

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ. А. АБДУҚАДЫРОВА

МҰНАЙ ЖӘНЕ ГАЗ ХИМИЯСЫ

Оқулық

Алматы, 2013

ӘОЖ 665.6/.7 (075.8)

КБЖ 35.514я73

А 14

Пікір жазғандар:

Бейсебеков М.К. – химия ғылымдарының докторы, профессор;

Жылқыбаев О.Т. – химия ғылымдарының докторы, профессор.

Абдуқадырова Қ.А.

А 14 Мұнай және газ химиясы: Оқулық. /Қ.А.Абдуқадырова. / Алматы-2013.

ISBN 978-601-7427-17-7

Оқулықта мұнайдың шығу тегінен бастап алғашқы кен орындары ашылуының негізгі тарихи кезеңдері, іздеу-барлау жұмыстары, мұнайды өндірудің әдіс-тәсілдері берілген. Мұнайды өңдеудің термиялық, термокаталитикалық, гидрогенизациялық процестерінің химизмі, қондырғылардың технологиялық сызбанұсқалары, технологиялық режимі қарастырылған.

Оқулық жоғары педагогикалық оқу орындарының «5В011200-Химия», «5В060600-Химия» мамандықтарының студенттеріне элективтік пән ретінде ұсынылады.

ӘОЖ 665.6/.7 (075.8)

КБЖ 35.514я73

ISBN 978-601-7427-17-7

© Абдуқадырова Қ.А., 2013

© ҚР Жоғары оқу орындарының
қауымдастығы, 2013

**Қазақ мұнайының 115 жылдығына және
Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университетінің
70 жылдығына арнаймын**

Автордан

АЛҒЫ СӨЗ

ҚР БЖҒМ Білім беру стандартына сәйкес «Мұнай химиясы» пәні қазіргі кезде жоғары педагогикалық оқу орындарының оқу бағдарламасына элективтік курс ретінде енгізілді.

Ұсынылып отырған оқулық «5В011200-Химия», «5В060600-Химия» мамандықтары бойынша білім алатын студенттерге арналып дайындалды. Элективтік курс ретінде қазақ тілінде жарық көрген мұнай химиясы пәнінен жоғары педагогикалық оқу орындарының студенттеріне арналған оқулық жоқтың қасы.

Заманауи технологияның дамуына сай педагогикалық химия маманы мұнай-газ саласы бойынша жан-жақты білім алып, жетістіктерге жету үшін, мұнайдың шығу тегінен бастап, мұнайды өңдеудің негізгі процестерін, мұнай өңдеуде қолданылатын қондырғылардың сызбанұсқасын дұрыс түсініп, оларға есептеулер жүргізе білуге машықтануы қажет.

Берілген оқулықта мұнай кен орындары ашылуының негізгі тарихи кезеңдері, іздеу-барлау жұмыстары; мұнайды өндіру мен өңдеудің технологиясы; қондырғылардың есептеулері мен қажетті параметрлері, мұнайдың құрамы мен классификациясы және қасиеттері; мұнай өнімдерін қолдану бағыттары; ҚР мұнай өңдеу саласында туындап отырған экологиялық жағдайлар қарастырылған.

Сондай-ақ кітапта газ өнеркәсібі туралы кеңінен берілген.

КІРІСПЕ

Қазақстан Республикасының Президенті Н.Ә.Назарбаев Қазақстан халқына Жолдауында (2010) анықтаған – «Біздің энергетика мен мұнай химиясын дамытудағы басты мәселе, энергетикалық өнімдердің қосымша құнын арттыру арқылы, осы секторлардың кірістілігін арттыру. Әсіресе, басымдылық секторлар – мұнай химиясы, газ ресурстары, экспорттық энергетикалық маршруттарды басқару тиімді болуы тиіс».

Қазақ мұнайы елімізді әлемдегі үлкен экспортты елдердің қатарына қосты. Мұнай – байлық, үлкен қазына. Кейінгі жылдары орасан зор қарқынмен дамып келе жатқан мұнай саласы Қазақстанның әлемдік қоғамдастықтағы рөлін көрсетті.

Қазақстанның табиғи ресурстарын тиімді басқарудағы бағыттардың бірі – шикізатты, соның ішінде көмірсутек шикізатын кешенді өндеудің инновациялық өндірістерін құру болып табылады.

Энергетикалық ресурстар мүмкіндігін барынша пайдалануды, өзіндік құны жоғары мұнай-химия өнімдерін шығаруды қамтамасыз ететін, өзара байланысты өндірістерді құру – көшбасшы инвестициялық жобаларда көзделген, оларды іске асыру Қазақстан экономикасының бәсекеге қабілетті болып дамуын қамтамасыз етеді.

Қазақстанның мұнай саласы – Қазақстан экономикасының негізгі салаларының бірі болып табылады.

Ғарыштық түсірілімдер мен жерде жүргізілген зерттеулер нәтижелері бойынша, Каспий теңізінің солтүстік аймағында мұнай қоры 3-3,5 млрд. тонна, газ қоры 2-2,5 трлн.м³ құрайды. Қазіргі уақытта республикада Теңіз, Қаламқас, Қарашығанақ, Өзен, Жаңажол, Кенкияқ және тағы бірқатар ірі мұнай кен орындары іске қосылған.

Республиканың басқа ірі мұнай-газ аудандары Оңтүстік Маңғыстау-Үстірт ойпаңы және көтерілімі. Мұнда сұйық көмірсутегі қорының 56%-на жуығы кездеседі. Атырау – 75,6%, одан кейін Ақтөбе 9,1% қорға ие.

Мұнайдың дүниежүзілік барланған қоры – 306 млрд.тонна. Оның 95 млрд.тоннасы – өндірістік өндірілетіні. Мұнай кен орындарының әлемдегі елдерде және аймақтарда орналасуы біркелкі емес. Жер шарында барланған 10 мың мұнай және газ кен орындары бар. Оның

ішінде 1500 мұнай және 400-ден астам газ кен орындары біздің елде ашылған.

Республикадағы үлкен мұнай қоры мен техникалық-экономикалық көрсеткіштері мұнайды өндірудің көлемін күрт өсіруге мүмкіншілік береді.

Қазіргі уақытта Қазақстан жылына 50 млн. тонна мұнай өндіреді. Мұнай өнімдерін қазіргі уақытта сан алуан мақсаттар үшін пайдаланады Мұнайды ішкі қолдану 20-25 млн. тоннаны құрайды.

ҚР Сараптау агенттігінің мәліметі бойынша ТМД елдерінің мұнай өндірушілерінің ішінде Қазақстан Ресейден кейін екінші орында тұр, ал 90 мемлекет кіретін әлемдік бірлестіктің алғашқы 30-ына кіреді.

Қазақстанда мұнай өңдеу 1945 жылы алғашқы рет басталды. Қазіргі уақытта республикада үш мұнай өңдеу зауыттары жұмыс істейді. Бұл зауыттарда дайын мұнай өнімдері алынады. Оларға: Атырау, Шымкент, Павлодар мұнай өңдеу зауыттары жатады, олардың жалпы қуаты жылына 19,4 млн. тоннаны құрайды.

Мұнайдан отын алумен қатар, қазіргі кезде мұнайды көптеген тұрмыстық заттар алуда бастапқы зат ретінде қолданады. Онымен өндірістің арнаулы саласы мұнай-химия өнеркәсібі айналысады. Химиялық өнеркәсіпте мұнайды дұрыс қолдану арқылы көптеген заттарды мұнайдан жетілдірілген процестер арқылы бөле отырып, алынған заттарды фармацевтика, бояу, машинажасау, авиация, жеңіл өнеркәсіп және т.б. бірқатар салаларда пайдаланылады.

I тарау

Мұнай кен орындары ашылуының негізгі тарихи кезендері

1.1. Қазақстандағы ең алғашқы мұнай көздерінің ашылуы

Қазақстанда мұнайды іздеу мен барлауға бағытталған жұмыстар 1892 жылы Жайық-Жем алабында басталды. 1899 жылы қазақтың алғашқы мұнай кен орны – Атырау облысы Жылыой ауданына қарасты Қарашұңғыл алаңындағы №7 ұңғымадан 40 м тереңдіктен тәулігіне 25 тоннаға дейін өнім беретін мұнай бұрқағы атқылады. Бұл, бүгінде дүниежүзіне мәлім болған Қазақстан мұнайының алғашқы тамшылары болатын. Қарашұңғыл мұнайы туралы хабар Алтайдан Оралға дейін тарап, Ембі-Каспий аймағында мұнай қорын іздестіру жұмыстарын кең көлемде жүргізуге мүмкіндік туды. Содан кейін Доссор, Мақат, Ескене өңірінде терең бұрғылау жұмыстары қолға алынды.

1911 жылы Доссор кеніші ашылып, Ембі мұнайын игеруге жаңа қадам жасалды. Екінші мұнай фонтаны, 1911 жылы 29 сәуірде Доссорда бұрғыланған №3 скважина 226 метр тереңдіктен 16,7 мың тонна мұнай берді. Қарашұңғыл мен Доссор кенорындарының мұнай қоры, Қазақстан мұнай өндірісінің алғашқы тарихи беті болып саналады.

1915 жылы Мақат мұнай кені пайдаланылуға берілді. «Ағайынды Нобельдер» серіктестігінің Новобогатинскіде (Қамысқалада) бұрғылаған 2/64 скважинасынан тәулігіне 50 т мұнай беретін фонтан атқылады. Мақат пен Доссорда өндірілген мұнай 1915 жылы 272746 тоннаға жетті. 1915 жылы ашылған Мақат – Атыраудың үшінші мұнайлы перзенті болып тарихқа енді.

1.2. Орал-Ембі мұнай-газ бассейні

Тарихқа жүгінсек, Орал-Ембі мұнай-газ бассейні туралы деректер Ресей патшасы I Петр тұсында-ақ, Қазақстан даласына Астраханнан Хиуаға дейін сапар шеккен, әскери экспедицияның бастығы Бекович-Черкасский қолжазбаларында кездеседі және еліміздің батыс өңірінің тұнған байлығы туралы дәлелдер бар.

Атырау өңірінде мұнай қорының бар екендігі ертеден белгілі болған. Жайық-Жем алабы мен таулы Маңғыстаудың жер бетіне шығып жатқан және тайыз құдықтарға жиылған мұнайын қазақтар ерте кезден пайдалана білген. Сол жерді қоныстанған көшпенді қазақтар жер бетіне шығып жатқан мұнайды сүзіп алып жағар майлар жарық және емдік заттар ретінде пайдаланған.

Бірақ олар бұл үлкен қазынаның түймедей бір ғана шеті екендігін аңғармады.

XIX ғасырдың алғашқы жартысында Жайық пен Жем өңірінде жер қойнауы зерттеле бастады. Оны зерттеушілер – И.Лепехин (1768), П.И.Рычков (1772), П.С.Паллас (1773), Г.Гельмерсен (1836), т.б. Олар Атыраудың географиялық және топографиялық құрылымына, су қорлары мен кен байлықтарына геологиялық сипаттама берді. Бұл зерттеушілердің алғашқы деректері осы саладағы ғылымның қалыптасуына көп әсерін тигізді.

Бертін келе осы өңірді зерттеуші ғалым Н.А.Северцев 1860 жылы «Горный» журналына қазіргі Доссор маңындағы зерттеу еңбегін жариялады. Бұл еңбекте Доссор кені жайлы алғашқы тұжырымдама жасалса да, ол кезде бұл аса құнды болжамға ешкім мән бере қоймады.

Орал-Ембі мұнай-газ алабы Атырау, Ақтөбе, сонымен бірге Астрахань, Волгоград, Саратов облыстарына және Қалмақ АССР аудандарына қарасты 500 мың шаршы километр жерді алып жатыр. Осы территорияда сол жылдары жүргізілген геологиялық және геофизикалық зерттеулер мұнайдың үлкен қорын табуға мүмкіндік туғызды. Мұнай кен орындары тұз күмбездерінде шоғырланған, ондай күмбездерінің саны 1700-ге жетеді.

Жаратылыстанушылар мен топографтардың бұрын зерттеген материалдарымен танысқан Ресей геологиялық комитеті 1874 жылы Батыс Қазақстанға тау-кен инженері Д.В.Кирпичниковты жібереді. Қаражыңғыл, Иманқара және Доссор сияқты болашақ мұнай кен орындары орналасқан аудандарды зерттеп, ол мынадай тұжырымға келгенді: «Доссорда мұнай өте көп, бірақ бұл байлықты пайдалану өте қиынға соғады, себебі тұщы су жоқ, қатынас жол жоқ, шабынды жер жоқ». Рязань-Орал қоғамы мен геологиялық комитетінің ұйымдастыруымен 1892 жылы Доссорда бес, Іскінде бір және Қаражыңғылда бес ұңғыма бұрғыланды.

1863 жылы Академик Паллас Ембі өзені аңғарында мол мұнай қорының бар екенін анықтайды. Бірақ бұл кең аймақта геологиялық зерттеу жұмыстары тек қана өткен ғасырдың екінші жартысында басталады, Орал-Ембі өңірін толық зерттеу жұмыстары 1892 жылдан бастап кең қанат жайды.

Қазан революциясына дейін Орал-Ембі алабында сегіз мұнай қоғамы жұмыс істеді. 1912 жылдан бастап, Ресей геологиялық комитетінің тапсырысымен геологтар А.Н.Замятин мен Н.Н.Тихонович Ақтөбе облысында геологиялық зерттеулер жүргізеді. 1920-1921 жылдары жас Кеңес одағы азамат соғысына байланысты Кавказ мұнайынан уақытша айырылғанда, елімізді мұнаймен қамтамасыз еткен Ембі бассейні болды. Оның мұнайын тасу үшін Александров-Гай-Ембі темір жол құрылысы басталып, 1927 жылы аяқталды. 1920 жылы ұйымдастырылған «Ембі мұнай» тресі мұнай кәсібін қайта қалпына келтіруге үлкен үлес қосты.

Ұлы Отан соғысынан кейін Батыс Қазақстан геологиясын «Қазақстан мұнай бірлестігі», «Ақтөбе мұнай барлау» тресі, «Қазақтың геофизикалық ұйымы» кейіннен болған «Қазақстан нефтегеофизика» тресі, «Аэрогеологиялық» және «Уральск неф-теразведка» трестері зерттеген болатын. Жаңа геофизикалық әдісті қолдану арқылы Қошқар, Тентексор, Мұнайлы, Тілес, Қаратөн, Тереңөзек, Тәжіғалы және Қарсақ сияқты жаңа мұнай кен орындары ашылып, Таңатар мен Прорвада мұнай өндіру жұмыстары басталды және Ембінің солтүстігінен Кеңқияқ, Көкжеде, Құмсай, Қопа, Ақжар кеніштері табылды.

1.3. Құлсары мұнай кәсіпшілігі.

Құлсарыдағы зерттеу жұмыстары

1932 жылдан бастап, ескі мұнай өнеркәсібі Доссор мен Мақаттың қатарына, жаңадан Байшонас, Іскін, Қосшағыл, Сағыз, Құлсары кен орындары қосылды.

1933 жылдан бастап Құлсары зерттеле бастады, оның бүкіл аумағы анықталды. 1934-1936 жылдары Құлсары алаңын А.А.Борисов, А.И.Храмм, М.М.Авдеев және басқа да білікті ғалымдар зерттеді. Алғашқыда бұл жұмыстар баяу өріс алды, себебі бұл аймақта да (ол Қосшағылдан 20-30 шақырым жерде орналасқан) ауыз суы ащы, жері тақыр, сорлы болғандықтан, барлау жұмыстарын жүргізу

оңайға түспеді. Мұнай-газ қорының барлығы анықталған соң, 1938 жылдың басынан бастап Құлсары алаңын бұрғылауға бар күш-жігер жұмылдырылды, бұл алаң «жауапты учаске» деп жарияланды. Оның ашылып, қатарға қосылуына «Ембі мұнай» тресінің сол кездегі (1938-1941 жылдар) басшылары – Я.В.Лаврентьев, И.И.Курус, Н.В.Неволин, С.Өтебаев және т.б. қыруар еңбек сіңірді.

Үлкен еңбектің алғаш жеміс берген күні 1938 жылғы мамырдың 27 жұлдызы еді. 10-шы ұңғыманың орта юра қабатынан 1001-1008 метр тереңділік аралығынан қуатты мұнай бұрқағы атқылап, Құлсарының баянды болашағын баршаға аян етті. Мұнай қысымы 100 атмосфераға жетіп, ұңғының тәуліктік өнімі 50-60 тонна болды. Бұған іле-шала 182-ші ұңғысынан да мұнай атқылады, оның тәуліктік өнімі 200 тоннаға жетті. Бұлар болашақ Құлсары мұнай кәсіпшілігінің дүниеге келуін түпкілікті бекітті. 1939 жылғы қаңтардың 1 жұлдызында Қазақстанның мұнай байлығының шалқуына қомақты үлес қосқан Құлсары кәсіпшілігі құрылды.

Құлсарының қатарға қосылуына байланысты Жылыой ауданында мұнай өнімінің жоғары деңгейіне қол жетті, ол 1938 жылы 1937 жылмен салыстырғанда 32%-ға, ал 1939 жылы 60%-ға артты. Құлсары мұнайының артықшылығы: оның құрамында жанғыш газ басым болды, ол қабат қысымынан шығысымен-ақ өздігінен жоғары көтеріледі.

Қазақстан тарихында тұңғыш рет осы кәсіпшілікте арзан отын-жанғыш газ ауданның өндірістік және тұрмыстық қажеттеріне пайдаланылды. 1940 жылы мұнда 4 миллион текше метр газ пайдаланылған екен. Аса қарқынды еңбек еткен мұнайшылар 1941 жылы Ұлы Отан соғысы алдындағы жылдарға қарағанда 2 есе артық мұнай өндірген.

Ал 1942 жылдың бірінші тоқсанында тәуліктік өнім 700-800 тонна болды. Соғыстың соңғы жылдары Құлсарының мұнай өнімі 188 мың тоннаға жетіп, жалпы соғыс жылдарында майданға 683 мың тонна мұнай жөнелтілді.

Бассейндегі ірілерінің бірі – Құлсарыда ондаған фонтанды ұңғымалардың өзі барлық Орал-Ембі бассейніндегі мұнай өндірісінің 70%-ын береді.

Каспий ойысы тұз күмбездеріне бай және оның өнеркәсіптік мұнай-газдылығы ертеден белгілі. 500 шаршы километр жерде мыңнан

аса тұз күмбездері орналасып, олардың 300-і Еділ-Жайық аралығында орналасқан. 1959-1960 жылдары Ақтөбе облысында Прорва мен Боранкөл мұнай кәсібі қосылды.

Каспий бойы ойысындағы осы бассейннің маңында 32 мұнай-газ кен орындары кездеседі. Ембі бассейнінің мұнайы мен газы жер үстінен 50 метрде, 2417 метрлік тереңдікте орналасқан. Ал негізгі қоры 800 метр тереңдіктің маңында. Бассейннің ірі кен орындары Кеңкияқ, Прорва және Боранкөл. Кен орындарынан негізінде мұнай насос арқылы сору әдісімен өндіріледі. 1966 жылы Прорва кенорны пайдалануға беріліп, Кеңкияқты игеру басталды. Сол сияқты, 1967 жылы Жетібай кенорны пайдалануға берілді. Маңғыстау мұнай өнімі 1965 жылғы 300 мың тоннадан 1970 жылы 10,7 млн. тоннаға дейін өсті.

1970 жылы Өзен кенішінде дүниежүзінде алғаш рет қабат арасында ыстық су айдайтын өндірістік қондырғы іске қосылды. Сол жылы мұнай өндірудің компрессорсыз газлифтті тәсілі қолданылды.

1.4. Маңғыстау өңіріндегі іздеу және барлау жұмыстары

Маңғыстау түбегі күн райының қаталдығына қарамастан, геологтардың назарын ертеден аударған еді. Оңтүстік Маңғыстауда мұнай мен газды іздеу-барлау жұмыстарын жүргізу үшін, «Қазақстаннефть» бірлестігінің құрамында, 1957 жылдың сәуір айында, арнайы «Мангышлакнефтегазразведка» тресі ұйымдастырылды. Егер барлық еліміз болып көмектеспесе, Маңғыстау түбегінің мұнай байлығын игеру өте қиын болатындығы өзінен-өзі белгілі болды. Өзен мен Жетібайда өнеркәсіптік барлау жұмыстары 1962 жылы басталып, мұнай мен газдың қоры ірі, көп қабатты екендігі дәлелденді де, сусыз қатал түбектің одан әрі дамуын осы жұмыстар шешті. Аз уақыттың ішінде ондаған қуатты өнеркәсіптік нысандар құрылып, Мақат-Ақтау темір жолы, Ақтау-Жетібай-Өзен электр желісі, асфальт жолы, мұнай құбырлары салынды. Осындай жұмыстардың нәтижесінде түбектің байлығы тез игеріле бастады.

1965 жылдың маусым айында темір жол арқылы Атыраудың мұнай өңдеу зауытына ең алғашқы Маңғыстау мұнайы жеткізілді, ал 1966 жылдың қазан айында оны су арқылы тасу басталды. Маңғыстауға туысқандық көмекті ең бірінші болып, ескі мұнай орталықтары Баку, Куйбышев, Башқұртстан, Краснодар және т.б. көрсетті. Батыс

Қазақстанда өте қуатты геофизикалық, геологиялық барлау, мұнай өндіру және өндеу мекемелері құрылды. «Геология және геофизика институты», «Химия және табиғи тұздар институты», сонымен бірге «Гипроказнефть» институты қызметкерлері өте жемісті еңбек етті.

Бозашы кен көзі – Маңғыстау түбегінде орналасқан, шамамен, Атыраудан 300 км жерде орын тепкен мүйіс. Тұзды батпақ су астында 300-100 км тереңдікте орналасқан. Ондағы мұнайдың құрамы да тым өзгеше: қою, өте тұтқыр, күкіртті, асыл болат жасауға тым тиімді, онда ванадий қосылысының мөлшері көп.

Академик И.М.Губкин мұнайлы Ембіде 1 млрд.тонна мұнай қоры бар деген болжам жасаған еді. 1985 жылдың қараша айында өткен Қазақстан Ғылым академиясының арнайы сессиясында Ембінің «Мұнай және химия өнеркәсібін» дамыту мәселесі талқыланып, оның қорытындысы бойынша Жылыой жерінде геологиялық барлау жұмысын одан әрі жүргізу қажеттігі атап көрсетілді.

Мұнай өндіру үшін тек жұмысшылар емес, білікті мамандар қажет болғандықтан, 1930 жылы Гурьевте (қазіргі Атырау) мұнай техникумы ашылды. Кейіннен бұл арнайы оқу орны политехникум деп аталды. Кезінде академик И.М.Губкин мен басқа да ғалымдар Атырау өңірінің болашағына жоғары баға беріп, бұл өңірге терең барлау жұмыстарын жүргізу керектігін айтты, жаңа кен көздерін ашып, халық игілігіне жарату мәселелерін алға қойды. Кен орындарын игеруді ғылыми тұрғыдан бақылап отыру үшін 1934 жылы «Ембімұнай» тресінің ішінен Орталық ғылыми-зерттеу зертханасы құрылды. Гравиметрия, электрокаротаж геофизикалық әдістері игеріліп, жақсы нәтижелер берді, осылайша мұнайлы Ембі кенорындарының қатарын жаңа кеніштер толықтыра бастады. 1934 жылы Ескене, 1935 жылы Байшонас, 1935 жылы Қосшағыл, 1938 жылы Сағыз сияқты жаңа кенорындары іске қосылды. 1960-70 жылдар аралығында Терістік Каспий ойпаттарында Прорва, Ақтөбе, Шығыс Құлсары, Таңатар, т.б. мұнай кен орындары ашылды.

Жаңа кеніштердің ашылуы мұнай өнімін еселеп арттырды. Атырау мұнайын еліміздің шығысына кідіртпей жөнелту үшін 1936 жылы Каспий-Орск мұнай құбыры іске қосылды. Осы өңірдегі мұнайды барлау, өндіру жұмыстары Ұлы Отан соғысы жылдарында да толастамады. Қиын-қыстау, аласапыран заманда осы салада талай-талай рекордтар жасалып, көптеген озық технологиялар өндіріске енгізілді. Мысалы, Одақта тұңғыш рет мұнай өндірудің жаңа әдісі –

кабат қысымын су айдау арқылы көбейту 1943 жылдың тамыз айында Доссор кәсіпшілігінде жүзеге асырылды.

Республика мұнайшылары үшін 1950 жыл – елеулі жыл болды, өйткені осы жылы Қазақстан мұнайшылары елімізге 1 млн тоннадан астам мұнай берді. Дегенмен еліміздің экономикасын өркендетуге бұл әлі жеткіліксіз еді.

1970 жылы 5396 м тереңдіктен Каспийдің солтүстік-шығыс жағалауында орналасқан Теңіз кен орны ашылды. Зерттеулер бұл жер қойнауының байлығы Ресейдің Түмен жеріндегі кенорындарынан кем емес екендігін анықтады. Теңіз кенінің барлау кешендерінің сенімділігі мен экономикалық жағынан тиімділігі, оған көптеген шетелдік фирмалардың қызығушылығын тудырды. Олардың қатарында қазіргі мұнай алпауыттарының бірі – Шеврон компаниясы да бар. Қырық жылға жасалған келісімшарт бойынша Теңізден жылына алынатын мұнай көлемін 36 млн. тоннаға жеткізу жоспарланды. Жалпы 775 млн. тонна мұнай өндіру көзделген.

Жетпісінші жылдары мұнай өндіруден әлемде бірінші орын алатын біздің еліміз 1975 жылы дүниежүзіндегі барланған 2,6 миллиард тонна мұнайдың 491 миллион тоннасын өндірген. Ол кезде жер Қазақстандікі болғанымен, билік Мәскеуде болатын. Сондықтан 1980-1990 жылдары шетелмен жүргізілген келіссөздердің көпшілігі біздің мемлекет және Үкімет басшыларына белгісіздеу болған. Бар белгілі болғаны 1990 жылдың маусым айында М.С.Горбачев пен АҚШ президенті Д.Буш «Теңіз» кен орнын игеру жөніндегі келісімге қол қойып, «Теңіздің» 50%-ы «Шеврон» компаниясына берілгенді.

1991 жылы Кеңес Одағы тарқап, «Теңіз» мұнай кен орны қайтадан Қазақстанның меншігіне тиді. 1993 жылдың сәуірінде Қазақстан «Шеврон» фирмасының «Теңіз-Шевройл» біріккен өнеркәсібін құру шартына қол қойылды. Шарт бойынша іздеу-барлау, өндіру жұмыстары бірге жүргізіліп, «Теңіз-Шевройл» бірлестігі 30 млрд. доллар мөлшерінде күрделі қаржы жұмсап, 97 млрд. доллар пайда табу көзделді. Кірістің 21,6%-ы «ТеңізМұнайГаз» өндірістік бірлестігіне, 58,8%-ы Қазақстанға, 19,6%-ы «Шеврон» компаниясына тиесілі болды.

«Шеврон» компаниясы 40 жыл ішінде біздің республикаға 20 млрд. доллар инвестиция жасауға міндет алды, 1993 жылы «Теңіз-Шевройл» алғашқы 1 млн. тонна мұнай өндірді.

1997 жылы бұл көрсеткіш 6,7 млн. тоннаға жетті, 1997-1998 жылдардағы мұнай бағасының төмендеуіне қарамастан, 1998 жылы бұл

көрсеткішті 8,2 миллион тоннаға жеткізу жоспарланды. Одан кейінгі міндет 12 миллион жеткізу болды. Ал оның Қазақстан бюджетіне қосқан үлесі, тек 1993-1997 жылдар аралығында «Теңіз-Шевройл» компаниясы Қазақстанға 224 млн. доллар қаржы түсірді.

Теңіз кенінің халық шаруашылығындағы маңызы тек оның ауқымдылығы және көмірсутекті шикізаттың бағалылығымен ғана шектелмейді, сонымен қатар жаңа өнеркәсіпті аймақ құру, оны әлеуметтік жағынан жақсарту, Атырау облысының, тіпті бүкіл республиканың экономикасын көтеру мүмкіншілігінің көзделуінде болды.

1.5. Маңғыстаудағы мұнай көздерінің ашылуы Қ.И.Сәтбаев есімімен тікелей байланысты

1999 жылы біздің еліміз үшін есте қалатын елеулі жыл болды. Қазақ мұнайының жүз жылдығы, сонымен бірге қазақтың маңдайына біткен асыл перзенті, Қаныш Имантайұлы Сәтбаевтың жүз жылдығы. Бұл – біздің еліміздің ең бір мерейлі де мерекелі ірі тойларының бірі болып кең көлемде аталып өтті, тарихта мәңгі қалды.

Республикада мұнай өнеркәсібінің өркендеуі, жаңа кен орындарының ашылуы, Қ.И.Сәтбаевтың Маңғыстау түбегін үстінен қарағандағы теңеуімен айтқанда – «ұйқыдағы арудың оянуы» Қ.И.Сәтбаев есімімен тікелей байланысты екенін көпшілік біле бермейді.

Қазақстанда Қ. И. Сәтбаевтың көзі түспеген өңір де, өндіріс саласы да жоқ. Атақты ғалымның жеке өмірі, еңбек жолы, ғылыми ізденімдері туралы жазылған естеліктерді оқығанда, Қаныш Сәтбаевтың Батыс аймақты дамытқан, әсіресе мұнай-газ қорын іздеуге, табуға, игеруге қосқан баға жетпес еселі еңбегі көзге ерекше болып көрінеді.

Ұлы ғалымның қазақ жерінде ірі мұнай кеніштерін ашуға тигізген ықпалы ерекше. Кейде ұлы адамның бірауыз сөзінің өзінде өлшеусіз өмір жатады. Ал Қ.И.Сәтбаевтың Атырау мен Маңғыстауға, мұнай мен химия өнеркәсібіне бүкіл Ғылым ордасының бетін бұрғаны – ғалымның баға жетпес еңбегі. Қ.И.Сәтбаев Қазақстан Ғылым Академиясының тұңғыш Президенті болып сайланған жылы Гурьевте (қазіргі Атырау) Академияның ғылыми базасын ашқан болатын және оның алғашқы директоры С. Қарымсақовтың айтуы бойынша тұңғыш бағдарламаның негізін Қ.И.Сәтбаев белгілеп берген екен. Оның

бастапқы бағыты – Республика экономикасының болашағын шешетін өндіріс салаларының бірі – мұнайға геологиялық барлау жұмысын күшейту, әсіресе тұз қабатының астына бұрғы жіберіп, іздеу-барлау жұмыстарын жүргізу болып табылады.

Қазақстан Ғылым Академиясының тұңғыш Президенті Қ.И.Сәтбаевтың Батыс Қазақстанда мұнай және химия өнеркәсібін өркендету жөніндегі деректі болжамдары, тұжырымды тапсырмалары Академия тарихының ерекше тарауы. Кейіннен оның болжам ойлары орындалды, Атырауда негізгі ғылыми бағдарлама мұнайға бағышталған геологиялық-барлау Ғылыми институты ашылады. Атырау қаласында Ғылым Академиясының сессиясы өткізіледі.

Академик Қ.И.Сәтбаевтың басшылығымен өткен Ғалымдар Кеңесінде Батыс Қазақстандағы геологиялық-барлау жұмысының көлемін кеңейту және оны нәтижелі ету шаралары жан-жақты талқыланып, «қара алтынның» қоры шоғырланған алаңдарды батыл белгілеп, дәлелді де деректі ұсыныстар дайындалып, үкіметке және басқа да басшы ұйымдарға жолданады.

1.6. Қазақстанның оңтүстігіндегі жаңа кен орындарының ашылуы

Біздің елімізде шикізаттардың дәлелденген мол қорымен қатар, болжамды ресурстар көлемі де баршылық.

Қызылорда облысының жер қойнауы зәру табиғи қазба байлықтарға тұнып тұр. Мұнай шикізатының 300-350 млн. тонна, газдың 60-100 млрд. текше метр мөлшеріндегі қорына барлау жасалды. Жаңа кен көздерін ашудың болашағының бар екендігі анықталып, қоңыр көмір мен жанғыш тақта тас кен орындары табылды. Темір тастың, фосфориттің, молибден-ванадий және циркон-титан кендерінің, шыны өнеркәсібі үшін жоғары сапалы кварц құмының, әр алуан құрылыс материалдарының қоры жеткілікті. Жеріміз алтын мен күміске де кенде емес деген болжам бар.

1980 жылдардың басында Қазақстанның оңтүстігінде жаңа мұнай кенорындары ашылды. Олардың ішіндегі ең маңызды – Құмкөл. Торғай ойысының оңтүстік шегінде, Жезқазған қаласынан оңтүстік-батысқа қарай 230 км қашықтықта орналасқан. Оны игеру – Қызылорда облысындағы халық шаруашылығының жаңа саласы

– мұнай химиясын, машина жасауды, құрылыс кешендерін салуды дамытып, Арал өңірінің бірнеше көкейтесті мәселелерін шешуге себін тигізері анық.

Құмкөл мұнайы тұтқыр, күкірт қосындысы шамалы, қара майлы, зиянды газдары жоқ, жер бетіне жақын орналасқан.

1983 жылы Құмкөлде алғашқы іздеу ұңғымасын бұрғылау басталды, одан Оңтүстік Торғай ойпатындағы алғашқы мұнай кен орнының ашылуын белгілеген мұнай көзі 1984 жылы атқылады. Мұнай-газ кен орындарын барлаушылардың 1986 жылы қол жеткізген табыстарының ішінде Оңтүстік Торғай өңірінен Құмкөл мұнай-газ кенішінің ашылуы болды.

Құмкөл мұнай-газ кен орындарын игерудегі жетістіктер негізінде 1991 жылы басқарма мұнайшылары алғашқы 1 млн. тонна мұнай өнімін өндірді. Осы жылы сәуірде КСРО мұнай өнеркәсібі министрлігі «Құмкөлмұнай» өндірістік бірлестігін құрды.

«Оңтүстікмұнайгаз – 1985-96 жылдары Құмкөл кенішінде мұнай өндірумен айналысқан мемлекеттік акционерлік қоғам. Меншік нысаны – араласқан Оңтүстік-Торғай мұнай және газ кеніштерін игеру мен барлау бастапқы кезеңде республиканың күшімен және қаражатымен жүзеге асырылды. 1985-96 жылдары Құмкөлді игеруге 6 млрд. теңге жұмсалды. АҚ құрамында 13 технологиялық және қызмет көрсетуші бөлімше жұмыс істеді. 21 кешенді қондырғы іске қосылды. 371 ұңғыма пайдалануға берілді. Кәсіпорындар сатылар қарсаңында 10 млн. тонна мұнай өндірілді. Оңтүстік-Шығыс Қазақстанның басқа мұнай және газ кеніштерін барлауға, игеруге және кейіннен өнім өндіруге «ҚұмкөлЛукойл», «ҚазГермұнай», «Тұран Петролиум», «ҚуатАтоммұнай» бірлескен кәсіпорындары тартылды.

1996 жылы Канаданың «Харрикейн Хайдрокарбондз ЛТД» компаниясы Қазақстан Республикасымен арада қол қойылған жеке-шелендіру туралы келісімге сәйкес, Құмкөл кен орындары кешенін иеленетін және басқаратын «Оңтүстікмұнайгаз» компаниясын сатып алды. Сол сәтте Құмкөлдегі өндіру деңгейі, шамамен күніне 55000 баррель мұнайды құраған еді. Аталған сатып алу-сату шарты бойынша жай дауыс беретін акциялардың 89,5%-ы Канада компаниясына тиесілі, қалған 10,5%-ы АҚ қызметкерлерінің үлесінде. Кәсіпорынның жаңа атауы – «ХаррикейнҚұмкөлМұнай» АҚ.

Құмкөл мұнайы «Шымкенторгсинтез» зауытында өңделеді.

1.7. Басқа елдердегі алғашқы мұнай туралы деректер

Мұнайдың өзіндік мол тарихы бар, ол 1539 жылы тұңғыш рет Америка құрлығынан Еуропаға тасылатын тауарлардың тізіміне кіріпті. Сол жылы Венесуэладан Испанияға жөнелтілген мұнай тасымалының алғашқы легі, бірнеше темір құтыға ғана құйылған жүк екен. Ол кезде, дәрігерлер оны, тек артрит ауруын емдеуге ғана пайдаланатын болған.

Ерте заманғы Египетте, Римде, Тигр және Евфрат өзендерінің аралығында, оларды жол құрылысында, науа жасауда және басқа да мақсаттарда көп қолданған. Сондай-ақ оларды Вавилонда және Византияда оталдырғыш қоспа есебінде пайдаланған.

Мұнайды жағар-жарық және емдік заттар ретінде қолданғандығы және Қосөзен (Месопатамия), Қытай, т.б. Шығыс елдерінде өндірілгендігі жөніндегі деректер Вавилон қолжазбаларында, санскрит сына жазуларында сақталған.

Апшерон түбегінің (Әзірбайжан) мұнайы 2000 жылдай уақыттан бері белгілі. Мұнай мың жылдан артық уақыт адамзатқа тек жарық және ем ретінде керек болды. Сүзек ауруын, қотырды және түйелердің қышыма ауруларын емдеуге қолданылды.

Жер астынан шығатын мұнай газдары көп уақыт сөнбей жанып тұратын болғандықтан, оны Кавказдың, Иранның, тағы басқа жерлердің тұрғындары отқа шоқыну ретінде қолданғаны деректерден белгілі.

XVIII ғасырдың соңынан бастап мұнай өңдеудің өнімі – керосинді, үйлерді және көшені жарықтандыруда пайдалана бастады.

Ал XIX ғасырдан бастап, іштен жану қозғалтқыштарын ойлап табумен байланысты, мұнай өнімдері әртүрлі жол көліктерінің негізгі отыны жанар-жағар майы болып пайдаланылады.

Ресейде алғашқы мұнай зауыты 1745 жылы Ухта өзенінің бойында салынды. Алғашқы мұнай ұңғымалары 1848 жылы Бакуде, 1858 жылы АҚШ-та (Пенсильвания) бұрғыланды.

II тарау

ҚР мұнай саласының қазіргі кездегі даму қарқыны

Қазақстанның мұнай саласы – еліміздің экономикасының негізгі салаларының бірі болып табылады.

Ғарыштық түсірілімдер мен жерде жүргізілген зерттеулер нәтижелері бойынша, Каспий теңізінің солтүстік аймағында мұнай қоры 3-3,5 млрд. тонна, газ қоры 2-2,5 трлн.м³ құрайды. Қазіргі уақытта республикада Теңіз, Қаламқас, Қарашығанақ, Өзен, Жаңажол, Кенкияқ және тағы бірқатар ірі мұнай кен орындары іске қосылған.

Республиканың басқа ірі мұнай-газ аудандары Оңтүстік Маңғыстау-Үстірт ойпаңы және көтерілімі. Мұнда сұйық көмірсутегі қорының 56%-на жуығы кездеседі. Атырау – 75,6%, одан кейін Ақтөбе 9,1% қорға ие.

Қарашығанақ мұнай-газ конденсат кен орны Батыс Қазақстан облысының жерінде Орал қаласынан шығысқа қарай 150 км жерде орналасқан, әлемде ең ірі кен орындарының бірі болып табылады. 1979 жылы ашылған, кен орнын игеру 1984 жылы басталды. Қарашығанақ қоры 21,3 трлн.м³ газды, 644 млн. тонна газды-конденсатты және 189 млн.тонна мұнайды құрайды. Қарашығанақтың көмірсутектік шикізатының өңделуі Орынборда жүзеге асады. Бұл кен орнының ең басты мәселесі – шикізатты тасымалдау мен өңдеу.

Қарашығанақ мұнай кен орнының дамуына Қазақстан жағынан холдингті компания «Қазақгаз», ағылшын компаниясы «BRITISH-GAS», итальян компаниясы «AGIP» және ресейлік акционерлі қоғам «Газпром» атсалысуда. Инвестициялар 320 млн.долларды құрайды.

ҚР Сараптау агенттігі бойынша ТМД елдерінің мұнай өндірушілерінің ішінде Қазақстан Ресейден кейін екінші орында тұр, ал 90 мемлекет кіретін әлемдік бірлестіктің алғашқы 30 кіреді. Қазақстан мемлекеті өте қолайлы қоры бай мұнай кен орындарына ие болып келеді. Қазіргі уақытта Қазақстан жылына 50 млн. тонна мұнай өндіреді. Бұл өндірісті Қазақстан 150 млн.тоннаға дейін жеткізуді көздейді. Мұнайды ішкі қолдану 20-25 тоннаны құрайды.

Қазақстанда мұнай өндіру 1992 жылы 25,8 млн. тоннаны, ал 2008 жылы 70 млн. тоннаны құрады, олардың ішінде: Теңізде – 17,3 млн., Қарашығанақта – 11 млн., Өзенде – 6,5 млн., Жаңажолда – 6,3 млн.,

Құмкөлде – 5,8 млн., Қаламқаста – 4,2 млн., Қаражамбаста – 2 млн., түзүсті-Кенкияқта – 2 млн., Солтүстік Бозашыда – 1,8 млн., Жетібайда – 1,2 млн. тоннаны құрады.

2.1. Қазақстандағы мұнай өңдеу зауыттары

Қазіргі уақытта Қазақстанда үш мұнай өңдеу зауыттары жұмыс істейді. Бұл зауыттарда дайын мұнай өнімдері алынады. Оларға: Атырау, Шымкент, Павлодар мұнай өңдеу зауыттары жатады, олардың жалпы қуаты жылына 20,7 млн. тоннаны құрайды.

Атырау МӨЗ қуаты жылына 5,7 млн. тонна мұнайды құрайтын, Ресей шикізатына тәуелсіз жалғыз зауыт болып табылады. Ол Маңғыстау және Теңіз мұнай кен орындарының құбырларымен байланысқан. Зауыттың салынуы «Баджер» фирмасының жобасы бойынша 1943 жылы басталды, ал 1945 жылдың қыркүйек айында ең алғашқы өнім шығарылды.

1960 жылы Ембінің анағұрлым ауыр, шайырлы мұнайы өңделе бастады. 1965 жылы Оңтүстік Маңғыстаудың жаңа кен орындарының игерілуіне байланысты зауытқа алғаш рет Маңғыстау мұнайы жеткізілді. Оны өңдеу үшін кәсіпорынды қайта құру жұмыстары жүзеге асырылды, мұның өзі зауыттың өндірістік қуатын арттыра түсті.

Бұл кеңейту мен модернизация үшін географиялық тұрғыдан қолайлы жерде орналасқан жалғыз зауыт. Зауытта тауарлы өнімнің кең түрлері шығарылады, ол тауар экспортқа шығарылуы мүмкін. Бұл АИ-76, АИ-93, қазандық отыны, мазут, тұрмыстық газ және басқа да тауарлар болып табылады.

Атырау мұнай өңдеу зауыты Қазақстанның батыс аймағы кен орындарының құрамында парафин мөлшері жоғары ауыр мұнайды өңдейді. 1960-80 жылдар аралығында мұнайды өңдейтін барлық технологиялық құрылғылардың техникалық қайта жарақтандырылуы жүзеге асырылды, бұл зауыттың қуаттылығын жылына 4,3 млн. тоннаға дейін ұлғайтуға мүмкіндік берді.

Атырау мұнай өңдеу зауытын қайта құрудың негізгі мақсаты ескірген құрылғыларды ауыстыру, Еуропалық Одақтың (ЕО) ерекшеліктеріне сәйкес жоғары сапалы өнімді шығару жолымен қоршаған ортаға зиянды әсерін азайту, қосылған құны жоғары ақшыл мұнай өнімдері өндірісінің көлемін ұлғайту, сондай-ақ қосымша жұмыс орындарын құру болатын.

