwym danego ciała nazywamy ciężar jednostki objętości tego ciała. W pomiarach technicznych pojęcie to oznacza ile razy jednostka danego ciała jest cięższa lub lżejsza od jednostki objętości wody w tej samej temperaturze lub w temperaturze 4°C. Ciężar właściwy zmienia się wraz z temperaturą - przy jej wzroście objętość substancji rośnie, a więc ciężar

## 2 STRUKTURA ZAPOTRZEBOWANIA NA PRODUKTY NAFTOWE

Szacuje się, że największe zasoby ropy naftowej występują w basenie Zatoki Perskiej - ok. 67 % wszystkich rezerw, głównie w Arabii Saudyjskiej, Iranie, Kuwejcie, Iraku oraz w Emiratach Arabskich. Pozostałe 33% udokumentowanych złóż, znajduje się w Rosji, USA, Meksyku, Wenezueli, krajach Afryki (Libii, Algierii, Egipcie, Tunezji), w basenie i na wybrzeżu Zatoki Gwinejskiej (Nigeria, Gabon, Zair, Kongo, Kamerun, Angola), Chinach, Indonezji oraz w Europie na szelfie Morza Północnego (Wielka Brytania, Norwegia, Dania), w Rumunii, Francji, Chorwacji, Niemczech i we Włoszech. Polska posiada niewielkie złoża ropy naftowej, głównie w okolicach Krosna Odrzańskiego, Kamienia Pomorskiego, Karlina i Sulęcina oraz w pasie fliszu karpackiego (Krosno, Jasło, Gorlice) i zapadliska przedkarpackiego.

Światowe zużycie produktów naftowych przekroczyło 10 mln ton dziennie (dane z 1999 r.) Jednakże w ostatnich 20 latach zmieniła się struktura potrzeb. Zmalało zapotrzebowanie na ciężkie produkty (wzrost cen ropy spowodował zastępowanie ich innymi surowcami energetycznymi węglem i gazem ziemnym) i wzrosło - na lekkie produkty (głównie benzynę). Benzyny stanowią już 30 % światowego zużycia (w USA nawet 50 %), a nafta 10 %. Olej napędowy do silników samochodowych stanowi ok. 20 % (dużo mniej w USA, ze względu na mniejszą popularność silników wysokoprężnych). Zużycie tego oleju do celów grzewczych stanowi kolejne 20 %. Zużycie olejów do dieslowskich silników okrętowych i przemysłowych stanowi 4 %, a olejów smarowych zaledwie 1 %. Pozostałe 15 % to ciężkie oleje opalowe i bunkrowe. Dlatego zaczęto stosować szeroko procesy krakingu katalitycznego polegającego na rozkładzie ciężkich węglowodorów w celu otrzymania produktu o mniejszej przeciętnej masie cząsteczkowej, który jest następnie rozdestylowywany. Otrzymujemy w ten sposób od nowa całe spektrum węglowodorów.

Dzienna światowa produkcja olejów smarowych wynosi ok. 100 tys. ton i wymaga bardzo zaawansowanych technologii i surowca wysokiej jakości jakim jest ropa parafinowa. Z ropy tej otrzymuje się z uzyskiem ok. 33 % oleje bazowe, które mieszane z dodatkami uszlachetniającymi (stabilizatory lepkości, depresory, detergenty, antyutleniające, dodatki antykorozyjne i inne) dają finalne produkty handlowe.

Obecna cena ropy waha się w granicach 26 \$ za baryłkę (marzec 2001). Poniższa analiza ekonomiczna odnosi się do okresu gdy cena ta wynosiła 20 \$ za baryłkę tj. 150 \$/t. Wówczas średnie ceny produktów naftowych oscylowały od 90 \$/t oleju opalowego do 190 \$/t benzyny i tylko dla olejów bazowych osiągała 300 \$/t. Średnia cena dla wszystkich produktów wynosiła 166 \$/t. Jak widać ogólny zysk z przerobu ropy naftowej wynosi 2-5 % i jedynie dla olejów bazowych wzrasta on do 20 %. Co najciekawsze mieszanie olejów smarowych do postaci handlowej zwiększa ten zysk do poziomu 50-1500 % - przy sprzedaży ich jako produkty markowe. Są to profity ściśle strzeżone przez koncerny naftowe.

Należy zwrócić tu uwagę na przepracowane oleje, które są bezużyteczne i stanowią zagrożenie dla środowiska. Ich średnia wartość wynosi jedynie 45 \$/t, pomimo że zawierają nadal składniki olejów bazowych - są więc atrakcyjnym surowcem do regeneracji. Ilość zużytych olejów stanowi ok. 55 % ich pierwotnej objętości (wynoszącej ok. 40 mln t/rok). Z tego 2/3 jest spalane a 1/3 składowana i uwalniana do środowiska (1 litr tego odpadu może zanieczyścić 1 mln litrów wód gruntowych!). Jedynie niecałe 5 % (w USA 6-7 %) jest obecnie regenerowana i ponownie rafinowana. Przy tym nie wszystkie odpadowe oleje nadają się bezpośrednio do re-rafinacji ze względu na wysoką zawartość zanieczyszczeń. Szczególnie P i S są silnymi truciznami katalizatorów stosowanych w procesach katalitycznego krakingu i hydrowyrafinacji. Nawet spalanie zużytych olejów może być niemożliwe ze względu na ograniczenia prawne (określające max zaw. metali i halogenów) lub przekroczenie norm dopuszczalnej emisji. W Polsce przerobem zużytych olejów zajmuje się rafineria w Jedliczach.



### 3 RAFINERIA GDAŃSKA S.A.

Największym producentem paliw płynnych w Polsce jest PKN ORLEN. Przerabia rocznie ok. 75 proc. ropy naftowej i produkuje ok. 66 proc. paliw wytwarzanych w kraju. Produkcja Rafinerii Gdańskiej SA stanowi obecnie ok. 20% krajowego rynku paliw i ok. 30% rynku olejów smarowych. Rafineria Gdańska jest rafinerią paliwowo-olejową, w odróżnieniu od paliwowej (w której produkuje się głównie paliwa płynne) czy petrochemicznej (wytwarzającej surowce do syntez chemicznych). Stąd też nie prowadzi się tu krakowania, natomiast przeważającą rolę odgrywają procesy reformowania i hydrowyrafinacji. Asfalt i siarka są produktami ubocznymi.

Decyzja o budowie RG została podjęta w 1971 r. W ciągu czterech lat na powierzchni 220 ha wybudowany został nowoczesny zakład, zaprojektowany do przerobu 3 mln ton ropy rocznie, który miał dostarczać paliwa i oleje dla polskiej gospodarki. Rafinerię wybudowano wykorzystując 5 licencji zachodnich, stosując jedne z najnowocześniejszych rozwiązań. Wielkość bloków jest typowa. Większych jednostek raczej nie buduje się, a zwiększenie produkcji uzyskuje się poprzez budowę krotkości tych jednostek. Pierwszą partię ropy naftowej przyjęto do zbiorników rafineryjnych w 1975 roku i nastąpił rozruch bloku paliwowego. 1 października 1991 roku przedsiębiorstwo państwowe Gdańskie Zakłady Rafineryjne zostało przekształcone w spółkę akcyjną. W 1996 r RG otrzymała certyfikat systemu jakości ISO 9002.

Dziś Rafineria Gdańska SA jest najmłodsza w Polsce pionowo zintegrowaną firmą naftową. Zakres działalności obejmuje przerób ropy naftowej, a także samodzielny zakup surowca i komponentów potrzebnych do zapewnienia jak najszerszego asortymentu produktów ropopochodnych. Po modernizacjach przeprowadzonych w ostatnich latach obecnie Rafineria Gdańska SA posiada:

- blok paliwowy o zdolności przerobowej 4,5 mln ton ropy,
- wytwórnię olejów bazowych o zdolności produkcyjnej 250 tys. ton rocznie,
- wytwórnię asfaltu o zdolności produkcyjnej 250 tys. ton rocznie,
- dostęp do ropy poprzez terminal naftowy w Porcie Północnym w Gdańsku (o zdolności przeładunkowej 33 mln ton rocznie) oraz przez rurociąg „Przyjaźń”.

W ostatnich latach uruchomiono instalację hydrokrakingu (zwiększającą uzysk wysokiej jakości paliw płynnych), izomeryzacji wraz z instalacjami pomocniczymi - odzysku siarki metodą Clausa, produkcji wodoru, siecią gazów zrzutowych i nowymi zbiornikami).

Obecną wizytówkę firmy stanowią:

- rodzina olejów silnikowych Lotos,
- olej silnikowy do samochodów ciężarowych - Turdus,
- najnowocześniejsze asfalty,
- oleje dla gospodarki morskiej - Marinole RG
- paliwo lotnicze - Jet A-1
- oleje przemysłowe
- paliwa silnikowe

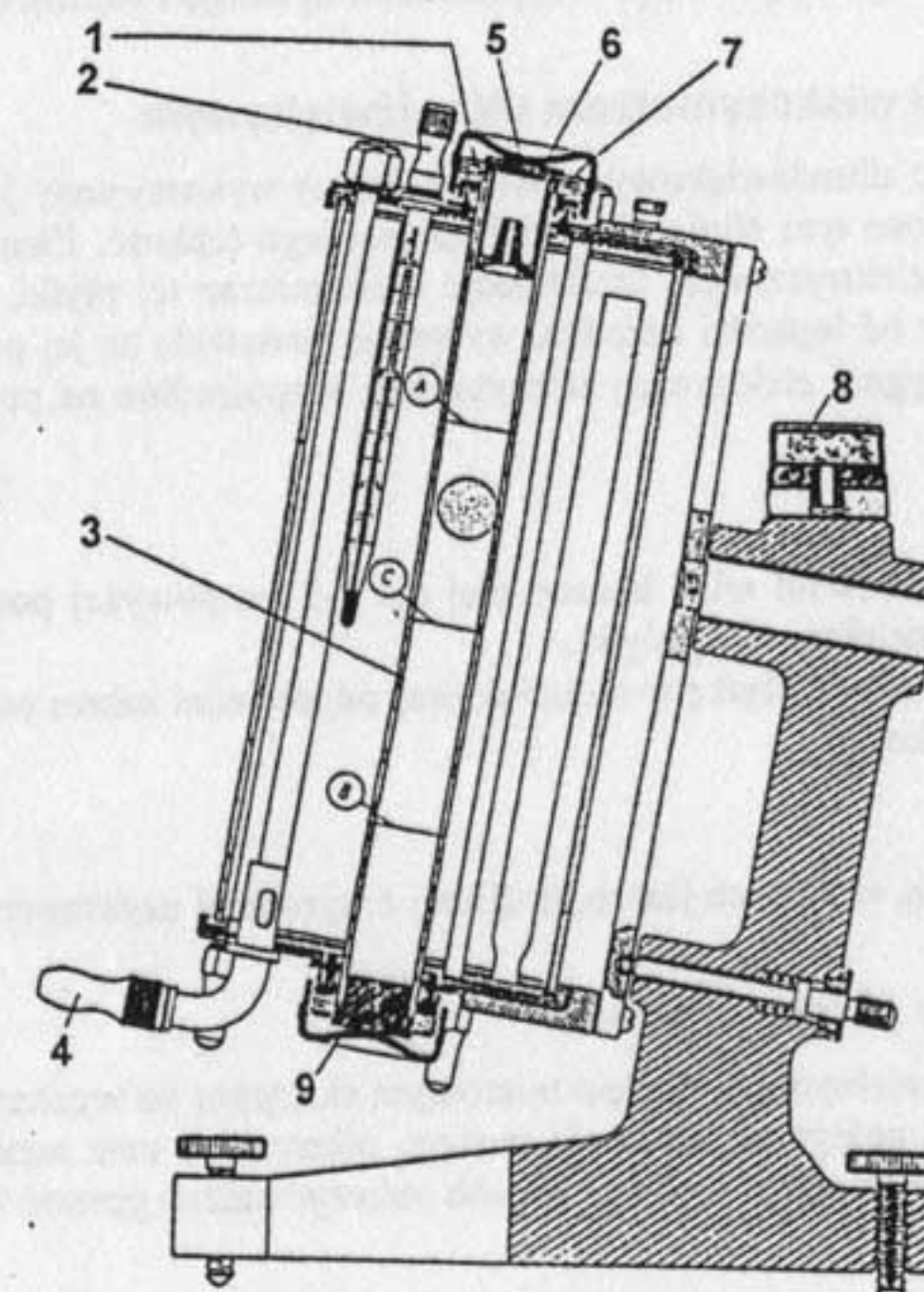
Program modernizacji zakładu do roku 2005 przewiduje jeszcze rozszerzenie zdolności przerobowych do 6 mln ton/rok, powiązane z wprowadzeniem technologii IGCC pozwalającej na zintegrowanie przerobu frakcji z rafinerii, z produkcją energii i ciepła.

#### 3.1 Transport i magazynowanie ropy

RG przewidziana została przede wszystkim do przetwarzania ropy sprowadzanej drogą morską z krajów Zatoki Perskiej (i tak odbywało się w pierwszych latach jej istnienia). Transport ropy z Portu Północnego odbywa się 11-kilometrowym rurociągiem. Przewidując różne możliwości połączono rurociągiem RG z rafinerią plocką, który umożliwia transport w obu kierunkach. Począwszy od lat 80-tych przerabia się głównie ropę radziecką dostarczaną do Płocka rurociągiem „Przyjaźń” (ze względu na jej korzystną cenę).

Tabela 2 Zmiana gęstości spowodowana zmianą temperatury dla olejów mineralnych

| Gęstość oleju [g·cm <sup>-3</sup> ] | Współczynnik k [g·cm <sup>-3</sup> ·°C <sup>-1</sup> ] | Gęstość oleju [g·cm <sup>-3</sup> ] | Współczynnik k [g·cm <sup>-3</sup> ·°C <sup>-1</sup> ] |
|-------------------------------------|--|-------------------------------------|--|
| 0,76                                | 0,00075  | 0,88                                | 0,00063  |
| 0,80                                | 0,00070  | 0,92                                | 0,00062  |
| 0,84                                | 0,00065  | 0,96                                | 0,00060  |



Rys. 12 Wiskozymetr Höpplera: 1- uszczelka, 2- termometr, 3- rurka pomiarowa, 4- kruciec cieczy termostatującej, 5- nakrętka, 6- górny element rurki pomiarowej, 7- pierścień, 8- poziomica, 9- dolny element rurki pomiarowej

#### Wykonanie pomiaru

1. Przed przystąpieniem do pomiaru należy wypoziomować wiskozymetr
2. Ustawić temperaturę w termostacie na 20°C i włączyć obieg cieczy termostatującej.
3. Dokręcić dolną nakrętkę w wiskozymetrze zgodnie z Rys. 12 i napelnić rurkę badanym olejem (wyznaczonym przez prowadzącego) do poziomu ok. 1-2 cm ponad kreskę A.
4. Następnie należy umieścić w środku kulę. Kulę należy tak dobrać, aby jej czas opadania pomiędzy punktami A-B zawierał się w przedziale 15-300 s.
5. Przyrząd skrócić zgodnie z Rys. 12.
6. Odcinając zatyczkę obrócić o 180° komorę wiskozymetru i poczekać na opadnięcie kuli.