Осы міндеттерді орындау үшін бензинді гидротазалау, дизель отынын гидротазалау, депарафиндеу, изомерлеу, сутегін алу, ағынды суларды биологиялық тазалау және күкірт өндірудің жаңа қондырғылары салынды.

2007 жылдың басында Еуростандартқа (құрамындағы күкірт 150 ppm-ден артық емес) сәйкес келетін бензиннің және Еуростандартқа (құрамындағы күкірт 50 ppm-ге дейін және минус 35 градуса қататын) сәйкес келетін дизель отынының бірінші партиясы шығарылған болатын. Этилденген, қоршаған ортаға зиянды бензин өндірісі тоқатылды, нәтижесінде АИ-80 маркалы бензиннен АИ-93/96 маркалы бензинге дейін жақсартылды.

1978 жылы Павлодар мұнай өңдеу зауытының мұнайды өңдейтін құрама қондырғысы пайдалануға берілді. 1979 жылы битум қондырғысы мен күкірт өндіру қондырғысы іске қосылды.

Негізгі тауарлы өнімдері: автомобиль бензині, реактивті қозғалтқыштар үшін отын, дизельдік және қазандық отыны, сұйылтылған тұрмыстық газдар, битумдар, күкірт, сондай-ақ изопентан, пропиленді пропан газдары және бутиленді бутан фракциясы. Технологиялық қондырғылар осы заманғы тиімділігі жоғары жабдықтармен қамтамасыз етілген.

Павлодар мұнай өңдеу зауыты мұнайды отын жолымен өңдеуге арналған және үздік Еуропалық өндірістердің деңгейіне сай мұнайды 85%-ға дейін тереңдете өңдей алады. Мұнайды өңдеу мынадай процестерді қолдана отырып жүзеге асырылады:

- мұнайды электрмен сусыздандыру және тұзсыздандыру;
- сусыздандырылған және тұзсыздандырылған мұнайды алғаш айдау;
- бензиндерді, реактивті және дизель отындарын сумен тазалау;
- бензин фракцияларының каталитикалық риформингі;
- каталитикалық крекинг;
- газбен фракциялау;
- мұнай битумдарын өндіру;
- кокс өндіру;
- күкірт өндіру.

Зауыттағы мұнай өңдеудің біріншілік процестері үшін қолданылатын жетілдірілген КТ-1 кешені

КТ-1 технологиялық кешені ПМӨЗ-да мұнайды екіншілік процестерге дайындайды. Мазутты терең өңдеу бойынша Кеңес өкіметі

кезіндегі алғашқы КТ-1 1983 жылы пайдалануға енгізілді және мұнай өндеудің тереңдігін 80%-ға дейін қамтамасыз етеді. Жоба бойынша кешеннің вакуумдық айдау қуаттылығы 4 млн.т/жылына, 2001 жылғы реконструкциядан кейін 2,2 млн.т/жылына, вакуумдық газойльді гидротазалау 2,4 млн.т/жылына, каталитикалық крекингті 2 млн.т/жылына, 2006 жылғы реконструкциядан кейін 1,25 млн.т/жылына құрады. Кеңес кезіндегі бірінші КТ-1 жүйесінің жобасы арнайы Павлодар мұнай өңдеу зауыты үшін Грозный қаласындағы «Грозгипронефтехим» институтында әзірленді. КТ-1 кешені мазуттан құнды мұнай өнімдерін: АИ-92Н, АИ-95Н бензин маркаларының жоғары октан компонентін, гидротазартылған дизель отынының компонентін, пропан-пропилен және бутан-бутилен фракциясын (алкилдеуге арналған және мұнай-химия шикізаты), пеш отынын алуға мүмкіндік береді.

КТ-1 секцияларының сипаттамасы

- 001-секция – мазутты вакуумды айдау;
- 100-секция – күкіртті, азотты, оттекті қосылыстардан вакуумды газойльді сумен тазалау;
- 200-секция – бензиндердің жоғары октанды компоненттерін алуға арналған каталитикалық крекинг;
- 300-секция – абсорбциялау және газбен фракциялау процестері жүргізіледі.

Каталитикалық крекинг секциясынан келіп түсетін тұрақсыз бензин мен қаныққан газды фракциялауға, абсорбциялау және газбен фракциялауға арналған.

Ауыр фракцияны тереңдетіп өңдеу мақсатында зауытта мынадай қондырғылар жұмыс істейді:

- Битум өндіретін қондырғы (мазутты вакуумды айдау блогынан және тотықтыру бағаналарынан тұрады);
- мұнай коксін алуға арналған баяулатып, кокстейтін қондырғы, ректификация және реакторлық қондырғыдан тұрады;
- күкірт өндіретін қондырғы, су ерітіндісін регенерациялауға және күкірт алуға арналған.

Шығарылатын өнімнің сапасын зауыттың орталық зертханасы қадағалайды және зауытта дүниежүзілік мұнай өңдеу практикасында қолданылып жүрген стандарт бойынша өндіретін өнімнің сапасын бақылайтын, жоғары білікті мамандар жұмыс істейді.

- 100-секция – мұнайды электрмен сусыздандыру мен тұзсыздандыру және оны ауамен айдау. Бұл қондырғы ЛК-6У құрамалы қондырғысына негізделген;

- 200-секция – каталитикалық риформинг, автокөлік бензиндері мен техникалық сутегінің жоғары октанды компоненттерін алуға арналған;

- 300/1-секция – дизельді отынды сумен тазалау, күкіртті, азотты және тағы басқа зиянды қосылыстарды тазалауға арналған;

- 300/2-секция – керосинді сумен тазалау, күкіртті, азотты және тағы басқа зиянды қосылыстардан фракцияларды тікелей айдауға арналған;

- 400-секция – газбен фракциялау, техникалық және коммуналды-шаруашылыққа арналған сұйытылған көмірсутекті газдар мен автомобильді бензиндердің компоненттерін алуға арналған.

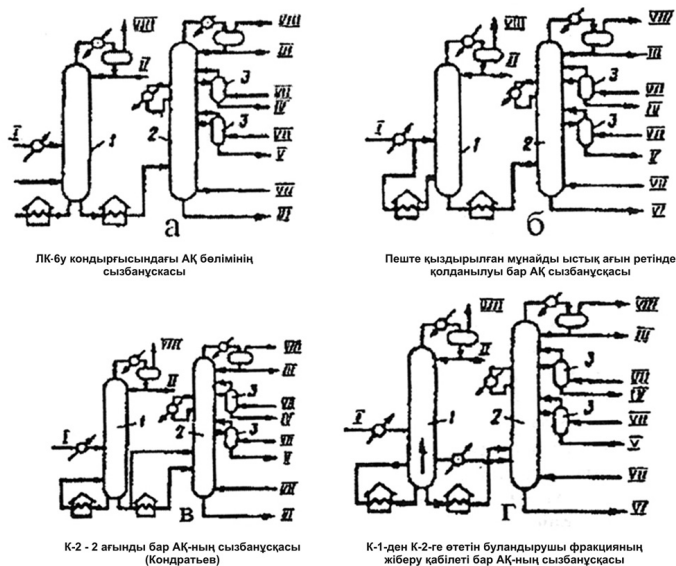
Мұнайды алғашқы өңдеу бойынша негізгі технологиялық процесс ЛК-6у құрама қондырғысында жүргізіледі. ЛК-6 құралған қондырғысының АҚ бөлімінің технологиялық сызбанұсқасы төменде көрсетілген (1-сурет).

Көптеген МӨЗ бұл қондырғыларды қолданғанда К-1 бағанасы көп жағдайда толық емес жүкпен жұмыс істейтінін, жанармайдың айқын және жобалық бөлінуін қамтамасыз етпейтінін көрсетті. Оның жұмысын жақсарту үшін, бірқатар МӨЗ К-1 бағанасының кіру жерінде мұнайды қыздыру үшін, температураны арттыру мақсатымен, шикізат және жылуалмастырғыштар бойынша жүргізді. Басқа бағандарда ыстық ағын үшін қосымша пеш орналастырылған. К-1-дің биіктігі бойынша 2 және 3 жерден мұнайды енгізу сәйкестігі қолданылды.

Профессор А.А. Кондратьевтің ұсынысы бойынша Рязань, Жаңа-Горький, Сызран, Пермь және Ферғана мұнай өңдеу зауыттарында ыстық ағынның орнына пеште қыздырылған мұнайдың бір бөлігін К-1 бағанасының астына енгізуді қолданды. Бұл бағананың төменгі бөлігінің температурасын көтеруге, жанармайдың бөлінуін арттыруға және қондырғылардың өндірістілігін 10-15%-ға жоғарылатуға мүмкіндік берді.

Б.К.Марушкин бастаған ғалымдар мұнайды атмосферлі айдаудың энергия үнемдейтін тиімді және К-1-ге буландырушы фракцияны беру технологиясын ұсынды. Бұл жобаның сызбанұсқасы бойынша

жанармайсызданған мұнайдың бір бөлігі пешті айналып өтіп, қыздырылған мұнайдың негізгі ағынын енгізу орнына жоғары жерден К-2-ге жіберіліп, күрделі колоннаның екіағынды қоректенуі арқылы жүзеге асырылады (1-сурет).



1-сурет. Қос ретті булану жүйесі бойынша мұнайды атмосферлі қысымда айдаудың сызбанұсқасы (жетілдірілген сызбанұсқа).

1 – К-1 жанармайсыздану бағанасы; 2 – К-2 күрделі бағанасы;

3 – булансыздану бағанасы; Ағымдар: I – мұнай;

II – жеңіл жанармай; III – ауыр жанармай; IV – керосин;

V – дизельді отын; VI – мазут; VII – су буы; VIII – газ.

Бұл энергияны үнемдейтін ЛК-6У қондырғысында жаңа технологияны енгізу АҚ бөлігінің өндірістілігін пештің жылулық әсерін көтермей, 10%-ға арттырады.

АҚ және АВҚ қондырғыларында фракцияларды ажырату айқындығын арттыру үшін қолданылған әдістердің бірі – су буымен айдау болып табылады. Су буының негізгі жұмысы – көмірсутектердің буларының парциалды қысымын төмендету болады. Бұл жұмыс нәтижесінде жеңіл қайнайтын фракциялардың булансыздануы жүреді. Аралық жақын дистиллятты қайнау температурасының бір-

біріне ауысуы 100°C дейін және одан да жоғарыға жетеді, ал 350°C дейінгі фракцияның мазуттағы мөлшері 10-15% дейін жетеді.

Мөлдір фракцияларды бөлуді тереңдету мақсатында және дизель отыны мен мазуттың бөлінуі температура шегіне қарап анықтауда мұнайды атмосфералық қысымда айдаудың әртүрлі жүйесі ұсынылды. Солардың арасынан мазутты буландырғышта төменгі немесе аз вакуумды қысымда жүретін екінші айдау жүйесін атап өтуге болады; айналушымен айдау және күрделі атмосфералық бағананың концентрациялы бөлігінің төменгі жабық тәрелкесінен алынған флегманы әдеттен тыс қыздыру (400°C-қа дейін) арқылы айдау; мұнайды әдеттен тыс қыздыру және бағананың төменгі жағын тез суыту арқылы және т.б.

АҚ мен АВҚ қондырғыларында фракциялардың бір-бірінен таза айырылуын жоғарылтудың ең көп тараған түрі – ол су буының қатысуымен айдау.

Буға айналдыру жылу жұмсалыуымен байланысты болғандықтан айдаудан бөлінген сұйықтың температурасы төмендейді. Су буының булану эсері, оны бастапқы шикізатқа 1,5-2,0% масс., шығындалған уақытта қолайлы болады. Су буының шикізатқа жалпы қолданылуы атмосферлі бағанаға – 1,2-3,5% масс., ал вакуумды бағанаға – 5-8% масс. бойынша құрайды. Алайда мұнайды су буымен айдаудың төмендегідей бірқатар кемшіліктері бар:

- айдауға және конденсациялауға жұмсалатын энергия шығыны артады;

- бу жүйесінен бағанаға күш түсуінің жоғарылауы (бұл жабдықтардың диаметрінің ұлғаюына және тәрелкелердің арасында сұйықтың жойылуына әкеледі);

- жылудың және жылуалмасудың регенерация шарттарының нашарлауы;

- тебілудің артуы және бағана мен басқа қондырғыларда қысымның жоғарылауы;

- мұнай қондырғылары тоттануының күшеюі лайланған ағынды сулардың үлкен мөлшерінің түзілуі.

Осы себептерге байланысты, соңғы жылдары әлемдік мұнай өңдеу саласында АВҚ қондырғыларында су буының қолдануын шектеу байқалады және оларды құрғақ айдау технологиясына ауыстыру үрдісі пайда болды. Осы мақсатта, кейбір мұнай өңдеу зауыттары МӨЗ

мынадай жартылай құрғақ немесе құрғақ атмосферлі мұнай айдаудың келесі әдістерін қолданады:

1) буланған бағаналардың булы айдауынан фракция конденсацияланады, сулы қабаты тұнбағышта бөлінеді және айдаудың көмірсутекті бөлігі бағанаға қайтып келеді;

2) құбырлы жылытқыштар арқылы булансыздану бағанасына жылуды жіберудің көмегімен айдау процестері;

3) бүйірлі айдалушы фракция негізгі бағанадағы қысымға қарағанда төменгі қысымда құрғақ буландырылады;

4) буландырушы бағананың түбіне су буының орнына жеңіл қайнайтын буланушы фракцияны жіберу арқылы айдау;

5) байланысқан материалды және жылулық ағындармен көп бағаналы жүйеде құрғақ айдау.

Сонымен жоғарыда көрсетілген мұнайды өндеудің біріншілік процестерін жетілдіру – мұнай өндірісіне көптеген қолайлы жағдайлар туғызады. Бұл жетістіктер арқылы мұнайды өндеудің біріншілік процестерін модернизациялап, қазіргі заманға сай өндіруге мүмкіншілік туады. Сәйкесінше, осындай жетістіктер арқылы сапалы мұнай алуға болады.

Шымкент мұнай өңдеу зауыты 1985 жылы пайдалануға берілді. Зауыттың мұнайды өңдеу бойынша жобалау қуаттылығы жылына 6 млн. тоннаны құрайды. 2000 жылы зауыттың Құмкөл кешені кен орындарының мұнайына ауыстырылуына байланысты дизельді отын мен керосинді гидротазалау секциясын қайта құру жүргізілді. Қазіргі кезде зауыттың белгіленген қуаттылығы жылына 5,25 млн. тоннаны құрайды.

Зауытта өңделетін мұнай – Құмкөл кен орындарынан 80%, Батыс Сібір кен орындарынан 20% мұнайдың қоспасы.

Зауыттың өндірістік қуаты ЛК-6У құрама қондырғысы (атмосфералық айыру, каталитикалық риформинг, дизельді отынды гидротазалау, керосинді гидротазалау, газ фракциялайтын қондырғы), мазут пен висбрекингті вакуумды айдау қондырғысы сияқты негізгі қондырғылардан тұрады.

Мұнай өңдеу тереңдігін және мотор отыны өндірісінің көлемін ұлғайту мақсатында 1998 жылы мазуттың қуаттылығы жылына 1,8 млн. тонна каталитикалық крекинг қондырғысының құрылысы басталған болатын, бірақ қаржы тапшылығынан құрылыс тоқтап

қалды. Аяқталмаған құрылыс нысандарының 57%-ға дейінін қайта құру үшін пайдалануға болады.

2007 жылы 6 шілдеде «ПетроКазахстанОйлПродактс» ЖШС-гі (Шымкент МӨЗ) 50%-ын сатып алу және оны «ҚазМұнайГаз» «СҮ» АҚ-на беру бойынша мәміле жасалды.

2009 жылы «Honeywell-UOP»(АҚШ) компаниясының Шымкент МӨЗ қайта құру және жаңғырту жобасы жасалды.

Жобаның мақсаты:

- мұнай өңдеу бойынша жобалық қуаттылығын жылына 6,0 млн. тоннаға дейін қалпына келтіру;
- мұнайды терең өңдеуді 90%-ға дейін ұлғайту;
- ақшыл мұнай өнімдерін өндіруді 83%-ға дейін ұлғайту;
- ЕУРО-4 стандарттары деңгейіне дейін мотор отындарының сапасын жақсарту.

2.2. Дүниежүзінің дамыған және дамушы елдеріндегі мұнай өңдеу жұмыстары

Әлемнің басқа да елдерінде соңғы жылдары мұнай өңдеу көлемі оның өндіру мөлшеріне сәйкес өзгерді. «Мұнай дауы» уақытында (60-70 жылдары), арзан Таяу Шығыс және Латын Америкасының мұнайы бар кезде, дүниежүзінде мұнай өңдеу зауыттардың (МӨЗ) саны және олардың қосынды қуаты тез қарқынмен өсті. Осы кезде өркендеген елдердің (АҚШ-тан басқа), сонымен қатар өркендеуші Латын Америка, Таяу және Орта Шығыс және Африка елдерінде, мұнай өңдеудің негізінен терең емес өңдеу немесе аздау терең өңдеу жүйесі жолға қойылды.

- АҚШ-та қозғалтқыш отынының жоғары қолданысқа ие болуына және табиғи газ бен көмірдің арзан көзінің ашылуына байланысты, мұнайды терең өңдеу жүйесі іске қосылды.

Әлемдік мұнай өңдеу ісінде сапалы және санды секіріс 1970-1980 жылдарында байқалды. Осы кезеңде мұнай бағасының күрт төмендеуі, оның өндірілуін және қазандық отыны есебінде пайдалануын төмендетті, сол кездері мұнайды терең өңдеу жұмыстары жолға қойылды. 1979 жылдан кейін мұнай өңдеудің көлемі, МӨЗ қосынды қуаты мен саны біртіндеп азая бастады, аз қуатты тиімсіз зауыттар жабыла бастады. Бұл өз кезегінде МӨЗ меншікті қуатын арттырды.

Мұнай өндіру көлемінің кемуі МӨЗ-да негізінен мұнайды тіке айдау процестерінде бос қуат қалып қоюына әкелді, осы кезде оларды екінші кезектегі процестерде қайтадан өңдеу көзделді.

Мұнай өңдеу көлемі мұнай өнімдерін өндіру жағынан дүниежүзінде және өркендеген елдер арасында АҚШ жетекші орында. АҚШ-тың мұнай өңдеу саласындағы ерекшелігі – оның өте жоғары өңдеу тереңдігі (қозғалтқыш отынының шығымы дүниежүзінде ең жоғары көрсеткіште 75%), МӨЗ бағыты «бензин өндіру» жүйесіне, екінші кезектегі өңдеу процестерді көп қолдану арқылы, дәлірек айтқанда каталитикалық крекинг (~38%), каталитикалық риформинг (~23%), гидротазалау және гидрокүкіртсіздендіру (~54%), гидрокрекинг (7,2%), кокстеу, алкилдеу, изомерлеу және басқа процестері басым. АҚШ-та ең көп қолданылатын өнім – ол автобензин (мұнайға шаққанда 47 % масс.).

Бензиннің дизель отынына арақатынасы 2,1/1 тең. Қазандық отыны, мұнайға есептегенде, аз мөлшерде өндіріледі – 8%. АҚШ-та мұнайды өңдеудің тереңдігі терең өңдеу процестерін қолданумен, әсіресе вакуум газойлін және мазутты каталитикалық крекингке, гидрокрекингке салу және кокстеу процестерін көп қолдану нәтижесінде жетеді. Бұл процестердің қуаты жөнінен АҚШ дүниежүзінде көш ілгері. Канада мұнай өңдеуде, мұнай өнімдерінің қолдану және өндіру құрылымы жағынан, отын сапасы жағынан, екінші кезектегі өңдейтін процестердің көптігі жағынан және басқа көрсеткіштерімен АҚШ-қа үлкен ұқсастық байқатады.

2.3. Өркендеген елдердегі мұнай өңдеу көрсеткіштері

Өркендеген елдер арасында мұнай өңдеу зауыттарының МӨЗ ең үлкен қуаттары Батыс Еуропа (Италия, Франция, ГФР, Ұлыбритания), сонымен қатар Жапонияда орналасқан. Батыс Еуропадағы өркендеген елдер және Жапония МӨЗ-дағы мұнай өңдеу тереңдігі АҚШ-қа қарағанда төмен. Бұл көрсеткіш Жапония мен Италияда ең төмен (60% төмен), Франция, Англия және ГФР МӨЗ орташа. Жапония мен Италияда мұнай өңдеудің тереңдігінің төмендігі оларда өздерінің көмір және табиғи газ қорларының жоқтығынан. Жапония мен Италиядағы МӨЗ-да қозғалтқыш отынының шығымы (53,7 және 50% тиісінше) төмен, ал олардың ГФР, Франция және Англия МӨЗ-да шығымы жоғары. АҚШ пен Канададан кейін Ұлыбритания МӨЗ-

да бензин шығымы – 25% жоғары. Бұл көрсеткіш басқа елдердің МӨЗ-да 12-22%. Бензиннің дизель отынына қатынасының аздығы Батыс Еуропа МӨЗ-да дизель отынының көбірек өндірілу себебі, бұларда автомобиль көліктерін дизель қозғалтқышымен жабдықтауға бет алғандығынан. Жапония мен Италия МӨЗ-да мұнай өнімдері құрылымында, бірінші орында қазандық отыны (35 және 37% тиісінше). Басқа өркендеген Батыс Еуропа және Жапония МӨЗ екінші кезектегі өңдеу процестерінен қамтылу жағынан АҚШ-тан әлдеқайда төмен. Мұнай өндеуді тереңдету процестер үлесі (термиялық, гидрокрекинг, каталитикалық крекинг және алкилдеу) АҚШ-та 1985 жылы 60,8 % болды.

Батыс Еуропада қозғалтқыш отынының шығымын көбейту үшін мұнайды терең өңдеу процестерінің бағдары іске асырылуда, каталитикалық крекинг, висбкрекинг, гидрокрекинг және кокстеу процестері орын алууда.

АҚШ-та каталитикалық крекинг қуаты бензинге сұранысты керекті мөлшерде өтейтіндіктен, олардың құрылысы соңғы жылдары бәсеңдеді. Соның есебінен, дизель отынын өндіретін қуат гидрокрекинг есебінен өсе бастады.

АҚШ-та және Батыс Еуропа елдерінде этилденген бензинді пайдалану азайып келеді, ал Жапонияда этилденген бензинді тіпті өндірмейді де. Бұл жағдай автобензинді жоғары октанды басқа отынмен ауыстыру қажеттілігін туғызды, метанол, метилтретбутил эфир, ацетон, бутанол, этанол және т.б. қолданыла бастады.

2.4. Мұнайды шетке шығарушы елдер бірлестігі ОПЕК

Мұнайды шетке шығарушы елдер бірлестігі мүшелері (Иран, Ирак, Кувейт, Сауд Арабиясы, Катар, Венесуэла, Индонезия, Ливия, Біріккен Араб Әмірлігі, Нигерия, Эквадор, Алжир, Габон) 1985 жылы 52 МӨЗ-да 278 млн. т мұнай өңдеді, олардың ішінде ең ірі қуатты МӨЗ-тары Венесуэла мен Сауд Арабиясында (7 және 4 МӨЗ тиісінше). Өркендеуші елдер ішінде мұнай өңдеу Мексикада жақсы өркендеген (9 МӨЗ, мұнай өңдеу көлемі – 60 млн. т/ж). Мұнайды шетке шығаратын елдердің мұнай өндеудегі ерекшеліктері – оларда мұнай өндеудің тереңдігі төмен (мөлдір мұнай өнімдерінің шығымы – 45%) және МӨЗ құрамында екінші кезектегі жүретін процестер аз (45%).

- Қазіргі заманғы дүниежүзілік жаңартылған мұнай өңдеу саласының алдында тұрған мәселелер:

- мұнай өңдеуді одан әрі тереңдету, бұл оны үнемдеуде және дұрыс пайдалануда ең тиімді жол;

- автобензиндердің октан санын қорғасын антидетонаторын қолданбай көбейту;

- катализ саласындағы жетістіктерді іске қоса отырып, процестердің талғамдылығын көтеру және энергия сыйымдылығын кеміту; жылу және масса алмасу процестерін жақсарту, мұнайды терең қалдықсыз және экология жөнінен таза өңдеудің жетік, интенсивті технологиясын жасау;

- мұнайдың ауыр қалдықтарын каталитикалық және термодеструкциялы жолмен өңдеудің тиімді технологиясын жасауда, мұнай шикізатын өңдеп қозғалтқыш отындарын өндіруді, альтернативті шикізаттар қорынан – көмірден, тақтатастардан, ауыр және битумды мұнайлардан алудың ауыспалы кезеңі қарастырылады.

2.5. Мұнайдың отын нарығындағы рөлі

Мұнай отын нарығында көшбасшы орынға ие болды. 2010 жылдың басында дәлелденген мұнай қоры әлемде 140 млрд. тоннаны құрады. Қазіргі қолданылатын мұнайдың жылдық мөлшерін өлшейтін болсақ, әлемдегі мұнай қоры 40-50 жылға жетеді деген болжам бар. Бұл қорлардың 77%-ы ОПЕК бірлестігіне кіретін мемлекеттердің меншігіне тиеді, тек 12%-ы ғана әлемдік қордың үлесіне кіреді. Ең ірі мұнай өндіруші елдерге Сауд Арабиясы, АҚШ, ТМД, Иран, Мексика мемлекеттері кіреді. Әлемдік нарықта мұнай сату бойынша ОПЕК бірлестігінің үлесі 65%-ды құрайды.

1-кесте

Дамыған елдердің мұнай өңдеу зауыттарының екіншілік процестерінің үлесі (1995 жылы біріншілік өңдеудің %)

Процестер	АҚШ	Жапония	Ұлыбритания	Алмания
Термиялық процестер	12,6	1,7	10,7	15,9

Каталитикалық процестер	37,9	8,4	17,5	8,2
Каталитикалық рифоринг	22,5	10,2	16,1	16,3
Гидротазалау	39,9	29,9	36,9	34,0
Гидрокүкіртсіздену	14,2	33,3	7,3	17,7
Гидрокрекинг	7,2	0,8	2,3	4,9
Алкилдеу	5,1	0,1	1,5	0,3
Изомерлеу	1,3	0,1	1,3	0,5
Барлығы	141,1	87,3	94,1	97,9

Мұнайдың әлемдік құрының таралуы, 2008 жылғы мәліметтері бойынша.

Өңделген мұнайдың жартысы ішкі жану қозғалтқыштыры үшін отын және жанар-жағармай заттары ретінде қолданылады. Мұнайдың біраз мөлшері мұнай-химиялық өндірісінде синтетикалық маталар, пластмассалар, каучуктер және т.б. шығару үшін қолданылады. Игерілген әлемдік мұнай қорының үштен екі бөлігі. Парсы шығанағына келеді. Бұл аймақта тұрақсыздық ұзақ уақыт бойы әлемдік мұнай бағасының өсуіне әсер етті және қорды қиын жағдай үшін жинауға мәжбүрледі. *Мұнайды қолданудың мөлшері бойынша алғашқы ондыққа кіретін мемлекеттер (2008 ж.): АҚШ, Қытай, Жапония, Ресей федерациясы, Алмания, Үнді мемлекеті, Оңтүстік Корея, Канада, Франция, Сауд Арабиясы.*

Жалпы алғанда, мұнай нарығындағы жағдай әлемде экономикалық дамуға және жеке аймақтарға, валюталық толқуларға тәуелді болды. Мұнай нарығына сыртқы ортаны қорғау, ауа райының әлемдік жылуы сияқты бірқатар факторлар әсерін тигізеді.

Мұнай өнімдерінің нарығындағы жағдай толқулар мен мұнай нарығының жағдайынан кейін дамыды.



2-сурет. Мұнайдың әлемдік қорының таралуы

Жеңіл көлік жанармайының нарығы бағалардың төмендеуімен сипатталады, себебі Еуропа мемлекеттері жанармайдан дизельді жағармайға өтті. Дизельді жеңіл көліктерге Францияның және басқа Еуропа мемлекеттерінің 50% автомобильді парктері жатады. Болашақта Батыс Еуропада, Түркия мемлекеттерінен басқа елдерде, дизельді жанар-жағармайға сұраныс өседі.

Бүкіл әлемдегі 25%-ға жуық ең ірі мұнай қоры Сауд Арабиясының аймағында орналасқан. Мұнай қоры бойынша Ирак әлемде екінші орынды иеленген. Оның зерттелген қорының көлемі 16 млрд. тоннаны (жалпы әлем бойынша 11%), болжаулы қоры әртүрлі баға бойынша 30-40 млрд. тоннаны құрайды. Мемлекеттің негізгі мұнай кен орны Меджнун (мұнай қоры 3 млрд.тонна), Батыс Құрна (мұнай қоры 2,4 млрд.тонна), Шығыс Бағдат (мұнай қоры 1,5 млрд.тонна) және Киркук (мұнай қоры 1,4 млрд.тонна) болып табылады.

Қазақстанның анықталған мұнай қоры 6,5 млрд.тоннаны, ал болжаулы қоры 20-25 млрд.тоннаны құрайды.

2.6. Мемлекеттер бойынша мұнайды өндіру және қолдану

Мұнай өндірудің әлемдік көшбасшысы Сауд Арабия мемлекеттері болып табылады. Сауд Арабия мемлекеті күніне 1,2 млн. тонна мұнай өндіреді. Мұнайды пайдалануда әлемдік көшбасшы АҚШ мемлекеті болып табылады. АҚШ мемлекеті күніне 2,6 млн. тонна

мұнайды, Еуроодақ мемлекеттері күніне 1,9 млн. тонна мұнайды қолданады (3-кесте).

2007 жылдың мамыр айында мұнай өңдеу көрсеткіші 9,92 млн. тонна мұнайға дейін қол жеткізді, бұл алдыңғы жылдарға қарағанда күніне 55 мың тоннаға артық болды. Халықаралық энергетикалық агенттігінің (ХЭА) сарапшыларының болжауы бойынша, мұнай өңдеу көрсеткіші жылдан жылға өседі. Мұнай өңдеу Таяу Шығыста өсетіні болжанған.

Мұнай импортының көшбасшысы қазіргі уақытта АҚШ мемлекеті мен Еуроодақ мемлекеттері болып табылады. АҚШ мемлекеті күніне 1,5 млн. тонна мұнайды, Еуроодақ мемлекеттері күніне 1,5 млн. тоннаға жуық мұнай көлемін импорттайды. Экспорттың көшбасшысы Сауд Арабия мемлекеті болып есептеледі. Ол күніне 1,2 млн. тоннаны экспорттайды.

Соңғы берілгендер ХЭА-ның көзқарасын дәлелдейді, бұл көзқарасқа сәйкес мұнайға әлемдік сұраныс бірнеше тоқсан бойы түскеннен кейін, ол бірнеше тоқсаннан кейін қайтадан сұранысқа ие болады. Тәуліктік мұнай өндіру әлемде 300 мың баррельге дейін түсті.

2-кесте

***Ірі мұнай қоры бар мемлекеттер
(BP Statistical review of world energy 2010 берілгені бойынша)***

Мемлекет	Қорлар	% әлемдік қорлардан	Өндіру	Қанша жылға жетеді?
Сауд Арабиясы	264,6	19,8	9713	75
Венесуэла	172,3	12,9	2413	194
Иран	137,6	10,3	4216	89
Ирак	115,0	8,6	2482	127
Кувейт	101,5	7,6	2481	112
БАӘ	97,8	7,3	2599	103
Ресей	74,2	5,6	10032	20
Ливия	44,3	3,3	1652	73

Қазақстан	39,8	3,0	1682	65
Нигерия	37,2	2,8	2061	49
Канада	33,3	2,5	3212	28
АҚШ	28,4	2,1	7196	11
Катар	26,8	2,0	1345	55
Қытай	14,8	1,1	3790	11
Ангола	13,5	1,0	1784	21
ОПЕК мүшелері	1024,9	77,2	33076	85
Бүкіл әлем	1333,1	100,0	79948	46

2010 жылдың желтоқсан айында мұнай өндірудің тәуліктік көлемінің түсуі, ОПЕК бірлестігінің мүшесі болмайтын мемлекеттерде мұнай өндіру саласының бұзушылығына байланысты орын алды. Сонымен қатар, ОПЕК мемлекеттерінде шикі мұнайдың ортатәуліктік өндірілуі 2010 жылдың желтоқсан айында 250 баррельге дейін өсті де, күніне 9,58 млн. баррельге дейін жеткізілді.

ХЭА-нің алдын ала бағалауы бойынша, ОПЕК-тен тыс мемлекеттерде 2010 жылы орташа шамамен санағанда, күніне 52,8 млн. баррель құрады, ал 2011 жылы бұл көрсеткіштер тәулігіне 53,4 млн. баррельге дейін өсті. Сонымен қатар, ОПЕК мемлекеттері жеткізетін мұнайдың сұранысы бір тәулікте 29,9 млн. баррельге дейін өсуі мүмкін деп болжанып отыр. ОПЕК мемлекеттері өндірген газ конденсатының көлемі 2010 жылы тәулігіне 5,3 млн. баррельді құрайды, ал 2011 жылы бұл көрсеткішті тәулігіне 5,9 млн. баррельге дейін өсіру көзделіп отыр. Әлемде мұнай өңдеу 2010 жылдың IV тоқсанының нәтижесі бойынша ХЭА есептеуі бойынша тәулігіне 5,9 млн. баррельді құрайды. Ал 2009 жылы бұл көрсеткіш 2 млн. төмен болған.

ХЭА болжамы бойынша 2011 жылдың бірінші ширегінде (4-кесте) мұнай өңдеу 74,9 млн. тоннаны құрайды деп жоспарланды. Мұнайды өңдеу көлемінің артуын ХЭА әлемдік экономиканың тұрақтылығымен байланыстырады.

Әлемдегі ең ірі мұнай өндірушілер
(Халықаралық энергетикалық агенттігінің берілгені бойынша)

Мемлекет	2008		2006		2003	
	Өндіру, млн. тонна	Әлемдік нарықтың үлесі, %	Өндіру, млн. тонна	Әлемдік нарықтың үлесі, %	Өндіру, млн. тонна	Әлемдік нарықтың үлесі, %
Сауд Арабиясы	480	9,1	477	12,1	419	11,3
Ресей	488	9,2	507	12,9	470	12,7
АҚШ	294	5,6	310	7,9	348	9,4
Иран	252	4,8	216	5,5	194	5,2
Қытай	189	3,5	184	4,7	165	4,4
Мексика	167,94	3,2	183	4,6	189	5,1
Канада	173,4	3,3	151	3,8	138	3,7
Венесуэла	180	3,4	151	3,8	149	4
Қазақстан	70	1,3	64,9	1,7	51,3	1,2
Басқа мемлекеттер	2985,56	56	1692,1	43	1589,7	43
Әлемдік мұнай өндіру		100	3936	100	3710	100

2.7. Әлемдегі мұнай компанияларының
Қазақстан нарығындағы үлесі

Қазмұнайгаз – мұнай өндіру, мұнай кен орнын зерттеу, өңдеу және тасымалдау бойынша Қазақстанның Ұлттық мұнай-газ компаниясы. Қазмұнайгаз құрамында «Қазмұнайгаз» игеру, өндіру, «Қазақойл» – Ақтөбе (67%), Маңғыстаумұнайгаз (50%), Теңіз-Шевройл (20%), Қашаған (16,81%) және басқа компаниялар бар.

Қазақстанда Қазмұнайгаздың мұнайды жалпы өндіруі 18,7% млн. тоннаны құрайды. Қазақстандық мұнай компанияларға «Тристар» (Өлі Құтлук-50%), Aday Petroleum (Адай), Жалғызтөбемұнай (Жалғызтөбе), Aral Petroleum (Арыс), Толқымұнайгаз (Толқын), Қазполмұнай (Боранкөл), Хазармұнай, Емиройл (Емир), Анако (Қырықмылтық – 81%), Айдан мұнай (Блиновское), Қазмұнайхим-Қопа (Таған Оңтүстік) және басқалары жатады.

Қазақстандағы ресейлік мұнай компанияларына Лукойл мен Росмұнай жатады. Лукойлдың Теңізде (2,5%), Қарашығанақта (15%), Солтүстік Бозашыда (25%), Қарақұдықта (62,5%), Арманда (50%), Солтүстік Құмкөлде (33%), Қожасайда (33%), Әлібекмолада (50%) үлесі, Росмұнайдың Құрманғазыда (50%) үлесі бар. Қазақстанда барлық Ресейлік компаниялардың 2008 жылы мұнайдың жалпы өндірілуі 4,166 млн.тоннаны құрады.

Қазақстандағы америкалық және еуропалық компаниялар: Chevron (Теңіз – 50%, Қашаған – 16,81%, Қарашығанақ – 20%); Eni (Қарашығанақ – 25%, Қашаған – 16,81%); Total (Қашаған – 16,81%); Exxon Mobil (Теңіз-25%, Қашаған – 16,81%), Conoco Phillips (Қашаған – 8,4%), Repsol YPF (Жамбай Оңтүстік – 25%,), Royal Dutch Shell (Қашаған – 16,81%, Арман – 50%,).

Американдық және еуропалық мұнай компанияларының Қазақстан мұнай нарығындағы үлесі 2008 жылы 42%-ды құрады.

Қазақстан нарығына Қытай компаниялары CNPC Ақтөбемұнайгазды сатып алған уақытта 1997 жылы келді. 2001 жылы CNPC Buzachi Operating Ltd. Солтүстік Бозашы компаниясының 50%-ын сатып алды. 2006 жылы CNPC Petro Kazakhstan сатып алды, ал Қытай тобы CITIC Қаражанбас мұнайдың 50%-ын сатып алды.

Қазақстанда барлық қытай компанияларының мұнай өндіруі 17,2 млн. тоннаны құрайды.

Қазақстандағы азиялық компаниялар: Inpex (Қашаған – 7,56%), Mittal Investments (Қарақұдық – 37,5%, Солтүстік Бозашыда – 25%, Жамбай Оңтүстік – 12,5%, Сәтбаев – 25%), JNNK (Құланды – 50%), ONGC Videsh Ltd. (Сәтбаев – 25%), Қазактүркмұнай (Сазтөбе, Елемес – 49%).

Қазақстан Республикасының тәуелсіздік жылдарындағы жалпы мұнай өндірісі 788,4 млн. тоннаға дейін жетті. Оның ішінде ірі мұнай кен орындары Қашаған мен Теңіз Қазақстанды мұнаймен қарқынды қамтамасыз етуде (6-кесте).

III тарау

Мұнайды іздеу-барлау жұмыстары. Мұнайды өндірудің әдіс-тәсілдері

3.1. Мұнайдың түзілуінің қазіргі ғылыми дәлелдемелері

Мұнайдың түзілуін анықтау қазіргі ғылымның күрделі мәселелерінің бірі болып табылады. Геологтар мен химиктердің басым көпшілігі мұнайдың түзілуінің органикалық теориясын жақтайды, бірақ кейбір ғалымдар мұнайдың анорганикалық заттардың әртүрлі химиялық өзгерісінің нәтижесінде табиғатта абиогенді тәсілмен түзілуін жақтайды.

Қазіргі заманғы ғылыми әлемде мұнайдың пайда болуының екі негізгі гипотезасы бар.

Мұнайдың анорганикалық түзілу гипотезасын алғашқылардың бірі болып Д.И.Менделеев 1877 жылы ұсынды. Оның жорамалы бойынша, мұнай көмірсутектері жер астына да металл карбидтерінің сумен әрекеттесуі нәтижесінде түзіледі. Бірақ мұнай құрамындағы көптеген әртүрлі құрылымды көмірсутектердің пайда болуын карбид теориясымен түсіндіру мүмкін емес.

Ең алғаш мұнайдың биогендік пайда болу гипотезасын 1763 жылы орыс ғалымы М.В.Ломоносов ұсынды. Оның пікірі бойынша, мұнай «жер асты отынның тасталған көмірге» әсері арқылы түзіледі.

Қазіргі уақытта бұл гипотезаны дәлелдеу үшін көптеген тәжірибелік жұмыстар жүргізілді. 1932 жылы И.М.Губкин мұнайдың биогенді пайда болуының соңғы пікірін ұсынды. Ол мұнайдың түзілуінің бастапқы заты – сапропель деп қарастырады. Сапропель – ыдыраған төмен балдырлар мен су қоймаларының микроағзаларынан тұратын органикалық тұнбалар. Органикалық қалдықтармен байытылған сапропельді қабаттар жердің тереңдігіне түскен сайын, оның температурасы мен қысымы өседі. Нәтижесінде, органикалық зат мұнайға айналады.

Губкиннің пікірі бойынша, мұнайдың түзілу процесі ұзақ, үздіксіз және деңгейлі болып табылады. Ол мұнай мен газдың түзілуінің органикалық материалдардың қалдықта жиналуы, таралған мұнайдың түзілуі, бұл мұнайдың аналық шөгінділерінен кеуек тектерге өтуі (топырақтар, ізбес тасы) сияқты деңгейлерін ажыратты.

Аналық шөгінділер деп алғашқыда органикалық заттармен байытылған, кейінірек, мұнай мен газдың қайнар көзі болған тектерді атайды. Барлық мұнай кен орындары құм, топырақ, саз, шөл далада орналасқан.

Академик Трофимук И.М. Губкиннің ұсынған теориясын нақтылап, толықтырды. Ол мұнайдың пайда болуының бес негізгі деңгейшелерін ұсынды:

Бірінші деңгей – қалдықтың жиналуы. Өсімдікті және тірі ағзалардың қалдықтарының жойылуынан кейін, олар өзенді немесе көлді суқоймаларының түбіне түсіп, минералды қалдықтардың орнында пайда болған тұнбаларда жиналады.

Екінші деңгей – биохимиялық. Суқоймаларының түбінде жиналған органикалық қалдық тығыздалады, күрделенеді және биохимиялық процестердің өтуі арқылы оттектің органикалық қызметі арқылы сусызданады.

Үшінші деңгей – протокатагенез. Органикалық қалдықтардың қабаты тереңдікке баяу түсе отырып, беті жас жаңа қалдықтардың қабатымен жабылады. Тереңдеген сайын, қабатта қысым мен температура ақырындап жоғарылайды. Микроорганизмдердің жойылуы нәтижесінде, биохимиялық процестер толығымен сөнеді.

Төртінші деңгей – мезокатагенез. Қалдық 3-4 км тереңдікке түседі, температура 150°C-ге дейін өседі. Органикалық зат белсенді термокаталитикалық деструкцияға ұшырайды. Термокаталитикалық деструкция процесі барысында мұнай құрамындағы көмірсутектердің барлық жиынына ие болатын, қозғалмалы битумды заттардың біраз мөлшері түзіледі.

Бесінші деңгей – апокатагенез. Бұл деңгей 4-5 км тереңдікте, 180-250°C температурада өтеді. Қалдық қабаттардың тереңдігінің өсуімен бірге, мұнай алкандардың үлесінің артуымен қатар, төмен температурада қайнайтын көмірсутектермен байытылады.

Қазіргі заманға сай органикалық теория сапропелитті заттарды ғана емес, сапропелитті-гумусты заттарды да қарастырады. Гумусты заттар жоғары өсімдіктердің органикалық қалдықтарының ыдырауы нәтижесінде түзіледі.

Қазіргі кездегі мұнай туралы дүниежүзілік ғылымның геологиялық және биохимиялық байқауларының және нақты фактілерінің көпшілік бөлігі көмірсутектер түзілуінің әртүрлі процестерінің ауқымын

қоса есептегенде мұнайдың органикалық түзілу жорамалын жақсы дәлелдейді. Әсіресе, ескі шөгінді жыныстармен қазіргі жыныстардағы тірі заттар мен органикалық қосылыстар компоненттерінің арасында генетикалық байланыстың барлығын дәлелдей түседі. Органикалық түзілімді көмірсутектерінің мөлшері жер қыртысында өте көп. Олар мұнай мен газ қорын түзуге жеткілікті. Мұнай түзілуінің органикалық теориясының мәні – мұнай мен газ жер қыртысында шашыранды күйінде кездесетін органикалық заттардан түзіледі деген қағида. Жер қыртысында жинаушы органикалық материалдың негізін теңіз суындағы өлген өте ұсақ флора мен фауна қалдықтары да араласады. Шөгінді жыныстардың жоғарғы қабатында көмілген органикалық материалдар оттегі мен бактериялардың әсерінен газдар (CO_2 , NH_3 , CH_4 , N_2 және т.б.) және суда еритін сұйық өнімдер түзіп, тез ыдырайды. Химиялық және бактериялық әсерге өте тұрақты бастапқы материалдардың бір бөлігі шөгіндіде қалады. Одан әрі органикалық заттардың шөгінді жыныстарының қабатына 1,5-3 км және көп млн. жылдар бойы одан да төмен батқан сайын, тотықсыздану ортасында оларға жоғары температураның (шамамен, 120-150°C, 200°C сирек) және қысымның 10-30 МПа, сонымен бірге арадағы жыныстардың каталитикалық әсерлері болады. Қазіргі көзқарастар бойынша, бұл сатыда термиялық және термокаталитикалық процестер нәтижесінде органикалық заттар және негізінен липидтер (майлар, ақуыздар) мұнай көмірсутектеріне ауысады.

Табиғаттағы мұнай. Табиғатта мұнай сұйық жинала және қозғала алатын кеуекті жыныстарда орналасады. Мұндай жыныстарды коллекторлар деп атайды. Мұнайдың маңызды коллекторлары құм, құмайттар, конгломераттар және басқа да жарықты жыныстар болып табылады.

Бірақ кен шөгіндісі түзілу үшін олардың көшуіне кедергі келтіретін, өткізбейтін жыныстардың болуы қажет. Әдетте коллектор қыртыс-еңіспен орналасады, сол себепті мұнай мен газ жоғары өте алады. Егер олардың үстіңгі қабатқа шығуына жыныс қатпарлары және басқа да тосқауылдар кедергі келтіретін болса, қақпандар түзеді. Қақпандардың жоғарғы бөлігін – «газ қалпағы» алып жатады. Осылайша, мұнай кен орнын табу үшін ол жиналып қалуы мүмкін болатын қақпандарды табу керек.

Жер қойнауының белгілі бір жер телімінде пайда болған жеке дара мұнай шоғырларының жиынтығын *кен орны* деп атайды. Кен орны бір қабатты немесе көп қабатты болуы мүмкін. Орташа есеппен бір кен орны шамамен үш қабаттан тұрады. Мұнай кен көздері деп оның жер қыртысында өз бетімен көп шоғырланған жерлерін айтады.

Мұнайдың әр уақыттағы «жолай» серігі мұнай газы және суы. Жоғары қысымдағы газ мұнай бетінде жатады және бір бөлігі еріген күйде болады, су қыртыстардың терең жерлерінде болады.

Жыныстағы мұнайдың сумен араласқан ең көп шоғырланған бөлігі – мұнайдың кеніш көздері деп аталады, мұнайлы кеніш көздерінде газ бен су бірге жинақталады. Егер кеніште әрі мұнай, әрі газ бос күйінде кездессе, онда оны *мұнайлы газ* деп атайды. Ал егер жыныс тек газдан тұрса, онда ондай кенішті – *газдық кеніш көзі* деп атайды. Бір кеніште бірнеше мұнай немесе газ кен көзі болады, олар біріккен күйде де кездесуі ықтимал.

Мұнайлық, газдық және мұнайлы-газдық кеніштерде жиналған сұйық пен газ қабаттарда коллектордың кеуекті кеңістіктерін толтыра кеуекті, жарықтық жыныс күйінде болады. Коллектордың ішінде газ, мұнай және су өздерінің тығыздығына байланысты орналасады. Үстіңгі қабатында газ, одан кейінгі қабатта мұнай, ал одан төменгі қабатында су орналасады. Коллектордың жоғарғы қабатындағы газдың шоғырлануы – *«газқалпағы»* деп аталады. Мұнай мөлшері газдан кем болған жағдайда, газдық кеніштің шоғырлануы – мұнайдың жиектелуі деп аталады.

Мұнай мен газ пайда болған жерінен, шоғырланған жеріне ауысуы мүмкін, оны *миграция* деп атайды. Миграция кезінде мұнай жыныс кеуектері мен саңылау жарықтары арқылы қозғала алады. Кеніште мұнай немесе газ жиналатын аудан – *«дренаж»* ауданы деп аталады.

Кеніштің өнім қабаттарын қанықтыратын сұйық пен газ, *«қабат қысымы»* деп аталатын белгілі қысымда болады. Мұнай кеніштерін ашқанға дейін газ, мұнай және су арасындағы қысым тепе-теңдік қалыпта болса, мұнай беретін қабат ашылысымен, ұңғыма түптеріндегі қысым – қабат қысымнан төмен болады. Осының салдарынан жеңілірек газ бен мұнай сумен бірге жоғары қабатқа ұмтылады. Судың біраз бөлігі қабатта, біріккен су қабатын құрып, қалып қояды. Әдетте, мұнай кеніштерінде 10-12% біріккен су кездеседі, кейде оның мөлшері 40%-ға дейін жетеді.

3.2. Мұнайды барлау әдістері

Алғашқыда ықтимал мұнай бар ауданды көптеген жанама белгілері бойынша мұнай кенінің болуын анықтауды үйрене отырып, көзбен шолып зерттеген. Алайда, іздестірудің барынша толық болуы үшін «жер астын көре алу» қажет болды. Бұл геофизикалық әдістермен зерттеудің арқасында мүмкін болды. Іздеу-барлау жұмыстарының технологиялық процесі бірнеше этаптардан тұрады: барлау, бұрғылау, мұнай табылған жерлерді эксплуатациялау, мұнайды кәсіпшілікке дайындау және т.б.

Мұнайшы-геологтардың негізгі міндеттері – мұнай мен газ кен орындарын іздеу және барлау болып саналады.

Мұнайды барлауды геологиялық, геофизикалық және геохимиялық әдістерінің үйлесуімен жүргізеді.

Геологиялық әдістің мақсаты – ұңғымалар және басқа да құрал-саймандар көмегімен шөгінді жыныстардың құрылымы мен жатысын зерттейді. Мұндай ұңғымалар үлкен тереңдікке жете алады.

Мұнай барлаудың негізгі мақсаты – қабаттарының шоғырлану контурларын, мұнай-газ орынының қуатын, мұнаймен қанығу дәрежесін анықтау болып табылады. Сонан соң мұнай қатпарының бар екендігіне көз жеткізу үшін ұңғыманы бұрғылайды. Егер мұнай-газ шоғырының бар екендігі дәлелденсе, онда мұнай мен газдың құрамын, олардың мұнай алаңының өлшемін анықтау мақсатында, барлау-бұрғылау жұмыстарын жүргізеді.

Барлау дәрежесіне байланысты, мұнай қорлары дәлелденген және ықтимал көмірсутектер жинақтары болып бөлінеді. Кен орындарын іздеумен айналысатын, оның қорын бағалайтын және оларды іске қосу үшін дайындық жұмыстарын жүргізетін мұнай барлау компаниялары беретін ақпараттар негізінде, мұнайды барлау үшін жүргізілетін зерттеу әдістері ішінен ең тиімділеріне – геологиялық, геофизикалық және геохимиялық әдістер жатады.

Геофизикалық әдістер сезімталдығы өте жоғары қондырғылар көмегімен физикалық параметрлерді өлшеуге негізделген. Осы параметрлерді негізге ала отырып, мұнай қабаттарының құрылысы картасын жасайды, олардың құрамын және шоғырлану ерекшеліктерін анықтайды.

Тау жыныстарын геофизикалық әдістерімен зерттеу соңғы кездері өсе бастады. Олар өте дәл құрал-саймандармен мынадай

құбылыстар мен физикалық параметрлерді – гравиметриялы ауытқулықты, магнитті ауытқулықты, жыныстың электр тогын өткізгіштігін, терең емес ұңғымалардағы жасанды қопарылыстан пайда болған сейсмикалық толқындардың таралу ерекшеліктерін өлшеуге негізделген. Сонымен қатар ұңғымаларды нейтронмен бомбылауды пайдаланатын, акустикалық және радиометрия әдістері де қолданылады.

Дала геофизикасында қолданылатын басты-басты әдістер – гравиметрлік, электрлік және сейсмикалық әдістер болып табылады.

Өндірістік барлау геофизикасы кенорынды игеруге дайындау және өндірістік қорларды анықтау мақсатын көздей отырып, мұнайлы-газды қабат қимасын және кен орны жатындарының параметрлерін зерттеу шараларын жүзеге асыратын өндірістік геофизика әдістерін пайдаланады. Бұл әдістер қатарына жататындар – электрлік каротаж, радиоактивтік каротаж, термокаротаж, акустикалық каротаж және т.б.

Геофизикалық және геологиялық әдістерді кешенді қолдану шөгінді жыныстардың құрылымын, қақпан кен орнын табуда, мұнай қабаттарының тереңдігін және дәл орналасқан жерін анықтаудың зерттеу жұмыстарын едәуір кеңейтеді.

Бұрғылау нәтижесіне қарап, шөгінді жыныстардың құрылым картасын жасайды, онда тау жынысының құрамы мен оның жасы және қабаттар рельефінің ерекшелігі белгіленеді. Одан әрі мұнай немесе газ қақпан-кен орнын анықтау үшін іздеу ұңғымаларын бұрғылайды.

Геохимиялық барлау жұмыстары қатарына газ барлау әдісі жатады. Газдар тереңдікте орналасқанымен, сезгіш аспаптар арқылы олардың аз да болса жер бетіне шығып жататынын байқауға болады. Әрине, газдың қабаттардан өту мөлшері өте нашар, мыңнан бір пайыз болуы мүмкін. Бірақ осы нәзік көрсеткіштер арқылы жер қойнауында газ кенінің барлығын байқауға болады. Әр кенорыннан алынған сынама арқылы газдың құрамына байланысты карталар тұрғызылады. Бұл әдісті орыс ғалымы В.А.Соколов ойлап шығарды.

Мұнай тектес газдардың құрамында да мұнай ішінде тіршілік ететін бактериялар бар екендігі анықталды. Кейінгі кездерде бактериялық мұнай барлау әдісін іс жүзінде Г.А.Могилевский қолданып, жаңа мұнай-газ кен орындарын ашуға олардың көмегінің бар екендігін анықтады.

1934 жылы инженер М.И.Бальзамов геохимиялық газ каротажын ойлап шығарды. Газ каротажы төмендегідей процестерге негізделген: ұңғымада қазу процесі жүріп жатқан кезде бұрғы ерітіндісін зерттеу арқылы оның құрамында жер қабатынан бөлініп шыққан газдарды жікке бөліп шығуын зерттеп, олардың мөлшерін диаграмма ретінде таспаға жазып тұрады. Осы диаграмма арқылы жер қойнауындағы мұнай мен газ кендерінің қандай тереңдікте кездесетінін болжайды. Ол барлау жұмысын жүргізуге айтарлықтай пайда келтіреді. Геохимиялық газ каротажының: гамма-каротаж, нейтрондау каротажы, термокаротаж және т.б. түрлері кездеседі.

Геохимиялық әдістер топырақ және жерасты суларының сынамаларын анализдеуге негізделген, сондай-ақ мұнай-газ кенінің физика-химиялық құрамын анықтайды.

Мұнай кен орындарын іздеу, барлық жерлерде үлкен жетістіктерге жетуде. Соңғы кездері мұнай кен орындарын теңіз суы астынан іздеу жұмыстары күшті қарқынмен жүргізілуде.

3.3. Ұңғыманы бұрғылау кезеңі

Мұнай-газ кендерін іздеу мен барлау жұмыстары жүргізіліп, кен орнын тапқаннан кейін, мұнайлы алаңның көлемін анықтау, ондағы мұнай-газ қорының мөлшерін есептеу, қабаттарды ашу, кен орындарының игеру жобаларын жасау мақсатында барлау-бұрғылау жұмыстары жүргізіледі.

Одан әрі кен орындарын түгелдей барлау, бағдарлау үшін ұңғыма қазу әдістері белгіленеді.

Қабатты ашу тәсілі бойынша кен көздерін игеру көбінесе екі жолмен жүзеге асырылады: *терең ұңғымалар* көмегі және *шахтылы*.

Шахтылы әдіс – қою газсыздалған мұнайлы кеніштерді игергенде және су қысымы болмаған жағдайда қолданылады. Мұнай өндіру процесінде шахтылы өндіру әдісінің алатын көлемі өте аз. Қазіргі кезде мұнайлы қабаттары терең ұңғымалардың көмегімен ашып, сол арқылы мұнай жоғары жаққа, жер бетіне шығарылады. Мұнай кеніштерін игеру жүйесі мұнайды ығыстырумен қатар, қабатқа әсер ету табиғатымен тікелей байланысты. Қабатқа әсер ету – екі бағытта жүзеге асырылады. Біріншісі – қабат қысымына сырттан әсер етпеу. Екіншісі – қабат қысымын ұңғымаға су мен газды арнайы айдау

арқылы көбейту. Соның салдарынан мұнай өндіру барысында кеніш қабатындағы қысым қанығу қысымынан жоғары болады.

Іздеу-барлау жұмыстары аяқталғаннан кейін *ұңғыманы бұрғылау* жұмыстары басталады.

Бұрғылаудың мақсаты – мұнай қабатын басып жатқан, мұнай өткізбейтін жыныс қабатын бұзу және оны ұңғымадан шығару. *Ұңғыма деп* жер қыртысында арнайы бұрғылау аспаптарының көмегімен қазылатын, диаметрі тереңдігінен бірнеше есе кіші цилиндр пішінді тау-кен құрылыс орны. Ұңғыманың басталатын жері – сағасы, цилиндрлі беті – қабырғасы, ең төменгі шегі – түбі деп аталады. Сағасынан түбіне дейінгі арақашықтық ұңғыманың ұзындығы, ал ұңғыманың осі – проекциясына тіке аралық тереңдігі болып саналады. Мұнай және газ ұңғымаларының бастапқы диаметрі – 16,5 см-ден кем емес болуы қажет.

Ұңғыма опырылып құламас үшін оған металды құбырдың «жағалатылған» тізбегін түсіреді және жер асты суын изоляциялау үшін ұңғыманы цементтейді

Терең ұңғымалар үшін мұнара биіктігі 41-53 м болады. Мұнара негізінде шығыр, қозғалтқыш, құбырлар үшін тіреуіштер, бақылау-өлшегіш құралдар орналастырылады. Мұнараның еденінен 25 м биіктікте аспа тактай орнатылады, оған құбырлар тізбегін көтеру және түсіру кезінде «жетекші» орналастырады, ол шамдарды қабылдау-түсіру рөлін атқарады.

Бұрғылау айналмалы бұрғылау және құбырлы, электрлі бұрғылау болып бөлінеді. Айналмалы бұрғылау кезінде тек бұрғылау құралдарын айналдырып қана қоймай, бүкіл бұрғылау тізбегін айналдырады. Құбырлы немесе электрлі бұрғылау кезінде тек қашау айналады. Соңғы жылдары мұнай өндірісінде көбіне құбырлы бұрғылау қолданылуда және электрбұрғылау көмегімен енгізілуде.

Қазіргі кезде көбіне айналмалы бұрғылауды қолдануда. Жыныс арнайы құрал – қашау арқылы алынады, ол бұрғылау құбырлары көмегімен ұңғымаға түсіріледі.

Бұрғылау тізбегі – бұрғылау құбырларынан тұратын кондырғы, ол бұрғылау тізбегін көтеру және түсіру кезінде бұрау және ашу үшін қажет. Құбырлар тізбегінің ұзындығы мұнай жынысының жату тереңдігіне байланысты.

Бұрғылау құралдары тозғанда, ұңғымадан бұрғылау құбырларының тізбегін шығарады, шамдарын бұрап ашады да, «элеватор»

көмегімен арнайы орынға қояды. Құралдар толық жаңартылған соң шамдарды ұңғымаға қайта түсіреді. Көтеру-түсіру жұмыстары бұрғылаушылардың жұмыс уақытының 20-35% алады, бұл жұмыстар механикаландырылмаған операцияларды атқарумен және ауыр заттарды жылжытумен байланысты. Көтеру механизмдері арнайы бұрғылау мұнарасының шыңына орнатылады.

3.4. Мұнайды өндірудің негізгі әдістері

Мұнайды ұңғымадан қалай шығарады? Мұнай аналық қаттарда қысымда болады. Егер бұл қысым жеткілікті дәрежеде жоғары болса, ұңғыманы ашу кезінде ол табиғи жолмен атқылай бастайды. Әдетте бұл тек бастапқы сатыда ғана сақталады, ал кейіннен өндірудің механикаландырылған тәсіліне көшуге тура келеді.

Мұнайды жер қойнауынан алу үшін әртүрлі қашауларды пайдаланады. Олар тісті конустардан тұрады. Жыныс бетінде қозғалғанда оларды майдалайды және ұнтақтайды. Соңғы кездері алмазды қашаулар қолданыла бастады. Жұмыс кезінде қашау құбырлы бұрғы немесе электр бұрғысы арқылы үнемі қозғалып тұру керек. Мұндай жағдайда қашаумен бірге жер астына көп сатылы турбина немесе электр қозғалтқышын түсіреді, олар қашауды іске қосады. Бұл – өте жетік әдіс. Майда ұнтақталған жыныстарды жер астынан бұрғылау құбырлары арқылы сазды ерітінді жіберіп, ығыстырып шығарады. Бұл ерітіндінің бұрғылауда маңызы өте зор. Оның көмегімен бұрғылау инструменттері салқындатылады, жер беті цементтеледі. Бұл оның бұзылуынан сақтайды және судың, мұнайдың, газдың құбырдан шығуын болдырмайды. Қазіргі кезде бұрғылау 6-7 км тереңдікке дейін жүргізіледі. Өнім қабатына жеткенде оған жоғары жағынан құбырлар шоғыры мен ысырмамен және штуцермен жабдықталған құбырлар бағанасын түсіреді, ол ашық фонтан болдырмас үшін қажет.

Мұнайды өндірудің негізгі әдістері. 1) *бұрқақ әдісі*; 2) *газлифт немесе компрессорлық әдіс*, 3) *терең сорапты әдіс*.

Бұрқақ әдісі. Бұл әдіс мұнай қабатындағы қысым жоғары болғанда қолданылады, мұнай жер қойнауынан сатылы және сыйымды ыдыстарға өзіндік қысыммен түседі. Бұл әдіс соңғы жылдары жаңадан ашылған мұнай кеніштерінде көбірек қолданыла бастады, мұндай кеніштердегі қаттық энергияның қоры жоғары мөлшерде болады.

Ұңғыма түбінің қысымы ұңғыма сұйық бағанының гидростатикалық қысымын, сағалық қарсы қысымды және сұйықтың қозғалуына байланысты туындайтын қажалуды болдырмауға жұмсалатын қысымға төтеп бере алатындай дәрежеде жоғары болады. Кез келген түрдегі атқыламалау ұңғымасының жұмыс істеу жүйесі шартты түрде төмендегідей теңдеумен көрсетіледі:

$$P_T = P_\Gamma + P_C + P_K$$

мұндағы, P_T – ұңғыма түбінің қысымы; P_Γ – тігінен есептелген ұңғыма сұйық бағанының гидростатикалық қысымы; P_C – ұңғыма сағалық қысымы; P_K – қарсы қысымы.

Атқылаудың екі түр бар:

– құрамында газдың көпіршіктері жоқ сұйықтың атқылауы – *артезиандық атқылау әдісі*;

– газ энергиясының әсерімен құрамында атқылауды жеңілдететін газ көпіршіктері бар сұйықтың атқылау әдісі.

Артезиандық атқылау мұнай өндірісінде сирек кездеседі. Артезиандық әдіс мұнайдың құрамында еріген газ мүлде болмаған жағдайда қолданылады. Бұл жағдайда атқылау құбырларында газдалмаған сұйық қозғалады, сондықтан мұндай сұйықтың гидростатикалық бағанының қысымын жеңіп шығу үшін ұңғыманың сағалық қысымы жеткілікті дәрежеде жоғары болуы тиіс.

Газ энергиясының әсерімен атқыламалау. Ұңғымадағы құрамында газ көпіршіктері бар сұйықтың атқылауы аса кең тараған әдіс болып саналады. Бұндай атқылау сұйықты ұңғыма түбіне айдайдын энергияның қуаты сол сұйықты ұңғыманың бетіне көтеру үшін қажет болатын энергияға тең немесе жоғары болатын жағдайда, атқылау көтергіші оңтайлы режимде, ең жоғары ПӘК режимінде жұмыс істеген жағдайда мүмкін болады.

Ұңғыма түбі қысымының әсерінен, сұйық сол қысымға сәйкес келетін биіктікке көтерілуі мүмкін. 1 м^3 сұйықты көтеру кезінде орындалатын пайдалы жұмыс, сұйық дейгейінің көтерілу биіктігіне көбейтіндісіне тең.

Мұнаймен бірге ұңғыма келіп түскен ілеспе газ мұнайдың қысымын төмендету кезінде бөлініп шығады. 1 м^3 тауарлық мұнайға қатысты болатын және стандарттық жағдайларға келтірілген

газдың жалпы мөлшері, толық газдық фактор деп аталады. Алайда ілеспе газдың әртүрлі тереңдіктегі үлесі әртүрлі болады. Кеңейту жұмысын тек ілеспе газ ғана орындайды. Сондықтан газдың кеңейту жұмысын есептеу кезінде толық газдық факторды емес, газдың аз мөлшерін (еріген бөлігін шегерумен) ескеру қажет, оны *тиімді газдық фактор* деп атайды.

Атқыламағыш ұңғымалардың жұмысын реттеу. Атқыламағыш ұңғымалардың жұмыстарын реттеу жүйесі төмендегідей тармақтар бойынша жүзеге асырылады:

- P_T забойлық қысымды P_K қанығу қысымынан немесе оның қайсыбір бөлігінен $P_T > 0,75 \cdot P_K$ төмен болатындай мөлшерге жеткізбеу;

- ең төмен газдық факторға немесе оның белгілі бір шамадан аспайтын мағынасына сәйкес келетін режимді орнату;

- ұңғыма сүзгішінің артындағы қатта, қуыстың пайда болуына жол бермеу үшін шығарылатын құм мөлшерінің күрт артуына жол бермеуге сәйкес келетін режимді белгілеу;

- ұңғыманың өнімінде судың пайыздық мөлшерінің күрт артуына жол бермеуге сәйкес келетін режимді белгілеу;

- ұңғыманың түбінде қоршаған баганның майысып қалуы мүмкін болатындай қысымға жол бермеу;

- буфердегі немесе құбыр арасындағы кеңістіктегі қысым арматураның және тұтастай құрал-жабдықтың беріктігі мен оның жұмысының сенімділігі тұрғысынан, қауіпті мағыналарға жететін режимге жол бермеу;

- ұңғыманың буферіндегі қысым мұнай-газ жинақтау жүйесінің лақтырмалы манифоліндегі қысымнан төмен болып шығатындай режимге жол бермеу;

- белсенді құрғату процесімен қабаттың барынша үлкен қалыңдығы немесе өнімді аралық қабаттардың ең үлкен саны қамтылатындай режимді орнату. Бұл ұңғыманың әртүрлі жұмыс режимдерінде құйылымның пішіндерін тереңдіктік өнімділікті өлшегіштермен түсіріп алу арқылы орнатылады.

Атқыламағыш ұңғымалардың жұмысындағы қиындықтар және олардың алдын алу жолдары:

- сағалық арматура қымтамасының (одан әрі – САҚ) бұзылуы нәтижесінде пайда болатын, ашық түрдегі реттелмейтін атқылау;

- САҚ-ның ішкі қабырғалары мен лақтырмалы желілерде асфальт-шайырлы және балауыздық шөгінділердің түзілуі;

- атқылау кезіндегі лүгілдеу, ол ұңғыманың мезгілінен бұрын тоқтап қалуына әкелуі мүмкін;

- құм шығаруға бейім келетін тұрақсыз қаттарды пайдалану кезіндегі забой мен САҚ-ның өзінде құм тығындарының пайда болуы;

- ұңғыманың түбі мен САҚ-ның ішінде тұздардың шөгіп қалуы.

Компрессорлық немесе газлифт әдісі. Бұл әдіс қаттағы қысымның шамасы төмен болғанда, мұнай сыртқа атқылай алмайтын жағдайда қолданылады. Бұл кезде сырттан берілетін энергия пайдаланылады. Компрессорлық әдісте сорғыш арқылы ұңғымаға сығылған газ жіберіледі де, мұнаймен араласады. Соның нәтижесінде мұнайдың тығыздығы кемиді, сағалық қысым қат қысымынан төмен бола бастайды. Бұның өзі ұңғымадағы сұйықтың жоғары көтерілуін қамтамасыз етеді.

Кейде ұңғымаға құбырлар арасындағы айналмалы кеңістік арқылы, 5 МПа дейін қысыммен табиғи газ жіберіледі. Газ ұңғыма бойында мұнаймен араласады да, ондағы процестерді жеңілдетеді.

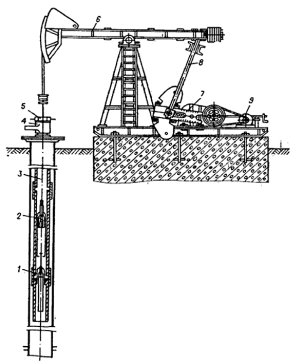
Терең сорапты әдіс. Терең сорапты әдіс кең тараған мұнай өндіру әдісі болып саналады. Бұл әдіс терең ұңғымаларды пайдаланғанда және қаттағы қысым күрт азайғанда қолданылады. Осы әдіспен мұнай өндіргенде, ұңғыманың белгілі бір тереңдігіне дейін сорапты түсіріп орналастырады да, оны әртүрлі әдіспен берілетін энергия арқылы іске қосады.

Мұнайды көптеп өндіруге бағытталған әдістердің бірі – мұнай қабатына әртүрлі химиялық реагенттер, беттік-белсенді заттарды енгізу, қабатқа жылумен әсер ету және т.б.

Мұнайды газлифттік және компрессорлық өндіру тәсілінде ұңғымаға берілетін химиялық реагенттер, газлифттік көтергіштің пайдалы әсер коэффициентін (ПЭК) жоғарылатады. Жұмыстық газ тәрізді реагенттің ең төмен меншікті шығынын қамтамасыз ететін құрылымдар, көтергіштің ПЭК жоғарылағанда, газ өндірілетін мұнай ағынында механикалық диспергирлеумен жасалынады. Осындай диспергирленген жүйелердің тұрақтылығы, көбік түзуші беттік-белсенділік заттарды қосумен артады. Олар беттік керілу құбылысының аз мәнінде айтарлықтай берік газ-мұнай бөліну шекарасын қалыптастырады.

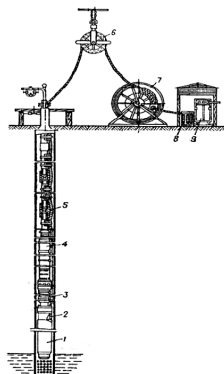
Бұл әдісті тек сусыз және аз суланған ұңғымаларда немесе керісінше, өте күшті суланған газлифттік ұңғымаларда қолдануға болады. Химиялық реагенттер беру орнын таңдау, қазу кезінде өзгеріп отыратын нақты мәселелермен және ұңғыманы пайдалану тәсіліне, өнімдердің қасиеттеріне, термодинамикалық жағдайларға және т.б. байланысты анықталады.

Қазіргі кезде біздің елімізде, сондай-ақ әлемнің көптеген мұнай кенорындарында аспалы сораптар қолданылады. Поршеньді сорап ұңғымаға түсіріледі. Олар аспалы бағаны арқылы тербелуші станокпен қосылады. Тенгеруші-тербелуші станок электр қозғалтқышымен іске қосылады. Сорап үздіксіз жұмыс істейді, нәтижесінде мұнай жер бетіне айдалады.



3-сурет. Аспалы терең – сорапты қондырғы. 1 – сорғы қақпақша; 2 – сығу қақпақшасы; 3 – сорғыш аспа; 4 – үштік; 5 – сальник; 6 – балансир; 7, 8 – шатунды механизм; 9 – қозғалтқышы.

Мұнайды өндірудің аспасыз сораптар қолданып іске асырылатын да әдістері бар. Мұндай жағдайда сорапқа электр энергиясын ұңғыма бойымен арнайы кабельмен немесе энергия көзі болып табылатын сұйық ағынын (сығылғын газ, жылу көзі) пайдалану арқылы қосады. Мұнай қабаттарының мұнай беру мүмкіншілігін арттыру бағытында, жаңа технологияларды іздестіру көптен жүргізілуде.



4-сурет. Сыртқа тепкіш электр сораптармен жұмыс істейтін қондырғы. 1 – электр қозғалтқышы; 2 – протектор; 3 – торлы сүзгі; 4 – тиімелі сорап, 5 – кабель; 6 – бағыттаушы дөңгелек; 7 – кабельді барабан; 8 – трансформатор; 9 – басқару станциясы.

3.5. Кен қабатының мұнай беру мүмкіндігі және оны көтеру жолдары

Кен қабатының мұнай беру коэффициентінің ең төменгі мәні еріген газ мөлшеріне тән. Су қысымымен істейтін жүйеде, мұнай беру коэффициенті жоғары, сондықтан мұнайды кен қабатынан өндіруді көбейту және қабаттың мұнай беру коэффициентін көтеру үшін қабатқа су беру тәсілін қолданады. Суландырудың бірнеше түрлері бар: нысананың сыртқы аумағындағы; нысана шеңберіндегі және нысана ішіндегі суландыру түрлері. Ұңғыманы нысана сыртындағы суландыруда олар арқылы кен қабатына су беру, сыртқы нұсқада 300-500 м қашықтықта, мұнай қабатының периметрі сыртында орналасады. Бұл әдісті үлкен емес кен орындарында, өндіруші ұңғымалар қатарлары 3-4 көп емес болғанда пайдаланады. Бұл әдістің кемістігі – кен-жарға жіберген судың сыртқы шеңберге кетуі салдарынан шығынның көп болуы.

Нысана шеңберінде суландыру әдісі кен қабатына әсер етуді күшейтуге мүмкіндік береді, бұл жағдайда ұңғымаларды мұнай кен орны аумағында сыртқа жақын орналастырады.

Нысана ішінде суландыруда қабатты тығыздаушы ұңғымалар қатарларымен кеседі, әрі тығыздаушы ұңғымалардың бір қатарына өндіруші ұңғымалардың екі-үш қатары келеді.

Қабатқа сумен әсер ету әдісін пайдаланғанда мұнайдың геологиялық қорын толық өндіруді қамтамасыз ете алмайды, жер қойнауында жартысынан астамы, ал тұтқыр мұнай кен орындарында – барланған қордың 85%-ға дейіні қалады. Қабаттың мұнай беру шығымын көтеру үшін соңғы жылдары оған әсер етудің жаңа әдістері қолданылуда – сумен бірге беттік белсенді заттар (ББЗ), полимерлер, еріткіштер, эмульсиялар және т.б. заттар беріледі.

Мұнай қабатына ББЗ қосылған суды жібергенде, мұнай – су шекарасында беттік керілу төмендейді. Мұнайдың қозғалғыштығы өседі және оның сумен ығысып шығуы жақсарады.

Полимерлерді, мысалы, полиариламидті суға қосу арқылы судың мұнайды қаттан ығыстыруын жақсартады. Қатқа әлсіз сілті ерітінділерін жіберу арқылы құрамында нафтен қышқылдарының мөлшері көп мұнайды ығыстырудың тиімділігін арттырады. Жіберілген ерітінділер мұнаймен араласқанда, мұнай-сілті ерітінді шекарасында беттік керілу едәуір кемиді.

Мұнай өндірудің ең тиімді әдістерінің бірі – мұнай қабатына көміртегінің диоксидін (CO_2) жіберу. CO_2 -тің мұнайда еруі оның тұтқырлығын азайтады, бұл мұнаймен толған тесіктердің көлемін өсіреді, оның жылжуына ыңғайлы жағдай жасайды.

Тұтқыр мұнай кен орындарының тиімділігін арттыруда оларға жылумен әсер ету әдістерінің атқаратын рөлі өте зор: *қатқа ыстық су беру, бу жіберу және ішкі қабаттағы жану*. Жылу мен әсер ету әдістері көптеген кен орындары қаттарының мұнай беру деңгейін арттырады. Бұл әдіс Сахалин аралы, Украинадағы Бориславль кен орны, Коми Республикасындағы Ярег және басқа да кен орындарында қолданылады.

Кен көздері қаттарынан мұнайды ығыстырудағы орын алған тиімді фактор, ол мұнайдың және судың тұтқырлығының өзара қатынасы, ол көп болған сайын, қабаттың мұнай беруі жоғарылайды. Жоғары тұтқырлы мұнайға жылумен әсер ету арқылы бұл қатынасты 30-50 есе көтеруге мүмкіндік береді.

Мұнай өндірудің тиімділігін арттыру үшін кен орнына тікелей әсер етумен бірге, әртүрлі химиялық, физикалық және жылумен әсер ету әдістері де пайдаланылады. Кенжар алаңына қышқылмен әсер еткенде, қабатқа түсетін қышқыл құммен байланысқан карбонат жыныстарымен әрекеттесіп, жынысты ерітеді, тесіктердің диаметрін кеңейтеді және жыныстардың өткізгіштігін көтереді.

Сондай-ақ, кенжар алаңына термохимиялық және термо-газ-химиялық әсер ету қазіргі кезде өте тиімді болып табылады.

Физикалық әдістерге қатты гидравликалық жырту жатады, бұның нәтижесінде, қатта жаңа жарық түзіледі де, кенжар алаңының өткізгіштігін ұлғайтады. Қатты гидравликалық жыртуды, оған жоғары қысыммен сұйықтық жіберу арқылы іске асырады.

Жоғары тұтқырлы мұнайды өндірудегі кедергілерді жою тәсілдері. Қазіргі кезде мұнайдың барланған жалпы көлемінде жоғары тұтқырлы парафинді және асфальт-шайырлы мұнайлардың үлесі үздіксіз артуда. Оларды өндіру және тасымалдау асфальт-шайырлы және парафинді шөгінділерді (одан әрі АШПШ) болдырмау мәселесімен күрделенеді.

АШПШ қарқынды шөгуі көптеген кен орындарының ұңғымаларында қазудың барлық кезеңдерінде болады, тек өндіруші ұңғымалар өнімдерінің жоғары сулануы кезінде пайдаланудың соңғы сатысында болмайды.

Парафиндер қаттық орындарда еріген күйде болады. Температура, қысым төмендегенде, сондай-ақ мұнайдың газсыздануы нәтижесінде парафин кристалдар түрінде шөгеді, олар тереңдегі құрал-жабдықтардың беттерінде және кәсіпшілдік газ-мұнай құбырларында жинақталуы мүмкін, соның салдарынан жүйенің өнімділігі күрт төмендейді. АШПШ күресуді негізінен төрт әдіспен жүргізеді:

- 1) құбыр беттерінен шөгінділерді механикалық түрде жою;
- 2) қорғаушы қаптамаларды жабу;
- 3) жылулық әсермен ингибиторларды пайдалану,
- 4) АШПШ еріткіштерін пайдалану.

Қарнақты сорғылармен жабдықталған ұңғымаларда АШПШ қарнақтарға пісірілген пластикалық қырғыштармен кетіріледі. *Жоғары тұтқырлы мұнайды тасымалдау.* Жоғарғы тұтқырлы мұнайларды құбырмен тасымалдағанда АШПШ күресу үшін әртүрлі әдістер ұсынылады. Жоғарғы тұтқырлы мұнайлардың реологиялық қасиеттерін жақсартатын сұйылтқыштар, беттік-белсенді заттар, депрессаторларды пайдаланып, мұнай суспензияларын қыздырудың әртүрлі әдістері қолданылады және олар іс жүзінде сынақтан өткізілген.

«Ыстық айдау» әдісі әлемде бірінші рет Өзен – Атырау – Самара, Белек – Красноводск, Өзен – Суат – Грозный құбырларында және барлық мазут құбырларында жүзеге асты. Бұл технология бойынша мұнайды магистральға берместен бұрын 50-90°C дейін қыздырады және келесі жылу және сорғы станцияларына дейін айдайды, олар әрбір 30-50 км сайын орналасады. Бұл технологияның кемшіліктері – жоғары энергия сыйымдылығы және жылыту үшін бағалы химиялық шикізат пен отынның (мазут, мұнай) шығыны, құбырлардың жиі «үсуі, қатып қалуы», қызмет ету технологиясының күрделілігі, конструкциялардың сенімсіздігі және құбырларды соғу технологияларындағы қиыншылықтар және т.б.

Жоғарғы тұтқырлықты және тұтқырлығы аз мұнайлар, мұнай өнімдерінің қоспасын айдауда кең қолданылуда. Самара - Саратов құбыры бойынша маңғыстаулық мұнай мен ромашиндіказ тұтқырлы мұнайдың қоспасы қыздырылмай-ақ айдалады. Қотыр төбе мен Құм тау-кен орындарының мұнайларының қоспасы Вышка-Белек құбырымен тасымалданады. АҚШ – 1080 км-лік Кушинг-Чикаго құбыры бойынша 70% мұнай, 10% газды бензин, 9% дизельдік отын мазутпен, 6% бутан және 5% пропан қоспасы айдалады.

Тұтқырлықты қажетті мөлшерге дейін төмендетуге, қоры аз болып келетін еріткіштердің көп мөлшері қажет болады.

Гидротасымалдау технологиясы техникалық қиыншылықтары және су мен мұнайдың қолайлы арақатынасын анықтау қиындықтарына байланысты кең қолданыс тапқан жоқ. Жеке жағдайларда депрессаторларды, функционалдық қоспаларды, химиялық реагенттерді қосу – мұнай тұтқырлығын 50 есеге, қату температурасын 5-10°C-ге төмендетуге, ағу кедергісін 50-70%-ға азайтуға мүмкіндік береді. Қазақстандық мұнай кәсіпшілігінде сынақтан өтіп, шектеулі қолданыс тапқан депрессаторлар бар, олар Алманиялық БАСФ фирмасының «Сефафлюкс ES3137», «Сеперал ES3495», «Сеперал ES3315» типті және ресейлік «ТУМА» типті депрессаторлары. Осы депрессаторлардың жалпы кемшілігі – олардың қымбаттығы мен әмбебап әсерлерінің болмауы.

IV тарау

Мұнайдың құрамы және классификациясы

4.1. Мұнайдың фракциялық, химиялық, элементтік құрамы

Мұнайдың фракциялық құрамы. Мұнай және мұнай өнімдері көмірсутекті қосылыстардың қоспасын құрайды, оларды жеке тәсілдермен бөлу мүмкін емес. Алғашқыда мұнайды және мұнай өнімдерін айдау тәсілі арқылы күрделілігі аздау бөліктерге бөледі. Мұндай бөліктерді фракциялар немесе дистилляттар деп атайды. Мұнай көмірсутектерінің жеке қосылыстардан айырмашылығы – жеке қайнау температурасы болмайды. Олар белгілі аралық температурада қайнайды, яғни олардың бастапқы қайнау (б.қ.) және соңғы қайнау (с.қ.) температурасы болады. Ол фракцияның химиялық құрамына байланысты. Олай болса, мұнай мен мұнай өнімдерінің фракциялық құрамы, олардағы белгілі бір температура шегінде қайнайтын әртүрлі фракциялардың мөлшерін көрсетеді. Бұл көрсеткіштің іс жүзіндегі мәні үлкен, яғни фракциялық құрамға қарап, одан қандай мұнай өнімдерін және қандай мөлшерде алуға болатыны анықталады.

Мұнай сияқты өте күрделі қоспаны қыздырғанда бу фазасы алдымен жоғары ұшқыштық қабілеті бар төмен температурада қайнаушы компоненттерге ауысады. Олармен бірге аздап жоғары температурада қайнайтын компоненттер ілесіп кетеді, бірақ төменгі температурада қайнайтын компоненттің булардағы концентрациясы қайнап жатқан сұйықтықтағыға қарағанда әрдайым көп. Төменгі температурада қайнайтын компонент бөлінген сайын, қалдық жоғары қайнайтын компоненттермен байи түседі. Қайнау тоқтаусыз жүру үшін қыздыруды жалғастыра береді. Бөлінген бу конденсацияланады, конденсат әртүрлі мұнай фракциялары күйінде компоненттердің аралық қайнау температурасына байланысты бөлінеді.

Мұнайлар мен мұнай дистилляттарының фракциялық құрамын анықтау үшін зертханада айдаудың төмендегідей 5 әдісі көп қолданыс табады.

1. Төменгі температурада жүрізілетін ректификация – сұйытылған газдар және 200°C төменгі температурада қайнайтын көмірсутектер фракциясы үшін.

2. Орта температурада жүргізілетін айдау – 350°C-те дейін қайнайтын мұнай өнімдері үшін.

3. 300°C-ден жоғары температурада қайнайтын сұйықтарды вакуумды айдау.

4. Жоғары молекулалы заттарды (шайырларды) молекулалық дистилляциялау.

5. Біртіндеп буландыру әдісімен айдау.

Жаңа мұнайларды зерттегенде фракциялық құрамдағы ректификациялық бағаналармен жабдықталған стандартты айдау аппаратарында анықтайды. 200°C-ге дейін қайнайтын фракцияларды алуды атмосфералық қысымда, ал одан жоғары температурада қайнайтын фракцияларды термиялық ыдырау болдырмау мақсатында әртүрлі вакуумда, яғни атмосфералық қысымнан біршама төмен қысымда жүргізеді. Бөлінетін фракциялар мен дистилляттар: бензин б.қ. – 180°C, керосин – 180-240°C, дизель – 240-350°C.

Осы дистилляттардан мөлдір мұнай өнімдерін дайындайды:

- 1) ұшақ және автомобиль бензиндерін;
- 2) еріткіш бензиндерді;
- 3) ұшақ және жарық беруші керосиндерді;
- 4) дизель отынының әртүрлі сорттарын.

Барлық мұнай өнімдері үшін МЕСТ-ке сәйкес белгілі фракциялық құрам нормаланады (белгіленеді). Мөлдір мұнай дистилляттарды бөліп алғаннан кейінгі қалдықты мазут деп атайды. Мазутты вакуумда келесідей фракцияларға бөледі:

350-450°C – жеңіл дистиллятты майлар алуға қажетті;

420-500°C – ауыр дистиллятты майлар алуға қажетті және т.б.

Мазутты айдаудан қалған қалдықты (500°C) гудрон немесе жартылай гудрон деп атайды.

Мұнайдың элементтік құрамы. Мұнай әлемнің әр түкпірінде, әртүрлі геологиялық жағдайларда кездесіп, әртүрлі тереңдікте орналасуына қарамастан, оның элементтік құрамы өте аз мөлшерде өзгереді. Мұнай құрамына кіретін негізгі элементтер: көміртегі – 82%-87%, сутегі – 11%-15%, мұнайларда азот мөлшері әдетте аз – 0,001-0,3%, оттегі мөлшері – 0,1-1,5%. Мұнайлардың құрамында өте аз мөлшерде басқа элементтер қосылыстары: ванадий, хром, никель, темір, кобальт, магний, титан, мыс, калий, кальций, германий, фосфор, кремний және т.б. кездеседі.

Элементтік құрамына сәйкес мұнайдың негізгі массалық құрамдасы көмірсутегі болып табылады.