Uwaga! Przy badaniach cieczy o wysokiej lepkości, pod koniec wypływu strumień cieczy może ulec przerwaniu i dalej wypływać kroplami. Jest to wypływ nieprawidłowy. W takim przypadku należy zanotować czas prawidłowego wypływu mniejszej objętości cieczy. W celu obliczenia czasu wypływu 200 ml należy:

- czas wypływu 100 ml pomnożyć przez 2,329
  - czas wypływu 50 ml pomnożyć przez 4,967
  - czas wypływu 20 ml pomnożyć przez 12,85.
- Mnożniki te są ważne dla lepkości powyżej 10 °E.

#### Opracowanie wyników

Wyniki podać w jednostkach lepkości umożliwiającym porównanie oznaczeń wykonanych innymi metodami. Sformułować odpowiednie wnioski.

### 5.6 Pomiar lepkości wiskozymetrem Höpplera

W wiskozymetrze Höpplera (Rys. 12), lepkość badanego ośrodka wyznaczana jest na podstawie czasu opadania kuli o znanej wielkości i gęstości na określonym odcinku pionowo ustawionej rurki. W tym przypadku lepkość wyznaczana jest ze wzoru:

$$\eta = F \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot K \text{ [cP]}$$

gdzie:  $\eta$  – lepkość dynamiczna [cP]  
 $F$  – czas opadania kuli [s]  
 $\rho_1$  – gęstość kuli [g·cm<sup>-3</sup>]  
 $\rho_2$  – gęstość badanej cieczy w temperaturze pomiaru [g·cm<sup>-3</sup>]  
 $K$  – stała kuli [cP·cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>] (patrz Tabela 1)

Tabela 1 Charakterystyczne parametry kul.

| Nr kuli | Średnica kuli dla 20°C [mm] | Masa kuli [g] | Gęstość kuli dla 20°C [g·cm <sup>-3</sup> ] | Stala kuli K [cP·cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ] |
|---------|-----------------------------|---------------|---|--|
| 1       | 15,803                      | 4,9812        | 2,410                                       | 0,00913  |
| 2       | 15,628                      | 4,8170        | 2,410                                       | 0,0741   |
| 3       | 15,148                      | 4,3862        | 2,410                                       | 0,789  |
| 4       | 14,148                      | 3,5781        | 2,413                                       | 5,37   |
| 5       | 13,500                      | 10,0269       | 7,784                                       | 10,6   |
| 6       | 10,000                      | 4,0835        | 7,80  | 40,5   |

Do określenia gęstości olejów mineralnych dla temperatur wyższych niż 20°C, można posłużyć się zależnością

$$\rho_2 = (\rho_1 - \rho_0) \cdot k$$

gdzie:  $k$  – współczynnik charakteryzujący zmianę gęstości ze zmianą temperatury [g·cm<sup>-3</sup>·°C<sup>-1</sup>]  
 $\rho_0$  – 20°C  
 $t_1$  – temperatura pomiaru [°C]

Na terenie RG ropę gromadzi się w 10 zbiornikach (z pływającymi dachami) o poj. po 50 tys. ton każdy, co praktycznie pozwala na stworzenie zapasu surowca na około 2 miesiące produkcji. W zbiornikach tych ropa pochodząca z różnych źródeł jest mieszana i ujednolicana. Głównym kryterium jest zawartość siarki w surowcu. Ujednolicenie ma istotne znaczenie - umożliwia ciągłość pracy bez zmiany wartości parametrów przetwarzania. Każdorazowa ich zmiana pociąga za sobą konieczność co najmniej kilkudniowego regulowania procesów przerobu.

W trakcie magazynowania węglowodorów powstają znaczne ich straty spowodowane operacjami manipulacyjnymi (ok. 1%) i oddychaniem zbiorników (ok. 2%). Zjawiska te obok ekonomicznego posiadają ważny aspekt ekologiczny. Ograniczenie emisji par uzyskuje się przez takie konstruowanie zbiorników aby przestrzeń parowo-powietrzna była jak najmniejsza. W przypadku zbiorników z pływającymi dachami - faza gazowa w ogóle nie powstaje; dach spoczywa na powierzchni cieczy i podnosi się lub opada przy napełnianiu i opróżnianiu zbiornika. Oczyszczanie gazów z oparów cieczy magazynowanej prowadzi się natomiast w dodatkowych instalacjach przez:

- adsorpcję na węglu aktywnym z cykliczną regeneracją parą wodną,
- absorpcję w ciężkich frakcjach olejowych,
- wykraplanie,
- spalanie katalityczne,
- spalanie płomieniowe.

Zawory oddechowe na zbiornikach wyposaża się we wkłady z węgla aktywnego ("filtry"), na których adsorbują się pary węglowodorów przy wylocie i desorbują się przy wlocie powietrza.

### 3.2 Przygotowanie ropy naftowej do przerobu

Wstępne oczyszczanie ropy zachodzi już na terenie jej wydobycia. W rafinerii konieczne jest jej dalsze oczyszczenie, przede wszystkim usunięcie soli nieorganicznych, wywołujących korozję w instalacjach oraz wody powodującej zaburzenia procesu destylacji. W zbiornikach magazynowych ropa częściowo rozwarstwa się. Dolna warstwa, zawierająca wodę i muliste osady, jest okresowo usuwana, a zdekantowana ropa jest przesyłana do instalacji odsalania i odwadniania.

Do ropy wprowadza się 3%-owy lęg sodowy dla uzyskania odpowiedniego pH - ok. 8, deemulgator, który ułatwia rozbitcie emulsji oraz wodę, która ułatwia wydzielenie już zawartej wody w ropie. Po podgrzaniu produktami i orosieniem cyrkulacyjnym z kolumny atmosferycznej do temp. 100-130°C (zależnie od gatunku ropy i jej lepkości), mieszaninę wprowadza się do elektrodhydratora, w którym zachodzi właściwy proces - oddzielenie ropy od solanki. W RG stosuje się elektrodhydrator poziomy, w którym jest zmienne napięcie o wartości 17-22 kV. Działanie pola elektrycznego polega na tym, że ujemnie naładowane cząsteczki wody przemieszczają się wewnątrz kropli nadając jej kształt gruszki, której ostry koniec jest zwrócony w stronę dodatniej elektrody. Na skutek ciągłej zmiany kształtu kropli, zgodnej ze zmianą pola elektrycznego i zmiany ich położenia (ruchy kropli w kierunku dodatniej elektrody), zachodzi przebicie błonek dielektryku (faza ropy), krople solanki zlewają się i opadają na dno elektrodhydratora dając warstwę solanki.

### 3.3 Destylacja atmosferyczna (Rys. 2)

Pierwszym procesem przerobu ropy jest jej destylacja, nosząca nazwę wstępnej lub atmosferycznej. Druga nazwa wynika z faktu, że ciśnienie na szczycie kolumny, w której prowadzi się destylację, jest przybliżone do ciśnienia atmosferycznego tj. ok. 0,1 MPa.

Ropę z elektrodhydratora ogrzewa się w wymiennikach ciepła do temp. 200-240°C przy pomocy frakcji uzyskiwanych z kolumny destylacyjnej. Tak ogrzana ropa przechodzi do pieca rurowego dwukomorowego o konstrukcji skrzyniowej, opalanego olejem lub gazem opalowym za

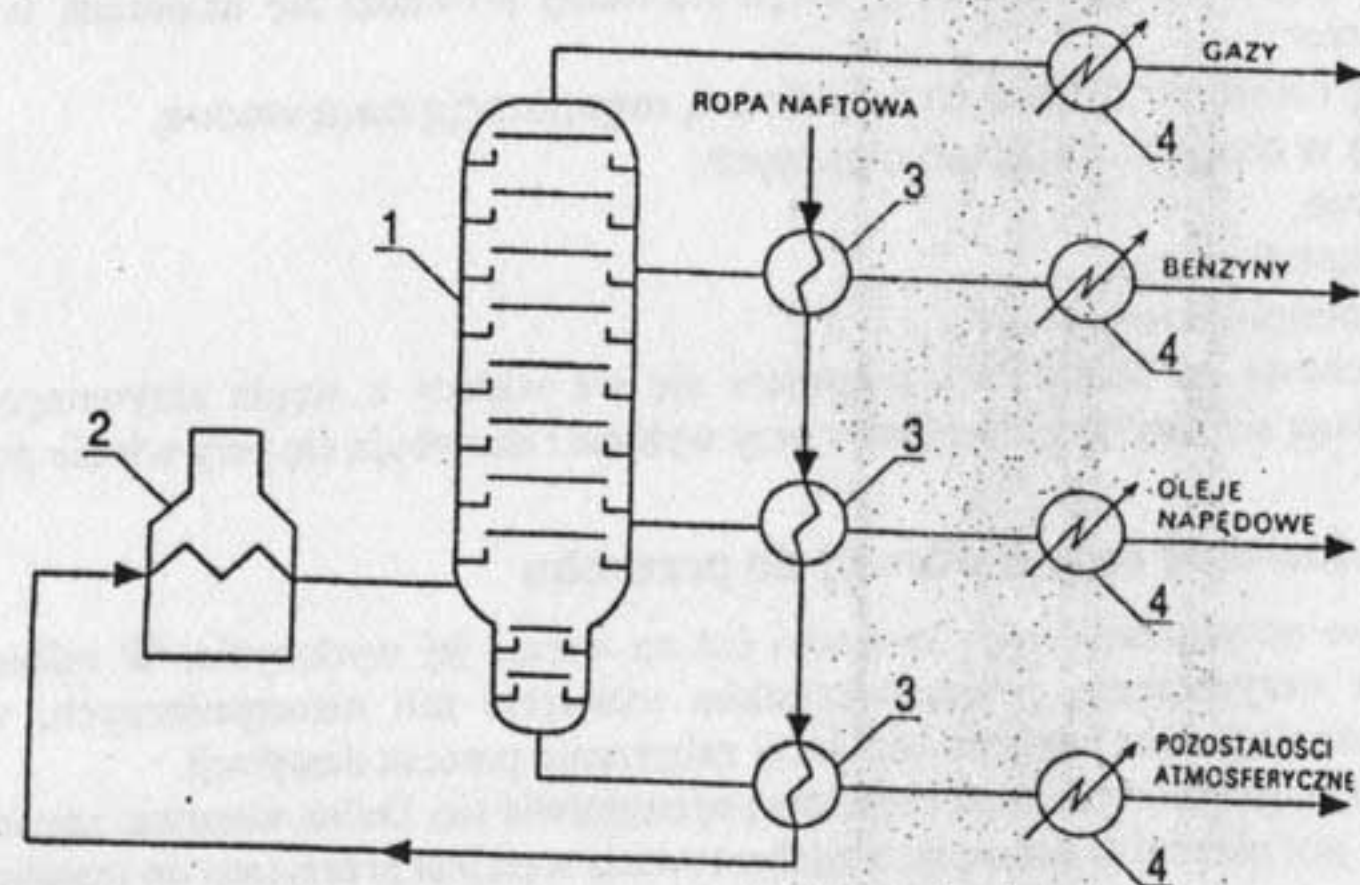


pomocą 12 palników. Spaliny z pieca przechodzą do utylizatora spalin, w którym wytwarza się 20-30 Mg/h pary wodnej. Ostudzone w utylizatorze spaliny przechodzą do komina centralnego.

W piecu rurowym strumień ropy jest dzielony na 8 mniejszych strumieni, które potem łączą się w przewodzie transferowym, doprowadzającym ogrzaną do temp 340-350°C ropę do komory odparowania, znajdującej się na 6 półce kolumny destylacyjnej, gdzie zachodzi destylacja rzutowa.

Wysokość kolumny wynosi 45 m, kolumna posiada 50 półek zaworkowych. Od dołu kolumny wprowadza się przegrzaną parę wodną o temp. 390°C, która unosi w górę lżejsze składniki z pozostałości podestylacyjnej. Występuje szczytowe i boczne oroszenie cyrkulacyjne, to ostatnie dla odprowadzenia nadmiaru ciepła ze środkowej części kolumny.

Jest ogólna zasada, że im większa kolumna tym stosunkowo większe trzeba stosować oroszenie boczne. Ponadto ilość oroszenia zależy od składu przerabianej frakcji. W RG przy przerobie ok. 460 Mg/h ropy, oroszenie z półki 19 na 22 wynosi około 200 Mg/h, z półki 46 na 50 około 250-300 Mg/h, a szczytowe 15-20 Mg/h.



Rys. 2 Ideowy schemat destylacji atmosferycznej: 1- kolumna, 2- piec, 3- wymienniki, 4- chłodnice)

Z odpowiednich półek kolumny odbiera się kolejno (od góry kolumny) poszczególne frakcje:

- szczytowa - gazy zawierające głównie metan i etan służą jako paliwo do pieców rurowych, a nadmiar kierowany jest do pochodni,
- benzyny surowe,
- nafta (którą używa się do komponowania olejów napędowych lub poddaje ługowaniu tzw. słodzeniu nafty, polegającemu na przeprowadzeniu siarki merkaptanowej do siarkowodoru z zastosowaniem chelatowych związków żelaza jako katalizatorów),
- lekki olej napędowy,
- ciężki olej napędowy.

Pozostałość podestylacyjna (mazut) kierowana jest do bloku olejowego na próżniową kolumnę destylacyjną. Ilość pozostałości atmosferycznej zależy od rodzaju przerabianej ropy i wynosi około 35-50 %.