**Мұнайлардағы элементтердің,
шайыр мен асфальтердердің мөлшері**

Мұнай	Құрам, %						
	С	Н	S	О	N	Шайыр	Асфальтен
Жетібай	-	-	0,10	-	0,10	19,40	1,40
Кеңқияқ	86,19	12,51	0,63	0,55	0,12	-	-
Өзен	-	-	0,12	-	0,16	15,30	1,18
Прорва	86,17	12,37	1,25	0,13	0,08	6,00	2,19

Мұнайдың элементтік құрамы оның ең басты сипаттамасы – тығыздықпен өте байланысты. Мұнай жеңіл болған сайын, оның құрамында көміртегі аз, ал сутегі көп болады немесе керісінше. Мысалы, жеңіл парафинді мұнайларда сутегі 14% болса, ал ауыр, тығыздығы 0,920 кг/м³ асфальтты-шайырлы мұнайларда – 11,5-12% болады. Оларда көбінесе күкірт, азот және оттегінің мөлшері көп болады. Сондықтан түрлі мұнай өнімдерінің бір-бірінен айырмашылығы – олардың құрамындағы элементтердің арақатынасында, оның ішінде сутегі мен көміртегінің мөлшеріне байланысты.

Мұнайдың элементтік құрамын дәл білу – оны әрі қарай тиімді әдістерімен қайта өңдеуге мүмкіншілік береді.

Мұнайдың элементтік құрамын әртүрлі әдістермен анықтайды. Көміртегі мен сутегі Либих әдісі бойынша, яғни мұнай өнімін оттегі ағымында қалдықсыз жағу. Бөлініп шыққан көмір қышқылы мен су, арнайы ыдыстарда жиналады.

Күкіртті анықтау үшін лампалық немесе кварцтық түтікшеде жағу әдісі қолданылады. Орташа және ауыр мұнай өнімдері үшін калориметриялық бомбада конденсатты жуу әдісі қолданылады. Лампалы әдіспен анықтағанда, мұнай өнімін түтіндемейтін арнайы лампада жағады, түзілген күкіртті газды-содалы-ерітінділі адсорберде жинайды. Оның соңғы мөлшерін титрлеу арқылы, оның күкіртті газбен байланысқа кеткен мөлшерін тауып, күкірттің мөлшерін есептеп шығарады.

Азотты Дюм немесе Къелдаль әдісі арқылы табады. Дюм әдісі мұнай өнімін қатты тотықтырғышпен мыс оксиді көмірқышқыл газы

ағынында тотықтыруға арналған. Тотығу нәтижесінде пайда болатын азот оксидтері мыспен азотқа дейін тотықсыздандырылады, сол арқылы мұнай өніміндегі азотты анықтайды.

Къелдаль әдісі бойынша, мұнай өнімін концентрлі күкірт қышқылымен тотықтырады. Тотыққан аммоний сульфатынан азотты сілтімен аммиак күйінде бөліп, қышқылдың титрленген ерітіндісімен әрекеттестіреді.

4.2. Мұнайдың химиялық құрамы

Мұнайдың төмен молекулалы бөлігінде кездесетін көмірсутектер:

$C_n H_{2n+2}$ – алкандар;

$C_n H_{2n-2}$ – 2 сақиналы алкандар, 2 сақиналы көп метиленді көмірсутектер;

$C_n H_{2n-4}$ – 3 сақиналы алкандар, 3 сақиналы көп метиленді көмірсутектер;

$C_n H_{2n-6}$ – 1 сақиналы арендер;

$C_n H_{2n-8}$ – 2 сақиналы қоспа (конденсирленген) арендер;

$C_n H_{2n-12}$ – 2 сақиналы арендер.

Мұнайдың төмен молекулалы бөлігіне көмірсутектермен бірге мынадай қосылыстар кіреді:

Оттегі бар қосылыстар – нафтен қышқылдары, фенолдар және т.б.

Күкірті бар қосылыстар – меркаптандар, сульфидтер, қоссульфидтер, тиофендер және т. б.

Азотты аминдер типтес қосылыстар. Бұл гетероатомды заттардың 300°C-ге дейінгі аралықтағы мөлшері аз, себебі бұл қосылыстар негізінен мұнайдың жоғары молекулалы бөлігінде жинақталады.

Бензин фракцияларының құрамына негізінен көмірсутектердің 3 класы кіреді: алкандар, циклоалкандар және бензол қатарының арендері.

Керосин және газойль фракцияларының көбін 2 және 3 сақиналы көмірсутектер құрайды. Шикі мұнайларда қанықпаған көмірсутектер болмайды, не болмаса тіптен аз мөлшерде болады.

Алкандар. $C_n H_{2n+2}$ қатарындағы көмірсутектер барлық мұнайлардың құрамына кіреді және олардың негізгі бөлігі болып саналады. C_4 -ке дейінгі көмірсутектер: метан, этан, пропан, бутан, изо-

бутан, 2,2-диметилпропан қалыпты жағдайда газ күйінде болады. Бұлардың барлығы табиғи және мұнайға ілеспе газдар құрамына кіреді. Табиғи газдың негізгі компонентін метан құрайды. Газ кен орнының 3 түрі бар:

1. Таза газды.
2. Газды конденсатты.
3. Мұнайлы.

Бірінші түрін табиғи деп атайды. Табиғи газ негізінен метан, оның гомологтарынан және көмірқышқыл газы, азот, кейде көмірсутектен тұрады. Газ конденсаты – кен орындарының газдарының таза газдардан айырмашылығы метанмен бірге олардың арасында пропаннан бастап, оның гомологтары, сол сияқты: сұйық алкандар және арендер болады. Мысалы: 1 м³ Орынбор газында 80 г сұйық көмірсутектері бар. Мұнай кен орындарының газдарын ілеспе мұнай газдары деп атайды. Бұл газдар мұнайда еріген түрінде болады және одан жер бетіне шыққан кезде бөлінеді. Бұлардың құрғақ газдардан айырмашылығы: этан, пропан, бутан және одан жоғарғы көмірсутектер әлдеқайда көп мөлшерде болады. Сондықтан оларды байытылған немесе майлы газдар деп атайды. Бұл газдардан ең жеңіл бензин, тауарлы бензинге коспа бола алатын, әрі отын есебінде пайдаланылатын сығылған газдар алынады. Этан, пропан және бутандар бір-бірінен бөлінгеннен кейін мұнай-химия өндірісінің құнды шикізаты болады.

C₅-C₁₅ көмірсутектері сұйық заттар қайнау температурасы бойынша пентаннан деканға дейінгі көмірсутектер және олардың изомерлері мұнай айдау кезінде бензинді дистиллятқа өтеді, неғұрлым көмірсутектердің кеңістік құрылысы тармақталған болса, соғұрлым қайнау температурасы төмен болады. C₅-C₁₀ арасында 145 изомер болуы мүмкін. 1883 жылы Менделеев Баку мұнайынан әуелі пентанды, кейіннен гександы анықтады. Қазіргі кезде мұнайдан пентан, гексан, гептанның барлық изомерлері, октанның – 17, нонанның – 24 және деканның кейбір изомерлері табылған. C₁-C₁₆ көмірсутектерін ундекан C₁₁ додекан-C₁₂, тридекан-C₁₃, тетрадекан-C₁₄, пентадекан-C₁₅, гексакан-C₁₆ табылған. Бұлар мұнай айдау кезінде керосин фракциясына өтеді. Мұнайда парафинді көмірсутектердің кездесуі өте әркелкі, 10-70 %-ға дейін. Химиялық жағынан жоғарғы температурада алкандар ыдырайды, олар гологендермен әрекеттеседі, тотықпайды, күкірт қышқылымен әрекеттеспейді.

C_{16} және одан жоғары мұнай парафиндері мен церезиндердің құрамына кіретін алкандар – қалыпты жағдайда қатты заттар. $C_{16}H_{34}$ гексадекан $18,1^{\circ}C$ -та балқиды. C_nH_{2n+2} құрамындағы қалыпты құрылысты көмірсутектердің молекулалық массасы жоғарылаған сайын олардың қайнау және балқу температурасы біртіндеп өседі. Қатты алкандар барлық мұнайлардың құрамына кіреді, бірақ көбінесе аз мөлшерде (ондаған үлестен 5%-ға дейін). Қатты алкандардың мөлшері Өзексуат, Жетібай және Өзен мұнайларында өте жоғарғы (15-20%). Қатты алкандар мұнайлар құрамында еріген немесе қалқыған кристалдық түрінде болады. Мазутты айдағанда май фракциясының құрамына C_{18} - C_{35} құрамдағы алкандар өтеді. Гудрон құрамына жоғары температурада балқитын C_{36} - C_{53} көмірсутектер жиналады. Бұл көмірсутектердің изомерлері өте көп, бірақ көпшілігі мұнайда түзу тізбектілер түрінде кездеседі.

Мұнайдың құрамында тек қатты парафиндер (C_{15} - C_{32}) ғана емес, жоғарғы молекулалы және балқуы жоғарғы *озекерит* деп аталатын жанғыш минералдан алынатын *церезиндер* де (C_{32} -ден жоғары) кіреді. Церезиндер қасиеті және құрылысы бойынша да парафиндерден біршама ерекшеленеді. Парафиндер жеңіл, церезиндер қиын кристалданады. Мұнай парафиндері негізінен әртүрлі молекулалық массалы алкандар қоспасы болса, ал церезиндердің негізгі компоненттері молекулаларында изокұрылымы басымдау нафтен көмірсутектерінен тұрады.

Парафинді мұнайлардан бөлінетін қатты көмірсутекті қалдықтар – *гач және петролатум*. Бұлар парафин мен церезин алуда шикізат болады.

Парафиндер мен церезиндер өте көп салада әртүрлі қолданыс табуда: электр және радиотехникада, қағаз, күкірт, химия, тері өнеркәсібі, парфюмерияда және т.б. Қазіргі кезде сұйық парафиндер микробиологиялық заттарда витаминді белок концентраттарын (ВБК), майлы қышқылдар, спирттер алуда кеңінен қолданылады.

Циклоалкандар. Циклоалкандар мұнайлар құрамында ерекше орын алады. Олардың мөлшерлері мұнайдың табиғатына байланысты 25-75% дейінгі аралықта болады. 1880 жылы Морковников пен Оглобин Баку мұнайының құрамында циклді құрылысты көмірсутектер қатары бар екендігін анықтады. Олар циклопентан, циклогексан, метилциклопентан және диенді көмірсутектер гомологтарын тапты.

Бұл циклопарафиндерді Морковников нафтендер деп атады. Кейін нафтенді көмірсутектер құрамында тек моноциклді ғана емес полициклді де көмірсутектер бар екені белгілі болды. Басқа көмірсутектер құрамына қарағанда нафтендер мұнайдың құрамында көп кездесуімен ерекшеленеді. Әртүрлі мұнайда орташа 25-75%-ға дейін полиметиленді көмірсутектер типтері кездеседі. Нафтендер барлық мұнайлардың құрамына кіреді және барлық фракцияларда кездеседі, әсіресе, Баку және Ембі мұнайларында нафтен көп – 40-60%. Жай циклоалкандар: цикло-пропан және циклобутан мұнайдан табылған. Моноциклді нафтендерден циклопентан, циклогексан кездеседі. Метилцикло-гексан кейбір диметилді циклопентан гомологтары салыстырмалы көп мөлшерде кездеседі. 200°C-ден жоғары фракцияларда нафтендер құрылысы толық анықталмаған. Бұл фракцияларға циклогексан гомологтарымен қатар бициклді және полициклді нафтендердің кездесуі мүмкін.

Морковников өткен ғасырда-ақ конденсацияланбаған бициклді көмірсутек дициклогексилді бөлді. Көптеген мұнайларда сақиналы конденсирленген түрлерінің алғашқы өкілі декалин табылған. Кей мұнайларда гидриндан, пергидраперин табылған нафтен көмірсутектерінің бүйір тізбегіндегі көмірсутек атомдарының саны әртүрлі (3-10-ға дейін), ал мұнайдың қайнауы жоғары фракциялары 20-28-ге дейін кездеседі. Химиялық қасиеттері бойынша нафтендер алкандарға жақын. Олар галогендермен және HNO_3 -мен реакцияласады, нәтижесінде екінші және үшінші нитро- және галоген- қосылыстары түзіледі. Олар тотығады. Зелинский реакциясы арқылы циклогексан көмірсутектерін дегидрлеп, оған сәйкес ароматты қосылыстар алады. Жоғары температурада және әртүрлі катализатор қатысумен нафтендер ыдырайды және сақинада көміртегі атомдары санын өзгертіп изомерленеді. Әзірбайжанда шығарылған нафталин мұнайының ерекше физиологиялық қасиеті бар. Ол жартылай нафтен және жартылай полициклді көмірсутектерден тұрады. Бұл – дүниежүзіндегі емдік қасиеті бар мұнай, тері, бұлшық ет және буын ауруларын емдейді.

Арпендер. Мұнайларда 15-50%-ға дейін кездеседі. Бензол және оның гомологтары түрінде қос, көп сақиналы туындылары, сол сияқты гибриді түрлері де кездеседі. Бензолдың C_{10} құрамындағы гомологтары негізінен 180-200°C фракцияларында кездеседі. Олардың арасында 4-метил және 2-метилді туындылары көбірек. Мұнайдың орта фракцияларында (180-200°C) бензол туындыларынан бөлек нафталин

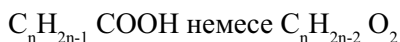
және оның туындылары кездеседі. Мұнайдың жоғары температурада қайнайтын фракцияларында 3,4 және 5 бензол сақиналары бар екендігі анықталған. Олар аценафтен, антрацен, фенантрен.

Арендердің детонациялық тұрақтылығы жоғары, октан саны да жоғары. Метил тобының мета- және пара- орындарында болуы октан санын өсіреді, ал орто- орындағысын кемітеді.

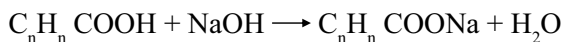
Арендердің тұтануы төмен, цетан саны да төмен. Сондықтан тез жүретін дизельдерде арендері бар отындар көп қолданылмайды. Бүйірлі тізбегі қысқа, көп сақиналы арендерді мұнайды вакуумда айдағанда май фракцияларынан әртүрлі тазалау әдістерімен бөліп жіберу керек, себебі олардың май құрамында болуы майлайтын майлардың сапасын төмендетеді. Арендер мұнай-химия және органикалық синтезге қажетті, өте құнды шикізат. Олардан химия өндірісінде синтетикалық каучуктер, пластмассалар, жасанды талшықтар, бояулар, фармацевтикалық заттар өндіріледі.

4.3. Мұнай құрамындағы оттекті, күкіртті, азотты қосылыстар

1. *Оттекті қосылыстар.* Мұнайдың құрамындағы оттектің көп бөлігі шайырлы заттардың құрамына кіреді, оның 10%-ы органикалық заттар – карбон қышқылдары және фенолдар. Моноциклді қосылыстардың формулалары:



Мұнай құрамында кездесетіндері нафтен қышқылдары болып табылады. Физикалық қасиеттері бойынша нафтен қышқылдары сұйық немесе кристалды заттар. Олар сілтімен әрекеттесіп, тұз түзеді.



Бұл реакция мұнай фракцияларынан қышқылдарды бөлуге көмектеседі. Бұл қышқыл сілті металдарының тұздары суда жақсы ериді. Нафтенді қышқылдардың металдарында тұздар түзіледі, мұндай жағдайда олар мырышты, мысты, темірді, ең аз мөлшерде алюминийді бұзады. Керосиндерден және майлы дисциллятордан бөлінетін техникалық нафтен қышқылы еріткіштер, каучук, анилин-

ді бояулар және әртүрлі лактар шығаруда қолданылады. Мұнай фенолдары көп мөлшерде болса да толық зерттелмеген, олардың арасында ең белгілісі төмен молекулалы (C_6 - C_9) фенолдар. Бейтарапты оттекті қосылыстарды негізінен кетондар құрайды. Олар орташа және жоғары фракциялардан анықталады. Нафтен қышқылдарының және олардың сілті металдары мен тұздары көптен бері сабын ретінде қолданылып жүр.

Мұнай қышқылдары. Бұл термин соңғы жылдары ғана қолданыла бастады. Ол оның және фракцияларының құрамындағы барлық қышқылдарды білдіреді. Бұл терминді «нафтен қышқылдары» терминімен шатастыруға болмайды, себебі олардың өзі, яғни нафтен қышқылдары мұнай қышқылдарының құрамына кіреді.

Орташа және жоғарғы температурада қайнайтын мұнай фракциялары көбіне нафтен қышқылдарынан тұрады. Оларды 1874 жылы мұнайдың керосиндік фракциясынан Д. Эйхлер тапқан. Химиялық құрамы бойынша нафтен қышқылдары әртүрлі. Олардың радикалдары бес және алты мүшелі сакинадан құралып, бір-бірімен бір немесе бірнеше метиленді топтар арқылы жалғасады. Сонымен бірге, сақинаның өзінде де метилен тобы болуы мүмкін. Молекулалық салмақтарының өсуіне қарай оларда бір немесе бірнеше полициклді ядролар болады. Басқа да карбон қышқылдары сияқты, нафтен қышқылдары да галогенангидридтерді, амидтерді, ангидридтерді және күрделі эфирлерді түзеді.

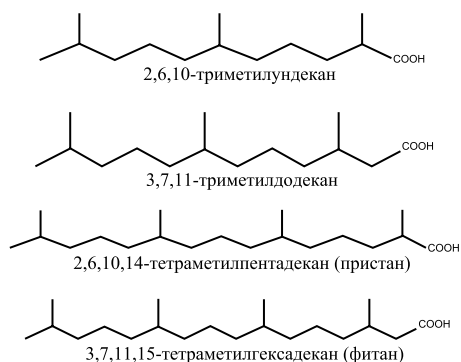
Көміртегінің саны 6-ға тең (C_6) алифаттық қатардың қышқылдары мұнай өнімдерінде өте аз мөлшерде болады.

Мұнай қышқылы термині мұнай құрамына кіретін барлық алифатты, алициклді (нафтенді), ароматты, гибриді (көміртек радикалының аралас құрылысты) қышқылдарды қамтиды. Мұнай қышқылдары мен фенолдар қышқылдық қасиет көрсетеді, олар мұнайдан және оның фракцияларынан сілтілермен бөлінеді. Қышқылдық қасиет көрсететін заттардың болуы, барлық оттекті қосылыстар сияқты мұнай орындарының жасы мен тереңдігіне байланысты азаяды.

Мұнай қышқылдары мұнайдың 250°C -дан жоғары қайнайтын орташа фракциясында болады және алифатты, нафтенді қышқылдары көп болатын органикалық қышқылдар қоспасынан тұрады.

Бензин фракциясында тек алифатты қышқылдар кездеседі, себебі қарапайым алициклді және ароматты қышқылдар 200°C -дан жоғары температурада қайнайды. Бұл қышқылдардың қалыпты не-

месе әлсіз тармақталған құрылысы болады, яғни бүйір тізбегінде бір метил орынбасары ғана болады. Алифатты қышқылдар, сонымен қатар жоғары температурада қайнайтын фракцияларда анықталған. Өртүрлі мұнайда аз мөлшерде көміртек атомдарының саны 25-ке дейін болатын қалыпты және тармақталған тізбекті барлық дерлік қаныққан алифатты қышқылдар болатындығы анықталған. Жоғары температурада қайнайтын фракциялардан бөлінген осы қышқылдар сияқты изопреноидты құрылымды полиметил орын басқан кейбір алифатты қышқылдар төменде берілген, 2,6,10-триметилундекан; 3,7,11-триметилдодекан, 2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан) және 3,7,11,15-тетраметилгексадекан (фитан):



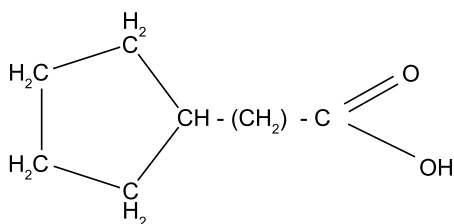
Химиялық және физикалық қасиеттері бойынша бұл қышқылдардың нафтен қышқылдарынан аз айырмашылығы бар. Парафинді мұнайда ғана, яғни көмірсутектерге бай мұнайда алифатты қышқылдар, ал нафтенде нафтен қышқылдары көп болады.

М.А.Бестужев қорытындылаған мәліметтер бойынша мұнайдың құрамында қалыпты құрылымды C_1 - C_{24} қышқылдар, изокұрылымды C_4 - C_7 алифатты қышқылдар, C_{11} - C_{15} аралығындағы изопреноидты қышқылдар, циклопентан, карбон қышқылдары және оның моно-, ди- және триметилорынбасарлары, гомологтары, фенолдар болатындығы дәлелденген.

Нафтен қышқылдары (техникалық атауы «асидол») және олардың сілтілік металдар мен тұздарының («сабыннафт») беттік-белсенді қасиеті жақсы болғандықтан, жуғыш және тазартқыш заттар ретінде қолданылады. Нафтен қышқылдарының натрий және калий тұздары эмульсиялық май алуда эмульгатор, мұнайды сусыздандыруда деэ-

мульгатор болып табылады. Кальций және алюминий нафтенаттары қою жағар заттар алуда қоюландырғыш қызметін атқарады, кальций мен мырыш тұздары мотор майларын шашыратушы қондырма болып табылады. Қорғасын, кобальт және марганец нафтенаттары лак-бояу өндірісінде сиккативтер (сырмайдың полимерленуін тездетуші) ретінде қолданылады. Мыс тұздары ағаш пен мақтаматыны ыдыраудан сақтайды. Алюминий тұздары скипидар ерітіндісімен бірге лак ретінде қолданылады.

Жалпы формуласы $C_n H_{2n-1} COOH$ нафтен қышқылдары нафтен көмірсутектері – циклопентан мен циклогексанның туындылары болып табылады. Нафтен қышқылдарының карбоксил тобы әдетте, ядродан 1-5 көміртек атомына аластатылған. Нафтен қышқылдары қаныққан, олардың көбі бес мүшелі нафтен сақинасынан тұрады және молекулаларының құрылысы төмендегі формуламен өрнектеледі:



Нафтен қышқылдары карбон қышқылдарына тән қасиеттердің барлығын көрсетеді. Оларды сілтілермен, сілтілік металдар карбонаттарымен немесе металл оксидтерімен өндегенде көмірсутектерде ерімейтін тұз түзу қабілеті өндірісте мұнай фракциясы мен шикі мұнайды нафтен қышқылдарынан тазалау үшін қолданылады. Мұнай өнімдерінің құрамында нафтен қышқылдары қоспасының болуы, металдардың жемірілуге ұшырауына әкеледі.

Ароматты қышқылдар бензол мен полициклді арендердің туындылары болып табылады. Мұнайдың жоғары фракцияларында аралас құрылысты көмірсутектер туындылары болып табылатын қышқылдар болуы мүмкін.

Мұнайдан бөлінген шикі мұнай қышқылдары қою және жағымсыз иісі бар сұйықтықтар.

Бензин фракцияларының құрамына негізінен көмірсутектердің 3 класы кіреді: алкандар, циклоалкандар және бензол қатарының арендері.

Керосин және газойль фракцияларының көбін 2 және 3 сақиналы көмірсутектер құрайды. Шикі мұнайларда қанықпаған көмірсутектер болмайды, не болмаса тіптен аз мөлшерде болады.

2. *Күкіртті қосылыстар*. Күкірт – мұнайларда және мұнай өнімдерінде ең көп тараған гетероэлемент. Мұнайдағы оттекті қосылыстар сияқты, күкірт те оның фракцияларында әртүрлі таралған. Оттекті қосылыстар бензинде кездеспейді, керосинді фракцияларда жеңіл май фракцияларына қарағанда аз кездеседі. Күкіртті қосылыстар да фракциялардың қайнау температурасы көтерілуімен өседі.

Мұнайларда күкірт еріген күкірт элементі және күкірттісутегі, меркаптандар, дисульфидтер, сульфидтер, тиофеннің туындылары күйінде және т.б. түрде кездеседі. Мұнайдың құрамы меркаптанды және меркаптансыз болады. Меркаптанды-метанды болып келеді. Олардың мөлшері мұнайда аз. Меркаптандар негізінен мұнайдың жеңіл фракцияларында кездеседі (40-50 және 70-75%). Барлық меркаптандардың иісі жағымсыз, өте өткір. Осы қасиетін газ жүретін құбырлардың бүтіндігін, газ шығармайтынын білу үшін табиғи газға аз мөлшерде қосып, иісіне қарап анықтайды. Меркаптандар химиялық қасиеті жағынан спирттерге ұқсас. Меркаптандар өнімдерге өте зиянды қоспа болып саналады, себебі олар түсті металдарды коррозияға ұшыратады, крекинг бензинінде шайыр түзеді және мұнай өнімдеріне өте өткір, жаман иіс береді.

Сульфидтер күкіртті қосылыстардың ішінде мөлдір дистилляттарда көп кездеседі. Тиофен және оның туындылары мұнайдың орта және жоғары қайнаушы фракцияларында болады.

1. *Азотты қосылыстар*. Азоттың қосылыстары мұнайдың құрамында 2-3%, көп дегенде 10%-ға дейін болады. Азоттың көпшілігі мұнайдың ауыр фракцияларында және қалдық өнімдерінде жиналады. Мұнайдағы азот қосылыстары негізді және бейтарапты болып бөлінеді. Азотты негіздер мөлшері 30%-ды құрайды. Олар мұнайды айдағанда дистиллятты өнімдерге ауысады. Мұнайда гетеро сақиналы азот атомы бар қосылыстар да болады. Сақина саны 3-ке дейін болады. Олар – пиридин, хинолин, акридин.

2. Мұнайдағы бейтарапты азот қосылыстары негізгі бөлікті құрайды (80%) және олар көбінесе жоғары қайнайтын фракцияларда кездеседі. Бейтарапты азот қосылыстарына: индол, карбозол, т.б. жатады: мұнай фракцияларының қайнау температурасы өскен сайын, оларда бейтарапты азот қосылыстарының мөлшері көбейеді, негіздік

азот қосылыстары азаяды. Азот қосылыстары қыздыруға тұрақты келеді. Әсіресе, оттегісі жоқ болса, мұнай өнімдерінің пайдалану сапасына көп әсер етпейді, бірақ дизель отынның және мазутта көп сақтағанда, кейбір азот қосылыстары шайырға айналады.

Шайыр, асфальтенді заттар. Шайыр-асфальтенді заттар мұнайдың өте жоғары молекулалы, гетероатомды, құрамында көміртегі, оттегі, сутегі, күкірт, азот және металдары бар органикалық заттар. Шайыр-асфальтенді заттар мұнайды айдағанда ауыр қалдықтарда, гудрон мен битумарда жиналады. Шайыр заттары термиялық және химиялық жағынан тұрақсыз және тез тотығады, конденсацияланады, ал қыздырғанда ыдырайды. Шайыр заттар бейтарапты, оларды жеке заттарға бөлу өзгеше мүмкін емес. Барлық шайырдың құрамынан химиялық белгісі бойынша қышқылды қасиетті асфальтоген қышқылын бөлуге болады. Табиғи асфальтта олардың мөлшері 6-7%. Сырт көрінісі бойынша олар – қою түсті тұтқыр шайыр. Олар спиртте, бензолда, хлороформда ериді, тығыздығы 1-ден жоғары. Бейтарапты шайырлардың еріткіштерге әсері әртүрлі, соған байланысты оларды төмендегідей топтарға бөледі:

1. Жеңіл бензинде, пентанда, гександа еритін бейтарапты шайырлар.
2. Петролейн эфирінде ерімейтін, бірақ ыстық бензолда еритін асфальтендер.

3. Тек пиридинде және көмірсутекте біртіндеп еритін карбендер.

4. Іс жүзінде ешқандай еріткіштерде ерімейтін карбоидтар.

Асфальтендер мұнайда бейтарапты шайырға қарағанда аз кездеседі. Карбендер мен карбоидтер шикі мұнайда болмайды, олар мұнай фракцияларын катализатор қатысында қыздырып өңдеу арқылы алынған өнімдердің құрамында кездеседі. Бейтарапты шайырлар бензинде, бензолда, эфирде жақсы ериді. Мұнай дистилляттарынан бөлінген шайырлар сұйық және жартылай сұйық, ал гудроннан бөлінген шайырлар қаттылау, майысқыш келеді.

Асфальтендер – мұнайдың ең жоғары молекулалы гетероорганикалық қосылыстары. Олар сыртқы көрінісі жағынан қоңыр және қара түсті аморфты ұнтақ зат. Элементтік құрамы жөнінен бейтарапты шайырлардан айырмашылығы оларда сутегінің мөлшері 1-2%-ға кем және тиісінше көміртегі мен гетероатом мөлшері көп.

Асфальтендер бензол еріткішінде ериді, жеңіл бензинде, спиртте, этил эфирінде ерімейді. Олар мұнайда коллоид жүйесі түрінде болады, қыздырғанда жұмсарады, бірақ ерімейді. 300°C температу-

радан жоғарыда олар газ және кокс түзеді. Шайыр-асфальтен заттары бейтарапты шайыр тәрізді асфальтендерге гетероорганикалық жоғары молекулалы қосылыстар қоспасы болып келеді. Олар бір-бірінен көбінесе молекулалық массасымен элементтік құрамымен және қанықпау дәрежесімен ерекшеленеді. Барлық шайыр заттары, әсіресе, асфальтендер, карбендер және карбоидтар майлаушы майлар қасиетіне теріс әсер етеді. Олар майлардың түсін нашарлатады, күйе түзілуді көбейтеді, майлаушылық қабілетін төмендетеді. *Сондықтан май дистилляттарын таңдаудағы ең басты мақсат:* шайыр-асфальтенді заттарды бөлу болып саналады. Шайыр заттары мұнай битумдарының құрамында жол салуда, үй құрылысында, гидроизоляция материалы есебінде және арнайы жұмыстарда пайдаланылады.

4.4. Мұнайды классификациялау

Мұнайды химиялық құрамына қарай жіктеу. АҚШ Тау-кен Бюросы мұнайды тығыздығы мен көмірсутек құрамының байланысына қарай классификациялауды ұсынды. Зерттеуге 250-275°C аралығында атмосферлі қысымда айдалатын (мұнайдың ауыр бөлігін сипаттайтын фракция) мұнай өнімі пайдаланылады. Осы фракциялардың тығыздығын анықтап, мұнайдың жеңіл және ауыр бөлігін мұнайдың әртүрлі бөлігіне белгіленген шектерге сүйеніп, 3 кластың біреуіне жатқызады. Одан кейін фракциялардың мәндеріне қарап, мұнай 7 кластың қайсысына жататындығын анықтайды.

Бұл әдіс бойынша мұнайды 7 түрге бөледі:

1. Парафинді.
2. Парафинді-аралық.
3. Аралық-парафинді.
4. Аралық.
5. Аралық-нафтенді.
6. Нафтенді-аралық.
7. Нафтен-негіздік.

Мұнайды бұндай жолмен кластарға бөлудің кемшіліктері – оның химиялық құрамын толық көрсете алмауы және тығыздық шегі негізделмегендігі.

Грозныйдың мұнай ғылыми-зерттеу институты (ГрозМФЗИ) мұнайдың химиялық құрамына қарай классификациялап, оның құрылысын көмірсутектердің бір немесе бірнеше класының мөлшері

басым болуына негізделгендігін көрсетті. Осыған байланысты мұнайды төмендегідей топтарға бөлді: *парафинді, парафинді-нафтенді, нафтенді, парафин-нафтенді, нафтенді-ароматтылық және ароматтылық.*

1. *Парафинді.*
2. *Парафинді-нафтенді.*
3. *Нафтенді.*
4. *Парафинді-нафтенді-ароматты.*
5. *Нафтенді-ароматты.*
6. *Ароматты.*

Парафинді мұнайлардың барлық фракцияларында алкандардың мөлшері көп болады: бензин фракцияларында 50%-дан кем болмайды. Май фракцияларында 20% және одан жоғары.

Ең жоғары парафинді типтік мұнайға Маңғыстау түбегіндегі Өзен және Жетібай мұнайлары жатады. Парафинді нафтенді мұнайларда алкандар мен қабат едәуір мөлшерде сақиналы алкандар болады, ал арендердің мөлшері көп емес. Парафин мұнайлары сияқты бұл мұнайда шайыр мен асфальтендер мөлшері аз. Парафин-нафтенді мұнайларға өте бай Волга, Орал және Батыс Сібір кен орындарының мұнайлары жатады. Нафтенді мұнайлардың барлық фракцияларында циклоалкандардың мөлшері жоғары (60% және одан жоғары) болады. Бұл мұнайларда алкандар аз. Шайыр мен асфальтендер шектеулі мөлшерде.

Парафин-нафтен-аренді мұнайларда көмірсутектердің 3 класы да бірдей мөлшерде кездеседі. Қатты парафиндер аз (1,5%-дан көп емес), ал шайыр мен асфальтендер мөлшері 10%-ға жетеді. Нафтенді-ароматты мұнайларда циклоалкандар мен арендердің мөлшері басымдау, әсіресе ауыр фракцияларында. Алкандар тек жеңіл фракцияларында аз мөлшерде болады. Қатты парафиндер мөлшері мұнайларда 0,3%-дан жоғары емес, ал шайыр мен асфальтендер 15-20%.

Ароматтылық мұнайларға жоғары тығыздық тән. Мұндай мұнайлардың барлық фракцияларында арендер көп болады. Ароматтылық мұнайларға Қазақстандағы Прорва, Поволжьедегі Бугурушан мұнайлары жатады. ГрозМФЗИ мұнайдың химиялық классификациялануы оның толық химиялық құрамына негізделген.

4.5. Технологиялық жіктеу

Құрамындағы күкіртке байланысты мұнайлар 3 класқа бөлінеді:

I – аз күкіртті (0,5%-дан жоғары емес);

II – күкіртті (0,51-2%-дан дейін);

III – көп күкіртті (2%-дан жоғары);

350°C-ге дейінгі кездесетін фракциялар құрамы бойынша 3 топке бөледі:

T_1 – 45 %

T_2 – 30-44,9%

T_3 – 30%-дан аз.

Барлық мұнайлар базалық майлардың құрамы бойынша 4 топқа бөлінеді:

M_1 – мұнаймен есептегенде 25%-дан аз емес;

M_2 – мұнаймен есептегенде 15-25% және мазутпен есептегенде 45 %-дан аз емес;

M_3 – 15-25% мұнаймен және 30-45% мазутпен есептегенде;

M_4 – мұнаймен есептегенде 15% -дан аз.

Барлық мұнайлар тұтқырлық қасиеті бойынша 2 топшаға бөлінеді:

I_1 – тұтқырлық индексі 85-тен жоғары;

I_2 – тұтқырлық индексі 40-85.

Парафин құрамы бойынша 3 түрге бөлінеді:

P_1 – аз парафинделген (1,5%-жоғары емес);

P_2 – парафинді (1,51-6%);

P_3 – жоғары парафинделген (6%-дан жоғары).

Сонымен қатар әр түрге депарафинизация және парафинизациясыз жолмен қандай өнімдер алуға болатыны көрсетіледі. Мысалы, P_1 түрінен реактивті отын, қысқы дизельді отын және депарафинизациясыз дистиллятты базалы майларды алуға болады.

Осы классификацияларды пайдалана отырып, кез келген өндіріс мұнайларына шифр құруға болады. Маңғыстау жарты түбегіндегі Жетібай мұнайының шифры: $IT_2 M_3 I_1 P_3$;

Мұндағы күкірт – 0,2%, 350°C-ге дейінгі кездесетін фракция – 40,5%, май құрамы бойынша – 19,5% және парафиндер құрамы бойынша – 20,1% және т.с.с.

Егер Сахалин мұнайында күкірт 0,3%, 350°C-ге дейінгі кездесетін фракция – 40,5%, май құрамы бойынша 7,2%, тұтқырлық индексі 73 және парафиндер құрамы бойынша 0,92% болса, шифр былай құрылады: $IT_2 M_4 I_2 P_1$.

Мұнай өнімдерін өндіретін өндірістер 500-ден астам мұнай өнімдерін шығарады, оларды қасиеті және құрамы бойынша негізгі топтарға бөледі:

- I. Сұйық отындар.
- II. Майлайтын және арнайы майлар.
- III. Консистентті майлар.
- IV. Парафиндер және церезиндер.
- V. Битумдар.
- VI. Күйе.
- VII. Мұнай коксі.
- VIII. Мұнай қышқылдары және оның тұздары.
- IX. Отын және мұнай қондырмалары.
- X. т.с.с. (керосиндер, еріткіштер, ароматты көмірсутектер....)
- I. Сұйық отындар келесі топшаға бөлінеді:

А) Карбюраторлы отындар – авиациялық және автомобильдік бензиндер, трактор керосині жатады.

Авиациялық бензин-каталитикалық крекинг жолымен тікелей айдау нәтижесінде алынады, олардың төмендегідей маркалары бар: АБ, В-100/190, В-95/130.

Автомобильді бензин-термиялық және каталитикалық крекинг, каталитикалық риформингпен тікелей айдау арқылы алынатын бензин. А-66, А-72, А-76, АИ-93, АИ-98.

Трактор керосині тікелей айдау дистилляттарының және 100-300°С-дағы фракциялық құрамдардың термиялық крекингтерінің қоспасы.

5-кесте

Мұнайлардың құрамындағы күкірт бойынша жіктелуі

Тобы	Аталуы	Күкірттің массалық үлесі, %
1.	Аз күкіртті	0,60-дейін
2.	Күкіртті	0,60-1,80
3.	Жоғары күкіртті	1,81-3,50
4.	Аса жоғары күкіртті	3,50-тен жоғары

Жер астынан өндірілетін мұнайдың құрамында әрқашан жерасты суы және әртүрлі механикалық қоспалар болады. Мұнай кен орындарының жер асты суда еріген күйде әртүрлі мөлшерде минерал тұздар, газдар, кейбір органикалық қосылыстар болады. Олар, әсіресе хлорлы тұздар мұнайдың құрамында болса, тасымалдау, өңдеу кезінде құбырлардың, аппаратураның коррозиясын туғызады, мұнайдың тұтқырлығын арттырып зиянды әсер етеді. Сондықтан мұнайды та-

сымалдау және өңдеу алдында оны даярлау керек. Мұнайлар даярлау дәрежесі арқылы құрамында судың, хлорлы тұздардың, механикалық қоспалардың, хлорорганикалық қосылыстардың үлесі және көмір-сутектердің қаныққан бу қысымы бойынша үш топқа бөлінеді:

6-кесте

Мұнайдың даярлау бойынша жіктелуі

Көрсеткіштің аталуы	Мұнай тобының нормасы		
	1-топ	2-топ	3-топ
Судың массалық үлесі, %-дан көп емес	0,5	0,5	0,1
Хлорлы тұздардың концентрациясы, мг/дм ³	100	300	900
Механикалық қоспалардың массалық үлесі, %-дан көп емес	0,05		
Қаныққан бу қысымы, кПа (мм сын.бағ.), көп емес	66,7 (500)		
Хлорорганикалық қосылыстардың үлесі, млн. ⁻¹ (ррт)	Нормаланбайды анықтау міндет емес		

Күкіртсутектің және жеңіл меркаптандардың массалық үлесі бойынша мұнайларды үш түрге бөледі.

7-кесте

Мұнайдың құрамындағы күкіртсутектің және жеңіл меркаптандардың массалық үлесі бойынша жіктелуі

Көрсеткіштің аталуы	Мұнай тобының нормасы		
	1	2	3
1. Күкіртсутектің массалық үлесі, млн. ⁻¹ (ррт), көп емес	20	50	10
2. Метил- және этилмеркаптандардың массалық үлесі, қосындысы, млн. ⁻¹ (ррт), көп емес	40	60	100

Бұрынғы техникалық нормативтерге қарағанда жаңа мемлекеттік стандарттарда хлорорганикалық қосылыстарды, күкіртті-сутекті және жеңіл меркаптандарды анықтау міндетті түрде ескерілген.

Генетикалық жіктеу мұнайлар құрамындағы жоғары және төмен өсімдіктер қалдықтарының қатынасы бойынша үш типке бөлінеді: гумит-сапропелді, сапропелді және сапропелді-гумитті. Құрамдастардың анаэробты ортада өзгеру дәрежесіне қарай типтер, кластар және топтарға бөлінеді.

Сонымен қатар мұнайлар физикалық және химиялық сипаттамалар мен ауыр қалдықтардың құрамы бойынша жіктеледі: 12, 13, 14-кестелер.

8-кесте

Мұнайдың физикалық сипаттамалары бойынша жіктелуі

Көрсеткіштің аталуы	Кластың аталуы	Өлшем бірлігі	Мәні
Тығыздығы	өте жеңіл мұнай	кг/м ³	800
	жеңіл мұнай	кг/м ³	800-840
	тығыздығы орта мұнай	кг/м ³	840-880
	ауыр мұнай	кг/м ³	880-920
Тұтқырлығы	аз тұтқырлы	мм ² /с	0-40
	Тұтқырлығы	мм ² /с	40-80
	жоғары тұтқырлы	мм ² /с	>80

9-кесте

Мұнайдың химиялық сипаттамалар бойынша жіктелуі

Химиялық заттың аталуы	Кластың аталуы	Химиялық заттың үлесі, % масс.
Шайырлар	аз шайырлы	0:5
	Шайырлы	5:10
	жоғары шайырлы	>10
Асфальтендер	аз асфальтенді	0:1
	Асфальтенді	14:3
	жоғары асфальтенді	>3

Асфальтты шайырлы заттар	аз шайырлы	0:10
	Шайырлы	10:20
	жоғары шайырлы	20:35
	аса жоғары шайырлы	>35
Мөлдір фракция (300°C)	фракцияның төмен үлесімен	0:25
	фракцияның орташа үлесімен	25:50
	фракцияның жоғары үлесімен	50:75
	фракцияның аса жоғары төмен үлесімен	75:100

10-кесте

Мұнай және табиғи қалдықтардың құрамы бойынша жіктелуі, (%)

Аталуы	Асфальтендер	Шайырлар	Майлар	Көміртекті қалдық
Мұнай	<0,1- 12,0	3- 22	67- 97	0,2- 10,0
Ауыр мұнай	11- 45	14-39	24- 64	10,0- 22,0
Мұнай қалдықтары	11- 30	29-40	49	18,0- 32,0

11-кесте

Мұнайдың технологиялық классификациясы

Көрсеткіштері бойынша жіктелуі	Құрамы			
Құрамындағы күкірттің үлесі, % масс.	I 0,60	II 0,61- 1,8	III 1,81- 3,50	IV 3,5-

Қатты парафиндердің үлес салмағы, % масс.	P_1 5-ке дейін	P_2 5-10	P_3 10-нан көп	
Базалық майлардың үлес салмағы, % масс.	M_1 25-тен кем емес	M_2 15-25	M_3 15-ке дейін	
Тұтқырлық индексі	I_1 95-тен көп	I_2 90-95	I_3 85-90	I_4 85 кем емес
350°С-қа дейін айдалатын мөлдір фракциялардың шығымы, % масс.	T_1 55	T_2 45-55	T_3 45	

V тарау

Мұнайдың қасиеттері

Мұнай мен мұнай өнімдері көмірсутектер мен олардың гетеро-туындыларының күрделі қоспасына жататындықтан, мұндай қоспалардан жеке қосылыстарды бөлу мен анализдеу көп уақытты қажет етеді.

Сондықтан технологиялық есептеулерде, шикізат пен мұнайды қайта өңдеу өнімдерінің сапасын анықтағанда, техникалық анализге жүгінуге тура келеді. Бұл анализ түрін қолдана отырып, мұнай өнімдерінің кейбір физика-химиялық және эксплуатациялық қасиеттерін анықтайды. Осы мақсатта кешенді түрде келесі әдістерді қолданады:

- химиялық, яғни аналитикалық химияның классикалық тәсілдерін қолдану;

- физикалық әдістер – тығыздық, тұтқырлық, балқу, қайнау, қату температуралары, жану жылуы, молекулалық массаларын және кейбір шартты көрсеткіштерін (пенетрация, дуктильность) анықтау;

- физика-химиялық – калориметрия, потенциометрия, титрлеу, нефелометрия, рефрактометрия, спектроскопия, хроматография, т.б.

- анализденетін өнімдердің құрамы мен эксплуатациялық қасиетін анықтауға арналған арнайы анализ тәсілдері (мотор отынының октан, цитан сандарын анықтау, отындар мен майлардың химиялық тұрақтылығын, коррозиялық белсенділігін, от алу және тұтану температураларын, т.б. анықтау).

Физикалық қасиеттері. Мұнай – газтекес және қатты заттар еріген, сұйық көмірсутектердің табиғи дисперсті жүйесі. Сыртқы түріне байланысты, мұнай – қызыл-қоңыр, кейде қараға жақын немесе әлсіз жасыл-сары, тіпті түссіз түрі де кездеседі. Ультра-күлгін сәулелерден жарық шығаратын сұйықтық. Өзіне тән иіс бар, ол судан жеңіл және суда ерімейді.

Мұнайдың тығыздығы 0,65-0,95 г/см³ аралығында, оның тығыздығы жоғарылаған сайын, қайнау температурасы арта береді. Қайнау температурасы 40-300°C аралығында, қату температурасы -20°C-тан

+20°C-қа дейін болады. Орташа молекулалық массасы – 250-300, жылу бергіштік қабілеті – 4000-4400кДж/моль. Мұнай сумен қосылғанда тұрақты, берік эмульсия береді.

Электрлік қасиеттері. Мұнай өз бойынан электр тогын өткізбейді. Сондықтан ол электроникада изолятор (айырғыш) ретінде қолданылады. Мұнайдың электрлік кедергісі аса жоғары. Электр өткізгіштігі $2 \cdot 10^{-10}$ - $0,3 \cdot 10^{-18}$ ом⁻¹·см⁻¹, диэлектрлік өткізгіштігі 2-2,5.

Сусыздандырылған мұнай мен мұнай өнімдері диэлектрик болып табылады. Мұнай өнімдері бетінде статикалық электр заряды жиналады. Статикалық электр заряды жарқыл тудырып, қопарылуы немесе өртенуі мүмкін.

5.1. Молекулалық массасы

Бірнеше құрамдастардан тұратын мұнайдың күрделі құрамына талдау жасау үшін молекулалық масса (ММ) маңызды рөлге ие болады. Мұнай және мұнай өнімдері үшін молярлық массаның орташа мәні алынады да, ол қоспадағы компоненттердің құрамы мен сандық қатынастарына байланысты болады.

Мұнайдың сұйық көмірсутектерінің бірінші өкілі пентанның молярлық массасы 72-ге тең. Мұнайдың шайырлы заттарында оның мәні 1500-2000-ға дейін жетуі мүмкін. Мұнайдың біразы үшін орташа молекулалық масса 250-300 аралығында болады. Мұнай фракцияларының қайнау шегін арттырған сайын олардың молекулалық массасы біртіндеп 90-нан (50-100°C фракциясы үшін) 480-ге дейін (550-600°C фракциясы үшін) артады.

Бұл кез келген зат үшін үшін маңызды физика-химиялық шама болып есептеледі. Сондықтан әртүрлі фракциялардағы мұнайдың «орта» молекулалық салмағының мәнін білу мұнайды қайта өңдейтін зауыттар үшін аппаратты жасағанда технологиялық есептеулерге қажет. Сол сияқты ол – мұнай өнімдерінің құрамын сипаттайтын көрсеткіш.

Әртүрлі мұнайды айдағанда шектеулі, мысалы, 50°C аралығында айдалатын фракциялардың молекулалық массасы шамамен бірдей болады. Анықтамалық әдебиеттерде кенорнына байланысты олардың санаулы фракцияларының мәндерін кездестіруге болады.

Молекулалық масса қайнау температурасымен тығыз байланысты және молекулалық рефракцияны, мұнай фракцияларының құрамын,

эмпирикалық тәуелділігін, т.б. сипаттайды. Өте төменгі температурада қайнайтын мұнай өнімдерінің молекулалық массалары да бір-біріне шамалас болып келеді. Мұнай өнімдері мен олардың құрамына кіретін жекелей қосылыстарының молекулалық массаларының әртүрлі әдістермен анықталуы бұлардың қасиеттерінің әртүрлілігімен түсіндіріледі. Мұнайдың кейбір өнімдері үшін қолданылатын әдіс басқа өнімдері үшін мүлдем қолданылмауы мүмкін.

Басқа да органикалық заттар сияқты мұнайдың молекулалық салмағын анықтау үшін бірнеше әдістер қолданылады. Аналитикалық тәжірибелерде молекулалық массаны анықтау үшін криоскопиялық, эбулиоскопиялық сирегірек осмометриялық әдістер қолданылады. Бұлардан басқа жуықтап есептеулер әдісі де қолданылады. Мұнай өнімдерінің молекулалық массасын анықтауда көп тараған эмпирикалық формулалардың бірі – Воинов анықтаған теңдеу:

$$M_{\text{ор.}} = a + bt_{\text{ор.м.}} + ct_{\text{ор.м.}}^2$$

мұндағы, a, b, c – көмірсутектердің әртүрлі класс қосылыстарына тән тұрақтылары;

$t_{\text{ор.}}$ – мұнай өнімдерінің орташа қайнау температурасы, оларды тиісті кестелер немесе номограммалар арқылы анықтайды. Алкандар үшін Воинов формуласы болады:

$$M_{\text{ор.}} = 60 + 0,3 t_{\text{ор.м.}} + 0,001 t_{\text{ор.м.}}^2$$

Циклоалкандар үшін Б.П.Воинов-А.С.Эйгенсан формуласы фракциялардың қайнау температурасының молярлық массаға тәуелділігін жан-жақты өрнектейді:

$$M_{\text{ор.}} = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04K) \cdot t_{\text{ор.м.}} + (0,0003K - 0,00245) \cdot t_{\text{ор.м.}}^2$$

Мұндағы, K – шартты параметр болып табылатын сипаттаушы фактор және мұнай өнімінің химиялық табиғатын көрсететін тығыздық пен орташа молярлық температураның функциясы:

$$K = 1,216 \sqrt[3]{T_{\text{ор.м.}}} / p_{15}^{15}$$

Парафинді мұнай өнімдері үшін сипаттаушы фактор (немесе Ватсон парафинділік факторы) 12,5-13 аралығында өзгереді. Ал на-

фтен-ароматты және ароматты өнімдері үшін – 10-11 аралығында. Фракцияның молярлық массасын оның тығыздығын біле отырып Крэг формуласы бойынша анықтауға болады:

$$M = 44,29 p_{15}^{15} / (1,03 - p_{15}^{15})$$

Жеке мұнай фракцияларының молярлық массалары аддитивті қасиет көрсетеді. Сондықтан мұнай өнімдері қоспасы үшін жеке құрамдастардың молекулалық массасы мен олардың қоспалардағы мөлшерін біле отырып, орташа молекулалық массаны есептеуге болады:

$$M_{\text{орт.}} = \sum M_i X_i \text{ немесе } M = 1 / \sum (X_i / M_i)$$

мұндағы, M_i және X_i – мұнай фракцияларының сәйкесінше мольдік және массалық үлестері. Кез келген көмірсутектер мен мұнай фракцияларының молярлық массаларын (1,5%-дан төмен қателікпен) есептеу үшін С.А.Ахметов төмендегідей формула ұсынды:

$$M = 3,9802 t_s^{\alpha_0 + \alpha_1 / t s + \alpha_2 t s + \alpha_3 p - 204 + \alpha_4 p^2 - 204}$$

мұндағы, $t_s = T_{\text{кайн.}} / 100$; $\alpha_0 = 3,1612$; $\alpha_1 = 1,3014$; $\alpha_2 = 0,0287$; $\alpha_3 = -2,3986$; $\alpha_4 = 1,0844$.

Молекулалық масса қайнау температурасы және сыну көрсеткішімен байланысты:

$$\lg M = 1,939436 + 0,0019764 t_{\text{кайн.}} + \lg(2,1500 - n_D^{20})$$

мұндағы, $t_{\text{кайн.}}$ – фракцияның орташа қайнау температурасы. Бұл теңдеу бойынша орындалған есептеулер дәл мәндерді береді. Молекулалық массасы 70-300°C (керосин – жеңіл жағар майлар) фракциялар үшін $M - t_{\text{кайн. ор.}} - p_D^{20}$ корреляциясын, ауыр фракциялар (240-590°C) үшін $M - n_D^{20} - t$ тәуелділігін қолданады. Бұндай әдістермен молекулалық массаларды анықтауда номограммаларды қолдану қажет.

5.2. Тығыздығы

Мұнай және мұнай өнімдерінің тығыздығы оларды сипаттайтын негізгі шамалардың бірі болып есептеледі. Көп жағдайларда мұнай

өнімінің құрамына кіретін заттардың молекулалық массасы өскен сайын тығыздықтың да шамасы ұлғаяды. Мұнай өнімдеріндегі ароматты көмірсутектердың мөлшері артқан сайын тығыздықтары жоғарылайды. Тығыздық дененің пішініне, массасына тәуелді түрде өлшенеді.

Заттың сумен салыстырғандағы тығыздығы деп заттың белгілі көлемі массасының, көлемі дәл сондай судың массасына қатынасын айтады. Көбінесе заттың массасын 4°C температурадағы судың массасымен салыстырады. Кейде салыстырмалы тығыздықпен бірге немесе оның орнына Американың мұнай институты (API) ұсынған шартты градус (API°) өлшемі қолданылады. Мұнайдың тығыздығы төмен болған сайын оны өңдеу оңай және одан алынатын мұнай өнімдерінің сапасы жоғары болады. Мұнайдың салыстырмалы тығыздығын 20°C температурада анықтау қалыптасқан. Басқа температурада анықталған тығыздық шамасын 20°C температурадағы мәніне аудару үшін Д.И.Менделеев теңдеуін пайдаланады. Ол $0-500^{\circ}\text{C}$ аралығында тығыздықтың біршама дәл мәнін береді. Мұнайдың тығыздығы басқа да көмірсутектердің тығыздығы сияқты температура мен қысымға тәуелді болады. Оның құрамында әртүрлі органикалық заттар болатындықтан, оның қайнау температурасы болмайды, бастапқы қайнау температурасы (б.к.) болады ($>28^{\circ}\text{C}$, сирегірек $>100^{\circ}\text{C}$ ауыр мұнайда).

Тығыздықты анықтау кез келген температурада жүргізілуі әрі қарай келесі теңдеуді қолданып, тығыздықтың d_{4}^{20} шамасы анықталады:

$d_{4}^{20} = d_{4}^{t} + \gamma(t-20)$ -дағы d_{4}^{t} – сынақ уақытындағы температура; γ – көлем ұлғаю коэффициенті; t – тығыздық анықталатын температура, $^{\circ}\text{C}$. Бұл өрнек 0 -ден 50°C аралығындағы температурада жақсы нәтижелер береді. Басқа да температуралардағы тығыздықты төмендегідей теңдікпен анықтайды:

$$pt_2 = pt_1 - a(t_2 - t_1)$$

Мұндағы pt_2 , $pt_1 - t_2$ және t_1 температуралардағы тығыздықтар ($t_2 > t_1$), a – тығыздықты 1°C -қа түзету орташа температурасы. Шетелдерде салыстырмалы тығыздық $15,56^{\circ}\text{C}$ температурада анықталған (60°F) және осындай температурадағы судың тығыздығына шағады және p_{15}^{15} деп белгілейді.

Мұнай мен мұнай өнімдерінің тығыздығы – олардың химиялық құрамына байланысты болғандықтан, МЕСТ-дағы реактивті отынға,

керосинге кейбір бензин түрлеріне көрсетілген тығыздықтар – нормаланған көрсеткіштер болып табылады. Орта есеппен, мұнайдың салыстырмалы тығыздығы $0,65-1,05 \text{ г/см}^2$ негізінде $0,82-0,95 \text{ г/см}^2$ аралығында болады. Бірақ кейбір мұнайлар үшін ол көрсеткіштен ауытқулар болуы мүмкін.

Мұнай және мұнай өнімдерінің тығыздығын анықтау үшін төмендегідей әдістер қолданады:

- 1) *ареометрлік;*
- 2) *пикнометрлік;*
- 3) *Мор-Вестфаль таразысында өлшеу.*

Мұнай өнімдерінің тығыздығын ареометрлік әдіспен анықтау үшін төменгі бөлігі термометрмен жабдықталған арнайы ареометрді қолданады. Ол 0,0005-ге дейінгі дәлдікпен тығыздықтың тура мәнін көрсетеді.

Мұнай өнімінің температурасы қоршаған ортаның температурасынан 5°C -ден аспауы тиіс. Тұтқырлығы төмен мұнай өнімдері 2-5 минуттан соң тепе-теңдікке келеді. Егер өнімнің тұтқырлығы жоғары болса, тепе-теңдік қалпына 10-15 минуттан соң келеді. Үш рет анықтау нәтижелерінің айырымы 0,001-ден аспауы қажет. Егер мұнай өнімінің температурасы 20°C -ден төмен немесе жоғары болса, онда тығыздықтың мәніне түзету енгізіледі.

Пикнометрлік әдіспен тығыздықты анықтау әдісі:

- 1) *мұнай өнімінің көлемі аз болғанда;*
- 2) *жоғары дәлдікте анықтау қажет болғанда;*
- 3) *мұнай өнімі жоғары тұтқырлыққа ие болғанда қолданылады (мысалы, битумдер).*

Пикнометрлердің ең көп тараған түрлері белгісі бар пикнометр және капиллярлы қақпақты пикнометрлер болып келеді. Өлшеу дәлдігі пикнометр көлемінің ұлғаюымен артады, дәл осылай мұнай өнімі көлемінің дәлдік өлшемі жоғарылайды. Мұнай өнімдерінің тығыздығын пикнометрлік әдіспен өлшеу бірдей температурадағы пикнометр көлеміндегі су және мұнай өнімдерінің массаларын анықтауға негізделген.

Мұнай өнімі тығыздығын төмендегі формуламен есептейді:

$$\rho^{20}_4 = \frac{M_2 - M_1}{M_3} \cdot 0,9970 + 0,0012$$

мұндағы:

M_1 – бос пикнометрдің массасы;

M_2 – пикнометрдің мұнай өнімімен массасы;

М – пикнометрдегі судың массасы;

0,9970-20°C температурадағы судың тығыздығы;

0,0012-20°C температурадағы және 760 мм. сын. бағ. ауаның тығыздығы.

Тұтқырлы өнімдердің тығыздығын анықтау үшін оларды алдын ала 50-70°C дейін қыздырады. Пикнометр толтырылған соң оны өлшер алдында 20°C температураға дейін салқындатады.

Пикнометрмен қатты мұнай өнімдерінің де тығыздығын анықтауға болады, мысалы битумды. Мұнай өнімінің тығыздығын төмендегі формуламен есептейді:

$$\rho_{4}^{20} = \frac{M_2 - M_1}{M_3 - (M_4 - M_2)} \cdot 0,9970 + 0,0012$$

мұндағы, M_4 – пикнометрдегі мұнай өнімінің массасы (басқалары жоғарыда көрсетілгендей). Мұнайдың тығыздығы 0,65-1,05 г/см³ (негізінде 0,82-0,95г/см³).

Тығыздықты анықтау резервуарлардағы мұнай мөлшерін есептеу үшін өте маңызды. Мұнайды галлон, баррель, текше метр, тонна, экзаджоульмен (10¹⁸Дж), сондай-ақ Британдық жылу бірлігімен (БЖБ немесе ВТИ) өлшейді.

Ұлыбритания мен Францияда шикі мұнай мен конденсат үшін тоннаны, Норвегия мен Канадада шикі мұнай текше метр, ал конденсат тоннамен өлшенеді. АҚШ шикізатының екі түрі де баррельмен өлшенеді. Американың мұнай баррелі 42 галлонға немесе 158,983 л-ге тең. 42 галлон туралы келісім 1866 жылы тамыздың соңында жасалды: сатушылар өздерінің баррельдері, яғни бөшкелері, көбінесе онда көрсетілген көлеміне сәйкес келмейтіндігін мойындап, мұнайды тұтынушыларға «артығымен» сатуға келісті.

Бұл көлемді 1872 жылы АҚШ мұнай өндірушілер ассоциациясы бекіткенімен, осы күнге дейін баррель ресми бірлік болған жоқ, сонымен бірге американдық федералды мекемелер заң бойынша баррель АҚШ-тың 42 галлонына тең екендігін әрдайым көрсетулері керек. Баррель қысқартылған түрде – bbl, бірінші әрпі blue (көгілдір) дегенді білдірген.

Баррель мұнайшылардың күнделікті практикасында қолданыс тапты, себебі мұнайды танкерлерде, цистерналарда және құбырларда салмағы бойынша емес, көлемі бойынша өлшеген ыңғайлы. Ал дүниежүзілік тәжірибеде мұнай тәулігіне баррель тәрізді бірлікті

қолданудың артықшылығы туралы айтудың да қажеті жоқ. Барлық жылдық өндірілген мұнайға қарағанда оның көрсеткіші мен практикалық мәні зор. Тіпті есептеу де қарапайым: орташа есеппен тәулікті баррель жылына 50 тоннаға тең. Дегенмен баррельді, көбінесе тоннаға ауыстыруға тура келеді, себебі мұнайдың меншікті тығыздығы кең көлемге ауытқиды да, сәйкесінше әрбір баррельдің салмағы өзгереді. Қазақстан үшін баррельді тоннаға айналдыру коэффициенті 7,7 құрайды.

5.3. Тұтқырлық

Кез келген дене қозғалғанда, қоршаған орта оның қозғалу жылдамдығына кедергі жасайды. Дененің қозғалу жылдамдығына қарсы әсер етуші күшті *үйкеліс күші* деп атайды. Жүйедегі әртүрлі жылдамдықпен қозғалатын құрам бөліктерінің аралығындағы үйкеліс *тұтқырлық* деп аталады. Тұтқырлықтың (η) кері шамасы ($1/\eta$) *аққыштық* деп аталады. Тұтқырлық сұйықтардың табиғатына және температураға тәуелді. Мысалы, глицерин тұтқыр, аққыштығы төмен сұйықтық болса, эфир, метил және этил спирттері тұтқырлығы төмен аққыштығы жоғары заттар. Температураны арттырғанда сұйықтардың тұтқырлығы кеміп, аққыштығы артады.

Құбырлармен мұнай айдау кезінде оның аққыштығын арттыру үшін қыздыру станцияларында мұнайды қыздырып тұтқырлығын төмендетеді. Жоғары температураларда сұйықтық қабаттары арасындағы үйкеліс және олардың молекулалары арасындағы байланыс күштері кемиді.

Тұтқырлық кемісе, мұнай және мұнай өнімдерінің ішкі үйкелісі химиялық және фракциялық құрамға тәуелді болады. Мұнай өнімдері аққанда сырттан түсірілген күшке F қарсы үйкеліс күші F_y пайда болады, яғни $F=F_y$. Ішкі үйкеліс тығыз текшеленген макромолекулалар арасындағы күшті жеңуге байланысты болғандықтан, оның табиғаты – энергетикалық. Сондықтан химиялық байланыспен жалғасқан кеңістік құрылымды торлы полимерлер тұтқыраққыш күйге өтпейді, себебі макромолекулалар еркін орнын алмастыра алмайды. Мұндай мұнай өнімдері тек көлденең байланыстары бұзылғанда ғана аға алады (химиялық ағу).

Тұтқырлық жүйеге түсірілген ығысу кернеуі мен одан туатын ығысу жылдамдығының арасындағы байланысты сипаттайды. Де-

формациялану жылдамдығына тәуелсіз тұрақты температура мен қысымда кернеудің ығысу жылдамдығына қатынасы динамикалық тұрақтылыққа тең болады ($\eta = Q/\dot{\gamma}$).

Ньютон заңына бағынатын кез келген жүйелер Ньютондық жүйелер деп аталады. Ньютон заңы бойынша сұйықтың ішкі үйкелісі (F) оның қабаттарының қақтығысу аудандарына (S) және салыстырмалы қозғалысының жылдамдықтарына (Q) тура, ал оның қабаттарының қақтығысуына (H) кері пропорционал, осыған байланысты ол келесідей өрнектеледі:

$$F = \eta_s \Delta Q / \Delta H$$

мұндағы, η – пропорционалдық коэффициенті, ол берілген сұйықтың молекулалық ісіну күйіне, яғни динамикалық тұтқырлыққа немесе ішкі үйкеліс коэффициентіне тәуелді.

Тұтқырлықтың 3 түрі бар:

1. Кинематикалық.
2. Динамикалық.
3. Шартты.

Кинематикалық тұтқырлық – γ (м²/с), Стокс (1Ст = 10⁻⁴м²/с).

Динамикалық тұтқырлық – μ (Н·с/м²), (Па·с) (1пуаз = 0,1 Па·с).

Шартты тұтқырлық (Н·с/м²)

Мұнайларды зерттеудің жүйелі бағдарламасына сәйкес кинематикалық (немесе динамикалық) тұтқырлықты 0-50°C аралығында (10°C сайын) анықтайды. Тұтқырлығы төмен мұнайлар үшін 20°C-ден бастап анықтайды. Керосин дистилляттары үшін кинематикалық тығыздықты 20-40°C аралықта, дизель дистилляттары үшін 20°C, май дистилляттары үшін 40,50, және 100°C.

350°C жоғары қалдықтар үшін 50,80,100°C-де шартты тұтқырлық анықталады.

Өртүрлі кен орындарының кинематикалық тұтқырлығы 2-300 Ст-ке дейін өзгереді. Бірақ 20°C-де көптеген мұнайлардың орташа тұтқырлығы 40 және 60 Ст. Кинематикалық тұтқырлық мұнайда майлайтын майлардың негізгі физика-механикалық сипаттаушысы дәл осы тұтқырлық мәніне байланысты жұмыс температурасындағы майдың майлану қасиетін білуге болады.

Динамикалық және кинематикалық тұтқырлықты арнайы капиллярмен жабдықталған шыны вискозиметрде анықтайды. Вис-

козиметрдің бірнеше түрі белгілі, мысалы, түтікті Оствальд вискозиметрі, түтікті Убеллоде вискозиметрі, шартты тұтқырлықты өлшеуге арналған Эншлер вискозиметрі. Жалпы түтікті вискозиметрлер жақсы нәтижелер береді.

Шартты тұтқырлық деп зерттелетін температурада 200 мл зерттелетін мұнай өнімінің 20°C-дегі 200 мл дистилденген судың вискозиметрден ағу уақытына қатынасын айтады. Шартты тұтқырлық салыстырмалы шама және шартты градус түрінде белгіленеді (°Ву). Шартты тұтқырлық (ШТ) тұтқырлығы жоғары мұнай өнімдерінің тұтқырлығын анықтау үшін қолданылады. Ол су және мұнай өнімінің белгілі бір көлемінің ағып өту уақытына қатынасымен анықталады немесе қарапайым түрде мұнай өнімінің стандартты прибордан ағып өту уақыты. Ресейде ШТ20°C-ғы көлемі 200 см³ судың және мұнай өнімінің сондай көлемінің белгілі температурадағы тұтқырлығын салыстырмалы түрде анықтау қабылданған. Шартты тұтқырлық Сейболт және Редвуд вискозиметрінде өлшенеді. Тұтқырлық температураға тікелей тәуелді болғандықтан, оны анықтау температурасы көрсетіледі.

Мұнай өнімдеріне қойылатын техникалық талаптарға байланысты, әдетте тұтқырлық 50°C, 100°C сиректеу 20°C температураларда анықталады (ГОСТ-3382). ГОСТ-3382 талаптарына сәйкес тұтқырлықты анықтайтын арнайы кестелер бар. ШТ (Энглер градусы, °Е) ГОСТ 6258-85 бойынша анықтайды. Мұнай және мұнай өнімдерінің динамикалық тұтқырлығын капиллярлы немесе ротационды вискозиметрде ГОСТ 7168-84 сәйкес анықтайды.

Тұтқырлық мәніне температура күшті әсер етеді. Төмен температурада, әсіресе, суу температурасына неғұрлым жақын болса, көптеген мұнай өнімдерінің тұтқырлығы соғұрлым тез өседі.

Сұйықтардың тұтқырлығын әртүрлі әдістермен анықтайды: капилляр арқылы сұйықтың ағып өту әдісі; ақпа шарик әдісі.

Капилляр арқылы сұйықтың ағып өту әдісі сұйықтың берілген көлемінің радиусы және ұзындығы белгілі капилляр арқылы ағып өту уақытын анықтауға негізделген:

$$t = \frac{8 \cdot \eta \cdot \nu \cdot l}{\pi \cdot r^4 \cdot F}$$

Ақпа шарик әдісі – көлемі мен массасы белгілі шариктің сұйықтағы еркін құлау жылдамдығын анықтауға негізделген. Бұл жағдайда

шариктің құлау жылдамдығы онша үлкен болмауы керек және сұйық құйылған ыдыс кең болғаны жөн. Тұтқырлық коэффициенті Стокс формуласымен есептеледі:

$$\eta = \frac{2r^2(d-d_o)}{9U} \cdot g$$

мұндағы, U – тұтқыр ортада шариктің құлау жылдамдығы; g – еркін түсу үдеуі; d – шариктің тығыздығы; d_o – сұйықтық тығыздығы.

Әдетте сұйықтықтардың абсолюттік тұтқырлығын емес, салыстырмалы тұтқырлығын анықтайды. Заттың абсолюттік тұтқырлығының судың тұтқырлығына қатынасы *салыстырмалы тұтқырлық* деп аталады. Салыстырмалы тұтқырлықты анықтау үшін стандарт сұйықтың және зерттейтін сұйықтың бірдей көлемінің капиллярдан ағып өту уақытын анықтайды. Капилляр ауыспауы керек. Егер ерітіндідегі орта су болатын болса, онда стандарт сұйық рөлін су атқарады. Бұл жолмен анықталған салыстырмалы тұтқырлық:

$$\eta = \frac{d \cdot t}{d_{H_2O} \cdot t_{H_2O}} \cdot \eta_{H_2O} \quad \text{Егер } \eta_{H_2O} = 1 \text{ болса}$$

$$\eta = \frac{d \cdot t}{d_{H_2O} \cdot t_{H_2O}}$$

мұндағы, d – зерттейтін сұйықтың тығыздығы; d_{H_2O} – судың тығыздығы; t – және t_{H_2O} капиллярдан зерттейтін сұйықтың және судың ағып өту уақыттары; η_{H_2O} – судың тұтқырлық коэффициенті.

Салыстырмалы тұтқырлықты ақпа шарик әдісімен де анықтауға болады. Ол үшін біреуінің абсолюттік тұтқырлығы белгілі екі сұйық алып, оларда шариктің еркін құлау уақытын анықтайды да, Стокс формуласын пайдаланып, зерттейтін сұйықтың салыстырмалы тұтқырлығын есептейді:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d - d_2}{d - d_1} \cdot \frac{t_1}{t_2} \quad \text{немесе} \quad \eta_2 = \frac{\eta_1 \cdot (d - d_2)}{(d - d_1)t_1}$$

мұндағы, d – шариктің тығыздығы, η_1 , d_1 және t_1 – тұтқырлығының абсолюттік мәні белгілі сұйықтың тұтқырлығы, тығыздығы және ондағы шариктің еркін құлау уақыты; η_2 , d_2 және t_2 – зерттелмек сұйықтың тұтқырлығы, тығыздығы және ондағы шариктердің еркін құлау уақыты.

Анықтамалық әдебиетте шартты және кинематикалық тұтқырлықтың сандық мәндері келтіріледі.

Сонымен қатар, мұнайдың тұтқырлығы қысыммен де байланысты, қысым артқан сайын тұтқырлық көбейеді.

Ауыр отын фракциялары, әсіресе майлағыш майлар мен қазандық отынының 100°C-ғы тұтқырлығы төмен болады, ал температура төмендегенде олардың тұтқырлығы күрт өседі. Сондықтан төмен температурада майлағыш материалдардың қолданылуы төмендейді.

Іс жүзінде әртүрлі температурадағы мұнай өнімдерінің тұтқырлығының жуықталған мәндерін білудің маңызы өте зор болып есептеледі. Тұтқырлықтың температураға тәуелділігін сипаттайтын әртүрлі эмпирикалық теңдеулер белгілі, солардың ішінде кең таралғаны Вальтер формуласы:

$$\lg(v_t + a) = A - B \lg T \\ \lg(v_t + 0,6)$$

мұндағы, $a = 0,6$; A және B – тұрақтылар. Бұл тәуелділік координат осьтерінде түзу сызықты болады. Вальтер формуласы негізінде тұтқырлықтың диаграммасы алынған, онда абсцисса осіне пропорционалды $\lg T$ мәндері, ал ордината осінде $\lg(v_t + 0,6)$ мәндері көрсетіледі. Сонымен берілген екі температурадағы мұнай өнімдерінің тұтқырлығының мәндері белгілі болса, онда осы температуралар интервалындағы кез келген температураларда мұнай өнімдерінің тұтқырлығын анықтауға болады. Абсолютті және шартты түрдегі тұтқырлықтың мәндерін анықтау үшін арнайы номограммалар қолданылады. Мұнайдың тұтқырлығы – 1,98- 265,90 мм²/с кең аралықта болады.

Майлағыш майлардың тұтқырлық-температуралық қасиеттерін бағалау үшін келесідей көрсеткіштер қолданылады: тұтқырлық индексі – ТИ; тұтқырлықтың температуралық коэффициенті; тұтқырлық-температуралық коэффициенті ТТК (сиректеу қолданылады).

Тұтқырлық индексі – бұл 50°C, 100°C температурадағы мұнай өнімдерінің кинематикалық тұтқырлығының қатынасы. Ол жоғары температурадағы тұтқырлықтың аздап өзгеруіндегі тұтқырлық-температуралық қисықты сипаттайды. Көмірсутек молекуласындағы сақиналар тұтқырлықты арттырады, тұтқырлықтың молекула құрамына тәуелділігінің кейбір мысалдары төменгі кестеде келтірілген.

**Мұнай фракциясындағы моноциклді қосылыстар құрылымының
фракция тұтқырлығына әсері**

Көмірсутектер	Алکیلді тізбектегі С атомының орташа саны	Кинематикалық тұтқырлық, мм ² /с			
		20°C	0°C	-20°C	-60°C
Цикло-алкандар	3,2	1,31	1,74	2,66	8,87
	4,6	1,85	2,79	4,77	24,64
	6,0	3,00	5,03	10,61	135,60
Арендер	3,4	1,25	1,71	2,53	11,18
	4,8	1,67	2,53	4,83	56,82
	6,1	2,81	4,74	10,50	277,14

Ресейде тұтқырлық индекcін «Өлшемдер мен өлшегіш приборларды стандарттау Комитетінің» кестесі бойынша анықтайды. Дүниежүзілік практикада майлағыш майлардың тұтқырлы – температуралық коэффициентін бағалау үшін Дина және Девис тұтқырлық индексі пайдаланылады.

5.4. Оптикалық қасиеттері

Мұнай мен мұнай өнімдеріне флуоресценция мен опалесценция – жарықтың шашырауы құбылыстары тән.

Мұнайды жер бетіне шығару барысында олардың құрамы мен сапасын тез арада бақылау үшін, іс жүзінде мынадай оптикалық қасиеттері қолданылады: сыну көрсеткіші, молекулалық рефракция және дисперция.

Жарық сәулелері бір ортадан екінші ортаға өткенде олардың жылдамдығы мен бағыты өзгереді. Бұл құбылыс *рефракция құбылысы* деп аталады. Оны өлшейтін құралды рефрактометр деп атайды.

Жарық екі шекара ортасында сынғанда, түсу бұрышы синусының сыну бұрышының синусына қатынасы – әрқашан тұрақты шама

болады. Осы қатынас, бірінші ортаның екінші ортаға тиісті сыну көрсеткіші болып есептеледі:

$$\sin r / \sin i = n = \text{const}$$

Мұндағы, r – түсу бұрышы; i – сыну бұрышы, n – сыну көрсеткіші.

Сыну көрсеткішінің мәні – түскен жарықтың толқын ұзындығымен температураға тәуелді. Оны арнайы рефрактометр деп аталатын қондырғыда 20°C температурада анықтайды. Символды түрде nd^{20} деп белгілейді. Сыну көрсеткіші таза жеке заттар үшін қолданылады, мұнай сияқты күрделі қоспаға оны қолдану, әрине қиын, бірақ оның кейбір компоненттерін анықтауға болады. Көмірсутектердің сыну көрсеткіші тығыздықпен молекулалық массаларына тәуелді. Әртүрлі көмірсутектер үшін олардың мәндері сандық жағынан анықталған. Оларды қолданып, мұнайдың жеке фракцияларының құрамын анықтауға болады.

Мысалы, май қатарындағы көмірсутектер үшін (C_5H_{12} - $C_{10}H_{22}$) nd^{20} 1,3575 – 1,4119 аралығында жатады, аларендер (C_6H_6) үшін nd^{20} 1,5051-ге тең болады. Бұл өте үлкен айырым, себебі рефрактометр арқылы заттың сыну көрсеткішін үтірден соң төртінші таңбаға дейін дәл анықтауға болады. Ал бір кластың көмірсутектері nd^{20} екінші таңбадан бастап өзгеруі мүмкін.

Сыну көрсеткішінен басқа, оның кейбір туындыларының маңызы өте зор, мысалы, *меншікті рефракция*:

$$R_l = \frac{n_d - 1}{p} = \text{const} \quad (\text{Галдостон – Даль формуласы})$$

$$R_l = \frac{n_d - 1}{n_d + 2} \cdot \frac{1}{p} = \text{const} \quad (\text{Лоренц – Лорентц формуласы})$$

Мұндағы, p – өнім тығыздығы, ол сыну көрсеткіші өлшеген температурада анықталады.

Меншікті рефракцияның молекулалық массаға көбейтіндісі – *молекулалық рефракция* деп аталады:

$$R_{lm} = (n_d - 1) \frac{M}{P} = (n_d - 1) V$$

$$R_{2b} = \frac{(n_d^2 - 1)}{(n_d^2 + 2)} \cdot \frac{M}{P} = \frac{(n_d^2 - 1)}{(n_d^2 + 2)} V$$

мұндағы, M – молекулалық масса, V – заттың молекулалық көлемі. Молекулалық рефракция, атомдық рефракциясының қосындысына тең. Молекуланы бір метилен (CH_2) тобына арттыру – қосылыстың молекулалық рефракциясын 4,6 бірлікке арттыратындығы бірнеше тәжірибемен дәлелденген.

Жоғарыда көрсетілгендей, сыну көрсеткіші түскен жарықтың толқын ұзындығына тең. Сыну көрсеткішінің ең үлкен шамасы – жарықтың толқын ұзындығы аз болғанда байқалады және керісінше. Сыну көрсеткішінің жарықтың толқын ұзындығынан тәуелді нақты заттар үшін *жарықтың дисперциясы (шағылуы)* деп аталатын шамамен байланысты.

Белгілі затқа тән дисперция белгілі екі сәуленің толқын ұзындықтарының сыну көрсеткіштерінің айырымы есебінде ($n_{21}-n_{22}$) қарастырылады. Зертханада бұл мақсатқа көбінесе жарық көзінің сары натрийлі жолақтары (Д) алынады, сонымен қатар сутекті (F) және (G) жолақтары қолданылады. (n_F-n_G) айырымы – орташа дисперстілікті көрсетеді, олардың қатынасы төмендегі формуламен өрнектеледі:

$$\frac{n_F - n_G}{n_D - 1} \cdot 10^5$$

салыстырмалы дисперция келесідей өрнектеледі:

5.5. Мұнай фракцияларының және көмірсутектердің негізгі жылулық қасиеттері

Жылу өткізгіштік, жылу сыйымдылық және басқа да көмірсутектердің жылуы, физикалық константалары, олардың молекулалық құрамына және сыртқы жағдайларға тәуелді болады. Химиялық құрамының мұнай фракцияларының физикалық және жылулық қасиеттеріне әсері сипаттаушы фактор K -мен есептеледі:

$$K = \frac{1,216^3 \sqrt{T_{\text{ор.мол.}}}}{P_4^{20}}$$

мұндағы $T_{\text{ор.мол.}}$ – орташа мольдік қайнау температурасы, °C, K .

K – мәні 10-нан 13-ке дейін өзгереді.

Жылу өткізгіштік молекулалардың қозғалысы нәтижесінде қозғалмайтын заттардың беттерінде жылу тарату процесін сипат-

тайды. Жылу өткізу коэффициенті көп жағдайда температураға теуелді. Газ және буларда температура өсуімен жылу өткізгіштік күшейеді, ал сұйықтарда кемиді.

Мұнай өнімдерінің жылу сыйымдылығы температура және тығыздыққа тәуелді, аз дәрежеде жылу сыйымдылыққа, сонымен бірге мұнай фракциясының химиялық құрамы да әсер етеді. Ең көп жылу сыйымдылық – алкандарда, ал ең аз жылу сыйымдылық ароматты көмірсутектерде. Өртүрлі мұнай өнімдеріне бірдей жылдамдықпен жылу өткізсе, жылу сыйымдылықтары аздары біршама төмен температурада қызады. *Меншікті жылу сыйымдылық $^{\circ}\text{C}$ дегеніміз – 1°C -та 1 кг затты қыздыруға кететін жылу мөлшері, өлшем бірлігі, Дж/кг $^{\circ}\text{C}$.*

Сұйықтар және булар үшін энтальпия бөлінеді. Сұйықтар энтальпиясы дегеніміз – 1 кг затты 0°C -ден берілген температураға дейін қыздыруға кететін жылу мөлшері. Бұл шама булану жылуына, сол сияқты химиялық құрамға және қысымға теуелді болады. Қысым неғұрлым жоғары болса, булану жылуы соғұрлым төмен.

Жану жылуы дегеніміз – *зат толық жанған уақытта кететін жылу мөлшері, өлшем бірлігі сұйықтар және қатты отындар үшін ккал/кг және газ тәрізді отындар үшін ккал/м³.* Жану жылуы төменгі және жоғары жану жылуы деп бөлінеді. Жоғары жану жылуы жаққан уақытта түзілетін су буларының суға конденсациялануына кететін төменгі жану жылуынан айырмашылықтары болады. Жоғары жану жылуы кезінде отынды жаққанда су булары конденсацияланбайды. Олар түгін газдарымен бірге шығарылады. Жану жылуы газдар үшін реактивті және қазандық отындары үшін маңызды шама болып табылады. Мұнайдың реактивті және қазандық отындарының жану жылуы 9800-10300 ккал/кг болады.

13-кесте

Кейбір газдар мен сұйық отынның жану жылуының мәндері кестеде көрсетілген

№	Газдар мен сұйық отындардың атауы	Жану жылуы, (кДж/м ³)
1.	Сутегі	11 083
2.	Метан	35 948

3.	Ацетилен	55 893
4.	Этан	63 924
5.	Пропан	91 682
6.	Бутан	118 955
Сұйық отынның жану жылуының (кДж/кг) мәндері:		
1.	Мұнай	54 961
2.	Ұшақ бензині	44 097
3.	Автомашина бензині	43 693
4.	Дизель отыны	43 484
5.	Мазут	41 454

Судың булану жылуы шамамен 600 ккал/кг тең болғандықтан, ал жану өнімдеріндегі су мөлшері отын ылғалынан және сутегінің жануынан түзілген судан (9Н) ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, яғни 1 кг сутегі жанғанда 9 кг су түзіледі) тұратындықтан, жоғарыға және төменгі жану жылуының арасындағы айырмашылық мынадай болады:

$$G_{\text{ж.}} - G_{\text{т.}} = 600 (9\text{H} + \text{W}) \text{ және } G_1 = G_6 - 600 (9\text{H} + \text{W})$$

мұндағы, Н – отындағы сутегі мөлшері, % масс.;

W – отындағы су мөлшері, % масс.

Мұнай отындарының жану жылуын формулалармен есептейді немесе отынды калориметрлерде жағу тәжірибесімен анықтайды. Отынның жану жылуын есептеуде Менделеев формуласын қолданады:

$$G_{\text{ж.}} = 8100\text{C} - 30000\text{H} - 2600(\text{S}-\text{O}) \text{ және} \\ G_{\text{т.}} = 8100\text{C} - 30000\text{H} - 2600 (\text{S}-\text{O}) - 600 (9\text{H} - \text{W})$$

мұндағы, С, Н, S, O – отындағы С, Н, S, O-дің мөлшері, % масс.;

8100, 30000 және 260- С, Н, S-дің жану жылуы, тиісінше ккал/кг.

Мұнай және мұнай өнімдерінің температуралық қасиеттері.

Барлық жанғыш заттардың булары белгілі мөлшерде ауа қатысында басқа отын көзі әсерінен лап етіп жанады. Концентрациясына

байланысты бұл жарылғыштықтың төменгі және жоғары шегі болады. Көптеген көмірсутектерде жарылғыштық шегі онша үлкен емес. Керосин, мазут, май және басқа да ауыр мұнай өнімдерінің өрт қауіптілігі лап ету және тұтану температурасымен сипатталады.

Лап ету температурасы деп анықталған стандартты жағдайда қыздырылған мұнай өнімдері буларының жалын апарған уақытта қоршаған орта ауасымен жарылғыш қоспа түзу және лап етіп жану температурасын айтады. Лап ету температурасы мұнай өнімдерінің фракциялық құрамына тәуелді болады. Бензиндердің орташа лап ету температурасы 30-40°C, керосиндерде 30-60°C, дизельді отындарда 30-90°C және мұнай майларында 130-320°C.

Тұтану температурасы деп мұнай өнімдерінің буларына жалын тигізгенде 5 с кем жанбау температурасын айтады. Тұтану температурасы лап ету температурасынан қашан да жоғары болады. Мұнай өнімі ауыр болған сайын айырмашылық үлкейеді. 50°C шегіне дейін жетеді. Егер майларда ұшатын қоспалар болса, онда бұл мәндер бір-біріне жақындайды.

Өздігінен тұтану температурасы деп қыздырылған мұнай өнімінің ешқандай жалын көзін апармай-ақ, қоршаған орта ауасымен өздігінен тұтану жүретін температураны айтады. Мұнай фракцияларының қайнау шектері неғұрлым төмен болса, өздігінен тұтану жағынан соғұрлым қауіпсіз болады. Ауыр мұнай қалдықтары 300-350°C-де өздігінен тұтанады, ал бензиндер тек 500°C-ден жоғары болғанда тұтанады, яғни мұнай өнімдерінің молекулалық массасы өскен сайын өздігінен тұтану температурасы төмендейді, ал от көзі немесе ұшқын пайда болған жағдайда, керісінше өзгереді. Көмірсутектердің ең жоғары өздігінен тұтану температурасы ароматты көмірсутектерге тән.

Мұнай және мұнай өнімдері бір агрегаттық күйден екінші агрегаттық күйге өткенде белгілі бір нақты температурасы болмайды. Температура төмендеген сайын бұл күрделі қоспалардың компоненттері тұтқырлана береді және аз қозғалады, ал еріген қатты көмірсутектер тұнба немесе кристалдар түрінде бөлінеді. Бұл құбылыс төмен температурада мұнай өнімдерінің эксплуатациясын және олардың тауарлы-көліктік операцияларын қиындатады. Мұнай өнімдерінің төмен температуралық қасиеттерін сипаттау үшін келесідей шартты көрсеткіштер қолданылады:

- мұнайды, дизельді және қазандық отындарды, мұнай майларын сипаттау үшін суу температурасы;

- карбюраторлар, реактивті және дизельді отындарға лайлану температурасы;

- ароматты көмірсутектері бар карбюраторлы және дизельді отындарға – кристалдана бастау температурасы.

Суу температурасы физикалық константа емес, бірақ белгілі төмен температура зонасында мұнай өнімдері ағуының жоғалысын сипаттайды. Мұнай өнімдерінің суу температурасын көтеретін негізгі фактор оларда парафиндер мен церезиндердің болуы.