### 3.4 Destylacja próżniowa (Rys. 3)

Kolumna do destylacji próżniowej jest niższa ale znacznie szersza - ma 9 m średnicy. Próżnię w kolumnie wytwarza się przy pomocy inżektorów parowych i chłodnic. Ciśnienie u dołu

$$v = d \left( 0,0731L - \frac{0,0631}{L} \right)$$

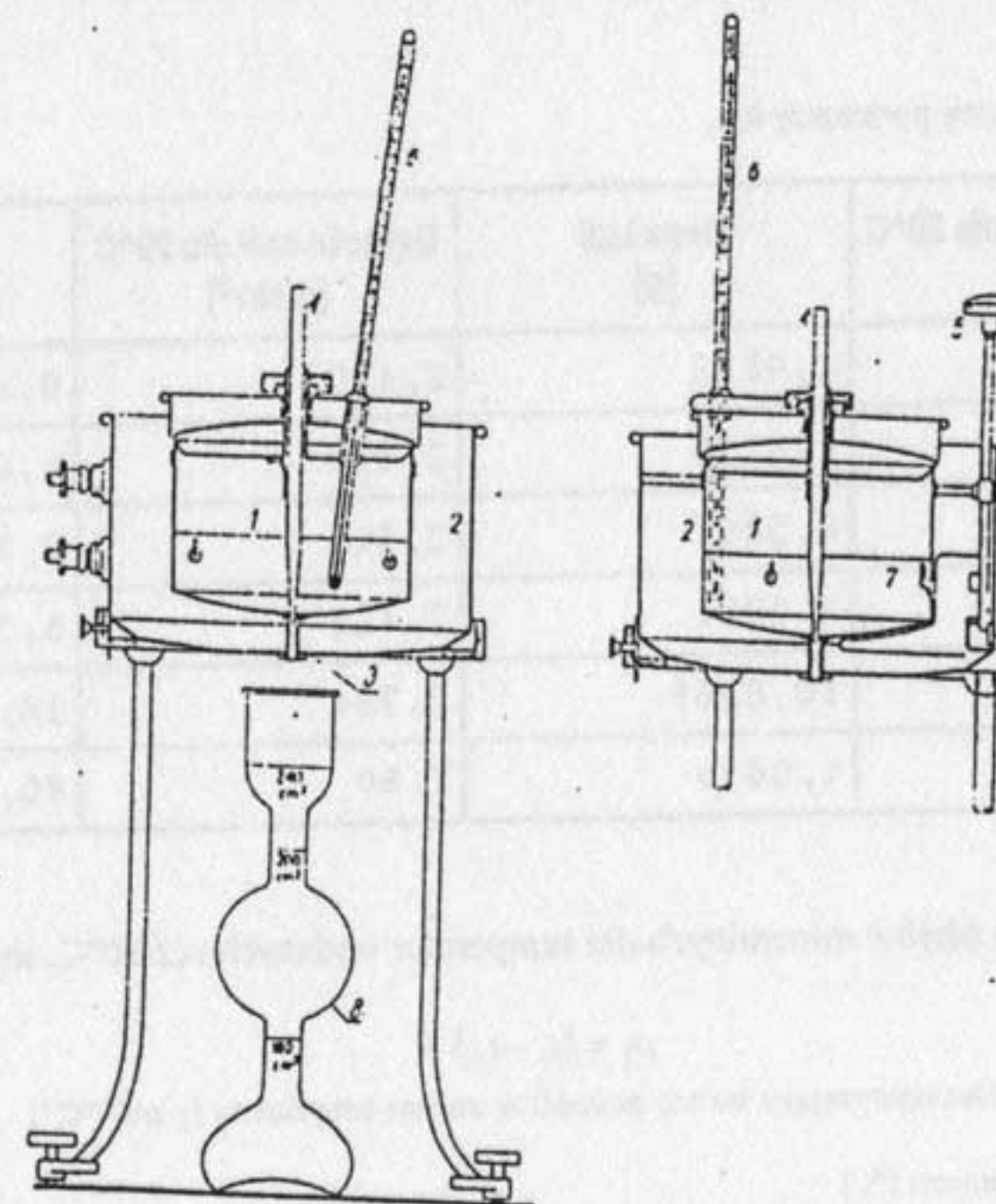
### Wykonanie pomiaru

Oznaczenie stałej wiskozymetru.

1. Do czystego i suchego zbiornika wiskozymetru 1 wlać wodę destylowaną do wierzchołków haczyków 7.
2. Temperaturę wody w naczyniu termostatującym 2 doprowadzić do 20°C.
3. Ostrożnie podnieść zatyczkę 4, aby rurkę wypływową napelnić całkowicie wodą - u wylotu rurki winna zwiśać kropla.
4. Podstawić pod otwór naczynie cechowane 8.
5. Szybko wyciągnąć zatyczkę i jednocześnie uruchomić stoper.
6. Po wypłynięciu 200 ml wody zatrzymać stoper. Odczytać czas wypływu  $t_0$ .
7. Pomiar wykonać trzykrotnie (zgodność trzech oznaczeń co najmniej w granicach 0,5 s)

Oznaczenie lepkości oleju dla temperatur 20°C, 40°C, 60°C.

1. Temperaturę cieczy w łaźni doprowadzić do temp. wyższej od temp. pomiaru.
2. Badany olej podgrzać do temperatury wyższej od temperatury pomiaru o 1-2°C, po czym wlewa się ją do przyrządu i studzi do wskazanej temperatury.
3. Zmierzyć czas wypływu 200 ml badanej cieczy  $t$  - w sposób analogiczny do oznaczania stałej wiskozymetru. Pomiar wykonać dwukrotnie.
4. Po zakończeniu pomiaru lepkościomierz należy starannie wymyć i wysuszyć.



Rys. 11 Wiskozymetr Englera: 1- naczynie pomiarowe, 2- łaźnia, 3- otwór, 4- zatyczka, 5- mieszadło, 6- termometr, 7- haczyki, 8- kolba miarowa



4. Ogrzewać w ten sposób, aby przyrost temperatury wynosił 3-4°C na minutę.
5. Od temperatury niższej o około 30°C od przypuszczalnej temperatury zapłonu zbliżyć palnik G do powierzchni produktu tak, aby płomyk długości 10 mm znajdował się ogółem przez 2 sekundy nad powierzchnią produktu, po czym palnik cofnąć.
6. Odczytać temperaturę zapłonu, a następnie temperaturę palenia.
  - a. Należy wykonać co najmniej dwa pomiary. (dla których różnica nie może przekraczać 4°C) używając do każdego pomiaru świeżej próbki produktu.

#### Opracowanie wyników

Zestawić uzyskane temperatury zapłonu i palenia dla badanych paliw.

### 5.5 Pomiar lepkości metodą Englera

W pomiarach technicznych wyraża się lepkość nie w jednostkach bezwzględnych lecz umownych (stopnie Englera). Jeden stopień lepkości Englera (E) jest to stosunek szybkości wypływu z lepkościomierza 200 ml badanej cieczy w temperaturze pomiaru do czasu wypływu tej samej ilości wody destylowanej w temp. 20°C.

Lepkościomierz Englera (Rys. 13) składa się z metalowego naczynia 1, w którego dnie znajduje się otwarta rurka metalowa o ściśle określonych wymiarach, zamykana szczelną zatyczką 4. W pokrywie znajdują się dwa otwory, jeden na termometr, drugi na zatyczkę. Wewnątrz naczynia rozmieszczone są symetrycznie haczyki wskazujące poziom, do jakiego napelnia się naczynie badaną cieczą. Naczynie umieszczone jest w ogrzewanej łaźni 2. W łaźni umieszcza się termometr i mieszadło. Pod rurkę odpływową podstawia się szklany odbieralnik miarowy 4. Przyrząd musi być ustawiony na dokładnie poziomej płycie. Czas wypływu z wiskozymetru 200 ml wody destylowanej w temp. 20°C jest dla każdego przyrządu wielkością stałą.

**Lepkość dynamiczna** (dynamiczny współczynnik lepkości) - współczynnik tarcia wewnętrznego cieczy  $\eta$ .

$$F = \eta A \frac{du}{dx}$$

gdzie:

F - siła statyczna potrzebna do pokonania tarcia wewnętrznego

A - powierzchnia przesuujących się względem siebie warstw

du/dx - gradient prędkości

$[\eta] = [P] = [N \cdot s \cdot m^{-2}]$

**Lepkość kinematyczna** - stosunek lepkości dynamicznej do gęstości płynu w danej temperaturze  $\nu$ .

$$\nu = \frac{\eta}{d}$$

gdzie:

d - gęstość płynu

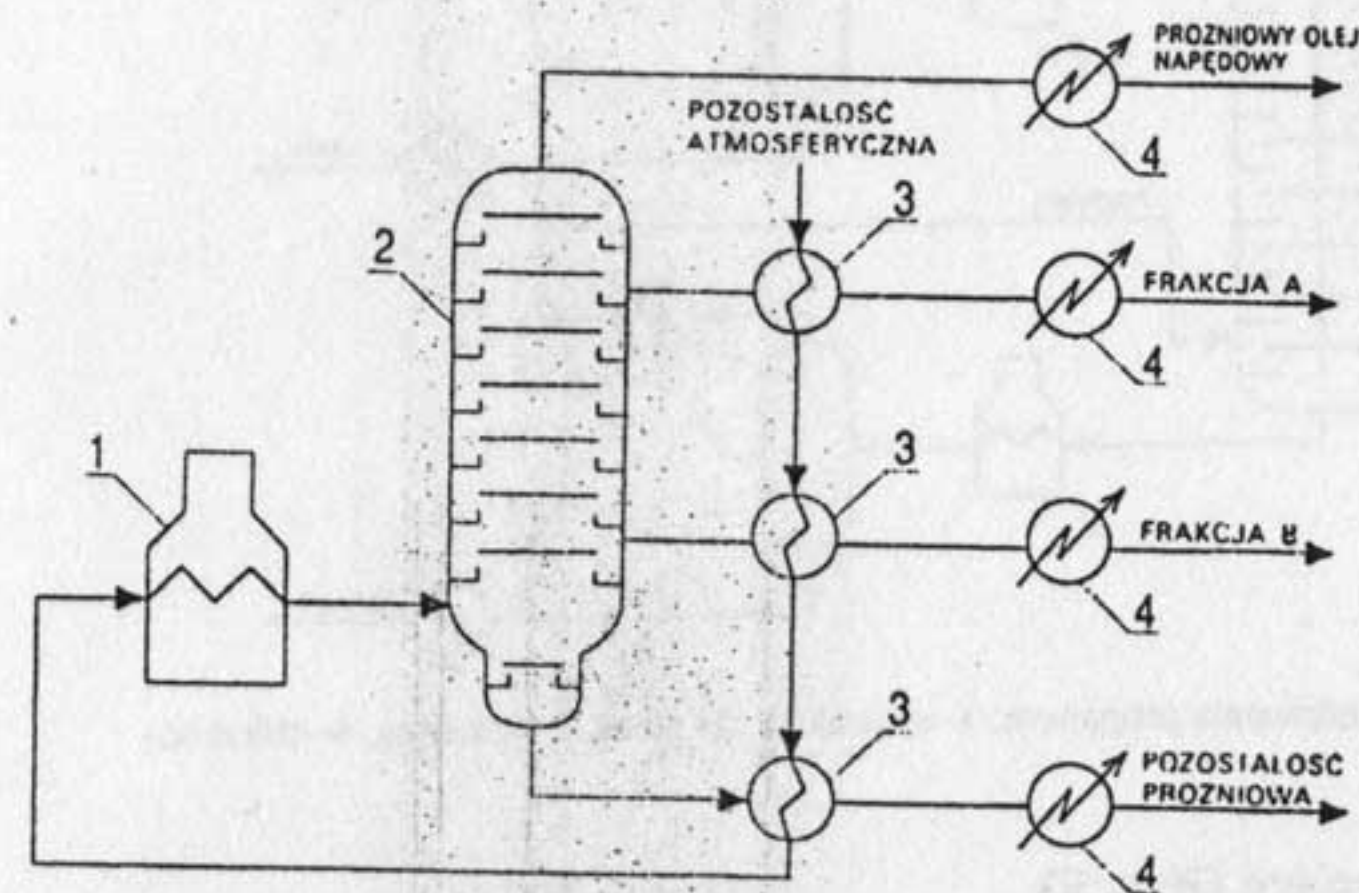
$[\nu] = [St] = [cm^2 \cdot s^{-1}]$

**Lepkość względna** - stosunek lepkości dynamicznej danej cieczy do lepkości dynamicznej cieczy wzorcowej (najczęściej wody) L. Określa się na podstawie pomiaru czasu wypływu określonej objętości badanej cieczy i wody w danej temp. przez znormalizowany otwór i wyraża się ją w [°E].

$$L = \frac{t}{t_0}$$

Lepkość względną w °E można przeliczyć na lepkość kinematyczną wg wzoru:

kolumny wynosi ok. 14 kPa (100 mm Hg), a u góry ok. 7 kPa. Wewnątrz kolumny są półki kolpakowe, a w części kolumny wypełniona jest pierścieniami Bialeckiego.



Rys. 3 Ideowy schemat destylacji próżniowej: 1- piec, 2- kolumna, 3- wymienniki ciepła, 4- chłodnice

Ogrzany w piecu rurowym do temp. 380°C mazut wprowadzany jest na 5 półkę, a od dołu dochodzi przegrzana para wodna. Z kolumny odbiera się 4 zasadnicze frakcje:

- frakcja szczytowa - próżniowy olej napędowy; temp. wrzenia 350-400°C, 10-13 % wag.,
- frakcja boczna A; temp. wrzenia 400-450°C, 18-22 % wag.,
- frakcja boczna B; temp. wrzenia 450-550°C, 25-30 % wag.,
- pozostałość próżniowa (gudron); temp. wrzenia powyżej 550°C, 35-47 % wag.