Лайлану температурасы отындардың төмен температурада ауадан ылғал жұтуға қабілеттілігін көрсетеді, одан да төмен температурада ылғал мұз кристалдарын түзеді, ол, әсіресе авиациялық қозғалтқыштардың жылу өткізгіш аппаратураларын бітейді. Кристалдана бастау температурасы карбюраторлы және реактивті отындарда 60°C-ден аспауы керек. Сусыз мұнай және мұнай өнімдері диэлектрик болып табылады. Сусыз таза мұнай өнімдерінде электр өткізгіштігі тіптен жойылған.

Парафиндердің кристалдануы – мұнай өнімдерінің күңгірттенуі арқылы өтеді. Мұнай өнімінде ұсақ кристалдар бұлтының пайда болуы күңгірттену сәтінің туғандығын көрсетеді. Осы кездегі температура – *бұлыңғырлану* немесе *күңгірттену* температурасы деп аталады. Бұл температура маңызды эксплуатациялық сипаттама болып саналады және оны суытылатын мұнай өнімін таза мөлдір эталонымен салыстыру арқылы анықтайды.

VI тарау

Тауарлы мұнай өнімдері, қасиеттері және қолданылуы

6.1. Детонация. Октан санын анықтау әдістері

Авиациялық және автомобильді поршеньді қозғалтқыштарда отын ретінде бензин қолданылады. Автомобиль бензиндерінің негізгі эксплуатациялық көрсеткіші – отынның қалыпты жылдамдықта қозғалтқыштарда детонациясыз дұрыс жануы. Детонация дегеніміз – қозғалтқышта отынның дұрыс жанбауы. Бұл кезде қоспаның бір бөлігі ғана қалыпты жылдамдықпен дұрыс жанады. Отын зарядының соңғы порциясы (15-20%-ға дейін) өздігінен тез тұтанады, нәтижесінде тұтану жылдамдығы 1500-2000 м/с дейін өседі, ал қысым біртіндеп емес, жылдам секіріп өседі. Бұл қысымның тез өсуі соққыны детонация толқынының түзілуіне әкеледі. Мұндай толқынның соққысы цилиндр қабырғасына тиеді, ол вибрация болуына әкеледі. Содан соң детонация болуының негізі болатын металды «тарсыл» пайда болады. Детонацияның басқа сырт белгілері пайдаланылған газдардағы кара түтін будағының пайда болуы, цилиндр қабырғасы температурасының күрт көтерілуі. Детонация – өте зиянды құбылыс. Детонациялық режимде қозғалтқыштардың қуаты төмендейді, отынның меншікті шығымы көбейеді, қозғалтқыш жұмысы біркелкілігінен айырылады. Сонымен қатар поршень мен клапандарды жандырып, электрлік шамдардың жұмыстан шығуына әкеледі, қозғалтқыштың жөндеу уақыты қысқарады. Детонация, әсіресе әуежайлық көліктерде қауіпті авария болуына әкеледі. Детонацияның пайда болуы отынның химиялық құрамына байланысты, яғни олар тотықтармен көп қанықтырылған және бос радикалдар көп болуы мүмкін, яғни отын көмірсутектер сору және қысу кезінде ауа оттегісімен тотығу реакциясына түсіп, асқын тотық түзеді. Олар бос радикалдар түзіп ыдырайды және жаңа көмірсутектер молекулалары реакцияға түседі. Детонациялық тұрақтылықты өлшеу үшін октан саны қолданылады.

Октан саны – детонациялық тұрақтылықты өлшейтін меншікті бірлік, оның изооктанның гептанмен қоспасындағы көлемдік үлесі (%) сан жағынан бірдей, детонациялық тұрақтылығы жағынан сынаудың стандартты жағдайына эквивалентті өлшем. Изооктанның октан саны 100, ал гептанда 0-ге тең. Егер сынап отырған бензин

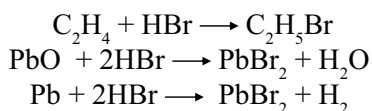
стандартты жағдайда зерттеліп отырған қоспаға эквивалентті болса, мысалы, ол 70% изооктан және 30% гептаннан тұрса, онда қоспаның октан саны 70-ке тең. Октан саны – автомобильдік бензиннің және авиациялық бензиннің байытылмаған қоспаларымен жұмыс істеген кездегі тұрақталмаған детонациялық көрсеткіші. Октан саны арнайы зерттеу қондырғыларында қатаң стандартты жағдайда анықталады. *Сынаудың екі әдісі бар:*

1. *Моторлы.*

2. *Зерттеу.*

Моторлы әдіс бойынша сынау жағдайы қатаңдау (айналу жиілігі минутына 900, карбюратордан кейінгі жұмыс қоспасының температурасы 149°C), сондықтан ол қысу дәрежесі аз қозғалтқыштарға арналады.

Зерттеу әдісінің сынау жағдайы жұмсақ (айналу жиілігі минутына 600, жұмыс қоспасы карбюратор алдында қыздырылмайды). Бұл әдіспен жоғары үдетілген клапандары үстінде орналасқан қозғалтқыштар үшін қолданылатын жоғары октанды компоненттер және отындарды бағалайды. Бұл әдіспен алынатын отынның октан саны моторлыдан қашанда едәуір жоғары (бұл бензиндегі ароматты көміртектердің мөлшеріне байланысты). Отындардың детонациялық тұрақтылығын көтерудің бірден-бір жолы антидетонаторлар қолдану. Бұл заттарды бензиндерге 0,5%-дан артық қоспайды, ол бензиннің антидетонациялық қасиетін жақсартады. Ең тиімді антидетонатор тетраэтил-қорғасын (ТЭҚ) ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$), ол 200-250°C температурада оңай қорғасынға және бос радикалға айналады. Соның нәтижесінде ауа мен отын арасында көмірсутек тотықтарының түзілуі әлсірейді. ТЭҚ-ның таза өзін қолдануға болмайды, себебі цилиндр клапанларында, қабырғаларында және шамдарда қорғасын және қорғасын тотығы жиналады. Ол қозғалтқыштардың жұмысын бұзады. Ол үшін қорғасынның түзілуіне кедергі жасайтын галоген алкилдер қолданылады. Бұл кезде термиялық ыдырау нәтижесінде галоген сутек бөлінеді, ол қорғасынмен немесе қорғасын тотығымен қосылып, тұз түзеді, ол қозғалтқыштарда жоғары температурада бу тәрізді күйде болады.



Сонымен қатар дибромметан, бромды этил, тағы сол сияқтылар қолданылады. Бұларды этил сұйықтық деп те атайды. ТЭҚ және этилді сұйықтық өте улы, сондықтан этилденген бензиндермен жұмыс жасағанда арнайы сақтық ережесін сақтау керек. Этилденген бензиндерді басқа бензиндерден айыру үшін оларды аздап бояйды: А – 76 сары түске, АИ – 93 қызғылт түске, АИ-98 көк түске. Этилденген бензиндер қоршаған ортаны зиянды қалдықтармен ластайды. Сондықтан соңғы кездері этилденбеген бензиндердің антидетонациялық тұрақтылығын көрсету үшін оларға жоғары октанды көмірсутекті компоненттер қоса бастады. Осындай компоненттердің біреуі метилтретбутил эфирі болып саналады. Ол суда ерімейді, бірақ бензинмен кез келген қатынаста араласады. Оның октан саны өте жоғары: мотор әдісімен 98, зерттеу әдісімен 115-ке тең. Метилтретбутил эфирлі метанол мен изобутиленнен мынадай реакцияда алады:



Бензиндер құрамына кіретін кейбір көмірсутектер топтары үшін олардың детонациялық тұрақтылығы жөнінде мынадай қысқаша қорытындылар жасауға болады:

1. Қалыпты құрамды алкандар C_4 -ке дейін октан саны жоғары (90-100-ге дейін), C_5 -тен жоғары қарай молекулалық массасы өскен сайын төмендейді.

2. Тармақталған құрылымды алкандар. Қаныққан қатардағы молекуласының тармақталуы олардың детонациялық тұрақтылығын күрт өсіреді. Мысалы, октанның октан саны 20, ал изооктанда – 100. C_5 - C_8 изоалкандар жоғары детонацияға қарсы қасиеттеріне байланысты бензиндердің өте қажетті компоненттері болып саналады.

3. Алкендердің октан саны көміртегі саны бірдей алкандардан жоғары, бірақ тетраэтилқорғасынды қабылдағыштығы аз. Алкендерде қос байланыс болуы детонацияны көбейтеді.

4. Циклоалкандар. Циклопентан және циклогексан қатарының өкілдерінің детонациялық тұрақтылығы жоғары, ТЭҚ-ды қабылдағышы да жоғары. Бұл көмірсутектер бензиндердің өте құнды бөлігі болып саналады. Бұлардың бүйір тізбектерінің молекулалық массасының өсуі октан санын азайтады. Бүйір тізбектерінің тармақталуы керісінше өсіреді.

5. Арендер. Бензол қатарындағы арендердің октан саны және сорттылығы жоғары. Бұл көмірсутектердің сезімталдығы да жоғары. Бұл көмірсутектердің сезімталдығы да жоғары. Бұлар бензиндердің ең жоғары сапалы бөлігі болып саналады, бірақ арендерді бензиндердегі мөлшеріне шек қойылады, ол шамамен 40-50%-дан аспуы керек. Аса жоғары ароматизацияланған отын жалпы жану температурасын көтереді, бұл қозғалтқыштың жылу қуатының көбеюіне әкеліп соғады.

Детонациялық тұрақтылықтан басқа бензинде келесі көрсеткіштер де болуы керек:

а) отынның фракциялық құрамы жақсы булануы керек, жоғары температурада қозғалтқыштарды жүргізуі керек;

б) химиялық тұрақты болу керек және смола болмауы қажет. Химиялық тұрақтылықты күшейту үшін антиқышқылды қосылыстар ингибиторлар қосады, ол отынның сақтау мерзімі созады;

в) отын қозғалтқышы бөлшектерінде коррозия түзілуін болдырмау керек.

14-кесте

Маркалары әртүрлі бензиндердің октан сандары

р/с	Бензин маркасы	Октан саны (моторлы әдіс)	Октан саны (зерттеу әдісі)
1.	A-72	72	Шектелмеген
2.	A-76	76	Шектелмеген
3.	A-80	76	80
4.	A-91	82,5	91
5.	A-92	83	92
6.	A-93	85	93
7.	A-95	87	95
8.	A-98	89	98

Жеңіл көлік жанармайларының түрлері

Мұнай өндеу зауыттарының өнімдері алдымен нормативті құжаттардың шарттарына сәйкес келетіндей жете зерттеулерден өтеді. Содан кейін мекемеаралық комиссия зерттеулердің нәтижесін

карастыра отырып, жеңіл көлікті жанармайлардың белгілі маркаларын тандап, өндіріске және қолдануға енгізіледі.

Міндетті түрдегі сертификацияға ұшырайтын, өнімнің номенклатурасына жеңіл жанармайлар 1993 жылдан бастап енгізілген.

Қазақстан Республикасында жеңіл көлікке арналған жанармайдың: АИ-76, АИ-93, АИ-92, АИ-95, АИ-85 және «Экстра» түрлері шығарылады (техникалық шарттар бойынша). Көптеген мемлекеттерде жанармайдың екі: Ретті $[OC(3\Theta)=85-96]$ және сыйлықты $[OC(3\Theta) \geq 97]$, аз мөлшерде жоғары октанды $[Super\ OC(3\Theta)=100]$ сұрыптары шығарылады.

Жанармайдың жалпы тұтынуы бойынша Жапонияда 98% және АҚШ-та 85% ретті жанармайларды қолданады, олардың октан саны ОС 90-91 құрайды. Батыс Еуропада ретті жанармайлар сұрыптарын пайдалану кеңінен таралған.

Жанармайлады шығару құрылымы төмендегі сызбанұсқада келтірілген: АИ-72-8,3 (1,9); АИ-76-71,4 (18,3); АИ-93-11,1 (2,9); АИ-98 және -2,2 (0,1); тура айдаулы – 6,9 (6,9). Олардың ішінде АИ-76 (Қазақстан Республикасында АИ-80, АИ-85) маркалы кең таралған болып табылады. Болашақта АИ-93 маркасының шығарылуы көзделген.

6.2. Реактивті қозғалтқыштарға арналған отындар

Турбо компрессорлы ауалы реактивті қозғалтқыштарда отынның жануы газды ауаның толассыз жану камерасында өтеді. Отынның жану және булану ұзақтығы 0,01 секундтан көп емес. Ауа көп мөлшерде газды турбинамен жұмыс жасайтын компрессорға беріледі. Ауа жылдамдығының ағымы секундына 40-60 м-ге жетеді. Ауаның бір бөлігі жану зонасына беріледі, ауа жылдамдығының екінші бөлігі жуу өнімдерінің 90°C-ге дейін салқындатуға беріледі, отын сығылған ауаға бүркіледі және электр ұшқынымен жанады.

Авиациялық реактивтерге отын ретінде мұнайды тіке айдау каталитикалық крекинг, гидрогенезация процестері нәтижесінде алынады. Оларға айдау шегі 120-250°C авиациялық керосиндер кең көлемді бензин, керосинді фракция 60-280°C және ұшу жылдамдығы дыбыс жылдамдығынан көп, өте биікке ұшатын қозғалтқыштарда қолданылатын ауырлатылған керосиндер 190-315°C. Реактивті

отындар саласының негізгі көрсеткіштеріне: тығыздық, жану жылуы, реакциялық құрамы, тұтқырлық, бастапқы кристалдану температурасы, арендер құрамындағы күкірттің, белсенді күкіртті қосылыстардың, шайырлардың және қанықпаған көмірсутектердің аз мөлшерінің болуы, қыздыруға тұрақтылығы жатады.

Бұл отындарға қойылатын талаптар: олар отын жүретін жолмен төменнен жоғарыға үздіксіз айдалу қажет, яғни отын 50°C көмірсутектердің және мұздардың кристалдарын түзбеу қажет және 100°C-ден жоғары температурада буланбау қажет және смола, басқа қалдықтар бөлмеуі керек. Бұл талаптар орындалуы үшін отын құрамында ұзын тізбекті алкандар болмауы керек, себебі олардың суу температурасы төмен. Қанықпаған көмірсутектер болмауы керек, су мөлшері 0,3%-дан аспауы қажет. Реактивті отындардың арендерге бай болуында, әсіресе қос сақиналылары тиімді емес, себебі аренді көмірсутектер жанғанда көміртегі күйе түзеді, олар жану камерасы мен форсунка мұржаларының беттеріне отырады, жалын формасын бұзады, ақырында қатты қызған мұржаның қабырғасы бұзылады. Жалынның қызуы күшейе түседі, камера қабырғасында нормадан тыс артады. Бұл қозғалтқыштың жұмысын қысқартады. Мұның бәрі жану газдарында арен көмірсутектерінің қатты қызған көміртегі бөлшектері пайда болады. Көмір күйе түзілуі отынның соңғы қайнау температурасы, тығыздығы, күкіртті қосылыстар және шайыр мөлшері көбеюімен өседі. Осы себептерден отындардың ароматты көмірсутектер мөлшері (10%) норма белгіленген. Реактив отындардың тиімділігінің тағы бір көрсеткіші – күйсіз жалынының биіктігі (20-25 мм-ден кем емес) люминометрия саны болып табылады. Люминометрия санын октан саны секілді эталон отынмен салыстырып анықтайды. Онда тетролин – 0, октан – 100 деп алынады. Реактив отындарының тиімділігінің люминометриялық саны октан 55-тен төмен болмауы керек. Көмірсутектердің люминометриялық санының кему қатары: n-алкандар, изоалкандар, сақина алкандар, алкендер, алкадиендер, арендер.

Отын тығыздығы (0,755 – 0840 г/см³ кем емес) көп болуы керек. Реактивті отындар гигроскопиялы болғандықтан, оларда ылғал жиналады. Төмен температурада ұшақ бактеріне мұз кристалдары түзіледі, отын фильтрлерін бітейді. Бұның алдын алу үшін қондырма есебінде этилцеллозоль (этиленгликольдің бір этил эфиірі) қолданылады. Ол суда жақсы ериді, кейбір микроорганизмдер сұйық

мұнай отыны ортасында жақсы дамиды. Мұнай микроорганизмдері реактивті ұшақтарда эксплуатациялық әртүрлі ақау туғызады (фильтрлер бітелуі, қорғағыш жамылғылардың бұзылуы, отын бактериялары коррозиясы) – бұл қауіпті құбылыс. Бұл микроорганизмдермен күресу үшін биоцитті қондырмалар (фенол, аминифенол) қолданылады.

6.3. Жанғыш отындардың эксплуатациялық қасиеттері

Дизель деп аталатын, сығудан тұтанатын іштен жану қозғалтқыштарында 4 тактілі жұмыс процесі ұшқынынан тұтанатын қозғалтқыштарға қарағанда едәуір басқаша жүреді. Дизель қозғалтқыштарында бірінші 2 тактіде таза ауаны сорады. Ауаның температурасы қысу қозғалысының соңында 550-650°C-ге жетеді, ал қысым 4МПа -ға дейін өседі. Қысу қозғалысының соңында сығылған және қызған ауаға белгілі бір уақытта жоғары қысым мен отынның порциясы бүркіледі. Отынның майда тамшылары бу қалпына келеді де, ауада тарайды. Аз уақыт өткен соң отын өзінен-өзі тұтанады және толық жанады. Отын жануы нәтижесінде газ қысымы 6-10 МПа-ға жетеді. Дизель қозғалтқыштары – экономикалық жағынан ең тиімді жылу қозғалтқышы, оларда отын шығыны аз және ПӘК карбюратор қозғалтқыштарына қарағанда жоғары. Дизельдер тракторларда, тепловоздарда, теңіз және өзен кемелерінде, ауыр жүк машиналарында және автобустарда, ауыстырмалы электростанцияларда орналасқан. Жердегі және судағы техникалардың тез жүргіш дизельдері және газтурбиналы қозғалтқыштары үшін: Л (жазғы), З (қысқы), А (арктикалық), тағы да орта және аз айналушы дизельдер үшін ДТ және ДМ маркалы мотор отынын шығарады. Дизель отындары мұнайдың орта дистиллятты 180-360°C аралығында айналатын фракциялардың каталитикалық крекингтің және гидрокрекингтің жеңіл фракцияларынан алынады. Дизель отындарының пайдалануында негізгі сипаттама болып, тұтану, фракциялық құрам, тұтқырлық, кокстену, лап ету, лайлану, суу температурасы, шайырлы және коррозиялы активті қосылыстар мөлшері жатады. Дизель отындарының ең маңызды пайдалану қасиетінің бірі – олардың тез тұтанып, жай жануы, бұл қысымның біртіндеп көтерілуін және қозғалтқыштың тықылдаусыз жұмыс жасауын қамтамасыз етеді. Отындардың тұтану қасиеті олардың химиялық және фракциялық құрамына байланысты. Бұл бірінші кезекте отынның тұтану температурасымен байланысты.

Мысалы, арендердің тұтану температурасы өте жоғары (500-600°C), сондықтан арендері көп өнімдер дизель отыны бола алады. Керісінше, алкандарға ең төменгі тұтану температурасы тән, сондықтан парафинді мұнайлардан дайындалған дизель отындары жақсы пайдаланылады.

Көмірсутектермен отындардың тұтану қасиетін бағалауды бензиндердің детонациялық тұрақтылығы сияқты зертханалық сынақ қондырғыларында эталонды отындармен салыстыру әдісімен немесе химиялық құрамы арқылы анықтайды. Ең көп қолданылатын әдіс – цетан саны арқылы бағалау. Цетан саны деп %-бен алынған цетанның $C_{16}H_{34}$ (гексадекан) α -метил-нафталинмен қоспасындағы стандартты жағдайда салыстырғанда тұтануы жағынан сынаушы отынға эквивалентті мөлшерін айтады.

Гексадеканның цетан саны 100, α – метилнафталиннің санын 0-ге тең деп алады. Цетан саны дизель отындарында 40-50 аралығында нормаланады. Цетан саны тек тұтану қасиетін ғана емес, дизель отынының кейбір пайдалану сапасын көрсетеді: дизель отындарының цетан саны жоғары болған сайын оның іске қосылу қасиеті жоғары, тұтануды баяулату кезеңі аз, отын толық жанады, пайдаланылған газдың түтіндеуі және жану камерасымен форсункаларда отынның күйеленуі аз болады. Ең төменгі цетан сан арендерге, әсіресе, сақиналыларға тән. Циклоалкандар және бициклді алкандар аралық орында. Ең көп цетан саны түзу тізбекті алкандарға тән. Алкан молекулаларының көп тармақталуы цетан санын көп төмендетеді. Қос байланыста цетан санын төмендетеді.

Дизель отындарының басқа өте маңызды қасиеттеріне жылдам жүруші дизельдер үшін олардың фракциялық құрамы, тұтқырлық, суу температурасы, кокстену, күкірт мөлшері жатады. Қолдану жағдайына байланысты дизель отындарының Л маркасында суу температурасы 35°C-ден -45°C-ге дейін, З маркасында -55°C, А маркасында 60°C-ден жоғары болмау қажет. Қысқы және арктикалық дизель отындары жалпы өңдеу көлемінің 30%-ын құрайды. Оларды карбамидпен парафинсіздендірген және сұйық парафиндерді адсорбциялау арқылы алған фракциялардан, керосин-газойл фракцияларынан дайындайды. Дизель отындары құрамындағы күкірт мөлшері бойынша 3 түрге бөлінеді:

1. Күкірттің массалық үлесі: 0,025%-дан көп емес.
2. Күкірттің массалық үлесі : 0,2%-дан көп емес.
3. Күкірттің массалық үлесі: 0,5%-дан көп емес.

6.4. Мұнай майлары, олардың классификациясы

Мұнай майларының міндеті әртүрлі қозғалушы механизмдердегі, станоктардағы, қозғалтқыштардағы қозғалатын қатты бөлшектерінің арасындағы үйкелісті азайту, сөйтіп олардың тозуын болдырмау. Барлық мұнай майларына қойылатын негізгі талап – оның тұтқырлығы. Меншікті күшке үйкелісетін қатты бөлшектердің қозғалысына, жылдамдығына және талап етілетін температураға байланысты майлайтын майлардың тұтқырлығы да әртүрлі болады. Мысалы, жеңіл дистиллятты индустриалды майда 50°C-де тұтқырлық 4-10 Ст аралығында, ал тұтқырлығы жоғары қалдық майларда 100°C-де 30-40 Ст болады.

Мұнай майлары сұйық қайнауы жоғары қажетсіз қоспалардан тазартылған фракциялар қоспасының мұнай майларын синтетикалық майлардан айыру үшін минералды деп те атайды. Мұнай майларын бөлу әдісіне қарай *дистиллятты қалдық және аралас деп бөледі*.

Тазалау әдісіне байланысты: тазаланбаған (мұнайды тура айдаудан кейін алған), сілтімен, қышқыл-сілтімен талғамды және адсорбциялы тазаланған, гидротазаланған деп бөледі.

Пайдалану орнына байланысты: майлайтын және арнайы деп бөледі. Майлайтын майларға индустриалды және мотор майлары, станок майлары, вакуум, энергетика, трансмиссия, гидравлика майлары, т.б. деп бөледі. Индустриалды май әртүрлі өндіріс құрал-жабдықтарын майлауға арналған. Индустриалды май топтары:

1. И сериялы (И – 5 А, И – 8 А, И – 12 А) тігін машиналарын, металл кесетін станоктарды бақылап, өлшеу приборларын майлауға қолданылады;

2. Жоғары жылдамдықты механизмдерге арналған майларды (ИГП – 4, ИГП – 6 және т.б.) әртүрлі станок құрал-жабдықтарын, тісті-бұрамалы беттерді майлауда қолданылады;

3. Гидравликалық жүйелеу үшін автоматтандыру жүйелерін, редукторларды майлауға қолданылады.

4. Л және Т сепаратор майлары.

Майлайтын майлардың өте маңызды тобын карбюратор, автотрактор, дизель және ұшақ қозғалтқыштарының мотор майлары құрайды.

Пайдалану қасиеттеріне байланысты мотор майларын төмендегідей бөледі:

А – жылдамдатылған карбюратор және дизель қозғалтқыштарында;

Б1 – аз жылдамдықты дизель қозғалтқыштарында;

В1 – орта жылдамдықты карбюратор қозғалтқыштарында;

Г1 – орта жылдамдатылған карбюратор қозғалтқыштарында;

В2 – орта жылдамдатылған дизель қозғалтқыштарында;

Г2 – жоғары жылдамдатылған дизель қозғалтқыштарында;

Е – айналуы аз дизель қозғалтқыштарында, күкірт мөлшері жоғары, ауыр отынмен жұмыс жасайтындарында.

Ұшақ майларын поршеньді және газтурбиналы қозғалтқыштар үшін деп бөледі. Цилиндр майлары бу машиналарының ыстық бөлшектерін майлауға арналған трансмиссия майлары, көлік машиналарының жылжу қораптарының тісті жалғасу жерлерінде бөлшектер үйкелісі күшті жағдайда – 50-150°C температура аралығында жұмыс жасайды. Жоғары температурада еріп кетпейтін, керісінше төмен температурада ағу қасиетін жоғалтпайтын болуы керек. Егер май жоғары күшпен және тез жылдамдықпен жұмыс жасайтын болса, онда тіптен жоғары тұтқырлықтың өзі де олардың майлану қасиетін сақтай алмайды. Бұл кезде керекті көрсеткіш майдың майлылығы немесе майлану қабілеттілігін анықтауға болады. Мұздатқыш машиналар майлары приборлы, моторлы майлар 30-60°C-ге дейінгі температурада өздерінің эксплуатациялық қасиеттерін жоғалтпауы керек. Майлардың ең сапалы көрсеткіштерінің бірі – олардың ауа оттегісіне төзімділігі. Май жұмыс жағдайында тотығу процесін тездететін көптеген фракциялармен әрекеттеседі. Жоғары температурада әртүрлі металдардың каталитикалық әсері ауамен жанасуынан, т.б. металдар коррозияға ұшырайды. Қышқылдар және су трансформаторлы майларда жиналса, электр өткізгіштік қасиеті өседі.

Мұнай майларын қазіргі ең жетік әдістермен тазаласа да, олардың сапасы тұтынушылардың талабына сай келе бермейді, сондықтан майлардың тұтынуға қажетті қасиеттерін жоғары деңгейге жеткізу үшін тазаланған базалы майларға қондырмалар қосады. Майлаушы майларға әсері жағынан қондырмаларды келесідей бөледі:

- депрессатор – тотығуға, коррозияға қарсы;
- дисперстеуші – тозуға және мүжілуге, көбіктенуге қарсы;
- көп функционалды депрессаторлар қосу арқылы майлардың суу температурасын төмендетеді және төмен температурада олардың қозғалтқыштарына әсер етеді.

Кальций алкилфеноляты (КАФ), т.б. қолданылады.

Тотығуға қарсы қолданылатын тиімді ингибитор индол болып саналады. Коррозияға қарсы қондырма есебіне әртүрлі және фосфоры бар қосылыстар қолданылады. Олар металл бөлшектеріне тез адсорбцияланып, бір молекулалы қозғаушы қабат түзеді. Тотығуға қарсы қондырмалар металл беттерін атмосфералық коррозиядан қорғайды. Олар май қышқылдары, олардың эфирлері, т.б. Көбікке қарсы қондырмалар майлардың ауамен күшті араластырудан болатын көбік түзілуін болдырмайды. Май көбігі жоғары ұшатын ұшақтарда және тез жүретін автомобильдерде болуы мүмкін. Ең жақсы қондырма ретінде кремний, силиконды органикалық қосылыстар және т.б. қолданылады. Көп функциялы қондырманың артықшылығы бірнеше қондырма жұмысын бір өзі атқара алуында. Мысалы, Деффе-11 қондырмасы бұзылуға қарсы жуушы, тотығуға және коррозияға қарсы қасиеттер көрсетеді.

6.5. Мұнай битумдары. Кокс

Мұнай битумдарын дүниежүзінің барлық елдеріндегі пайдалану үздіксіз өсуде. Көптеген мұнай өнімдерінің ішінде битумдар көлемі жөнінен де, ассортименті жағынан да өте маңызды орын алады. Битумдар – қоңыр-қара түсті, созылмалы, сұйық, жартылай қатты және қатты болып келетін мұнай өнімдері. Битумның түсі маркасына және атқаратын қызметіне байланысты. Мұнай өнімдерінің ішінде битумдардың тұтқырлығы ең жоғары. Физика-химиялық көзқарас бойынша, битумдар – майлар мен төмен молекулалы шайырлар ортасында асфальтендермен ассоциацияланған жоғары молекулалы шайырлардың күрделі коллоид жүйесі. Битумдарға қойылатын талаптар, әсіресе, жол битумдарында, әртүрлі. Жол битумдарының негізгі міндеті минералдық материалдардың бөлшектерін байланыстыру, желімдеу, оларға гидрофобты қасиет беру. Сондықтан асфальтты жол бетінің тұрақтылығы және көп уақыт қызмет етуі битумдар сапасына байланысты. Жол битумдары мынадай талаптарға сай болуы керек:

- а) жоғарғы температураға төзімді;*
- ә) теріс температураға төзімді;*
- б) сығуға, соққыға, қозғалушы көлік әсеріне тәуелді;*
- в) көп уақыт бастапқы тұтқырлықты сақтауы керек.*

Құрылыс битумдарының жол битумдарына қарағанда созылымдылығы аз, қаттылау болуы керек. Пайдалану кезінде күн сәулесінің, ауадағы оттегінің жоғары және төмен температураның әсерінен, температураның күрт өзгеруінен битумдар бүлінеді. Битумның коллоидты құрылымы ыдырайды, шайырлар мен асфальтендер карбен мен карбоидтарға ауысады. Битумның бүтін қабат түзу қабілеті жоғалады, сынғыш, жарылғыш, бөлінгіш болады. Одан басқа битумның минерал материалдар бөлшектеріне, тасқа, құмға жабысу қабілеті жоғалады. Мұның бәрі жолдың бұзылуын, іргетастың, құбыр изоляциялығының бүлінуін тездетеді. Жол құрылысында тез орта және баяу қоюланатын ТҚ, ОҚ және БҚ битумдар маркаларын, құрылыста БН маркасын қолданады. Дайын битумдардың пайдалану қасиеттерін мынадай көрсеткіштермен сипаттайды: созылғыштық, ине ену тереңдігі, жұмсару температурасы, когезия, адгезия, т.б. Ине ену тереңдігі және жұмсару температурасы битумның қаттылығын сипаттайды. Созылымдық оның эластикалық қасиетін көрсетеді. Когезия битумның беріктігін, адгезия минерал материалдармен күшті байланысу қабілетін анықтайды. Битумда асфальтендер көп болған сайын, битум қаттылау болады, шайырлар битумның созылғыштық қасиетін және оның цементтеуші қасиетін жақсартады, майлар битумды суыққа төзімді етеді. Мұнай битумдарының арзандығы, әртүрлі материалдармен жабысу беріктігі, еріткіштерге және химикаттарға төзімділігі оларды әртүрлі өнеркәсіпте кең қолдануға мүмкіндік туғызады. Мысалы, гидротехникада, гидроизоляциялы материалдар дайындауға су қоймалары жағалауларын бекітуде және т.б. Бірақ 75%-дан жоғарысы жол жөндеуге және құрылыста қолданылады.

Мұнай коксі мұнай шикізаттарын кокстегенде алынады. Кокс алу үшін мұнай қалдықтары (гудрон, мазут, крекинг-қалдық) қолданылады. Алыну технологиясына байланысты мұнай коксі 90-95% көміртектен, 2-5% сутектен, 2-3% оттектен және азоттан тұрады. Мұнай коксі – бағалы көміртекті материал. Ол электродты өнім алу үшін, алюминий балқыту үшін қолданылады. Графиттелген кокс (2300-3000°С-де күйдірілген) термиялық төзімді, жылу өткізгіштігі жоғары, коррозияға қарсы тұру қабілеттілігі жоғары. Бұлар химиялық аппаратуралар дайындау және атомды реакторларға қоршау жасау үшін қолданылады.

6.6. Парафиндер және церезиндер

Қатты тауарлы парафиндерді төмендегі 2 әдіспен алады:

1. Түзу тізбекті парафиндерді алу үшін көмірсутегі көп, тұтқырлығы аз май дистиллятын салқындатады және түзілген қатты парафиндерді майдан сүзіп алады.

2. Май дистилляттарын талғамды еріткіштер көмегімен депарафинизациялағанда гач алынады, оны майсыздандырады, яғни қалған майды бөліп, парафин алады. Қатты парафиндер синтетикалық майлы қышқылдар және спирттерді, олардан жуғыш заттарды алуда кеңінен қолданылады. Қатты және жұмсақ парафиндар α -олефиндер алу мақсатында термиялық крекингке жіберіледі. Жұмсақ парафиндер C_{10} - C_{20} көміртектерінен тұрады және мұнайдың дизельді фракцияларын карбамидті депарафинизациялау кезінде алынады.

Церезиндерді алу үшін мұнай өңдеу зауытында шикізат ретінде петролатум қолданылады, ол таңдамалы еріткіштер көмегімен майлайтын майларды депарафинизациялау кезінде бөлінетін қатты көмірсутектер. Тауарлы церезин сырт көрінісі бойынша ара омарта-сына ұқсайды. Ол – қатты жоғары молекулалы изопарафиндерден және аз мөлшерде тұтқыр майы бар нафтенді көмірсутектерден тұратын қоспа. Балку температурасы өсуімен церезиннің бағалылығы да өседі. Церезиндер ара шаруашылығында омарта, бейнелеу құралдарын, модельдер, көрнекті құралдар дайындау үшін қолданылады. Медициналық вазелин алу үшін ақ церезинді және парафинді парфюмериялы маймен араластырады, ал техникалық вазелин алу үшін парафин немесе петролатумды машина майларымен араластырады.

VII тарау

Мұнайды өңдеуге дайындау

7.1. Мұнайды тасымалдау және өңдеу алдындағы оны тұрақтандыру және даярлау жұмыстары

Мұнай жер бетіне шыққаннан кейін резервуарларда сақталады, өңдеу зауыттарына танкерлер немесе құбырлар арқылы жеткізіледі.

Жер қойнауынан жер бетіне шыққан мұнайдың құрамы: ілеспе газ ($50-100 \text{ м}^3/\text{т}$), су ($200-300 \text{ кг/т}$), минералды тұздар ($10-15 \text{ кг/т}$), механикалық қоспалардан тұрады. Оны тасымалдау және өңдеуге беру алдында газдардан, механикалық қоспалардан, судың және тұздардың негізгі бөлігінен тазарту қажет. Жоғары қысымда газдар мұнай құрамында еріген күйде болады. Мұнайды жер бетіне көтергенде қысым түседі.

Өндірісте мұнайдан газды бөліп алудың бірнеше сызбанұсқасы бар. Бірінші топ сызбанұсқасы бойынша газды мұнайдан шыңырауға біршама қашық жерден бөледі. Жер қайнауынан шығатын мұнай құрылысы C_1-C_4 жеңіл көмірсутектерінің мөлшері едәуір көп болады. Осы көмірсутектердің көп бөлігі мұнайды сақтағанда және тасымалдағанда жоғалуы мүмкін. Газдардың, сонымен бірге жеңіл фракцияларының жоғалуын болдырмау, қоршаған ортаны ластамау үшін, мүмкіндігінше, мұнайдан C_1-C_4 көмірсутектерді мұнай өңдеу зауыттарына жіберу алдында бөліп алу қажет.

Мұнайдың құрамындағы газ, судың және қоспалардың болуы оның тасымалдауын және өңдеуін айтарлықтай қиындатады. Механикалық қоспалар мұнай құбырларының ішкі бетінде эрозияның пайда болуын күшейтеді. Олар өңдеу барысында жылу алмастырғыштардың және пештердің құбырларында шөгіп, оларды жиі тазалау қажеттілігін туғызады, яғни артық энергия жұмсауға әкеледі және өнімділігін азайтады.

Мұнайда судың болуы олардың тотығуға бейімділігін күшейтіп, технологиялық құрал-жабдықтардың коррозиясын туғызады және тұрақты су-мұнай эмульсиясын түзуге әсерін тигізеді. Мұнайды өндіру және тасымалдау кезінде 100°C -қа дейін қайнайтын жеңіл фракциялар (метан, этан, пропан және т.б. бензин фракциясымен бірге) біраз шығынға ұшырайды, шамамен фракцияның 5%-ы.

Сондықтан мұнайды тасымалдау және өңдеу алдында оны тұрақтандыру және даярлау жұмыстары жүргізіледі. Олар келесідей сатылардан тұрады:

- *мұнайдан газды сепарация және тұрақтандыру арқылы бөлу;*
- *механикалық қоспалардан тазалау;*
- *сусыздандыру және жартылай тұзсыздандыру.*

Тасымалдау алдында мұнай мен мұнай өнімдерінің сапасына қойылатын МЕСТ-тың талабы мынандай:

- *судың массалық үлесі, $W_{св} < 0,5\%$;*
- *тұздың массалық үлесі, $P_{тұз} < 200 \text{ мг/л.}$*

Мұнайды ректификациялау алдында қойылатын келесі талап мынандай:

- *судың массалық үлесі, $W_{св} < 0,05\%$;*
- *тұздың массалық үлесі, $P_{тұз} < 20 \text{ мг/л.}$*

Соңғы өнімге өте қатаң талап қойылатындықтан, кейде қосымша айдау жүргізіледі. Мұнайдың құрамындағы тұздарды толық еріту үшін, шикі мұнайға таза су қосып 2-3 сатымен сусыздандырады.

Өндірілетін мұнайдың әр тоннасына – 50-100 м³ серіктес газдар, құрамында еріген тұздар бар 200-300 кг су, 1,5 масс. %-ға дейін ерімеген қатты қоспалар сәйкес келеді. Кейбір көп мезгіл жұмыс істеп жатқан ұңғымалар каттарының аса суландырылуы нәтижесінде суларының мөлшері – 90%-ға дейін жетеді, ал талап бойынша өндеуге жіберілетін мұнайдың құрамында судың үлесі 0,3%-дан төмен болу керек.

Мұнайды өндеуде шығынды азайту үшін оны арнайы өндеуден өткізеді. Мұнайдағы газды бөлу үшін *сепарациялау* және *тұрақтандыру* процестері жүргізіледі.

Мұнайдағы механикалық қоспалар мен суларды *тұзсыздандыру* және *сусыздандыру* процестері арқылы кетіреді.

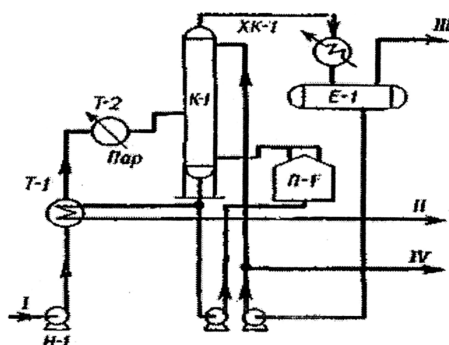
Мұнай каттарында жоғары қысымның әсерінен газдар мұнай құрамында ериді. Мұнайды жер бетіне бұрғылау арқылы шығарған кезде, қысым күрт төмендейді де, нәтижесінде құрамындағы еріген газдар бөлініп шығады. Осы сәтте бөлінген газды ұстап қалу маңызды. Ұңғымадан газ-мұнай қоспасы жеке газды бөлгіш қондырғыға – сепараторға келіп түседі Сепараторда газ бөлініп, қоспа дегаздалады. Қазіргі кезде құрылысы және тиімділігі бойынша түрлі сепараторларды қолданады. Дегаздау процесінің негізгі мақсаты – газ-мұнай қоспасынан

мүмкіндігінше серіктес газдарды толығымен бөліп алу. Сонымен қатар газбен бірге мұнай тамшыларын алып кету процесін төмендету үшін сепарацияны әдетте бірнеше сатыда өткізеді.

Сепараторлар негізінде газбен бірге мұнай тамшыларының ұшып кетуін болдырмайтын жабдықпен қамтамасыз етілген ыдыстан (трапа) және өлшегіштен тұрады. Сепарацияның көпсатылылығы газ-мұнай қоспаның тізбекті сепаратор-траптары арқылы жіберіліп қысымның біртіндеп төмендеуінде. Қысым төмендегенде серіктес газдар мұнайдан ажыратылады. Газды бөліп алғаннан кейін арнайы газ қабылдағыштардан газ өңдеу зауыттарына жібереді.

Газдан тазартылған мұнай тұндырғыштарға құйылады, бұл жерде шикі мұнайды қоспалардан және судан бөледі. Осындай көп сатылы сепарацияға қарамастан мұнайдың құрамында көмірсутектер (C_1-C_5) қалып қояды. Сақтау мен тасымалдау кезінде бұл газдар ұшып кетуі мүмкін. Бұл газдармен бірге бағалы жеңіл бензин фракциялары да жоғалуы мүмкін. Мұның бәрі экологияға әсерін тигізеді. Сондықтан келесі процесс – тұрақтандыру болып табылады.

Мұнайдан жеңіл көмірсутектерді және мұнай фракцияларын бөлу процесін *тұрақтандыру* деп атайды. Тұрақтандыру – физикалық процесс, мұнайдан C_1-C_5 көмірсутектерді бөлу және күкірттісутектен тазалау. Бұл процесс мұнай өндейтін жерден алыс емес жерде, арнайы қондырғыларда жүргізіледі.



5-сурет. Мұнайды тұрақтандыру қондырғысы

I – тұрақсыз мұнай; II – тұрақты мұнай;

III – конденсацияланбаған газ; IV – газ конденсаты.

T – жылу алмастырғыш, П – пеш, Е – тұндырғыш, К – колонна.

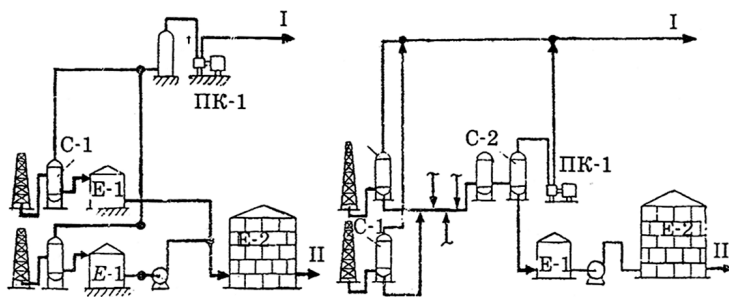
Құрамында 1,5% масс. көп газы бар мұнайды тұрақтандыру үшін екі бағаналы қондырғы пайдаланылады. Екінші бағана газды-бензинді тұрақтандыру үшін қолданылады. Шикізат тұрақтандырылған мұнаймен бірге Т-1 жылу алмастырғышта жылытып, бу жылытқышқа Т-2 жіберіледі. Ары қарай ректификациялық бағанаға, яғни стабиллизаторға К-1 түседі. К-1-де қысымды 0,2-ден 0,4МПа-ға дейін ұстап тұрады. Бұл бензин буының жақсы конденсациялануына жағдай туғызады. Бағананың К-1 төменгі жағындағы температураны П-пеште қыздырылған тұрақтандырылған мұнай реттеп отырады. Жеңіл көмірсутектер C_1 -ден C_5 -ке дейін ХК-1 конденсатор-тоңазытқышта (салқындату) конденсацияланып, Е-1 тұндырғышқа жіберіледі. Конденсацияланбаған көмірсутектер тұндырғышта газ бен сұйыққа бөлінеді. Газ Е-1-ден ары қарай өңдеу үшін газ өңдейтін зауытқа (ГӨЗ) жіберіледі. Сұйық өнім – газ конденсаты мұнай химиясы өндірісіне жіберіледі.