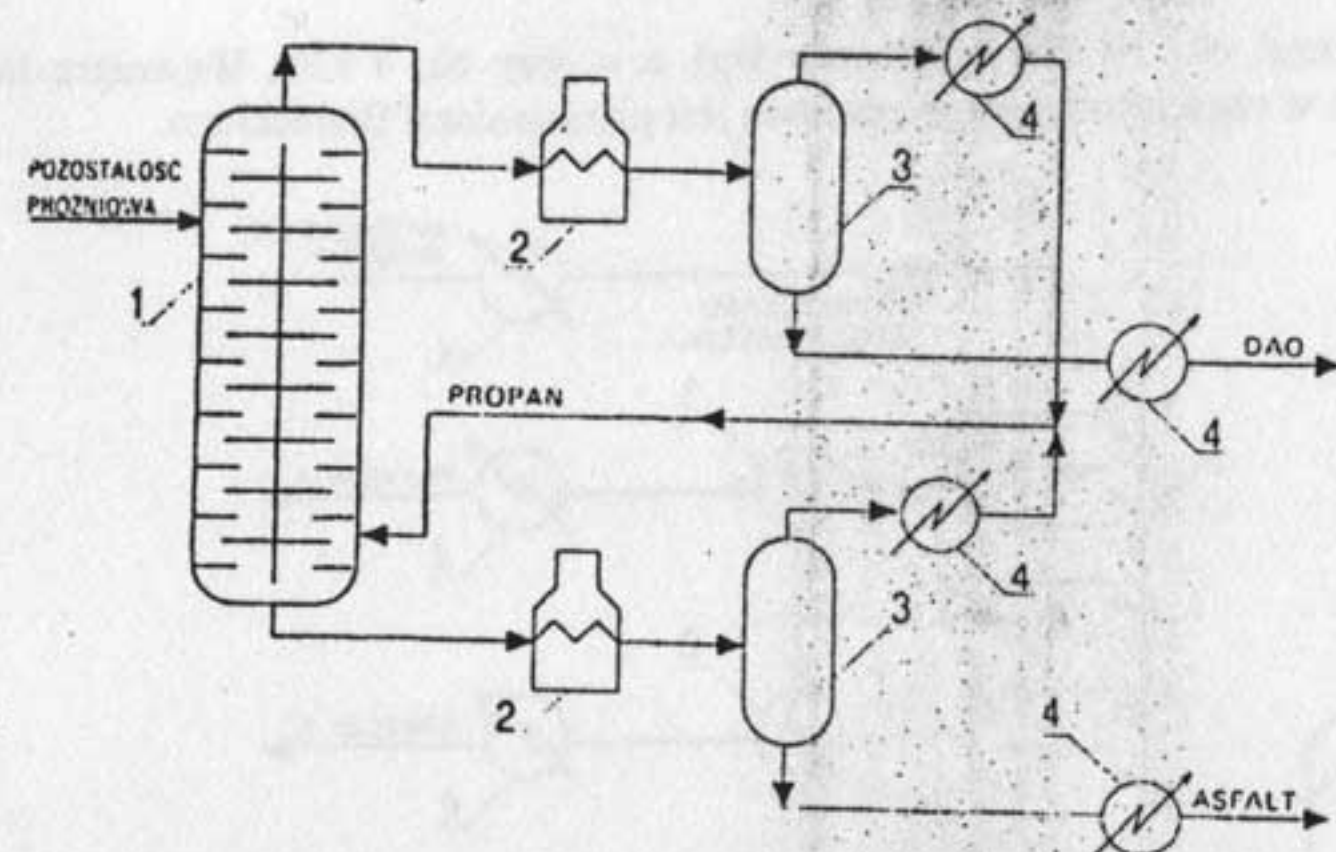
Czasami odbiera się też międzyfrakcję AB oraz frakcję stopową, między frakcją B a pozostałością. Próżniowy olej napędowy stanowi produkt uboczny procesu destylacji próżniowej i zagospodarowywany jest głównie do produkcji olejów napędowych. Pozostałe frakcje stanowią surowiec do dalszego przerobu na oleje bazowe w kolejnych instalacjach technologicznych bloku olejowego.

### 3.5 Odasfaltowanie propanem (Rys. 4)

Pozostałość próżniowa składa się z asfaltów i ciężkiego oleju o temp. wrzenia powyżej 550°C. Oleju tego nawet w warunkach destylacji próżniowej nie można oddestylować, ponieważ uległby on rozkładowi termicznemu. Jako że stanowi bardzo cenny surowiec do produkcji olejów o wysokiej lepkości, oddziela się go wykorzystując proces ekstrakcji ciecz-ciecz. Jako czynnik ekstrakcyjny stosuje się ciekły propan. Ekstrakcja prowadzona jest w kolumnowym ekstraktorze dyskowym w temp. 40-70°C pod ciśnieniem około 4 MPa.

Górą ekstraktora odpływa roztwór deasfaltyzatu (DAO) w propanie, dołem zaś jest odprowadzany propanowy roztwór asfaltu (PDA). Obydwa roztwory kierowane są do sekcji regeneracji propanu. Propan po regeneracji zawracany jest ponownie do procesu. DAO stanowi surowiec do produkcji oleju brighstock (BS), a PDA - do produkcji asfaltów drogowych, przemysłowych oraz oleju opałowego.



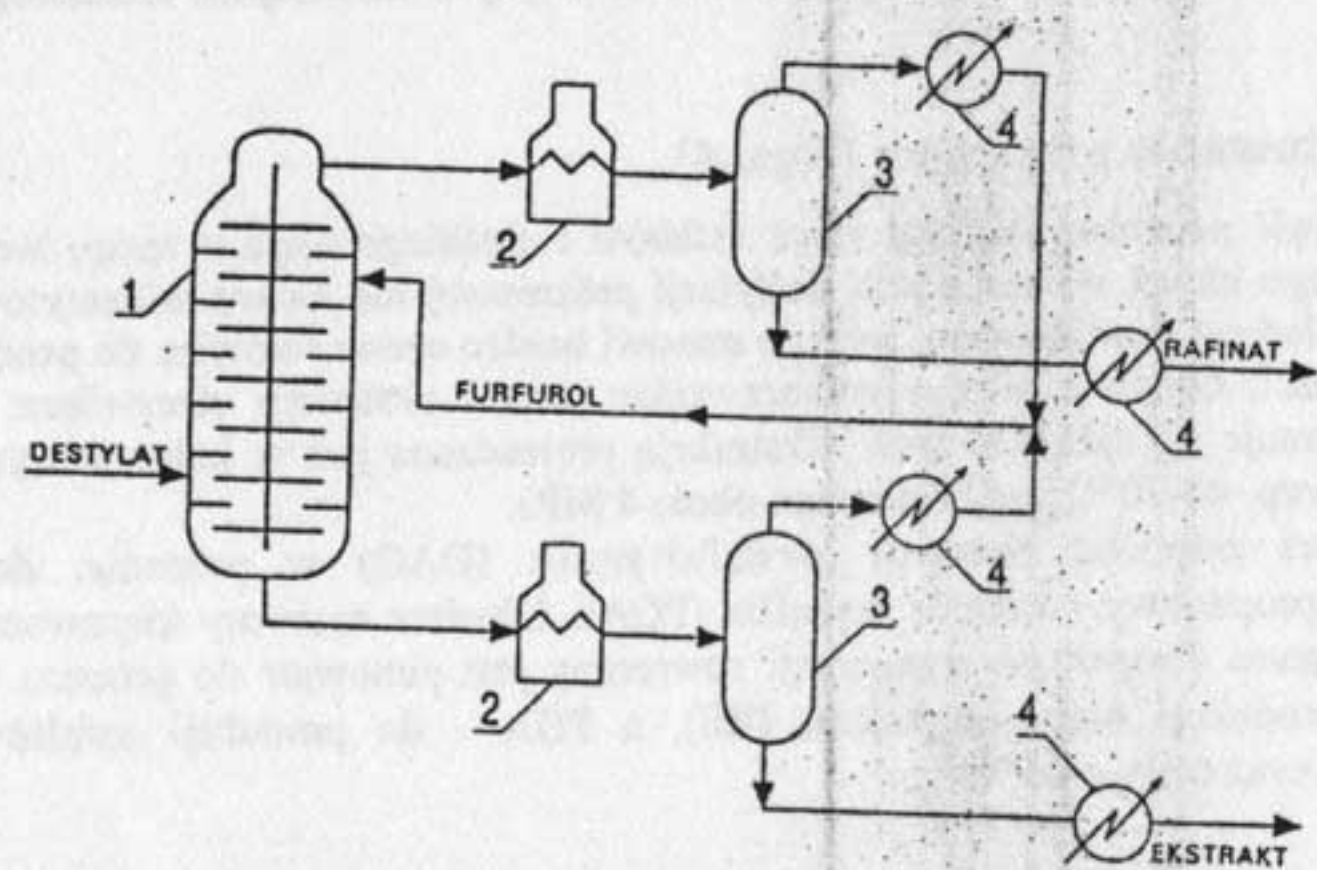


Rys. 4 Ideowy schemat odasfaltowania propanem: 1- ekstraktor, 2- piece, 3- kolumny, 4- chłodnice

### 3.6 Ekstrakcja furfurolem (Rys. 5)

Fracje A i B z destylacji próżniowej oraz deasfaltyzat DAO z instalacji odasfaltowania propanem zawierają węglowodory parafinowe, naftenowe i aromatyczne. Spośród nich aromaty mają bardzo negatywny wpływ na jakość olejów bazowych - pogarszają stabilność termooksydacyjną (odporność na starzenie), zmieniają charakterystykę lepkościową, pogarszają wskaźnik lepkości. Dlatego usuwa się je w procesie ekstrakcji furfurolem. Aromaty w odróżnieniu od parafin i naftenów, bardzo dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach typu furfurol.

Proces prowadzi się w ekstraktorze dyskowym. Dla każdego rodzaju surowca utrzymywana jest ściśle określona temp. zarówno dołu jak i góry ekstraktora oraz odpowiedni stosunek ilościowy rozpuszczalnika do wsadu. Górą odpływa furfurolowy roztwór rafinatu, dołem zaś furfurolowy roztwór ekstraktu o wysokiej zawartości aromatów. Każdy ze strumieni jest kierowany do sekcji odzysku rozpuszczalnika. Produkty uboczne, jakimi są ekstrakty, stanowią surowce do produkcji gumy (plastyfikatory), sadz technicznych, asfaltów, olejów napędowych.



Rys. 5 Ideowy schemat ekstrakcji furfurolem: 1- ekstraktor, 2- piece, 3- kolumny, 4- chłodnice

4. Od chwili gdy temp. osiągnie wartość o ok. 10°C niższą od przypuszczalnej temp. zapłonu, należy co 0,5°C przyrostu temp. uruchamiać mechanizm zapalający przez nakręcenie sprężyny B i naciśnięcie dźwigni h.
5. Na termometrze  $t_2$  odczytać temperaturę zapłonu. Pomiar powtórzyć trzy razy. Dopuszczalna różnica wynosi 1°C przy temp. zapłonu powyżej 25°C.
6. Zapaleniu towarzyszy zazwyczaj lekki wybuch gazów, który gasi płomyk palnika.

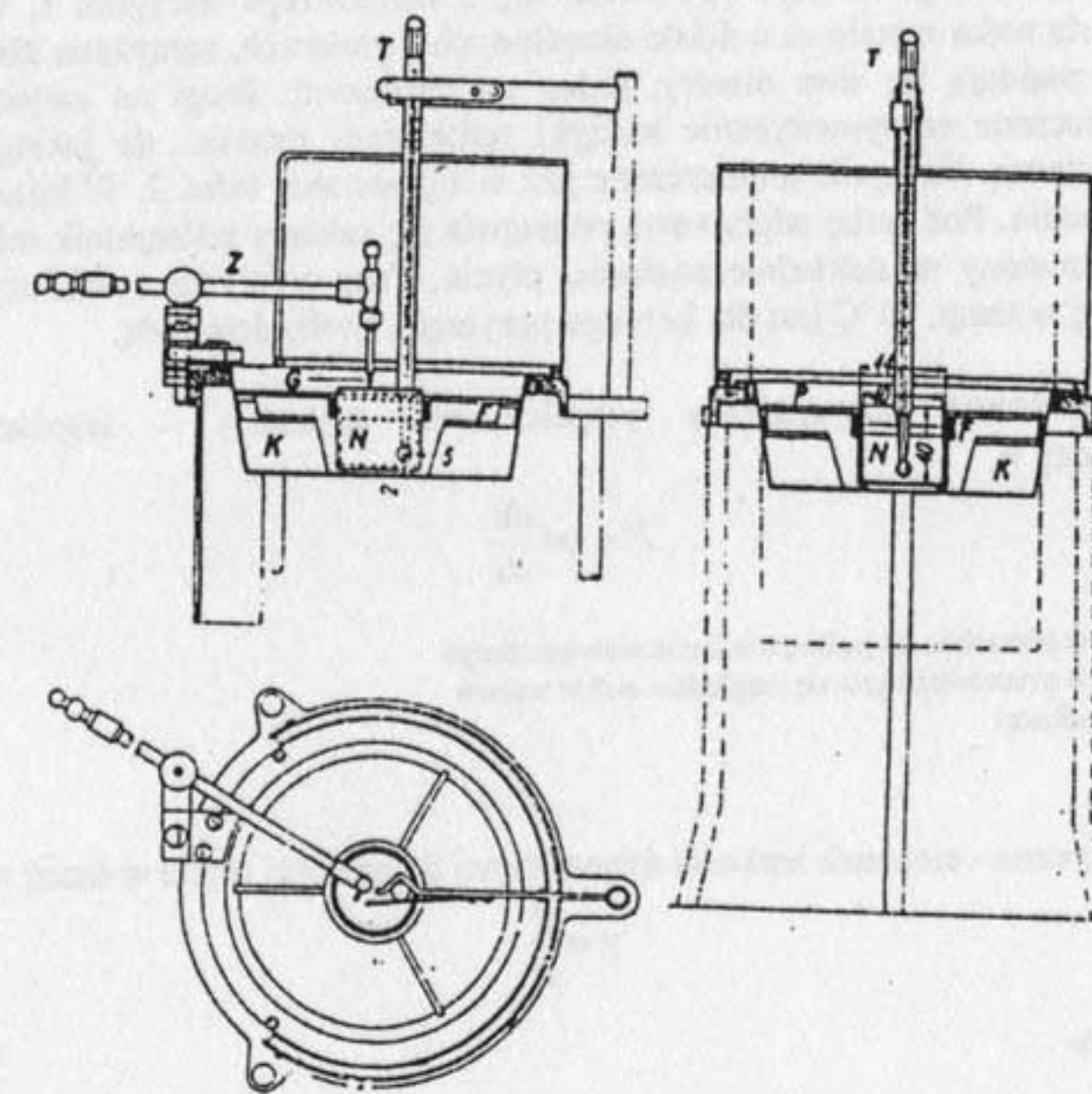
#### Opracowanie wyników

Zestawić uzyskane temperatury zapłonu dla badanych paliw.

### 5.4 Pomiar temperatury zapłonu i temperatury palenia metodą Marcussona (Rys. 12)

Temperatura palenia według tej metody jest to najniższa temperatura, przy której zapalone pary badanego produktu, palą się co najmniej przez 3 sekundy po oddaleniu płomienia.