Тұрақтандырылған мұнай бағананың төменгі жағы арқылы жылуын Т-1 жылу алмастырғышқа береді және салқындатқышта суытылады. Тұрақтандырылған мұнайда газды көмірсутектердің мөлшері 1,5%-ға дейін болады.

7.2. Мұнайды газсыздандыру және сусыздандыру

Мұнайды газдан бір сатылы және көп сатылы сепарациялаумен бөліп алу. Мұнайлы-газды қоспа ұңғымадан тік қалбыр С-1-ге келеді. Бұл қалбыр трапа деп аталады. Трападан газ газ жинайтын коллекторға, ал мұнай өлшегіш қазанға кетеді. Газ жинайтын коллектордағы газ газ – бензинді зауытқа, одан әрі қарай өңделуге беріледі. Коллекторға бір немесе бірнеше жақын жатқан мұнай кен орындарының жүздеген, тіпті одан да көп ұңғымалары жалғанады. Трапада өтетін бөліну қысымы төмен (1-2 атм.), сондықтан газды газ-бензинді зауыттарға беру үшін ПК-1 компрессорымен қысады.

Өлшегіш қазаннан мұнай өзі ағу арқылы немесе сорап арқылы мұнай жинайтын пунктке барады, сол жерде ол сусыздандырылады.



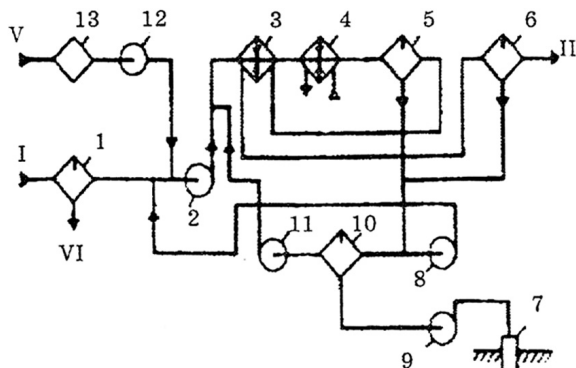
6-сурет. Мұнайды газсыздандыру қондырғысының технологиялық сызбанұсқасы

Бұл сораптар бір сатылы, сондықтан газдың бәрі толық бөлінбейді, 40-50% мұнайда қалады. Кейін өлшегіш қазанға түсіп, одан мұнай жинайтын пунктке барып, көпшілігі ауаға ұшып кетеді. Сондықтан көпсатылы сепарациялау тиімді. Ұңғымада жоғары қысым ұсталады. Ұңғымаға жақын жерде қысымы 6-7 атм. тең болатын сепарацияның бірінші сатысы С-1 орналасқан. Бұл қысым басқа қысымсыз, газды газ-бензинді зауытқа беруге жеткілікті. Газ бөлгіштен мұнайдың қалғаны еріген газбен бірге өзі ағу арқылы орталық жинау пунктіне жиналады.

Бұл пунктте әр ұңғымадан келген ағын жиналады. Қысым азаюы арқылы тағы да С-2-де газдың бөлінуі жүреді. Бұл газ компрессор арқылы газ-бензинді зауытқа беріледі. Көпсатылы сепарацияның маңызы – мұнайдан газ біршама жақсы бөлінеді, газ бен мұнай тамшылары ілесіп кетуі тоқтайды және газды қысу үшін энергия аз жұмсалады.

Мұнайды сусыздандыру. Өңдеуге түсетін мұнай құрамында судың және тұздардың болуы мұнай өңдеу зауыттарының жұмысына көп зиян келтіреді. Судың мөлшері көп болса, мұнай айдау қондырғысының аппараттарында қысым көтеріледі, олардың қуаты кемиді, суды қыздыруға және буландыруға артық жылу шығарылады.

Судың мұнаймен бірге болуы ондағы тұздарды ерітіп, гидролиз реакциясы күшейіп, аппараттарының коррозиясын үдетеді. Мұнай мен су эмульсия түрінде болады. Эмульсияны бұзу үшін құбыр ішінде ең жетік қолданылатын қысыммен жүргізілетін термохимиялық тұндыру әдістерін қолданады.



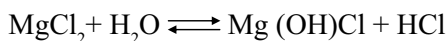
7-сурет. Мұнайды сусыздандыру қондырғысының технологиялық сұлбасы

Газдан айырылған шикі мұнай (2) сораппен (1) ыдыстан алынып, (3) жылу алмастырғыш пен (4) бу қыздырғыш арқылы (5) термотұндырғышқа итеріліп жіберіледі. Мұнай сорапқа түсер алдында деэмульгатор қосылады. Термотұндырғышта мұнай 1,5 МПа қысыммен 1-3 сағаттай болады. Судан айырылған мұнай (3) жылу алмастырғыш арқылы (6) резервуарға жіберіледі. Резервуарларда мұнай қосымша судан бөлінеді. Су (5) және (6) ыдыстарынан (10) мұнай ұстағышқа, одан кейін (7) канализацияға жіберіледі. Ағынды судың бір бөлігі (8) сораппен шикізат ілеспе судағы деэмульгаторды қайта пайдалануға береді. Мұнай (11) сораппен ұстағыштан қайтадан судан айыруға беріледі.

7.3. Мұнайды тұзсыздандыру

Мұнайға ең күшті теріс әсер ететіндер – тұздар, оның ішінде хлоридтер. Олар жылу алмастырғыш пен пештің қабырғаларына отырады, нәтижесінде құбырларды жиі тазалап тұруға тура келеді, жылу алмастыру коэффициенттерін төмендетеді.

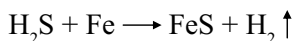
Хлорлы натрий іс жүзінде гидролизденбейді, хлорлы кальций тиесілі жағдайда HCl түзіп, 10 %-на дейін гидролизге түсуі мүмкін. Хлорлы магний 90% гидролизденеді, яғни бұл процесс төмен температурада жүреді. Сондықтан тұздар мұнай өңдеу аппаратының коррозияға ұшырауының негізгі себебі болуы мүмкін. Хлорлы магний гидролизі:



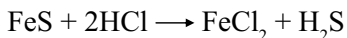
Мұнайдағы бар судың әсерімен және хлорлы магнийдің өзінің кристалды суының әсерімен жүреді.

Аппараттардың гидролиз өнімдерімен бұзылуы жоғары температура аймақтарында (пеш құбырларында, буландырғаштарда, ректификациялық бағаналарда) және төмен температурада істейтін аппараттарда да (конденсаторлар және тоңазытқыштар) орын алады. Қалдық өнімдердегі (мазутта және гудронда) кейбір тұздар олардың сапасын төмендетеді.

Мұнайды айдау кезінде күкіртті қосылыстары ыдырап, күкіртсутегі түзіледі, ол аппараттарды коррозияға түсіреді. Күкіртсутегі жоғары температурада металдармен әрекеттесіп, күкіртті темір түзеді.



FeS тұратын қорғау металл бетін аздап болса да, одан арғы коррозиядан қорғайды, бірақ хлоридтің гидролизінен түзілген хлорлы сутегі болған жағдайда, FeS тұратын қорғау қабаты онымен реакцияға түсіп, бұзылады:



Хлорлы темір су ерітіндісіне өтеді де, бөлінген күкіртті сутегі темірмен қайтадан реакцияға түседі.

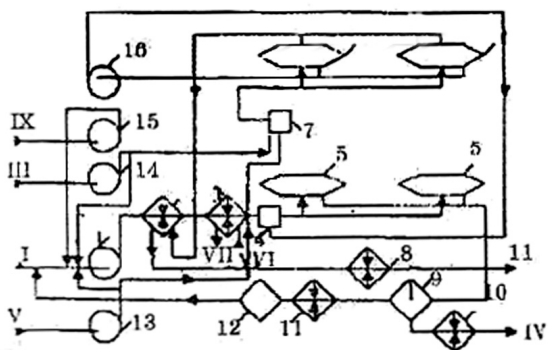
Мұнай өңдеу зауытында жіберілетін мұнайдағы тұздар мөлшері 50 мг/л көп емес, ал айдауға берілетін мұнайда 5 мг/л көп емес болуы қажет.

Сондықтан мұнайды өңдеуге жіберу алдында оны судан және тұздардан айыру қажет.

Нәтижесінде су мөлшері 0,05-0,1% дейін, ал тұздар 3-5 мг/л-ге және одан да төмендейді.

Термохимиялық судан айыруда мұнайдағы судың мөлшері 0,5-1%-ға дейін төмендейді, сонымен бірге тұздардың едәуір бөлігі бөлінеді. Бірақ мұнайлардың кемшілігі – судан және тұздардан қосымша тазалауды қажет етеді. Мұнайды тазалауды қажет етеді. Мұнайды тазалауды электротермиялық әдіспен, термохимиялық

тұндыру мен эмульсияны электр өрісінде әрекеттеу арқылы жүргізеді. Мұнайдан су мен тұзды бөлудің электрохимиялық қондырғысын электртұзсыздандырушы (ЭТТҚ) деп атайды. Қазіргі кезде ЭТТҚ іс жүзінде барлық МӨЗ құрамында бар.



8-сурет. Мұнайды тұзсыздандыру қондырғысының технологиялық сызбанұсқасы

Мұнай МӨЗ шикізатқа арналған резервуарлардан құбырмен (1) сораптың қабылдау бөлігіне түседі. Сораптың қабылдау желісіне, сонымен бірге деэмульгатор және коррозияны болдырмау үшін әлсіз сода ерітіндісі беріледі. Мұнайдың деэмульгатормен қоспасы (2) жылу алмастырғыш арқылы судан айырылған мұнай ағынымен жылу үшін өткізіледі. Одан кейін шикі мұнай (6) бу қыздырғышта қосымша қыздырылады да, реттеуші араластырғышқа беріледі, мұнда мұнайға су қосылады.

Араластыру нәтижесінде жасанды түрде түзілген су мұнай эмульсиясы (5) электродегидратордың бірінші баспалдағына түседі, онда электр тоғының әсерімен эмульсияның бұзылуы жүріп, мұнайдан судың және тұздардың (8-10 рет) негізі бөлінеді. (5) дегидратордан мұнай (6) электродегидратордың екінші сатысына қайтадан әрекеттесу үшін түседі. (6) дегидраторға беру алдында мұнайға тағы да су беріледі. (6) дегидраторда судан айырылған мұнай (2) жылу алмастырғыш арқылы (8) тоңазытқыштан өтеді де, судан айырылған мұнай резервуарларға беріледі.

Электродегидраторларда бөлінген су (9) мұнай айырғышқа қосымша тұндыру үшін жіберіледі. Ұсталған мұнай (12) сыйымдылық

арқылы шикізат сорабының қабылдау бөлігіне қайта түседі, ол бөлінген су суытылғаннан кейін канализацияға түсіріліп, тазалауға жіберіледі.

Тұздардан айыру процесінің температурасы мен қысымы таза-ланатын мұнай қасиетіне байланысты. Тұтқырлығы төмен тұрақты эмульсия түзбейтін жеңіл мұнайларды тұздардан айыру 80-100°C температурада, Маңғыстау мұнайына 130-140°C температурада жүргізіледі.

Тұзсыздандыру температурасын көтеру электр ток өткізгіштікті және ток күшін көтереді, изолятор жұмысын күрделендіреді. Де-эмульгаторды мұнайға біркелкі берілу үшін үлкен рөл атқарады. Деэмульгаторлардың шығыны 10-30 г/т-ға дейін және ол су мен мұнайдың түзілген эмульсия тұтқырлығына байланысты. Өндірісте деэмульгаторларды органикалық еріткіштерде концентрациялық ерітінді күйінде шығарады, олардан қолдану алдында 1-5% судағы ерітіндісін даярлайды. Сілтіні мұнайға бос күкіртті сутегімен жүретін коррозиядан басу үшін береді. Жуу суы есебінде өзен суын, бу конденсатын және айналма су жүйесінің суын қолданады.

ЭТТҚ тәжірибесі көрсеткендей, терең тұзсыздандыру үшін мұнайға 10-15%-ға дейін ағын суды қосу қажет. Әр тұзсыздандыру сатысында суды қайта пайдалану желісі нәтижесінде, таза суды пайдалану шығынын қондырғы бойынша 2,5%-ға дейін азайтады.

Технологиялық режимнің көрсеткіштері шамамен төмендегідей:

Мұнайды қыздыру температурасы, °C	– 130-140
Электродегидратордағы қысым, МПа	
1-сатысында	– 1,6
2-сатысында	– 1,2
Электродаралық кеңістіктегі кернеу, кВт	– 33
Жуатын су шығыны	
1-сатысында	5-ке дейін
2-сатысында	3-ке дейін
Судың мұнайдағы мөлшері	
ЭТТҚ дейін	1,0
ЭТТҚ кейін	0,1 – 0,15
Тұздар мөлшері, мг/л	
ЭТТҚ дейін	1800-ге дейін
ЭТТҚ кейін	5-ке дейін

7.4. Мұнай эмульсиялары

Су-мұнайлы эмульсия түзілмеген болса, мұнайдан суды бөлу қиын емес. Эмульсия түзілген мұнайды өңдеуге болмайды. Эмульсия түзілмегеннің өзінде мұнайда аздаған су еріген күйде кездеседі. Сумен бірге мұнайға мұнай айдау аппаратураларының коррозиясын тудыратын минералды тұздар да түседі.

Эмульсия дегеніміз – бір-бірінде ерімейтін екі жүйе. Бұлардың біреуі екіншісінде өлшенген күйде микроскопиялық тамшы (глобул) түрінде болады. Сұйықтық – дисперсті орта, ал екіншісі дисперсті фаза деп аталады. Мұнай ұңғыма арқылы қозғалғанда бұрғылау суымен араласады. Мұнайды сілтілеу кезінде көп жағдайда мұнай эмульсиялары түзіледі. Кей жағдайда эмульсиялар бірнеше жылдай бұзылмауы мүмкін, бірақ көп жағдайда біртіндеп эмульсиялардың үзілуі жүреді.

Тұрақты эмульсиялар сырт көрінісі бойынша – қою май тәрізді масса, түсі ашық сарыдан қоюға шейін. Эмульсия тұтқырлығы су және мұнайдан жоғары болады.

Мұнай эмульсияларында көбінесе дисперсті орта – мұнай, ал дисперсті фаза – су болады. Мұнай эмульсиялары гидрофобты: суда қалқиды, ал бензин және т.б. еріткіштерде араласып кетеді.

Мұнай-су эмульсиясы сирек кездеседі. Мұнда дисперсті орта – су болады. Мұндай эмульсия гидрофильді, суда араласып, бензинде тұнады. Мұнайлардың беткі тартылу күші 0,02-0,05 Н/м. Барлық эмульсиялар, соның ішінде мұнай эмульсиясы да бір-бірінде араласпайтын екі сұйық механикалық әсер нәтижесінде, сұйықтық өте ұсақ бөлшектерге ұнтақталуы нәтижесінде пайда болады. Эмульсияны түзетін және тұрақтандыратын заттар эмульгатор деп аталады. Оған шайыр, асфальтен, асфальтоген қышқылдары, оның ангидридтері, бейорганикалық заттар, т.б. жатады.

Мұнай эмульсияларын бұзу әдістері бірнеше сатыдан тұрады:

1. Судың глобулмен түйісуі.
2. Глобулдың ірі тамшыларға қосылуы.
3. Тамшы үзілуі.

Өндіріс практикасында эмульсияны бұзу үшін келесі процестер қолданылады:

- 1) Механикалық – *фильтрлеу, ультрадыбыспен өңдеу;*

2) Термиялық – мұнайды сумен қыздыру және суыту, ыстық сумен шаю;

3) Электрлік – алмасу немесе үздіксіз тоқта электр көзімен өңдеу;

4) Химиялық – әртүрлі деэмульгаторлармен өңдеу.

Деэмульгатор әсерімен қабат бұзылады. Деэмульгатор ретінде әртүрлі жоғары активті заттар пайдаланылады.

Деэмульгатор 2-ге бөлінеді:

1. ионды активті;

2. ионогенсіз.

Ионды эффективті болады. Мысалы, соңғы кездері де эмульгатор ретінде нейтралданған кара контакт (НЧК) қолданылып келеді. Ал қазіргі кезде ионогенсіз деэмульгатор көп қолданылады. Олар оксиптилденген майлы қышқылдар (ОЖК) және ОП-10 (оксиптилденген алкилфенолдар).

7.5. ЭТТҚ аппараттарының қондырғысы

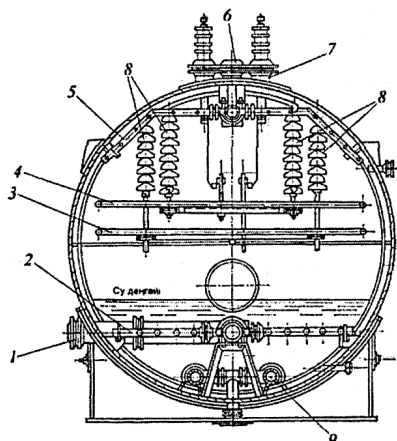
Тұзсыздандыру қондырғысының негізгі аппараты жоғары кернеулі өзгермелі ток жүргізілген электродегидраторлар болып табылады. Зауыттағы және өнеркәсіптегі ЭТТҚ қондырғысында конструкциясы әртүрлі электродегидраторлар қолданылады. Олар: шарлы, тік, көлденең электродегидраторлар.

Тік электродегидраторлар – диаметрі 3 м, биіктігі – 5 м және көлемі – 30 м³ болатын цилиндрлі ыдыс. Ішінде фарфорлы изоляторларға ілінген металды пластиналар электродтар болады. Ток әрқайсысының қуаттылығы 5кВА (киловатт ампер) кернеу 15-33 кВ-қа дейін.

Шикізат электродтарға аппарат құбырының осіне тік қондырылған штуцер арқылы беріледі. Өңделген мұнай электродегидратордың жоғарысынан, ал тұндырылған су төменінен кетеді.

Тік электродегидратордың кемшілігіне аз өнімділігі, тұздау температурасының жеткіліксіздігі жатады. ЭТТҚ қондырғысында өнімділігі төмен болғандықтан, параллельді 6-12 аппарат жалғастырылған. 1955-70 жылдары құрылған қуатты электро тұзсыздандырушы қондырғыларда сыйымдылығы 600 м³ және диаметрі 10,5 м шарлы электродегидраторлар қондырылды. Мұндай дегидраторлардың тиімділігі сағатына 300-500 м³, жұмыс принципі тік ЭТТҚ-мен бірдей,

бірақ шикізат енгізетін жері және электрод жұптары үшеуден. Шарлы дегидраторлардың өнімділігі 10-15 есе жоғары, бірақ бұлардың дауысы қатты және дайындалуы қиын. Сонымен қатар, бұлар жоғары қысымда жұмыс жасай алмайды, қысымды жоғарылату үшін аппаратқа көп металл шығындалады.



9-сурет. 1ЭГ160 көлденең электрдегидратордың көлденең кимасы.

*1 – шикізатты енгізуге арналған штуцер; 2 – төменгі коллектор;
3, 4 – электродтар; 5 – жоғары коллектор; 6 – тұзсыздалған
мұнайдың шығарылуы; 7 – өтпелі изолятор; 8 – ілмелі изолятор.*

Соңғы жылдары біздің елімізде көп тарағаны – көлденең ЭТТҚ. Бұл ЭТТҚ-ның жұмыс қысымы 18 атм. және процесс температурасы 140-160°C.

Көлденең ЭТТҚ-ның диаметрі 3-4 м және көлемі 80-160 м³-ке дейін. Бұларда температураны және қысымды көтеру үлкен рөл атқарады, ол ауыр тұзсыздандатын мұнайларды терең тұзсыздандырады және сусыздандырады. Көлденең ЭТТҚ-дағы электродтар аппараттың ортасында орналасады. Олар бір-біріне көлденең ілінген, арақашықтықтары 25-40 см. Көлденең ЭТТҚ-ға шикізатты енгізу аппаратта көлденең орналасқан арнайы маточник деп аталатын құрылғы арқылы іске асады.

Мұнай аппаратқа түскеннен кейін тұндырылған су қабатына барады, содан кейін электрод асты зонасына келеді. Одан электрод аралық кеңістікке, соңынан электрод үсті зонасына барады. Дегидратордың

жоғарғы бөлігінде өңделген мұнайды шығаратын коллекторлар болады. Бұл конструкцияның жетістігі: мұнай қозғалысының және мұнайдың аппаратта бөлу уақыты мен жолының ұзақтығында. Себебі, бұларда шикізат енгізетін жер төмен орналасқан, бұл судың тұну жағдайын жақсартады. Сонымен қатар, горизонтальді ЭТТҚ-да судың ірі тамшылары қатты электр зонасына қорықпай-ақ су мөлшері көп мұнайларды өңдей беруге болады. Шарлыға қарағанда меншікті өнімділігі 2,6 есе көп, ал меншікті металл шығыны 2,5 есе аз.

Электротұзсыздандыру қондырғысында жұмыс істейтін жұмысшыларға электр тоғы жоғары аппараттармен жұмыс жасуға тура келеді. Бұл ЭТТҚ қондырғысының қауіптілігін күшейтеді. Электродегидратордың трансформатор және реактивті катушкалар орналасқан жоғары бөлігінде торлы қоршаулар болады. ЭТТҚ-дың жоғарысында көтерілетін баспалдақта. Баспалдақтың есігі ашылғанда электр тогын сөндіретін блокты құрылғы болады. Аппараттардың әрқайсысында электродегидратордағы мұнай деңгейі төмендегенде кернеуді сөндіретін құрылғы болады. Электродегидраторлардың ішінде және жоғарысында орналасқан құрал-жабдықтарды жөндеу үшін кернеуді сөндіру керек. Дегидратор тұрған орынды мұқият желдету керек. Трансформатор кернеуінің жоғары жағына ток келмеуін бақылау керек.

VIII тарау

Мұнай өңдеу зауыттарының технологиялық процестерінің сипаттамасы

Мұнай өңдеу зауыттарының технологиялық процестерін екі топқа бөледі: физикалық және химиялық.

Физикалық процестер арқылы мұнайды құрамындағы компоненттерден химиялық өзгеріссіз бөліп шығарады. Олар: айдау, экстракция, адсорбция, абсорбция, кристалдану және т.б.

Химиялық процестерде мұнайды өңдеуіне бастапқы шикізаттың құрамында болмайтын жаңа өнімдерді химиялық өзгерістер арқылы алады.

Химиялық процестердің белсенділік әдістері бойынша термиялық және термокаталитикалық процестерге бөледі. Химиялық өзгерістердің түріне байланысты үш топқа бөлінеді:

1. *Деструктивті процестерде шикізаттағы қосылыстардың ыдырауы арқылы төмен молекулалы көмірсутектер және тығыздалу процестер нәтижесінде жоғары молекулалы қосылыстар түзіледі.*

2. *Гидрогенді процестер сырттан жіберілетін немесе процестердің өзінде түзілетін сутектің қатысуымен жүреді.*

3. *Тотықтыру процестері тотықтырғыштардың қатысуымен (ауадағы оттегімен, су буымен, көміртек диоксидімен, күкірт оксидтерімен, т.б.) көміртек оксидтерін, сутегі, элементті күкірт, битум және т.б. түзе жүреді.*

8.1. Мұнай өңдеудің біріншілік процестері. Мұнайды айдау.

Дистилляция, ректификация

Мұнай, жоғарыда айтылғандай, бір-бірінде өзара еритін көмір-сутектердің күрделі қоспасы. Оларды аяғына дейін жеке көмір-сутектерге бөлу мүмкін емес, бұл өнеркәсіпте мұнай өнімдерін қолдануда талап етілмейді де. Мұнай өнеркәсібінде мұнайды қайнау температурасы бойынша айдау қондырғысында дистилляция және ректификация процестері қолданылады. Алынған фракциялар одан ірі өңдеуде шикізат ретінде немесе тауарлы өнім ретінде қолданылады.

Біріншілік айдау – мұнай өңдеудің бірінші технологиялық процесі. Дистилляция деп бір-бірінде өзара еритін сұйықтардың қайнау температурасы бойынша ерекшеленетін фракцияларға бөлінуін айтады. Қоспаны айдағанда ол қайнатуға дейін қыздырылады және біртіндеп буландырылады. Алынған булар конденсацияланады.

Айдау нәтижесінде құрамы бойынша ерекшеленетін дистиллят және қалдық алынады. Айдау бір рет, бірнеше рет және қайтадан буландыру арқылы өтеді. Бір рет буландыру кезінде өнім қоспаларын соңғы температураға дейін қыздырғанда түзілген булар жүйеден шығарылмайды және сұйықтықпен байланыста қалады.

Жылу берілу тоқтағаннан кейін барлық бу-сұйықты қоспа сепараторға шығарылады. Мұнда түзілген булар бір мезгілде сұйықтан бөлінеді. Көп рет буландыруда фазаларды бөлу процесі бірнеше сатыда өтеді. Көп рет буландыру бір рет буландыру процесін бірнеше рет қайталаудан тұрады. Бірінші буды сұйықтан бөледі, содан соң екінші сатыда буды бөлгеннен кейін қалған сұйық қайтадан буландырылады. Бір рет буландыруда түзілген бойда аппараттан шығарылады. Біртіндеп буландыру зертханада мұнайды колбада айдағанда қолданылады. Бір рет буландыру біртіндеп буландыруға қарағанда тиімді. Бір рет буландыруды қайнауы төмен фракциялар буға айналғаннан кейін аппаратта қалады. Қайнау жоғары фракциялардың парциалды қысымын төмендетеді, ал бұл айдаудың біршама төмен температурада өтуіне мүмкіндік береді (50-100°C-ге төмендейді).

Қазіргі қондырғылардағы мұнайды айдау бір рет буландыруды қолданып жүргізіледі. Өте жоғары температурада көмірсутектер крекинг көмірсутектердің ыдырау процесі басталады. Мұны болдырмау үшін олардың қайнау температураларын төмендету керек. Бұл мұнайды вакуум отында айдау арқылы іске асады. Атмосфералық қысымда 450-500°C-де айдалатын фракция вакуум астында 200-250°C-де айдалады. Сол сияқты температураны төмендету үшін қазіргі қондырғыларда төмен қысым және су буын енгізу қолданылады.

Бір рет буландыруда өзара еритін сұйықтардан және олардың буларының екі фракциясын алады: жеңіл, яғни қайнау төмен фракциялары көп және ауыр, сәйкесінше шикізатқа қарағанда қайнауы жоғары фракциялары көп. Айдау арқылы мұнайдың керекті компоненттерін және соңғы өнімдерін алу мүмкін емес. Сондықтан

бір рет буландырудан кейін мұнай булары ректификацияға жіберіледі. Ректификация дегеніміз – бу және сұйықтың қайта-қайта қарсы топты байланысуы нәтижесінде сұйықтардың бір-бірінен қайнау температурлары бойынша бөліну процесі. Бу және сұйықтардың байланысуы тік цилиндрлі аппарат ректификациялық бағанада өтеді. Ол жоғары қарай көтеріліп жатқан бумен, төмен ағып жатқан сұйықтың арасында тығыз байланыс туғызатын тәрелкелермен және қондырғылармен жабдықталған бағананың ортаңғы бөлігінде бу, сұйықтың немесе бу-сұйықты қоспа ретінде шикізат беріледі. Ол қайнауы жоғары және қайнауы төмен екі бөлікке бөлінеді, бірақ көбіне шикізат көп компонентті қоспа болып келеді. Шикізат берілетін зона эвопарационды деп аталады, себебі онда эвопарация – пеште немесе жылу алмастырғышта қыздырылған сұйық немесе булы фазаның бір рет буландыруы жүреді. Ректификациялы бағанада әр тарелкадан кейін төрт ағын өтеді:

- 1) *сұйықтық – флегма, жоғары жатқан тәрелкеден ағады;*
- 2) *булар, төмен жатқан тәрелкеден көтеріледі;*
- 3) *сұйықтық – флегма, төмен тәрелкеге түседі;*
- 4) *булар, жоғары тарелкаға түседі.*

Шикізат енгізуден жоғары орналасқан ректификациялық бағана бөлігі концентрациялы, ал төменгі айдау деп аталады. Концентрациялы бөліктің жоғарысынан бу фазасына керекті өнім ректификат шығарылады. Айдау төменгі әлі де қайнауы төмен компоненттермен байытылған сұйықтық шығарылады. Айдау бөлігінде қайнау төмен компоненттер аяғына дейін буландырылады. Бұл бөліктің төменінен екінші компонент – қалдық шығарылады.

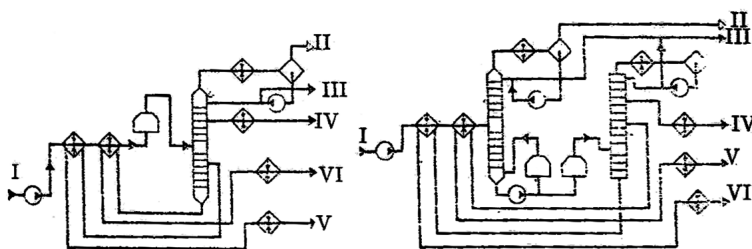
Мұнайды біріншілік айдау қондырғысы. Атмосфералы және вакуумды, құбырлы қондырғылар бір-бірінен бөлек немесе бір қондырғыда біріктірілген болады. Атмосфералы-құбырлы қондырғылар *технологиялық сызбанұсқасы* бойынша келесі топтарға бөлінеді:

- 1) *мұнайды бір рет буландыру қондырғысы;*
- 2) *екі рет буландыру қондырғысы;*
- 3) *жеңіл фракцияларды қайтадан буландыру қондырғысы.*

Мұнай аралық парктен немесе ЭТТҚ қондырғысынан шикізат насосы арқылы жылу алмастырғышқа, одан құбырлы пеш арқылы ректификациялы бағанаға келеді. Эвопарациялық кеңістікте бір

рет булану жүреді. Мұнай булары одан әрі жеңіл фракцияларға бөлінеді, сұйықтықтан да ректификация арқылы жеңіл қайнайтын фракцияларды бөледі.

Екі рет буландыру қондырғысының сызбанұсқасында жылу алмастырғыштар да қыздырылады. Мұнай бензинсізденген ректификациялы бағанаға беріледі. Онда мұнай буландырылады. Мұнай тек 200-220°C температураға дейін қыздырылатын болғандықтан, түзілетін булар мөлшері онша көп емес. Буларда, әсіресе жеңіл бензин фракциялары болады. Бензинсіздендіру бағанасының ректификациялы тарелкаларында бензин ауыр фракциялардан бөлінеді және бу түрінде бағанадан шығарылады. Бензин бумен бірге су буы да шығады және бөлінеді. Мұнда мұнай қайтадан буландырылады және ауыр бензинді бөле отырып, булар ректификациясы жүреді. Керосинді және дизельді фракция бөлінеді, қалдық мазут болып табылады.



10-сурет. Мұнайды бір рет және екі рет буландыру қондырғысының технологиялық сызбанұсқасы

Қайтадан буландыру сұлбасы аралық орын алады. Мұндай типті қондырғыда қайтадан буландырғыш (эвaporатор) жартылай цилиндрлі аппаратта мұнай бір рет буландырылады және жеңіл фракция булары бөлінеді. Сұйық бөлгіш арқылы ректификациялы бағанаға беріледі. Мұнда эвaporатордағы жеңіл фракция булары да келіп түседі. Бұл сұлбада булану екі рет жүргізіледі және ректификация бір рет буландырудағы секілді барлық айдалатын фракциямен бірге жүргізіледі. Бір рет буландырудың жетістігі – жеңіл және ауыр фракциялар бірге буландырылады. Бұл ауыр компоненттердің біршама төмен температурада (300-325°C) терең бөлінуін қамтамасыз етеді. Бір рет буландыру қондырғысы компактiлi, құбыр өткiзгiштерiнiң

күші аз кетеді. Басқа қондырғыларға қарағанда отын аз кетеді. Бір рет буландырудың кемшілігіне келесілер жатады:

1. Бензин фракциясы көп (16%-дан жоғары), мұнайларды айдағанда жылу алмастырғыштардағы және құбырлы пештің ирек түтіктеріндегі қысым өседі, нәтижесінде аппаратураларды берік және металл сыйымдылығы көп етіп өзгертуге, шикізат насосындағы қысымды өсіруге тура келеді.

2. Егер де айдалуға суы нашар бөлінген мұнай берілетін болса, бұл да пештегі қысымды өсіреді және пеш құбырларының фланецті қосылыстарын зақымдайды.

3. Егер айдалатын мұнай жеткіліксіз тұзсыздандырылған болса, онда оны жағу кезінде пеш құбырларында минералды тұздар жиналады, нәтижесінде пештің ирек түтіктері өртеніп, апатқа әкеледі.

4. Күкіртті және нашар тұзсыздандырылған мұнайды өндегенде негізгі бағананы коррозиядан сақтау керек, ол үшін түсті металдар және болттар көп шығындалады. Екі рет буландыруда мұнайдан газ, су және бензиннің біршама бөлігі пешке түспестен бұрын бөлінеді. Бұл пештің де, негізгі аппараттың да жұмысын жеңілдетеді. Екі рет буландыруда бір рет буландырудағы кемшіліктер жойылған, бірақ бір рет буландырудағыдай дистилляттарды терең бөлу үшін мұнайды біршама жоғары температураға дейін қыздыру керек (36-370°C). Бір рет буландыру қондырғысында ректификациялы бағананың, насостардың саны екі еселенеді, конденсациялы аппараттардың саны өседі.

5. Мазутты бір рет буландырудың вакуумды блогы кең тараған, бірақ эксплуатациялық тәжірибе көрсеткендей, бұл блоктарда сапалы май алуға қажетті дәл бөлінген дистилляттар алу мүмкін емес. Мұндай дәлдік бөлу үшін вакуумды бағана ректификациялы бағаналардың санын өсіру керек, бірақ бұл кезде вакуум төмендейді, төменгі тәрекелердегі температура өседі, дистилляттар сапасы нашарлайды. Сондықтан ең сапалы вакуумды дистиллят алатын процесс – екі рет буландыру сызбанұсқасы.

8.2. АҚ және АВҚ қондырғылары

Құбырлы қондырғылардың ректификациялы бағаналарында қысымға байланысты, олар атмосфералы (АҚ), вакуумды (ВҚ) және

атмосфералы-вакуумды (АВҚ) болып бөлінеді. Булану дәрежесінің санына қарап, құбырлы қондырғыларды 1, 2, 3 және 4 рет буланушы деп бөледі. Қазіргі кезде мұнайды атмосфералы қысымда істейтін қондырғыларда айдау арқылы мынадай өнімдер алады:

Негізінен, пропан мен бутаннан тұратын сұйытылған *көмірсутекті газ*. Өнім мөлшері мұнайдың кенорнындағы қондырғылар қаншалықты терең тұрақталғанына байланысты болады. Бұл өнім күкіртті қосылыстардан тазартылғаннан кейін газ бөлу қондырғыларына шикізат болады.

Бензин фракциясы 30-180°C аралығында айдалады. Автобензин компоненті болады, көбіне каталитикалық риформинг қондырғыларына шикізат болады.

Керосин фракциясы 120-315°C аралығында айдалады. Ауа реактивті қозғалтқыштарында, жарық алуда, тракторлардың карбюратор қозғалтқыштарында отын ретінде қолданылады.

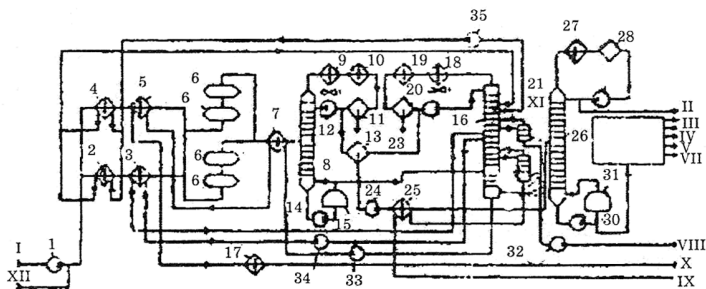
Дизель фракциясы 180-350°C аралығында айдалады. Бұрын дизель фракциясын атмосфералық газойль, соляр майы деп атап келген болатын. Бұл фракцияны автомобильдерде, тракторларда, тепловоздарда, теңіз және өзен кемелерінде орналасқан дизель қозғалтқыштарына отын есебінде пайдаланады, гидротазалаудан өткізеді.

Мазут. Бұл – мұнайды атмосфералық айдаудың қалдығы. Қазандық отыны ретінде пайдаланады. Кейбір кезде термиялық крекинг қондырғысының шикізаты болады.

Гудрон мазутты вакуумда айдаудан қалған қалдықтар: термиялық крекинг, висбрекинг, кокстеу, битум және майлар өндіру қондырғыларында пайдаланылады.

Мұнай өңдеу зауытында мұнайды және мазутты айдау жүйелерінің барлық түрлері пайдаланылады, өз алдына тұрған атмосфералық және вакуумда айдау қондырғылары, құрастырма атмосфера – вакуумда айдаудың құбырлы қондырғылары пайдаланылады. Ең алғаш біздің елде (1950 жылға дейін) қуаты аз 0,5-0,6 млн.т/жыл АҚ және АВҚ қондырғылары болды. Соңғы жылдары олардың қуаты 1-3 млн.т/жыл өсті. 1967 жылдан бастап мұнайды айдау қондырғыларының қуаты 6-8 млн.т/жыл жетті.

Көптеген ескі қондырғылар құрамына мұнайды тұздан айыру, бензинді тұрақтандыру және оны екінші айдау процестері біріктірілген.



11-сурет. ЭТТҚ-АҚ-6 қондырғысының технологиялық сұлбасы

ЭТТҚ-АВҚ-6 қондырғысы. Бұл қондырғы жұмысы 2 рет буландыру принципімен іске асырылады. Бұл жүйе бойынша мұнай (1) сораппен 2-5 жылу алмастырғыштардан, электродегидраторларының шоғырынан және (7) жылу алмастырғыштан өтіп, (8) бензинсіздендіру бағанасына түседі. (8) бағананың жоғары жағынан шығатын өнім жеңіл бензин фракциясын (9, 10) ауамен және сумен суытатын тоңазытқыштарда суытады. Одан кейін (11) рефлекс сыйымдылығына түседі, одан бензиннің бір бөлігі (12) сораппен (8) бағанаға бүркіп тұру үшін ағын (флегма) есебінде беріледі, ал негізгі балансты мөлшері өзінің қысымы мен (13) ыдысына түседі. (8) бағананың астынан шығатын өнім – аздап бензинсізденген мұнай (14) сораппен алынып (15), құбырлы пешке жіберіледі. 360°C-ге дейін қыздырылған мұнайдың екі ағымының біреуі (8) бағанаға қосымша ректификациялауға қажетті жылу беру мақсатында беріледі де, ал екінші ағымы (16) атм. бағанасына жіберіледі. (16) бағанада мұнай бірнеше фракцияларға бөлінеді. Бағананың астынан температурасын төмендету және мазуттан мөлдір өнімдері толығырақ мазуттан алу үшін ректификациялауды су буының қатысумен жүргізеді. Бұды бағананың төменгі бөлігіне береді. Мазут (16) бағананың астына (7) және (5) жылу алмастырғыштары (17) тоңазытқышы арқылы қондырғыдан шығып кетеді. (16) бағананың жоғарысынан соңғы қайнау температурасы 180°C бензин фракциясының буы және су буы шығады. Булар (18) және (19) ауамен және сумен суытатын конденсатор тоңазытқыштарға түседі. Одан конденсацияланып, өнім (20) су бөлгіш сыйымдылыққа түседі. Судан бөлінген ауыр бензин (13) сыйымдылыққа түседі. Бензиннің бір бөлігі

(20) сыйымдылықтан (16) бағанаға ағым есебінде қайта береді. (16) бағанадан (2) бүйірлі өнім керосин (180-230°C) дизель (230-350°C) фракцияларын алады. Бұл өнімдер әуелі (21), (22) буландырушы бағаналарға түседі, онда су буының қатысымен жеңіл фракциялар бөлінеді. Жеңіл фракциялардан арылған өнім жылу алмастырғыштар және тоңазытқыштар арқылы қондырғыдан шығарылады, жеңіл фракциялар (16) бағананың жұмысын жақсарту және ондағы артық жылуды алу мақсатында жоғарысынан және төменінен ағын беру көзделген.

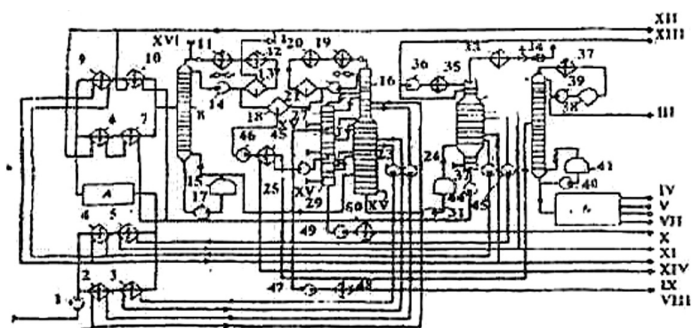
Бастапқы қайнау (б.қ) – 180°C бензин фракциясы (13) сыйымдылықтан (24) сораппен (25) жылу алмастырғышқа беріледі, онда 230-350°C фракция мен 170°C-ге дейін қыздырылады.

Одан кейін (26) тұрақтандырушы бағанаға беріледі. (26) бағананың жоғары өнімі тұрақтандырушы басқы фракция (27) конденсатор-тоңазытқышқа беріледі. Одан конденсат (28)-ге түседі. (28)-ден жоғары фракцияның бір бөлігі (26)-ға ағын есебінде қайта беріледі, ал оның балансты мөлшері қондырғыдан шығарылады. (26) бағананың төменгі жағынан өнім – тұрақты. Б.қ.-180°C бензин фракциясы бензинді екінші айдау бөліміне түседі. Онда ол қайнау температурасы жақын фракцияларға бөлінеді. (26) бағанадағы жылу режимін ұстап тұру үшін бензин фракциясының бір бөлігі сораппен пештен қыздырылып буға айналып, бу фазасы күйінде (26) беріледі.

ЭТТҚ-АВҚ-6 қондырғыға түсетін мұнай (1) сораппен алынып, екі ағыммен шикізаттың жылу алмастырғыштарына өтеді. Мұнайдың бірінші ағымы (16) бағананың қайта айналып берілуші жоғары (2) жылу алмастырғышта) және төменгі (3) жылу алмастырғышта) ағынымен жылу алмасу нәтижесінде қыздырылады. Екінші ағым (4) және (5) жылу алмастырғыштан өтіп, (30) вакуум бағанасының төменгі және ортаңғы жағынан шығатын қайта берілуші ағынмен қыздырылады. Одан кейін мұнайдың екі ағымы қосылып, электрдегидраторға түседі. Электр тогының әсерінен кейін сусызданған және тұссызданған мұнай екі ағымға бөлініп, жылу алмастырғыштарға түседі, мұнайдың бірінші ағымы (6) және (7) жылу алмастырғыштарда гудронмен, екіншісі (9) жылу алмастырғышта (30) бағананың төменгі қайта берілуші ағынмен және (10) жылу алмастырғышта гудронмен қыздырылады. Одан кейін мұнай (8) бензинсіздендіру бағанасына түседі. (16) атмосфералық бағанасында ЭТТҚ-АҚ-дан айырмашылығы бүйірден

(3) фракция: керосин (180-230°C), жеңіл дизель (230-280°C), ауыр дизель (280-350°C) алынады. Осы арқылы алынатын дизель отынының ассортименті көбейеді.