Przed wykonaniem każdego pomiaru należy tygiel N dokładnie wyczyścić i osuszyć.



Rys. 10 Aparat Marcussona: K- metalowe naczynie, F- pierścień żebrowy, N- tygiel, P- krążek, T- termometr, Z- zapalnik, G- palnik

#### Wykonanie pomiaru

1. Aparat musi być umieszczony w świetle przyćmionym i w miejscu wolnym od przewiewu.
2. Produkty o temperaturze zapłonu powyżej 220°C ogrzać do 50°C i wlać do tygla do wysokości kreski dolnej. Natomiast produkty o temp. zapłonu poniżej 220°C wlewać w temperaturze pokojowej do wysokości kreski górnej tygla.
3. Po umieszczeniu tygla N w pierścieniu F zanurzyć termometr T w ten sposób, aby odległość dna naczynka termometru od dna tygla wynosiła 2 mm, a odległość naczynka rtęciowego od ściany tygla 5 mm.



$c$  – suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne [J]  
 $m$  – masa odważki paliwa stałego [g]  
 $D_t$  – ogólny przyrost temperatury okresu głównego [°C]  
 $x$  – liczba minut okresu głównego  
 $T_1, T_2, T_3, T_4$  – charakterystyczne temp. bilansu [°C]  
 $k$  – poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem [°C]

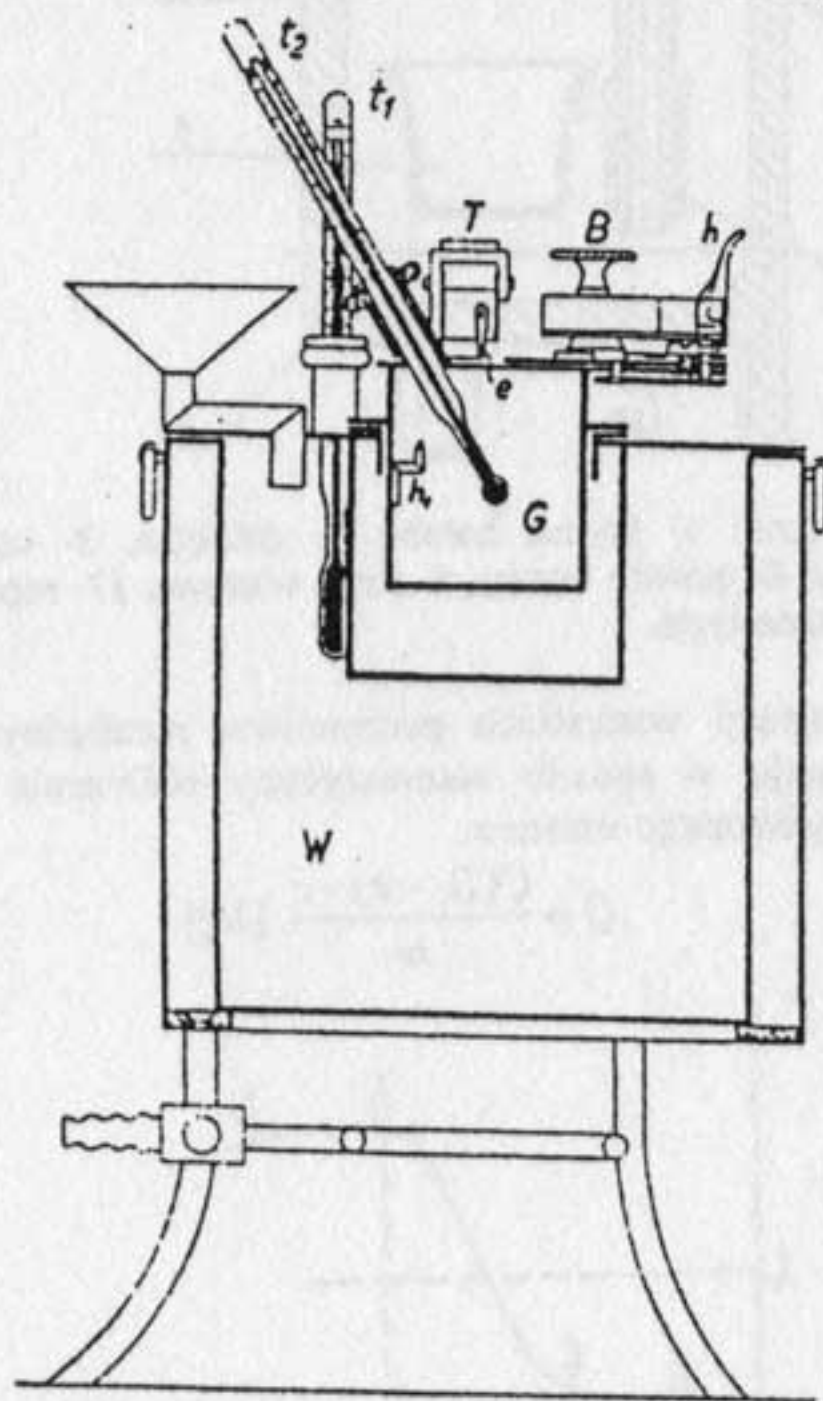
### Opracowanie wyników

Wykonać wykres przyrostu temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym w f-cji czasu. Obliczyć ciepło spalania paliwa i skomentować uzyskany wynik.

### UWAGA:

Aby otrzymać rzeczywistą wartość temperatury należy do wskazań pola odczytowego (G – Rys. 10) dodać stałą wartość 16.000°C. Program kalorymetru jest realizowany bez uwzględnienia poprawki  $c$  i przeprowadza obliczenia dla masy odważki – 1 g.

### 5.3 Pomiar temperatury zapłonu w aparacie Abła-Pensky'ego (Rys. 11)



Rys. 9 Aparat Abła-Pensky'ego: G- tygiel,  $h_1$ - wskaźnik, W- łaźnia wodna, T- mechanizm zapalający, B- sprężyna, h- dźwignia, e- palnik,  $t_1, t_2$ - termometry

### Wykonanie pomiaru

1. Do dokładnie wytartego i wysuszonego tygla G (Rys. 11) wlać badany produkt do wysokości ostrza haczyka  $h_1$ .
2. Naczynie wstawić do łaźni wodnej W i zamknąć pokrywą z termometrem.
3. Przed wstawieniem tygla do łaźni ogrzać w niej wodę do temp. 54 lub 90°C, zależnie od tego, czy temp. zapłonu badanej cieczy leży powyżej czy poniżej 35°C.

Uzyski poszczególnych rafinatów (w % wagowych wsadu) wynoszą:

- rafinat z frakcji A (SAE 10) 50-60 %,
- rafinat z frakcji B (AAE 30) 45-55 %,
- rafinat z DAO (BS) 58-65 %.

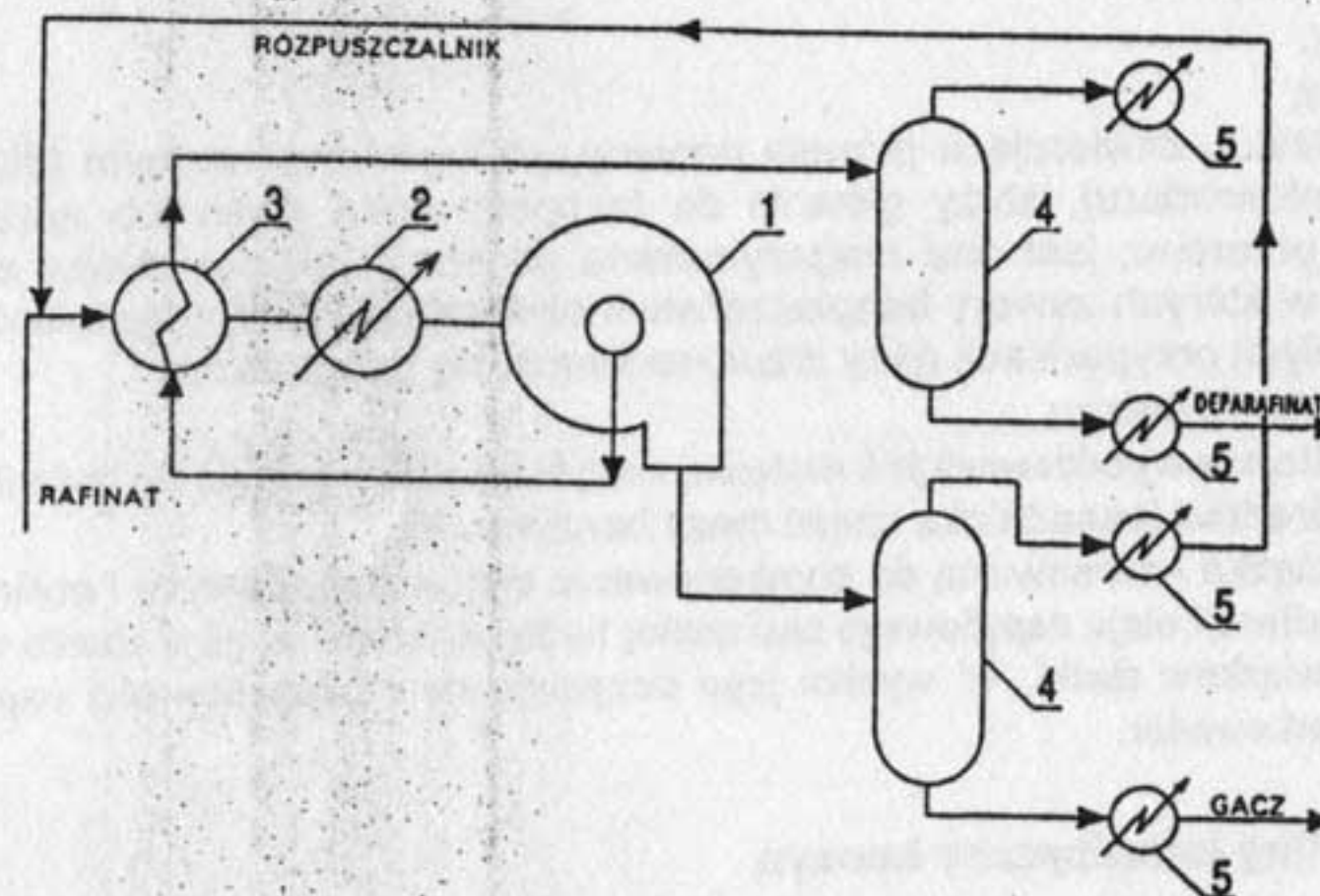
### 3.7 Odparafinowanie rozpuszczalnikowe (Rys. 6)

Rafinaty SAE 10, SAE 30 i BS posiadają bardzo wysoką temperaturę krzepnięcia (30-50°C) i wysoki wskaźnik lepkości. Spowodowane to jest obecnością dużych ilości węglowodorów parafinowych. Celem przerobu ich w instalacji odparafinowania rozpuszczalnikowego jest usunięcie części tych węglowodorów, aby otrzymać odpowiednią temp. płynięcia, zachowując równocześnie odpowiedni wskaźnik lepkości.

Rafinat po zmieszaniu z rozpuszczalnikami (mieszanina chlorku metylenu i dichloroetanu) jest ochładzany w ciągu wymienników i krystalizatorów do temp., w której następuje krystalizacja węglowodorów parafinowych (- 25°C). Mieszanina ta podawana jest następnie na filtry obrotowe, gdzie następuje oddzielenie parafin. Zarówno z wydzielonych parafin, jak i oleju bazowego, odzyskiwany jest rozpuszczalnik w sekcjach regeneracji. Produktami podstawowymi w tym procesie (uzysk wagowy 70-80 %) są:

- deparafinat SAE 10,
- deparafinat SAE 30,
- deparafinat BS.

Produktami ubocznymi są gacze parafinowe.



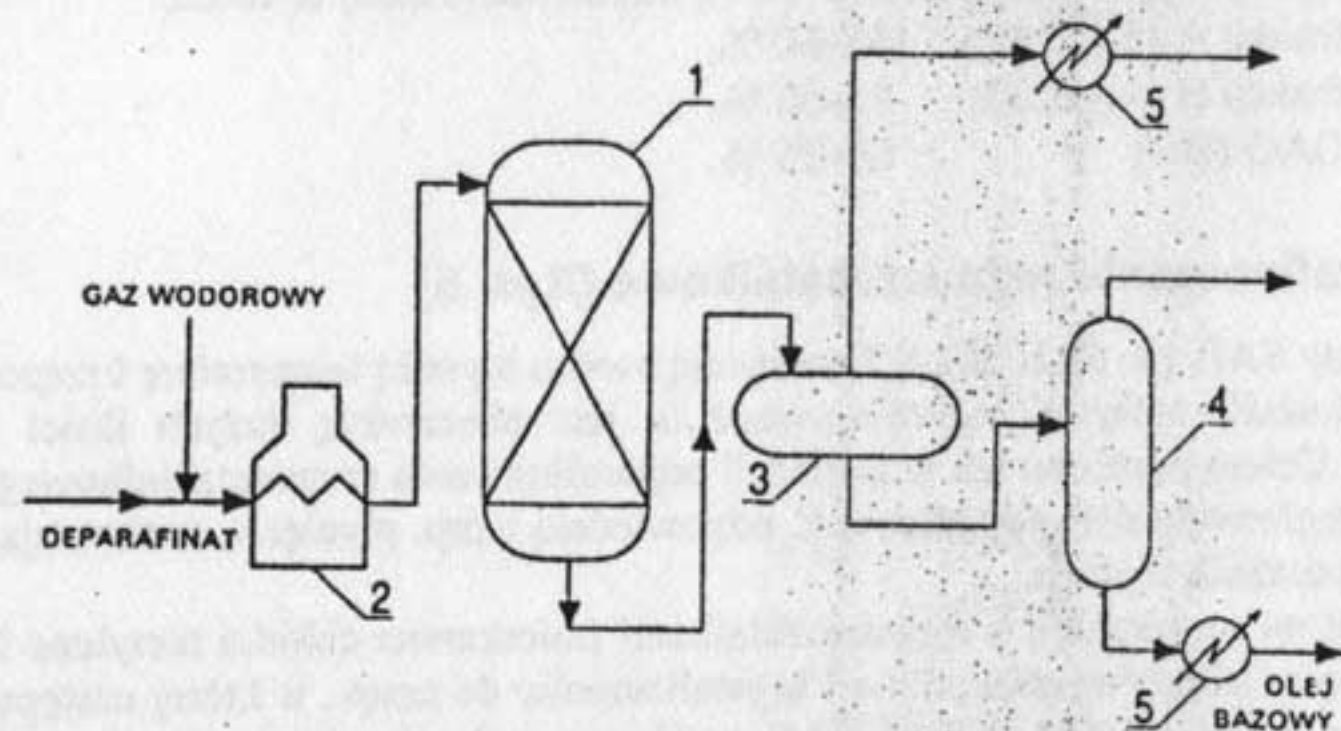
Rys. 6 Ideowy schemat odparafinowania rozpuszczalnikowego: 1- filtr obrotowy, 2- krystalizator, 3- wymiennik, 4- kolumny, 5- wymienniki

### 3.8 Hydrorafinacja olejów smarowych (Rys. 7)

Końcowe oczyszczenie (rafinacja) olejów smarowych polega na tzw. hydrorafinacji deparafinatów przy pomocy wodoru w obecności katalizatora kobaltowo-żelazowego. W wyniku tego procesu usunięte zostają organiczne heterozwiązki zawierające tlen, azot lub siarkę. Wpływają one niekorzystnie na właściwości olejów (temperatura zapłonu, stabilność termiczna, starzenie, barwa).

Produktami tego procesu są oleje bazowe - surowce do produkcji handlowych olejów smarowych.





Rys. 7 Ideowy schemat hydrowy rafinacji: 1- reaktor, 2- piec, 3 separator, 4-kolumna, 5- chłodnice

### 3.9 Hydrowy rafinacja benzyn i olejów napędowych oraz rozdział benzyn

Podobnie prowadzi się proces uwodornienia frakcji benzynowych i oleju napędowego na katalizatorze kobaltowo-molibdenowym. Produktami hydrowy rafinacji i następującej po niej destylacji stabilizującej benzyn są:

- gaz suchy,
- gaz płynny,
- benzyna lekka, zawierająca głównie pentany, po ługowaniu wodnym (dla odpędzenia reszty siarkowodoru), służy głównie do komponowania etylin lub sprzedawana do dalszego przerobu; jest ona magazynowana podobnie jak gaz płynny w zbiornikach kulistych, w których zawory bezpieczeństwa otwierają się bezpośrednio do atmosfery, w pozostałych przypadkach gazy zrzutowe kieruje się do spalania,
- benzyna stabilizowana.

Benzyna stabilizowana poddawana jest następnej destylacji, gdzie uzyskuje się dwie frakcje:

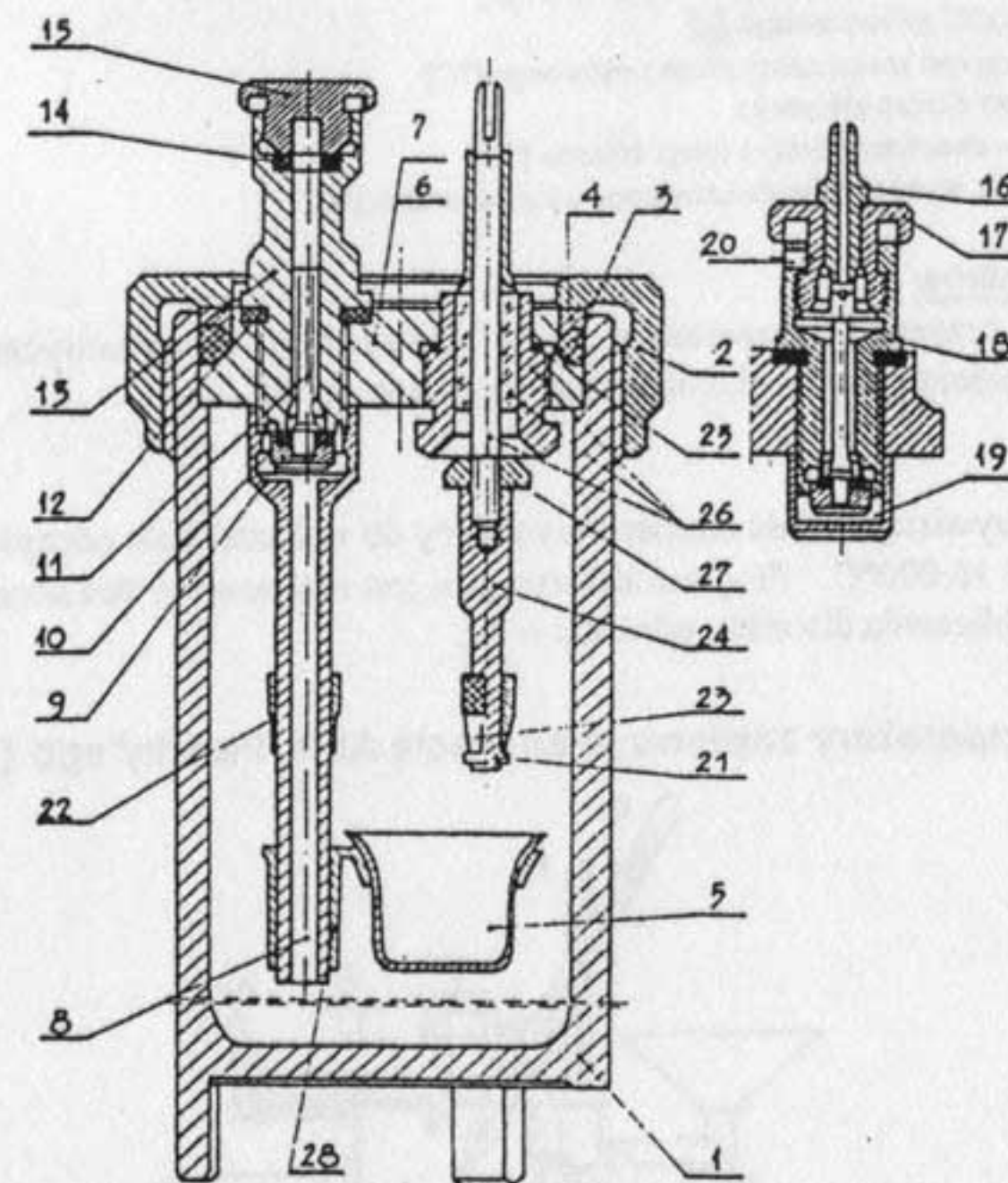
- benzyna średnia (zasadnicza część masy benzynowej),
- benzyna ciężka - stosowana do komponowania olejów napędowych i etylin.

Proces hydrowy rafinacji oleju napędowego nosi nazwę hydroodsiarczania, gdyż chodzi w nim głównie o usunięcie związków siarki. W wyniku jego otrzymuje się odsiarczony olej napędowy i gazy zawierające siarkowodór.

### 3.10 Reforming katalityczny benzyn

Benzynę średnią poddaje się procesowi reformowania na katalizatorze platynowym, podczas którego uzyskuje się wzrost liczby oktanowej LO, w wyniku reakcji cyklizacji, aromatyzacji, polimeryzacji i izomeryzacji pierwotnych składników surowca. Produktem ubocznym tego procesu jest gaz wodnorodny, zawierający oprócz wodoru domieszki innych gazów, głównie lekkich węglowodorów (nie należy mylić go z gazem wodnorodnym, pochodzącym z przerobu węgla).

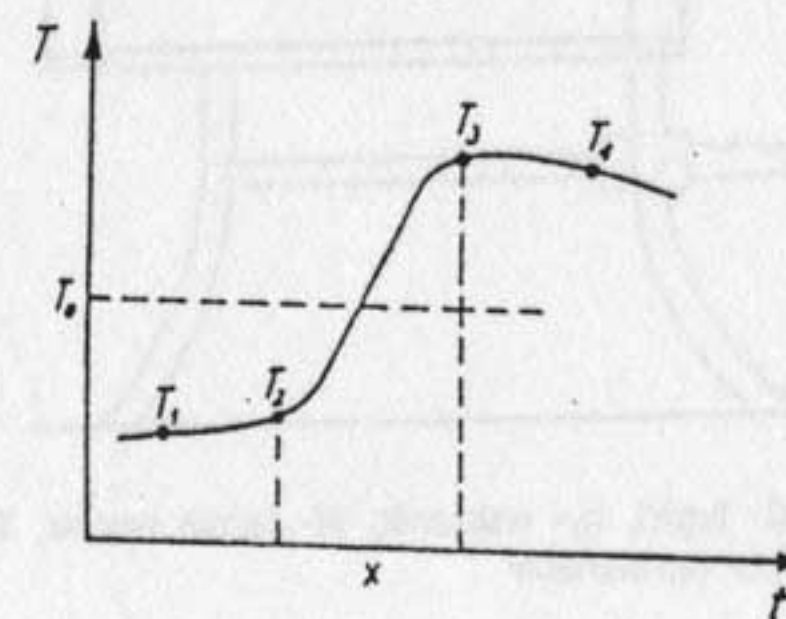
Obieg gazu wodnorodnego jest taki, że bezpośrednio z reformowania przechodzi do hydrowy rafinacji benzyny. Po procesie oddziela się go w wysokociśnieniowym separatorze i kieruje do hydrowy rafinacji olejów smarowych bądź do hydroodsiarczania olejów napędowych, skąd wzbogacony siarkowodorem jest przesyłany do instalacji Clausa.



Rys. 10 Bomba kalometryczna: 1- korpus bomby, 2- zakrętka, 3- uszczelka głowicy, 4- pierścień dociskowy, 5- tygiel kwarcowy, 6- głowica bomby, 8- rurka wlotowa, 17- regulator zaworu wylotowego, 24- przedłużacz elektrody, 28- obsada tygla.

Po dokonaniu rejestracji wszystkich parametrów niezbędnych do wyznaczenia ciepła spalania kalometr dokonuje w sposób automatyczny obliczenia bilansu cieplnego według wewnętrznego programu wyrażonego wzorem:

$$Q = \frac{C(D_1 - k) - c}{m} \text{ [J/g]}$$



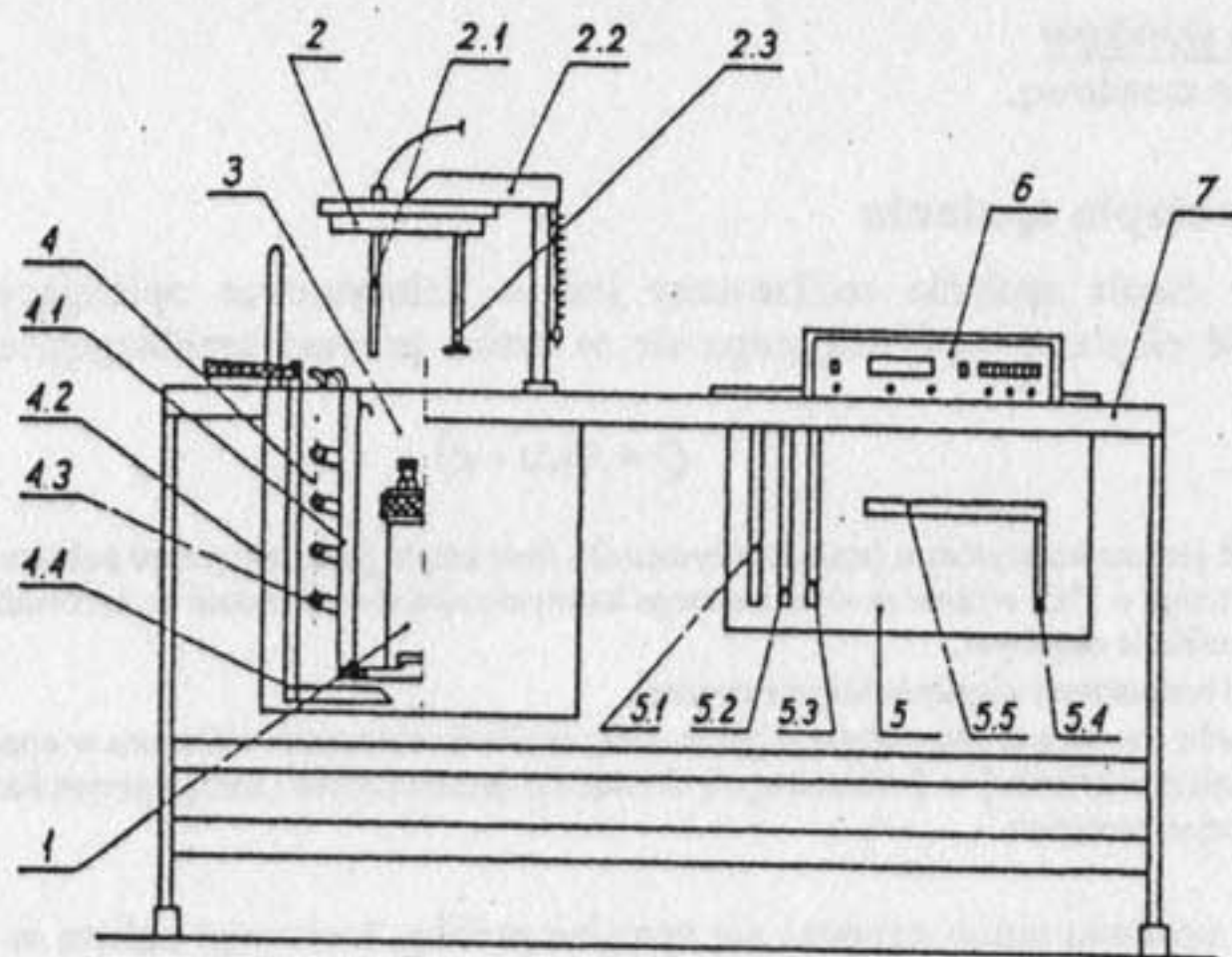
$$k = \frac{1}{2} \left( \frac{T_2 - T_1}{5} + \frac{T_4 - T_3}{5} \right) + (x-1) \frac{T_4 - T_3}{5}$$

gdzie: Q – ciepło spalania próbki paliwa  
C – pojemność cieplna kalometru [J/°C]

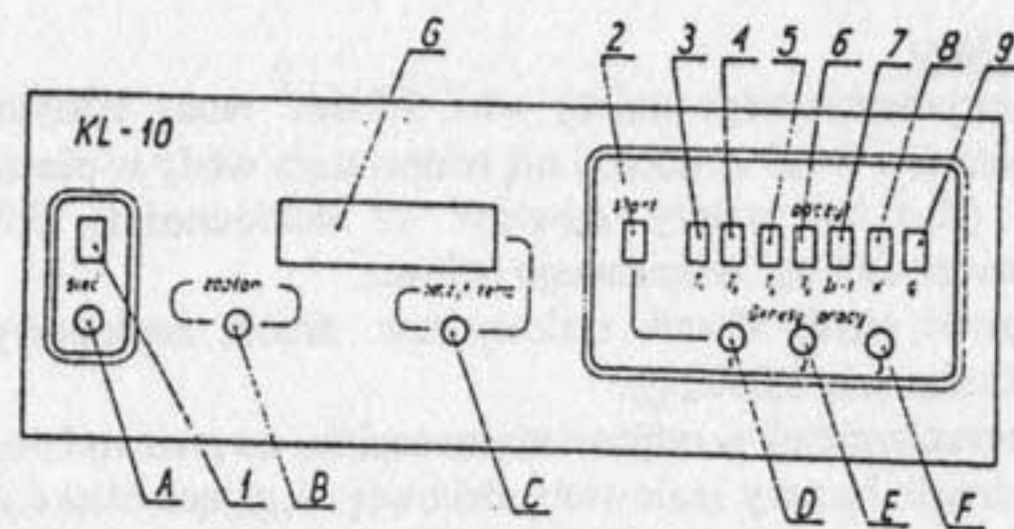


zanurzony w badanej paliwie i jednocześnie nie dotykał ścian tygielka. W chwili zamknięcia obwodu elektrycznego drucik rozżarza się i powoduje zapalenie próbki.

6. Na dno bomby wlewa się 5 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, która służy do rozpuszczenia powstających w czasie spalania tlenków azotu i siarki.
7. Bombę należy skrócić i przepłukać tlenem, a następnie napelnić do ciśnienia 2 - 3 MPa zależnie od rodzaju paliwa i umieścić w naczyniu kalorymetrycznym.
8. Po przygotowaniu kalorymetru można przystąpić do pomiaru. W tym celu należy włączyć zasilanie i po ok. 3 minutach przycisk 2 na pulpicie sterującym kalorymetru (Rys. 9).
9. Przebieg pomiaru sygnalizowany jest przez kolejne zapalanie się czerwonych diod (D, E, F). Moment startu sygnalizowany jest zapaleniem się pierwszej diody. Po okresie wstępnym (ok. 5 min) następuje zapalenie próbki, co sygnalizuje zapalenie się kolejnej diody. Rozpoczyna się główny okres pomiaru. Okres ten trwa do chwili wyrównania się temperatury w naczyniu kalorymetrycznym. Koniec pomiaru sygnalizowany jest pulsowaniem diody F.
10. Po ukończeniu pomiaru należy odczytać wartości uzyskanych parametrów ukrytych pod przyciskami 3-9 (Rys. 9) na pulpicie sterującym kalorymetru.
11. Następnie należy odłączyć od bomby przewody elektryczne, wyjąć ją z kalorymetru, otworzyć zawór wylotowy i wypuścić gazy spalinowe.
12. Otworzyć samą bombę. Ciecz z bomby przelać do kolbki, i dokonać analizy chemicznej.



Rys. 8 Zestaw do oznaczania ciepła spalania paliw: 1- bomba kalorymetryczna, 2- pokrywa kalorymetru, 2.1- czujnik temperatury, 2.2- uchwyt pokrywy, 2.3- mieszkadło mechaniczne, 3- naczynie kalorymetryczne, 4- płaszcz kalorymetru wypełniony wodą, 4.4- mieszkadło ręczne, 5- blok elektroniczny, 6- pulpit sterujący, 7- stół kalorymetru.



Rys. 9 Pulpit sterujący

### 3.11 Przerób gazu płynnego

Uzyskany z rozdziału benzyn gaz płynny, zawierający głównie propan i butan jest poddawany odsiarczaniu, gdyż pozostaje w nim nieco siarkowodoru z hydrowodorafinacji. Proces ten polega na reakcji siarkowodoru z 15-20 % wodnym roztworem monoetanoloaminy, która w temp. 25-40°C, pod wysokim ciśnieniem tworzy z nią sól. Proces prowadzi się na kolumnie w przeciwnym kierunku. Po obniżeniu ciśnienia i podgrzaniu roztworu powyżej 105°C sól ta rozpada się. Po desorpcji roztworu uzyskany siarkowódor kieruje się do instalacji Clausa. Natomiast odsiarczany gaz płynny łączy się z gazem płynnym z reformowania. Znajduje on zastosowanie jako paliwo, część natomiast jest rozdestylowywana na propan i butan.

### 3.12 Produkcja siarki

Siarkę m RG wytwarza się z zasiarczonego gazu wodorowego oraz siarkowodoru pochodzącego z odsiarczania gazu płynnego. Produkcja siarki jest ekonomicznie uzasadniona względami ochrony środowiska.

Metodą Clausa wytwarza się około 600 ton siarki miesięcznie. Jest to produkt o wysokiej czystości - 99,9 % S. Odbiorcą jej są pobliskie „Fosfory”.

## 4 Zagadnienia związane z wybranymi produktami przerobu ropy naftowej

### 4.1 Oleje silnikowe

Właściwy dobór oleju silnikowego jest kluczową sprawą dla bezpiecznej i niezawodnej eksploatacji każdego samochodu. Nie tylko wpływa na jego bezawaryjną pracę, ale powoduje zmniejszenie zużycia paliwa i oleju. Współczesny olej silnikowy jako integralny element konstrukcji silnika powinien spełniać wszystkie wymagania stawiane mu przez twórcę tego silnika. A więc:

- dobrze smarować współpracujące ze sobą części silnika, głównie łożyska wału korbowego, układu rozrządu, układu tłok-cylinder
- uszczelniać przestrzenie pomiędzy tłokiem a cylindrem
- chronić elementy silnika przed korozją, neutralizować kwaśne produkty spalania paliwa
- utrzymywać silnik w czystości, zapobiegać powstawaniu laków i osadów
- dobrze odprowadzać ciepło ze wszystkich miejsc w silniku, gdzie wzrasta temperatura na skutek tarcia
- posiadać odpowiednią lepkość, aby zmniejszyć opory tarcia, a tym samym umożliwić łatwiejszy start zimnego silnika.

Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione funkcje oleju konstruktor silnika w instrukcji obsługi danego samochodu podaje informację, jaki typ oleju silnikowego należy zastosować. Z reguły podawana jest klasa lepkości, klasa jakości i okres wymiany oleju.

#### Klasyfikacja lepkościowa

Aby ułatwić optymalny dobór lepkości oleju do smarowania określonego typu silnika i warunków klimatycznych jego eksploatacji amerykańskie Stowarzyszenie Inżynierów Samochodowych (SAE-Society of Automotive Engineers) opracowało system klasyfikacji lepkościowej SAE J MAR 93. Klasyfikacja lepkościowa dzieli oleje silnikowe na 11 klas. Oleje przeznaczone do smarowania silników w okresie zimowym podzielono na 6 klas i oznaczono symbolami liczbowymi przy których umieszczono literę W (winter) tj. SAE, 0W, 5W, 10W, 15W, 20W, 25W. Im niższa cyfra przed literą W, tym olej może być stosowany w niższych temperaturach otoczenia.



Dla olejów letnich - 5 klas lepkości (SAE 20, 30, 40, 50, 60) istotne są natomiast lepkości wysokotemperaturowe oznaczone w temp. 100°C i 150°C.

Olej silnikowy, który posiada zarówno cechy oleju zimowego jak i letniego nazywamy olejem wielosezonowym (na etykietach opakowań olejów zachodnich można spotkać dodatkowy napis multigrade. Oleje takie są oznaczone podwójną symboliką np. 15W/40, 10W/40, 5W/50 itp. Główną zaletą olejów wielosezonowych jest możliwość ich eksploatacji niezależnie od pór roku.

#### Klasyfikacja jakościowa

Klasyfikacja jakościowa określa własności użytkowe oleju i jego przydatność do smarowania danej klasy. Aby w pełni ocenić własności użytkowe oleju nie wystarczą testy laboratoryjne. Klasyfikacja jakościowa oparta jest przede wszystkim na testach silnikowych. Istnieją dwa rodzaje klasyfikacji jakościowych: wg Amerykańskiego Instytutu Naftowego -API i wg Europejskiego Stowarzyszenia Producentów Silników -ACEA. Podstawą do powstania tych dwóch odrębnych podziałów były różnice w konstrukcji silników i warunków eksploatacji pomiędzy Stanami Zjednoczonymi a Europą. Każda z nich dzieli oleje na dwie zasadnicze grupy:

- oleje do silników benzynowych
- oleje do silników wysokoprężnych

Według klasyfikacji jakościowej API oleje do silników benzynowych oznaczone są literą S, a oleje do silników wysokoprężnych oznaczono literą C. Druga litera w każdej grupie odnosi się do poziomu jakości oleju i jest przydzielana w kolejności alfabetycznej od A - klasa najniższa do J dla silników benzynowych (SA, SB, SC, SD, SE, SF, SG, SH, SJ) i do G dla silników wysokoprężnych (CA, CB, CC, CD, CE, CF-4, CG-4). Aktualnie na rynku krajowym przeważają oleje wyższych klas.

Oleje spełniające zarówno wymagania dla silników wysokoprężnych jak i benzynowych mają charakter uniwersalny i oznaczane są podwójną klasą jakościową np. SG/CD, CE/SF. Priorytet w zastosowaniu określa pierwszy człon oznaczenia jakości.

ACEA ustaliła własną klasyfikację olejową. Jednak na rynku większość olejów oznaczona jest wg. powyższej lub podawane są dwie klasyfikacje równoległe, dlatego nie będzie przytoczona w niniejszym opracowaniu.

Obie klasyfikacje są otwarte, to znaczy mogą być uzupełniane o nowe, wyższe klasy olejów. Oprócz ogólnie przyjętych klasyfikacji międzynarodowych znani wytwórcy silników spalinowych opracowali i wprowadzili własne testy badawcze, których spełnienie warunkuje dopuszczenie do stosowania oleju w ich silnikach. Specyfikacje fabryczne często stawiają wyższe wymagania użytkowe olejom silnikowym niż to określają klasyfikacje jakościowe. Spośród wielu specyfikacji producentów silników najbardziej znane są: MAN, VOLVO Volkswagen, Mercedes-Benz.

Informacje dotyczące klasy lepkości oleju, poziomu jakości wg. API i ACEA oraz (jeżeli olej spełnia) specyfikacje producentów silników, powinny być zawsze umieszczone na opakowaniu oleju. Oprócz generalnej zasady doboru oleju zgodnie z zaleceniem producenta silnika należy również uwzględnić poniższe uwagi:

- w samochodach o znacznym przebiegu nie należy dokonywać zmiany oleju na olej o wyższej jakości niż był używany (olej wysokiej jakości będzie wymywał nagromadzone laki i nagary, odłożone w silniku w poprzednim okresie; rozpuszczone osady rozszczelniają układ i może wystąpić spadek ciśnienia sprężania oraz wycieki na zewnątrz),
- oleje syntetyczne i półsyntetyczne przeznaczone są do samochodów nowych lub o niewielkim przebiegu (z podobnych powodów co w pkt. w/w nie należy ich stosować w starych, wyeksploatowanych silnikach),
- mieszania olejów dokonywać powinno się tylko wtedy, gdy dolewka wymuszona jest brakiem odpowiedniego oleju,

## Ćwiczenia laboratoryjne

### 5 POMIAR WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH PRODUKTÓW NAFTOWYCH.

#### 5.1 Oznaczanie liczby zasadowej oleju

Oleje i smary w zależności od pochodzenia zawierają zwykle nieduże ilości kwasów organicznych (tłuszczowych, naftalenowych). Liczba zasadowa określa liczbę mg KOH potrzebną do zobojętnienia wolnych kwasów znajdujących się w 1 g próbki.

##### Wykonanie pomiaru

1. W kolbce stożkowej 200 ml odważyć ok. 10 g oleju.
2. Do odważki dodać 30 ml błękitu alkalicznego.
3. Miareczkować 0,01 N alkoholowym roztworem KOH do wystąpienia różowego zabarwienia w górnej warstwie cieczy. Podczas miareczkowania energicznie mieszać.
4. Oznaczenie wykonać trzykrotnie.

##### Opracowanie wyników

Obliczyć liczbę zasadową.

#### 5.2 Pomiar ciepła spalania

Pomiar ciepła spalania realizowany jest w kalorymtrze opierającym się na bilansie cieplnym. Ilość ciepła Q wydzielającego się w czasie procesu przebiegającego w kalorymtrze wynosi:

$$Q = K(\Delta t - \epsilon)$$

gdzie:

- K - wartość cieplna kalorymtru (stała kalorymtru) - ilość ciepła jaką kalorymetr pobiera lub oddaje przy zmianie temp. o 1°C; wyznacza się dla danego kalorymtru doświadczalnie przeprowadzając w nim proces o znanym efekcie cieplnym.
- $\Delta t$  - zmiana temperatury cieczy kalorymetrycznej.
- $\epsilon$  - poprawka temperaturowa uwzględniająca straty ciepła do otoczenia, obliczona w oparciu o zmiany temp. cieczy kalorymetrycznej w 5-minutowych okresach poprzedzającym i następującym bezpośrednio po zasadniczym pomiarze.

Ciepło spalania paliw oznacza się spalając próbkę, badanego paliwa w atmosferze tlenu w tzw. bombie kalorymetrycznej zanurzonej w kalorymtrze wodnym (Rys. 8). Bomba kalorymetryczna (Rys. 9) ma kształt cylindra, jest wykonana ze stali kwasoodpornej. Od góry cylinder jest zamknięty zakręcaną pokrywą uszczelnioną pierścieniem. Przez pokrywę przechodzą dwa przewody - doprowadzający tlen i odprowadzający spaliny, zakończone zaworami.

##### 1. Wykonanie pomiaru

2. Do naczynia kalorymetrycznego należy wlać 2,7 dm<sup>3</sup> wody destylowanej i doprowadzić jej temperaturę do wartości 1-1,5°C niższej niż temperatura wody w płaszczu kalorymtru.
3. Do tygielka 5 (Rys. 10) należy odważyć (z dokładnością 0,0002 g) określoną przez prowadzącego ćwiczenie ilość wskazanego paliwa.
4. Należy przygotować cienki drucik stalowy tzw. drucik zapłonowy o długości 10-12 cm i zważyć go (z dokładnością 0,0002 g).
5. Następnie umocować tygielkę w odpowiednim zacisku na przewodzie doprowadzającym tlen, w ten sposób, aby drucik łączący izolowaną elektrodę sięgającą blisko tygielka z drugą elektrodą (rurka doprowadzająca tlen do wnętrza bomby na ogół nie izolowana od masy bomby) był



oleju opałowego W ostatecznym rozrachunku zapewni to wysoką opłacalność eksploatacyjną rafinerii.

- zmieszanie dwóch olejów różnych klas jakościowych powoduje obniżenie jakości oleju wyższej klasy (wypadkowa jakości jest w przybliżeniu proporcjonalna do składu mieszaniny olejów).

#### 4.2 Olej napędowy

W ruchu autobusowo-pasażerskim oraz transporcie samochodowym dominują silniki Diesla. Silnik ten - w porównaniu z zespołem iskrowym Otta - charakteryzuje się dobrą sprawnością i rzadko spotykaną trwałością, a w dodatku olej napędowy jest tańszy od benzyny, gdyż prostsza jest jego wytwórczość w każdej rafinerii.

Ale problemem silników Diesla jest niekorzystny dla środowiska skład spalin. W cylindrze tego silnika powietrze ogrzewa się poprzez gwałtowną kompresję, a wtryskiwane paliwo (przy nadmiarze tlenu) spala się w temperaturze około 1000°C, co doskonale odpowiada wszelkim warunkom dla tworzenia się najpierw tlenku azotu, a potem NO<sub>2</sub>. W obecności światła słonecznego z dwutlenku azotu tworzy się szkodliwy dla środowiska ozon. Katalityczne metody usuwania tlenków azotu - jak ma to miejsce w silnikach Otta - nie znajdują tu zastosowania z powodu nadmiaru tlenu w spalinach. Powoduje to szybkie zatrucie wszelkich katalizatorów, a wysoka zawartość NO<sub>x</sub> w spalinach jest po prostu częścią składową procesu spalania w silnikach dieslowskich. Trzeba w dodatku uwzględnić i to, że często dochodzi w tych silnikach do niepełnego spalania węglowodorów.

Są to jednak silniki o tak długiej żywotności i znacznej ekonomiczności eksploatacyjnej, że - jako niemożliwe do zastąpienia innymi - wymagają dalszych udoskonaleń konstrukcji oraz modyfikacji ich paliwa. W ostatniej dekadzie wytwórcy silników wprowadzili szereg innowacji: zestawiono częściową recyrkulację spalin elektronicznie sterowanego wtrysku paliwa, czy udoskonalenie geometrii komory spalania - co zaowocowało dostrzegalną obniżką emisji tlenków azotu do atmosfery. Ale wciąż jeszcze nie dokonano oczekiwanych innowacji w jakości oleju napędowego, którego liczba cetanowa (miara zapłonu paliwa) jest wciąż bardzo niska i w ogromnej większości rafinerii nie przewyższa 51 jednostek (a w krajowych osiąga najwyżej 50). Konieczne jest również znaczące zredukowanie zawartości aromatów w tym paliwie.

Pierwszy istotny krok poprawy w tym ważnym dla środowiska problemie - jakim jest poprawa jakości paliwa - odniósł koncern Air Products and Chemicals Inc. Alleutown, PA USA (Prter J.A.Tijm; Światowy Kongres Metanolu, 1997, Floryda). Opracował on jednostopniowy proces wytwarzania eteru dwumetylowego bezpośrednio z mieszaniny gazów CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> w temperaturze 250°C i pod ciśnieniem 5-10 MPa na mieszaninie dwóch katalizatorów: Pierwszy jest sporządzony na bazie miedzi, a drugim okazała się specjalna odmiana tlenku glinu tzw. g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Eter dwumetylowy powstaje na drodze odwodnienia dwóch cząstek metanolu. Jego temperatura wrzenia wynosi -23°C. W normalnych warunkach jest on gazem, a jego prężność par jest nieomal średnią z propanu i butanu. Wszystkie je można bardzo łatwo skroplić, a ich ciekłe fazy okazują ciśnienie około 1,5 MPa w letnich warunkach. Są łatwe w przechowywaniu i transporcie - i to w cysternach oraz butlach stalowych. Eter dwumetylowy jest powszechnie znany, gdyż od 1923 roku wytwarzano go jako produkt uboczny we wszystkich wytwórniach syntezy metanolu, stosujących cynkowe i/lub chromowe katalizatory. Od lata jest powszechnie stosowany jako czynnik aerozolowy - gdyż uznaje się go za przyjazny środowisku - przy wytwórczości perfum, lakierów do włosów itp. kosmetyków. Zastępuje on z powodzeniem szkodliwe dla środowiska węglowodorowe fluoropochodne.

Istotą innowacji koncernu Air Products and Chemicals jest opanowanie procesu tzw. oligomeryzacji (łączenia się ze sobą kilku cząstek) eteru dwumetylowego do fazy ciekłej w normalnych warunkach otoczenia. A w takiej postaci łatwo mieszać ciekły eter dwumetylowy z klasycznym olejem napędowym każdej rafinerii i to w dowolnej proporcji. Ten eter - jak każdy inny - charakteryzuje się tlenowym mostkiem, łączącym grupy metylowe. Jeśli teraz zmiesza się ten związek tlenowy z klasycznym olejem napędowym, to im więcej będzie pierwszego, tym szybsze będzie spalanie takiej mieszaniny w silniku - a zatem wyższa będzie liczba cetanowa. Autorom



powiodło się sporządzenie mieszaniny oleju napędowego i eteru dwumetylowego, osiągającej liczbę cetanową 104, a Amerykanie osiągnęli nawet 117,5!

Trzeba podkreślić, że sam eter dwumetylu miesza się z olejem napędowym w każdej proporcji również bez uprzedniej oligomeryzacji, tylko jest to technicznie bardziej uciążliwe i z uwagi na prężność par - ograniczone. Jest to jednak operacja identyczna, jak dodawanie mieszaniny propanowo-butanowej do benzyn, co jest oczywiście przez rafinerie powszechnie praktykowane.

Jak podano wcześniej - a w tym miejscu trzeba to przypomnieć - prężność par eteru dwumetylowego odpowiada średniej z propanu i butanu. Najważniejszym sukcesem technologicznym jest jednak płynny - w warunkach otoczenia - oligomer eteru dwumetylowego. Do silników dieselskich można go stosować samodzielnie (po doborze odpowiednich olejów smarowych), jak i w dowolnej mieszaninie z klasycznym olejem napędowym, uzyskując następujące korzyści:

- podnosi się liczbę cetanową,
- obecny w eterze tlen sprzyja efektywniejszemu spalaniu paliwa w cylindrze,
- eter toleruje nieco wyższe zawilgocenie paliwa, niż sam olej napędowy,
- obniża zawartość siarki w paliwie, gdyż sam jej nie zawiera,
- skraca opóźnienie zapłonu przy niskiej temperaturze,
- obniża poziom hałasu silnika.

#### 4.3 Gudron

Efektywne zagospodarowanie pozostałości z próżniowej destylacji ropy (gudronu), to od wielu lat główny temat badawczo wdrożeniowy czolowych koncernów naftowych. W przetwórstwie gudronu (prawie 25% mas. przetwarzanej w świecie ropy), tkwią nie tylko ogromne rezerwy dla produkcji paliw silnikowych, ale i możliwość ochrony środowiska naturalnego, zanieczyszczanego podczas spalania tego półproduktu.

Uwzględniając presję na ograniczenie, a od 1.01.2003 r. na wyeliminowanie, ze względów ekologicznych, stosowania ciężkiego oleju opałowego o zawartości siarki powyżej 1% mas. (stosownie do wymogów Dyrektywy 1999/32/EC), konwersja gudronu do lżejszych i wyższej jakości produktów staje się jednym z najważniejszych zadań każdej rafinerii. Poszerzenie konfiguracji technologicznej rafinerii o procesy konwersji pozostałości z próżniowej destylacji ropy oraz malowartościowych, ubocznych, ciężkich półproduktów zdecydowanie poprawia tzw. *Complexity Factor*, który jest podstawowym kryterium klasyfikacji rafinerii w zakresie poziomu technologicznego oraz konkurencyjności. W Polsce problem ten został, jak dotąd, rozwiązany jedynie przez PKN w Płocku, gdzie w listopadzie 1999 r. uruchomiono kompleks instalacji hydrodesiarczania gudronu (HOG) o wydajności 1,8 mln ton wsadu rocznie. Wydajność instalacji HOG jest wystarczająca dla przetworzenia pozostałości próżniowej (gudronu), uzyskanej z 12,6 mln ton przerobu ropy rocznie.

Efektywny proces konwersji gudronu wraz z ciężkimi półproduktami z niektórych procesów przerobu destylatów olejowych powinien zapewniać:

- obniżenie ciężaru cząsteczkowego surowców wyjściowych;
- zwiększenie udziału struktur uwodornionych w produktach;
- usuwanie heteroatomów siarki, tlenu i azotu oraz ciężkich metali z materiału wsadowego.

Konwersja gudronu bywa realizowana wg procesów termicznych, wodorowych (w obecności katalizatorów), zgazowania (z udziałem tlenu i pary wodnej). Obecnie preferowane są procesy wodorowe (ich zaletą jest produkcja niskosiarkowego oleju opałowego), a zgazowanie ciężkich pozostałości jest powszechnie uznawane za technologię najbliższej przyszłości (przy trwałych cenach ropy powyżej 32 USD/b okazują się bardzo opłacalne). Efektem procesów wodorowych jest nie tylko wysoki poziom konwersji ciężkich pozostałości, ale i usunięcie niepożądanych związków siarki, azotu i tlenu, a także metali ciężkich.

Oleje ciężkie z procesów wodorowych mają dobre własności jako wsad dla instalacji krakingu katalitycznego, a nawet koksowania i w tych procesach mogą być dalej przetwarzane do komponentów paliw silnikowych. Metody krakingu termicznego gudronu są najczęściej stosowane w rafineriach Europy Środkowej i Wschodniej. Ich znaczenie spada w miarę wprowadzenia nowych metod produkcji olefin, dziś sprzęganych z procesami fluidalnego krakingu katalitycznego frakcji próżniowych wraz z pozostałościami po deasfaltyzacji i odżywicowaniu gudronu.

Kraking termiczny nie budzi zainteresowania biur projektowych, opracowujących budowę nowych, względnie modernizujących stare rafinerie. W takich przypadkach wybierane są inne, bardziej efektywne metody przetwarzania ciężkich pozostałości z przerobu ropy. Generalną cechą wszystkich metod termicznych jest relatywnie niska jakość półproduktów, wymagających dodatkowych, kosztownych metod obróbki do pełnowartościowych wyrobów handlowych.

Visbreaking jest procesem łagodnego krakingu termicznego wsadu w piecu rurowym oraz gwałtownego schładzania produktów w celu zahamowania rozkładu węglowodorów do koksu. Osiągana konwersja w granicach 10-20% mas. półproduktów wrzających do 350°C, zapewnia znaczny spadek lepkości mieszaniny półproduktów, a dodatkowe ilości gazów opałowych i komponentów paliw silnikowych poprawiają ekonomikę przerobu ropy. Firmy PDVSA - INTEVEP (Wenezuela), UOP oraz Foster Wheeler (USA) zmodyfikowały proces visbreakingu pod nazwą AQUACONVERSION. Umożliwia on osiągnięcie konwersji przerabianego gudronu (o początku wrzenia około 500°C) w granicach 33-42% mas. (visbreaking jedynie w granicach 10-20%).

Przesłanką do opracowania tej technologii był (i nadal jest) prognozowany wzrost wydobywania ciężkiej, wysokosiarkowej ropy, której przerób wymaga nowego, zmodyfikowanego podejścia technologicznego. Przewiduje się, że do roku 2010 gęstość ropy w skali światowej może wzrosnąć średnio z obecnych 34°API do 31,7°API, natomiast siarki z 1,4 do 2% mas. Proces AQUACONVERSION został w 1997 r. wdrożony na skalę przemysłową w rafinerii ISLA w Curacao (Wenezuela) w ramach modyfikacji jednej z dwóch istniejących instalacji klasycznego visbreakingu.

Zaletą nowej technologii jest znaczne ograniczenie kondensacji węglowodorów aromatycznych (z nich tworzą się asfalteny, a w dalszej fazie wtórnych reakcji nawet koks) i redukcja wielkości lepkości oleju przy osiąganym stopniu konwersji z równoczesną, zadowalającą stabilnością jakości oleju opałowego. Ograniczenie koksowania wsadu umożliwia prowadzenie zmodyfikowanego visbreakingu przy wyższej konwersji gudronu, przy której uzyskuje się olej opałowy o niższej lepkości oraz wyższej stabilności, a równocześnie wyższy bywa uzysk lekkich półproduktów.

W procesie AQUACONVERSION stworzone zostały warunki do uwodornienia wolnych rodników pojedynczych pierścieni aromatycznych przed ich kondensacją do asfaltenów. Dzięki działaniu katalizatora zachodzi addycja stosunkowo niewielkich ilości wodoru do podwójnych wiązań w wolnych rodnikach nienasyconych węglowodorów oraz ich związków aromatycznych. W ten sposób wzrasta stosunek H:C w oleju i poprawia się jego jakościowa stabilność - tzn. obniża się zdolność do koksowania.

Rafineria Gdańska stoi przed wyborem procesów zagospodarowania gudronu oraz ciężkich pozostałości z bloku olejowego. W świetle przeprowadzonych studiów i badań racjonalny wydaje się zakup know-how technologii AQUACONVERSION, z której ciężka pozostałość zostanie skierowana do tlenowo-parowego, ciśnieniowego zgazowania. Do tego celu najlepsze są generatory firmy TEXACO, umożliwiające zgazowanie dowolnego oleju opałowego z domieszką około 20% mas. mialu węglowego, którego udział w tym procesie podnosi opłacalność przedsięwzięcia, gdy wytworzoną mieszaninę tlenu węgla z wodorem przerabia się w I stopniu w wytwórni syntezy metanolu, a w II stopniu w elektrowni z turbinami gazowo-parowymi.

To właśnie na tym polu wręcz niezbędna jest kooperacja PKN Orlen SA z Rafinerią Gdańską. Intensyfikacja przerobu ropy do ok. 18 mln ton rocznie wymaga nowej inwestycji dla przetwarzania dodatkowych ilości gudronu. Racjonalnym rozwiązaniem jest budowa tak w Gdańsku, jak i w Płocku instalacji AQUACONVERSION oraz wspólnej wytwórni zgazowania