Атмосфералық айдаудан қалған қалдық – мазут (31) сораппен (32) құбырлы пешке беріледі. Пеште 110°C-ге дейін қыздырылған мазут (30) вакуум бағанасына түседі. Бағанадағы қалдық қысымы 6,6 КПа құрайды. Бағананың төменгі бөлігінде температураны төмендету және гудроннан жеңіл компоненттердің булануын жеңілдету үшін оның төменгі бөлігіне су буын береді. (30) бағананың жоғары жағынан су буы, ыдырау газдары ауа және аздап дизель фракциясы шығып, (33) конденсаторға түседі. Конденсацияланбаған газдар (34) көп сатылы эжекторлармен сорылады. (30) бағанадан (3) түрлі қайта айналып берілуші ағынды шығару қарастырылған: жоғары ағын (15) тәрелкеден алынып, (35) химиялық жағынан тазартылған су жылу алмастырғышында суытылады да, қайта беріледі.



12-сурет. ЭТТҚ-АВҚ-6 қондырғысының технологиялық сызбанұсқасы

Балансы артық 350°C төменгі фракция (16) бағанадан немесе дизель отынының желісіне жіберіледі. (9) тәрелкеден 350-500°C (вакуум газойлы) тауарлы фракция және орта қайта берілуші ағын алынады. Ағын (11) тәрелкеге қайта түседі, ал фракция (5) жылу алмастырғыш арқылы қондырғыдан шығарылады. Төменгі қайта берілуші ағын (5) тәрелкеден алынып, (4) және (9) жылу алмастырғыштарда суытылғаннан кейін (6) тәрелкеге қайта беріледі. Балансы 400°C-ден

жоғары фракцияның артығын (16) бағанаға қайта беру көзделген.

Вакуумда айдау қалдығы гудрон (500°C -ден жоғары фракция) (6,7,10) жылу алмастырғыштары арқылы қондырғыдан шығарылады.

ЭТТҚ-АВҚ-6 қондырғысындағы бензинді тұрақтандыру және қайта айдау блоктары ЭТТҚ-АҚ-6 қондырғысындағы жүйемен істейді.

Кейбір жағдайда алғашқы айдаудан алынған фракцияларды майда фракцияларға бөліп, оларды кейін қажетіне қарай пайдаланады. Мұнай бөлетін АВҚ және АҚ қондырғылары құрамына кіретін блоктарда немесе өз алдына тұратын айдау блоктары қондырғылары барлық МӨЗ құрамында болады.

Шикізат пен өнім. Қондырғының шикізаты бензиннің тұрақтандырудан өткен алшақ шекте қайнайтын фракциясы болып саналады. Қондырғының өнімдері төмендегідей бензиннің фракциялары:

1. Б.қ.- 62°C автомобиль бензинінің қажетті компоненті, ол негізінен пентандар мен изогександардан тұрады, құрамында тағы бутан мен гексан болады.

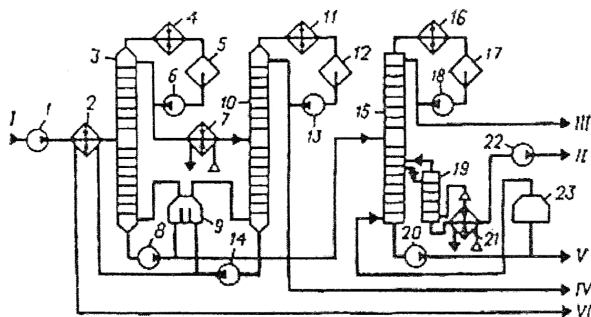
2. $62-85^{\circ}\text{C}$ каталитикалық риформинг қондырғысында бензол алу.

3. $85-105^{\circ}\text{C}$ каталитикалық риформинг қондырғысында толуол алу шикізаты болып саналады.

4. $105-140^{\circ}\text{C}$ каталитикалық риформинг қондырғысында ксилолдар алуға шикізат болып саналады.

5. $140-180^{\circ}\text{C}$ ұшақ отыны компоненті немесе бензиннің октан санын көтеруге каталитикалық риформинг қондырғысының шикізаты есебінде пайдаланады. Кейбір қондырғыларда бензиннің мынадай фракциялары алынады: $62-85$, $85-120$, $120-140^{\circ}\text{C}$.

Технологиялық жүйе. Бензиннің қайта айдау қондырғысының жүйесі берілген. Б.қ. - 180°C бензин фракциясы (2) жылу алмастырғыш арқылы (3) бағанаға түседі, оның жоғары жағынан б.қ.- 85°C фракциясы бөлінеді, (15) бағананың жоғары жағынан б.қ.- $85-105^{\circ}\text{C}$ фракциясын, ал төменгі жағынан $140-180^{\circ}\text{C}$ фракциясын алады. Осы бағанадан бүйірлі айдалушы есебінде $105-140^{\circ}\text{C}$ алады. Бүйірлі айдалушы (19) буландыру бағанасына түседі, онда одан (15) қайта оралушы жеңіл фракциялар айдалады. Бұл фракция одан кейін (10) бағанаға түседі, одан ол б.қ.- 62°C және $62-85^{\circ}\text{C}$ екі фракцияға бөлінеді. $85-180^{\circ}\text{C}$ фракциясы (3) бағананың астынан (15) бағанаға беріледі.



13-сурет. Бензинді қайта айдау қондырғысының технологиялық сызбанұсқасы

1, 6, 8, 13, 14, 18, 20, 22 – *сорпаптар*;

2 – *жылу алмастырғыштар*; 3, 10, 15, 19 – *бағаналар*;

4, 11, 16 – *конденсатор-тоңазытқыштар*; 5, 12, 17 – *сыйымдылықтар*; 7 – *бу қыздырғыш*; 9, 23 – *құбырлы орталық*;

21 – *қайнатқыш*. I – б.қ.-180°C фракциясы; II – 105-140°C фракциясы; III – 85-105°C фракциясы; IV – б.қ.-62°C фракциясы;

V – б.қ.-140-180°C фракциясы; VI – б.қ.-62-850°C фракциясы.

(3, 10, 15) бағаналарда ректификация процесін жүргізу үшін қажетті жылу, (9) және (23) пештерін қыздырушы жыланша құбырларынан, бағаналардың төменгі жағынан шығатын өнімдердің қайта айналу жылуы арқылы беріледі. 105-140°C фракциясынан жеңіл компоненттерді айдауға қажетті жылуды (21) қайнатқыш арқылы береді. (21) жылу беруші ретінде (23) пештен қайта келуші (15) бағананың рециркулятының бір бөлігі пайдаланады. (3, 10, 15) ректификация бағаналарының жоғары жағының өнімдері (4, 11) және (16) капталма құбырлы су конденсаторларында конденсацияланады. Конденсатор (5,12,17) рефлюкс сыйымдылықтарында жиналады, олардың біраз бөлігі бағанаға қайтадан өткір ағын есебінде беріледі. Балансты оның мөлшері әрі қарай өндеуге жіберіледі немесе қондырғыдан шығарылады.

Технологиялық режим. Технологиялық режим алынушы фракциялардың аралығына байланысты. Төменде (15) бағананың жоғары жағынан 85-120°C қайнайтын фракция алуғағы режим көрсеткіші келтірілген:

Бағана орны	Температура, °C	Бағаналардағы қысым, МПа
3 жоғарғы	104	0,23-0,28
3 төменгі	170	
10 жоғарғы	78	0,18-0,22
10 төменгі	122	
15 жоғарғы	105	0,02-0,06
15 төменгі	108	
Бүйірлі		
айдалымды алудағы	130	

8.3. Негізгі аппарат қондырғылары

Мұнай мен газды өңдеу қондырғыларында көп қолданылатын аппараттар мен құрал-жабдықтар қатарына ректификациялау бағаналары, құбырлы пештер, жылу алмастырғыштар және әртүрлі сыйымдылық аппараттар жатады.

МӨЗ қолданылып жүрген ректификациялау бағаналарының технологиялық міндетіне, қысымына, бу мен сұйық арасындағы жанасуды іске асыру тәсіліне, қоспа өнімдерді бөлгенде алынған заттардың санына байланысты жіктеледі. Ректификациялау аппараттары атқаратын қызметіне байланысты мұнайды атмосфералық айдау бағанасына, бензинсіздендіру, мазутты вакуумда айдау, тұрақтандырушы және т.б. бөлінеді. Қысымға байланысты қысымда істейтін атмосфералық, вакуумды болып бөлінеді. Жанасуды іске асыру тәсіліне байланысты тәрелкелі және отырғышты болып бөлінеді. Көпшілік технологиялық қондырғыларда мұнайды өңдеуде тек тәрелкелі бағаналар қолданылады.

Ректификациялау тәрелкелері әртүрлі болады: қақпақты, қақпақсыз, бағытталған ағушы және т.б.

Қақпақты тәрелкелердің жұмыс істеу принципі берілген (13-сурет). Тәрелкелер металдан жасалған, бойында көптеген булардың өтуіне жағдай жасалған тесіктері бар диск. Тесіктер бойында белгілі биіктікте бортиктер-стакандар орналасады, олардың әсерімен тәрелкеде белгі сұйық қабаты ұсталып тұрады. Стакандар жоғары жағынан белдеуі мен қақпақтың арасында, төменгі тәрелкелерден түсетін буларды өткізу үшін саңылау болады. Жұмыс кезінде қақпақтар сұйық

қабатына барып тұрады да, осының әсерінен, гидравликалық кедергі түзеді. Бу сұйықтық арқылы барботаждан өтеді.

Тәрелкелердегі сұйықтық деңгейі құйылушы қалқамен реттеледі, оның төменгі бөлігі келесі тәрелкеге дейін жетеді. Артық сұйықтық құйылушы қалқамен төмен орналасқан тәрелкеге түседі.

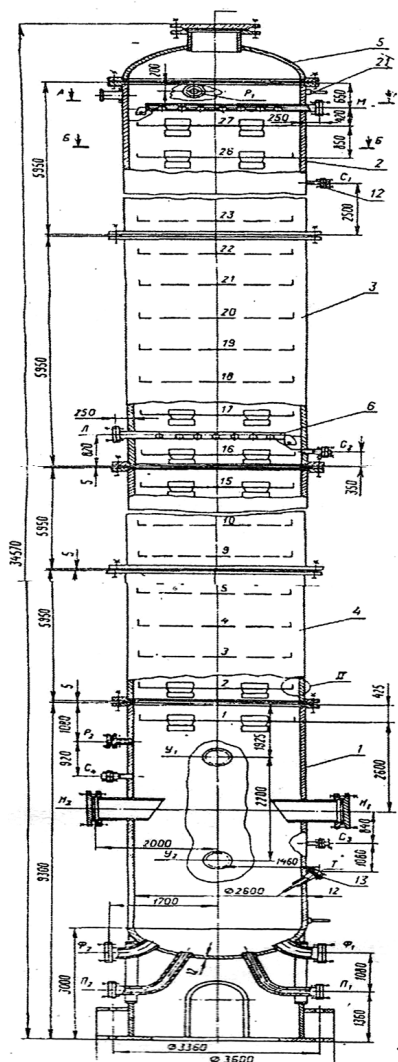
Қақпақтың деңгейін қақпақ пен стан-
цанның жоғары ернеуінің арасын
өзгертумен реттеуге болады.

Қақпақтың конструкциялары әртүрлі: науалы, дөңгелек, алты қырлы, S-тәрізді болады. МӨЗ-да 1960 жылға дейін науалы-қақпақты тәрелкелер қолданылып келді. Олардың конструкциялары қарапайым және жеңіл жиналады.

Науалы тәрелкелердің негізгі кемістіктері – барботаж бетінің аздығы (тәрелке бетінің 30 пайызына дейін құрайды), бұл бу жылдамдығын өсіріп, флегманың онымен ілесіп кетуіне әкеледі. Мұнайды алғашқы айдау қондырғыларында жай және күрделі бағаналар қолданылады.

Бензинсіздендіруші және тұрақтандыру бағаналары жай, атмосфералы және вакуумды-күрделі бағаналарға жатады. Атмосфералы бағана 3-4 секциядан тұрады және онда 2-3 бүйірлі айдалым алынады. Ректификациялау бағаналарының алғашқы айдау қондырғыларындағы сипаттамасы төменде келтіріледі.

Құбырлы пештер мұнай өңдеу зауыттарындағы қыздырғыш ретінде қолданылатын технологиялық қондырғылардың бірі болып табылады. Ең алғашқы құбырлы пештерді зерттеп ашқан орыс ин-



14-сурет. Ректификациялық бағананың құрылысы

женерлері Шухов пен Гаврилов. Алғаш құбырлы пештер жалынды түтінді газбен қыздыру ретінде қолданылды. Отынды пештерден кейін олардың орнына ирек түтікшесі жану камерасынан бөлек орнатылған пештер қолданылды. Кейін жанғыш камераның көлемі ұлғайтылып, түтікшенің жұмыс жасауы реттелді. Сонымен қатар радиантты құбырлы пештер де қолданылды. Мұнай зауыттарында көбінесе құбырлы пештердің радиантты-конвекциялық түрлері пайдаланылады.

Құбырлы пештер мұнай мен мұнай өнімдерін отынды жағудан бөлінетін жылу арқылы жоғары температураға дейін қыздыруға арналған. Термиялық процестерде пештер әдетте 2 радиация және конвекция камераларынан тұрады. Пештің негізгі жылу мөлшері (70-80%) радиантты секциясынан қыздырылып алынады. Радиация камерасында отын (газ немесе мазут) жанатын шілтер болады. Конвекциялы камера қосымша қызмет атқарады:

Жылу берудің негізгі 3 түрі бар:

- 1. Тікелей қыздыру (жыланыша түтік құбырына жалынды тақап қыздырады).*
- 2. Радиациялық қыздыру (жалыннан шығатын жылулық сәулелері жыланыша түтік құбырына тиеді).*
- 3. Конвекциялы (отын жанып, ыстық түтін газдарын түзеді, газдар конвекциялы секциялардан өткенде жыланыша түтік құбырын қыздырады).*

Конвекциялы секцияны радиантты секцияның үстіне орнатқанда, түтін газдары шығарылатын құбыр төменде орналасады. Құбырлы пештер біріншілік айдау, мұнайды дайындау процестерінде тек қана қыздырылатын аппарат ретінде қолданылады. Екіншілік процестерде құбырлы пештер салыстырмалы жоғары температураға дейін қыздырылады. Мұнда термохимиялық процестер басталады (пиролиз, термиялық крекинг, кокстену), сондықтан әр процеске арналған пештер бөлек болады. Олардың классификациясы төмендегідей бөлінеді:

СКГ1 1050/24 деп көрсетіледі. Шифрдың бірінші әрпі – отынды жағу түрін көрсетеді.

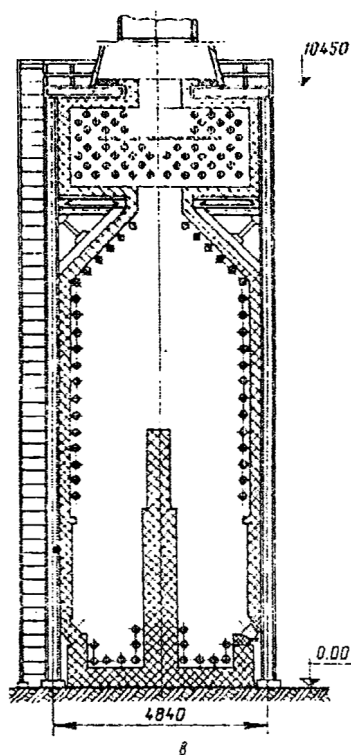
Алғашқы цифр – радиантты камераның саны. Бөлшектің алымындағы сан – радиантты құбырдың қыздырылу беті (m^2), бөліміндегі сан құбырлар ұзындығы (м). Комбинацияланған отынды вертикалды бос факелмен жағу, пештің формасы қорап тәрізді, құбырдың орналасу түрі горизанталды радиантты камера біреу, қыздырылу беті – $1050 m^2$, құбырдың ұзындығы – 24 м.

Құбырлы пештер әдетте 2-радиация және конвекция камераларынан тұрады. Радиация камерасында отын жанатын шілтер мен сәуле жылуын қабылдайтын радиант құбырлары орналасады. Жану газы (түтін газы) радиация камерасына түседі. Бұл жерде радиация камерасынан 950°C температураға дейін қызған қалдық түтін газдарының жылуын қабылдайтын конвекция құбырлары орналасады.

Суытылған түтін газдары газ жиғыш арқылы түтін құбырына жіберіледі.

Құбырлы пештерді төмендегі белгілеріне:

1. Пайдалы жылу қуатына;
2. Белгілі бір уақытқа қыздырылатын өнім мөлшеріне;
3. Технологиялық мақсатына;
4. Конструкциясының ерекшеліктеріне қарап кластарға бөледі.



15-сурет. Құбырлы пештің құрылысы

Пештердің пайдалы жылу қуаты өнімнің қабылдаған жылу мөлшері МӨЗ 0,6-0,9 МВт қабылдаған жылу мөлшері 70-120 МВт дейінгі аралықта болады. Мұнайды алғашқы өңдеудің негізгі жаңа қондырғыларында құбырлы пештердің пайдалы жылу қуаты 20,40,120 МВт. Атмосфералы құбырлы және атмосфералы вакуумды-құбырлы қондырғыларының құбырлы пештері 100-1000 м/сағ құрайды. Технологиялық аппараттардың міндетіне байланысты МӨЗ пештері мұнайды атмосфералық айдау. Мазутты вакуумда айдау, бензинді тұрақтандыру каталитикалық риформингтеу, пиролиздеу және басқа пештерге бөледі.

МӨЗ әртүрлі конструкциялы құбырлы пештерінің бір-бірінен жылуды беру әдісімен (радиантты, конвекциялы, радиантты-конвекциялы) қыздыру камерасының санымен (бір және көп камералы), отынды жағу әдісімен (жалынды және жалынсыз жағу әдістері), қыз-

дырылатын шикізат ағымдарының санымен (бір немесе екі және көп ағымды), жыланша құбырдың орналасуымен, құбырдың көлденең және тік орналасуымен ерекшеленеді.

Пеш жұмысының тиімділігін сипаттайтын негізгі жылу техникалық көрсеткіші бар құбыр бетін қыздыру мен отын кеңістігі жылу қуаты және пештің ПӘК болып саналады.

Құбыр бетін қыздырудың жылу қуаты деп 1 м² бетті 1 сағ. қыздыруға берілетін жылу мөлшерін айтады (25-45м²).

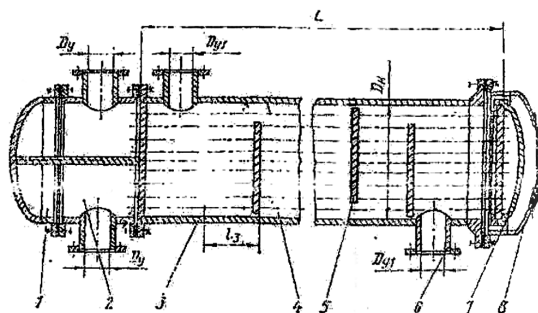
Радиантты құбырлардағы бетті қыздыру жылу қуаты конвекцияға қарағанда жоғары. *Пештің ПӘК деп пайдаланған отынның жанғанда бөлінетін жылудың жалпы мөлшеріне қатынасын айтады.* Пештерді жасаушы конструкциялардың негізгі мақсаты пештің ПӘК мәнін 80-ге дейін және одан да жоғары көтеру болып саналады. ПӘК көтеру үшін пештерді тиімді шілтерлермен жабдықтайды, конвекция камерасынан шығатын түтін газдарының жылуын пайдалану жүйесін жетілдіреді.

Құбырлы пештер конструкциясының негізгі элементтеріне құбырлардан түсетін салмақты ұстап тұратын металл каркасы; төбесі; күмбезі; отқа төзімді арнайы қабат және жылу изоляциясы; ұзындығы 24 м-ге дейін жететін және диаметрі 60; 219 мм бір-біріне ендірітіп немесе балқытып жалғанған, жіксіз бүгіп созылған, иілген құбыр; радиация және конвекция секцияларының құбырларын ұстап тұратын құбырлы торлар, құбырлы алқа; отынды жағуға қажетті жабдық, түтін өткізгіштер, баспалдақтар және т.б. саналады. Отынды жағуға форсункаларды немесе шілтерлерді пайдаланады.

Рекуперативті жылу алмастырғыштар. Осындай жылу алмастырғыштардың негізгі сипаттамасы екі жылу алмасатын ағындардың арасында жылу өткізгіш материалдан жасалған қабырға болады. Жылу алмасу беті конструкциясы жағынан әртүрлі орындалуы мүмкін, сондықтан ол аппараттарды былай бөледі:

1. Қаптама құбырлы жылу алмастырғыш;
2. Екі құбырлы жылу алмастырғыш;
3. Ирек құбырлы жылу алмастырғыш;
4. Спираль тәрізді жылу алмастырғыш;
5. Бұрқу арқылы жасайтын жылу алмастырғыш;
6. Арнайы жылу алмастырғыш;
7. Құбырлы буландырғыштар;
8. «Құбырды-құбыр» типті жылу алмастырғыш.

Мұнай өңдеу технологиясында ең көп тараған жылу алмастырғыш аппараттың бірі – қаптама құбырлы жылу алмастырғыш. Осылардың ең қарапайымы – цилиндрлі қаптамалы жылу алмастырғыш. Ол қаптамадан (3) тұрады. Оның екі жағынан құбырлы торлар (1) бекітілген. Осында шоғырланған құбырлар (4) орналасады. Олар қаптамаға фланец (8) арқылы бұрандамамен бекітілген болады. Құбырлар құбырлы торда әртүрлі вариантта бекітіледі. Құбырларда тордың шоғыры орналасуы әртүрлі. Ағындардың өту жолдарының саны 1, 2, 4 рет және одан көп болуы мүмкін. 4 рет айналуы жылу алмасу жағдайын жақсартады. Қаптамалы құбырлы жылу алмастырғыштар мұнайды шығатын өнімдер жылуы арқылы қыздыруға, су конденсатор-тоңазытқышы ретінде қыздырғыштар ретінде және т.б. қолданылады. Айнымалы тордың болуы құбыр шоғырының корпусы ішінде бос қозғалуына жағдай жасайды, құбыр шоғырын тазалау және ауыстыру жеңіл іске асырылады. «Құбырда құбыр» типтес жылу алмастырғыштар тазалау үшін жеңіл бөлшектенеді және жылу алмастырушы ортаны кез келген температура өзгерісіне қолдана алады. Олар алғашқы айдау қондырғыларында мұнайды, мазут немесе гудрон сияқты қалдық өнімдерімен қыздыру үшін қолданады.



16-сурет. Қаптама құбырлы жылу алмастырғыштың құрылысы

1960 жылдан бастап мұнай өңдеу зауытында ауамен салқындату аппараттары көп қолданыс табуда. Ауамен салқындату аппараттарын пайдалану айналым судың шоғырын азайтады, ағын сумен мұнай өнімдерінің ілесіп кетуін азайтады, жылу алмастыру аппараттарын қыздыру нәтижесінде түзілген қалдықтардан тазартуды және жөндеу шығынын азайтады, қазіргі қондырғыларда 80% дейін

жылуды алу ауамен суыту аппараттарында іске асады. Ауамен салқындату аппараттары коллекторлары бар құбыр шоғырынан, электрқозғалтқышты желдеткіштен, реттеуші жабдықтан және тірек бөлігінен тұрады. Жылу беру қарама-қарсы ағым принципі бойынша іске асады. Ауамен салқындату аппараттары коллекторлары бар құбыр шоғырынан электрқозғалтқышты желдеткішпен реттеуші жабдықтан және тірек бөлігінен тұрады. Жылу беру қарама-қарсы ағым принципі бойынша іске асады. Ауа желдеткіштермен құбыраралық кеңістіктен өтеді. Құбыр шоғыры сырт жағынан суиды. Ауаны тегіс бөлу үшін желдеткіш қолданылады. Ең көп тараған ауамен салқындату аппараттары – көлденең және ирек құбыр секциялы түрлері.

16-кесте

АҚ және АВҚ қондырғыларының жұмыс режимі

Қондырғы құрылысы	Температура °С
Мұнайдың электро дегидратордың кіреберісінде	130-140
Мұнайдың бензинсіздендіру бағанасына кіреберісінде	210-230
Бензинсізденген мұнайдың атмосфера бағанасының алдында	340-360
Мазутты вакуум пешінен кейін	400-420
Бензинсіздендіру бағанасының жоғары жағы	130-150
Бензинсіздендіру бағанасының төменгі жағы	230-240
Атмосфера бағанасының жоғары жағы	120-140
Атмосфера бағанасының төменгі жағы	330-340
Буландырушы бағанада 180-230°С фракциясы 230-280°С фракциясы 280-350°С фракциясы	180-200 240-250 200-300

Тұрактандырушыда Жоғары жағы Төменгі жағы	60-80 180-230
Вакуум бағанасында Жоғары жағы Төменгі жағы	90-110 310-360
Пеш түтіндіктерінің түтін газдарының қысым артық Бензинсіздендіру бағанасында Атмосфера бағанасында Тұрактандырушыда	0.4-0.5 0.1-0.20 0.81.4
Вакуум бағанасындағы қалдық, кПа	5.38
Су буының шығыны: Атмосфера бағанасының төменінде % мазутқа есептегенде Вакуум бағанасының төменіне % гудронға есептегенде	152 58

17-кесте

Материалдық баланс		
	Татарстанның Ромашка мұнайы	Батыс Сібірдің Самотлор мұнайы
Мұнай түскені Шыққаны	100	100
Көмірсутек газы	1.0	1.1
Бензин фракциясы (б.қ. 140°C)	12.2	18.7
Керосин фракциясы (140-240°C)	16.3	17.9
Дизель фракциясы (240-350°C)	17.0	20.3

Жеңіл май дистилляты (350-400°C)	7.0	8.3
Орта май дистилляты (400-450°C)	8.4	7.5
Ауыр май дистилляты (450-490°C)	6.6	5.9
Гудрон (490°C)	30.8	16.8
Жоғалым	0.7	0.7
Барлығы	100.0	100.0

8.4. Дистилляттар сапасы

Дистилляттар сапасы цехаралық нормалармен стандарттардың салалық және салааралық техникалық шарттардың талабымен анықталады. Дистилляттардың ең маңызды көрсеткіші – бастапқы және соңғы қайнау температуралары. Мысалы, бензиннің соңғы қайнау температурасы 180°C жоғары болмауы керек. Бұл каталитикалық риформингте кокс түзілу процесін болдырмауы мен тағы да автобензинге деген стандарттың талабымен байланысты.

Керосин фракциясын сипаттау үшін кристалдана бастау температурасы және тұтқырлық анықтаушы болып саналады, дизель фракциясы үшін тұтану және катаю температуралары көрсеткіштері бойынша қажетті нормаларға сәйкес болуы керек. Егер өңделуші мұнай сапасы өзгерсе, онда дистилляттардың қайнау температуралары өзгереді.

Потенциалға есептегенде алынуға тиісті көрсеткіштерден бөлек төте айдау қондырғылар жұмысының сапасын, фракциялардың бір-біріне ауысу температураларын, яғни төмен қайнау фракцияларының бастапқы температураларының айырмашылығын сипаттайды. Егер атмосфера бағаналарында алынған фракцияларының бір-біріне ауысуы 10-15°C аспаса, онда жұмысы қанағаттанарлық деп есептеледі. Айдау қондырғыларының жұмыс көрсеткіштерін атмосфера бағанасындағы қалдықта қалатын жеңіл дистиллятты фракциялар мөлшерімен де көрсетіледі. Кейбір АВҚ мазутында дизель фракцияларының мөлшері 3-5%-дан аспайды.

8.5. Эксплуатациялық айдау қондырғыларының негізі

МӨЗ технологиялық қондырғыларының жұмысын әр уақытта приборлар көмегімен бақылап отыруды, тікелей аппараттардың, құрал-жабдықтардың, байланыс желілерінің жағдайын байқауды, шикізаттың және алынған өнімнің сапасына зертханалық талдауларды өндіріс қызметкерлері жүргізеді.

Алғашқы айдау қондырғысы аппараттағы және құбырлар желісіндегі шығынды, температураны, қысымды және өнім деңгейін өлшеумен автоматты реттеу үшін көптеген приборлармен жабдықталады. Қазіргі жаңа АВҚ қондырғыларында автоматты бақылау және реттеудің 2000-нан аса приборлары бар. Алғашқы айдау қондырғысының қалыпты жұмыс жүйесі көп жағдайда технологиялық режиміне байланысты. Құбырлы пештердің жұмысын реттеу жүйесі суретте көрсетілген. Құбырлы пештердің негізгі реттелетін параметрлері қыздырылатын өнімнің пештен шығатын жердегі температурасы. Бұл температура тұрақты болуы тиіс.

Ректификациялау бағанасының жұмысын реттеудің мақсаты аппараттардың мүмкін болғанша экономикалық тиімді істеуінен қоспаны таза бөлуді қамтамасыз ету. Ректификациялау бағаналары әртүрлі жағдайларда пайдаланылатындықтан, оларды реттеудің жүйелері де әртүрлі, жағдайлары да әртүрлі. Бағаналарда көп компонент қоспасын бөлуде шығынмен берілетін зат құрамы бағананың жоғары және төменгі жағындағы қалдық деңгейі механикалық немесе автоматикалық жолмен реттеледі.

Бағананың жоғарғы жағынан температурасын берілген деңгейде ағын шығынын өзгертумен ұстайды. Төменгі жағынан температурасының қайнатқышқа берілетін жылу алмастырғыш мөлшері өзгертумен немесе құбырлы пешке отын беріп, ыстық ағын жасаумен реттейді.

Бағанадағы қысым төмендегідей реттеледі:

1. *Рефлюкс сыйымдылығынан конденсацияланбаған шығушы өнімнің (газдың) мөлшерін өзгертумен.*
2. *Өнімді суытуға берілетін су мөлшерін (вакуум бағаналарында қолданады) өзгертумен.*

3. Бағаналардағы буларды шығаратын желісіндегі қақпақ реттеуші көмегімен.

Бірақ температура да, қысым да, процеске және алынатын өнімдердің сапасына байланысты тек жанама параметрлер болып саналады. Дәл таза бөлуде тек соңғы кезде қолданыла бастаған сапа талдауларын іске қосқан жағдайда жетуге болады. Мысалы, бензинді тұрақтандыру бағаналарында тұрақты бензин буларына қысымын тұрақтандыру рибойлеріне жылу алмастырғыш мөлшерін өзгерту арқылы тұрақты ұстау жүйесі қолданылады. АВҚ буландырушы бағаналар олардың шығатын өнімнің температурасын реттеу жүйесінде бу беруде пайдаланылады. Бағананың қуатын қамтамасыз ету және оның жұмысын тұрақтандыру үшін бағананың төменгі бөлігінде бензинсізденген мұндайдың деңгейіне байланысты, мұнай шығымын арнайы жабдықпен реттейді.

Бағананың жоғары жағының температурасы, оның жоғары жағынан алынатын бензиннің соңғы қайнау температурасына байланысты. Оның мәнін тұрақты етіп белгілі мөлшерде өткір ағын берумен ұстайды және соңғы қайнау температурасын автоматика жолымен түзейді. Тұрақты жұмыс істеу жағдайында бензиннің соңғы қайнау температурасын автоматикалық талдау көмегімен, бағанаға қажетті мөлшерде ағын беріледі. Бензинсізденген мұнайдың «ыстық ағынның» шығынын тұрақты ұстайды, ал ыстық ағын температурасын және бағананың төменгі жағының төменгі жағының температурасын пешке отын беруді өзгертумен реттейді.

Шикізат пен өнім сапасын бақылау. Қондырғылардан жүргізілетін зертханалық байқаудың нәтижесінде технологиялық процесті дұрыс жүргізуге қажетті мәліметтер алынады. Зертханада қондырғыға айдауға түсетін мұнай сапасын және қондырғыдан шығатын өнімдер сапасын зерттейді. Мұндай анализдегенде оның тығыздығын, ондағы тұздар, судың, мөлдір фракцияларының мөлшерін анықтайды. Бензин фракциясын анализдегенде, оның октан санын, ондағы белсенді күкірт қосылыстарының барын немесе жоқтығын (мысалы, пластинасына әсеріне қарай) анықтайды. Сонымен қатар бензинді фракцияға бөледі. Орта дистилляттар керосин және дизель фракциялары үшін фракциялық құрамын, тұтқырлығын, тұтану, катаю немесе лайлану температурасын анықтайды.

Зертханада орындалатын анықтауларға көп уақыт кетеді, анықтау нәтижесі пробаны алғаннан кейін 1,5-2,0 сағ. кейін қондырғыға түседі, яғни қондырғы операторы осы өткен уақытта шығарылған өнімнің сапасын өзгерте алмайды. Одан бөлек зертханалық анықтаулармен көп адам шұғылданады. Сондықтан техникалық прогрестің және алғашқы айдау қондырғыларын жетілдірудің негізгі бағыты автоматизациялау дәрежесін өсіру, өнімдердің сапасын автоматикалық бақылауға көшіру болып саналады.

Соңғы кездердегі жасалған ағымдағы сапаны анықтайтын анализаторлар шикізат пен өнімнің алынған пробаларын орталық зертханаға жібермей-ақ, қондырғының өзінде талдап, бірден нәтижесін алуға мүмкіндік береді. Келешекте сапа жөніндегі анализаторларды технологиялық режим реттеушісімен байланыстырып, технологиялық процесті толық автоматизациялауға болады.

Жаңа зауыттарда АҚ және АВҚ қондырғылары үзіліссіз 1,5-2,0 жыл және одан да көп уақыт жұмыс істейді. Ағымдағы немесе капиталды жөндеу алдында қондырғыны жоспарлы тоқтатуды мынадай тәртіпте жүргізеді. Мұнайдың пештен шығар жеріндегі температурасын біртіндеп төмендетеді және қондырғының қуатын 50%-ға дейін төмендетеді. Мұнай температурасы пештен шығатын жерде 320°C температураға дейін төмендегеннен кейін қондырғыны ыстық қайта айналымға қояды, шикізатты қабылдау мен өнімдерді шығаруды тоқтатады. Одан кейін бағанаға өткір бу беруді тоқтатады, атмосфера бағанасының бүйірінен шығатын фракциялардың буландыру секциясына өтетін құбыр желісін жабады, буландыру секцияларындағы қалдық мұнай өнімдерін шикізатқа айдайды. Одан кейін қайта айналушы ағынды айдаушы сораптарды тоқтатады. Бірақ өткір ағын беруді біраз тоқтатпай бағананы біртіндеп суытады. Өткір ағынды беруді және барлық сораптар мен ауа тоңазытқыштарының желдеткіштерін үзуді рефлюкс сыйымдылықтарында сұйық деңгейі жоғалғаннан кейін барып іске асырады. Пештен шығатын жердегі температура 250°C температураға дейін төмендеген соң барлық форсункілерді сөндіреді де, отын беру жүйесіндегі құбырды жабады. 8 және 16 бағаналардың төменгі жағындағы температура 150-160°C-ге дейін төмендегенде, ыстық қайта берілуші ағынды тоқтатады.

Құрылыс монтаждау немесе жөндеу жұмыстары біткеннен кейін алғашқы айдау қондырғысын келесідей тәртіпте іске қосады: қосуға дайындау, суық циркуляциялау, ыстық циркуляциялау, қалыпты пайдалануға көшу. Дайындау кезеңінде барлық аппараттарды, арматураларды, сораптарды және қондырғы коммуникацияларын сырттай көзбен бақылайды. Құрал-жабдықтар бүтіндігіне көз жеткізген соң, бақылау-өлшеу құбырлары үшін қондырғыға сығылған ауаны, суды, буды және электр энергиясын жібереді. Құбырлардың бүтіндігін тексергеннен кейін аппараттар мен құбырлар желісін сумен жуады және жүйедегі қысымның бірқалыпты ұсталуын тексереді.

Қондырғыға мұнайдың түсуі алдында сұйық отын қайта беріледі, электродегидраторлардың қалпын тексереді, бақылау өлшеу приборларының жүйесін тексеріп іске қосады, қондырғыға реагенттерді қабылдайды.

Мұнайды шикізат сораптарымен резервуарлардан алып, жылу алмастырғыштардан және электродегидраторлардан өткізіп, (8) бензинсіздендіру бағанасына береді. Бағанада деңгей тұрақтанғаннан кейін шикізат сорабын тоқтатады, кірер жердегі штуцерді ысырмамен жабады да, жылу алмастырғыштардың жұмыс істеу қысымынан 1,5 есе артық қысымда тексереді.

Содан соң осындай тәртіппен пештер мен бағаналар арасындағы пеш және құбыр желісін тексереді.

Қосудың келесі этапы – суық циркуляциялау. Бұл процесс кемістіктерді түпкілікті шешу үшін сораптар жұмысын реттеу және бақылау мен автоматтандыру приборларын үйлестіру үшін жүргізіледі. Суық циркуляцияда мұнай шикізаты сораптар мен негізгі аппараттар арқылы өткізіліп, шикізат сорабының сорушы бөлігіне келіп түседі.

Ыстық циркуляцияның мақсаты – аппараттар мен жабдықтарды бірқалыпты қыздыру, жүйеден суды шығару. Ыстық циркуляция алдында аппараттардағы шығын және деңгей реттегіштерді, пештен шығатын шикізат температурасын көрсететін потенциометрлерді іске қосады. Одан кейін су буымен жағу камерасын үрлейді және қауіпсіздік техникасы нормаларын сақтай отырып, пешті жағады. Бағананың жоғары жағындағы температура 85-100°C жеткеннен кейін жүйеден судың буға айналуы басталады. Жоғары температураны автоматты реттеу жүйесін қосады.

Ағынның мөлшерін реттей отырып, бағананың жоғары жағының белгіленген температурасын ұстайды, одан кейін қайта берілуші ағынның жұмысын реттейді. 8 және 16 төменгі жағының температурасы 200 және 300°C жеткенде қондырғыға жаңа шикізат береді, атмосфералы және буландырушы бағаналарының арасындағы ысырманы ашады.

Буландырушы бағаналарда сұйықтық деңгейі пайда бола бастағанынан сорушы сораптарды қосады. Бірақ керосин және дизельді фракциялары тауар резервуарларына бірден шығарылмайды, оны әуелі қондырғы шикізатына қосады.

8.6. Мұнайды өндеудегі коррозия себептері.

Коррозиямен күресу жолдары

Мұнай өндеуде металдан жасалған аппараттардың, құрал-жабдықтардың және құбырлардың металдарының коррозия әсерімен бұзылуы байқалады.

Күшті коррозия АВҚ және АҚ мұнайды алғашқы айдау қондырғыларында байқалады. Алғашқы айдау қондырғыларында коррозияны болдыратындар:

1. Өндеуге түсуші мұнайларда болатын минералды тұздарды, негізінен хлоридтер құрайды; мұнайды қыздырғанда тұздар ыдырайды және хлорлы сутек түзіледі. Ол сумен әрекеттесіп, тұз қышқылын түзеді: бұл қышқыл жоғары коррозиялық белсенділік көрсетеді.

2. Қазіргі кезде өндеуге түсетін мұнайларда болатын күкіртті қосылыстар: мұнайларды өндеуде көп мөлшерде коррозиялық активті заттар күкіртті сутегі және меркаптандар бөлінеді.

3. Мұнай қышқылдары, олардың кейбір майлардағы мөлшері 2,0% дейін жетеді;

4. Хлорорганикалық қосылыстар майларда болады және алғашқы айдау қондырғыларының пештерінде қыздырғанда хлорлы сутегін түзіп ыдырайды.

Агрессивті компоненттердің бірнешеуі бірдей болған жағдайда коррозия процестері үдей түседі. Мысалы, хлорлы сутегімен күкірттісутек бірге әсер еткен жағдайда көміртегі болаттың коррозиялық бүлінуі 3-4 есе артады және 15-50 мм/ жылына дейін жетуі мүмкін.

Коррозия процесі өте күшті конденсатор-тоңазытқыштарда, ректификациялы бағаналардың жоғары жағында, пеш құбырларында, ыстық қалдықтар (мазут және гудрон) жүретін құбырларда жүреді. Конденсатор-тоңазытқыштарда және ректификациялау бағаналарында коррозияның күшті жүру есебінде рефлюкс сыйымдылығынан шығатын судағы темір ионының мөлшері мен осы судың рН болып саналады. Сонымен қабат күшті коррозияға конденсатор-тоңазытқыштың ағынды суымен суытылатын түтіктері де түседі.

Коррозиямен күресу жолдары. Коррозиямен тиімді күресу үшін мұнайды алғашқы айдау қондырғыларында мынадай шаралар қолданылады: құрал-жабдықтар коррозияға төзімді металдардан дайындалады; мұнайды айдауға беру алдында терең тұзсыздандыру және сусыздандырудан өткізіледі; бейтараптаушы заттар мен коррозия ингибиторларын қосады. Құрал-жабдықтардың жұмыс істеу уақытын ұзарту үшін оның ең қауіпті жерлерінде коррозияға тұрақты материалдар – Х5М ОХ13 қоспалы болаттар, латунь, никель мен мыс қоспасын, монель-металл деп аталатын қоспа қолданылады. Кейбір аппараттарды 2 қабатты төсемеден дайындайды: зиянды қосылыстардың әсеріне көп ұшырайтын ішкі бетін қоспа металдардан, сыртқы бетін көміртегі болаттардан жасайды.

Бейтараптаушы заттар ретінде сода-сілті ерітіндісі, аммиакты және аммиак суын қолданады. Сода-сілті ерітіндісін, тұзсызданған мұнайға термиялық жағынан тұрақсыз кальций магний хлоридтерін байланыстыру үшін органикалық қышқылдарды және хлорлы сутегін бейтараптауға береді.

Аммиак немесе аммиак суы бағананың соңғы желісіне (бағананың жоғары жағынан конденсатор-тоңазытқышқа дейінгі құбыр бойы) ағын судың рН-ын 8-9 деңгейінде ұстап тұру үшін береді. Бейтараптаушы заттарды беру коррозияны 70-80%-ға дейін кемітеді. Коррозияны тиімді төмендетуге арнайы заттарды коррозия ингибиторларын қолданады, әдетте органикалық қосылыстар, олар металл бетінде жақсы қорғау қабатын түзеді. Біздің елде ИКБ типтес тиімді коррозия ингибиторлармен бірге әсер етеді және коррозия жылдамдығын 1мм/жыл және одан да төменге жеткізуге болады. ИКБ-4 ингибиторы сумен қамтамасыз ететін жүйеде коррозияны болдырмау үшін ғана емес, сонымен қатар суды ластайтын қалдықтардан және биологиялық түзілімдерден тазалауға да жәрдемдеседі.

8.7. Мұнайды атмосферлі айдаудың технологиялық сызбанұсқасын жетілдіру

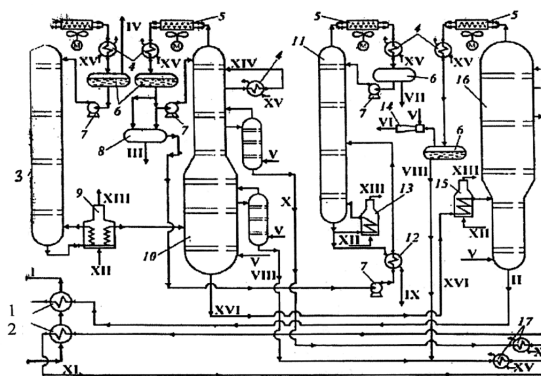
Мұнайды атмосферлі айдау барысында технологиялық сызбанұсқаны және ережесін таңдаған уақытта, ең бастысы оның фракциялық құрамы мен оның құрамындағы газдар мен жанармайлы фракциялардың мөлшерін ескереді. Құрамына аз мөлшерде еріген газдар мен жанармайлар (12-15% 180°C) кіретін, тұрақты құрамы бар тұрақталған мұнайлардың айдауын, бір ретті булану сызбанұсқасы бойынша, демек бүйір ылғалдандыру бөлімі бар, атмосферлі-құбырлы қондырғыларда жүргізуі энергетикалық тұрғыдан қарағанда қолайлы болып табылады. Бұл қондырғылар жеңіл және ауыр фракциялардың бірлесіп булануына байланысты, айдаудың берілген үлесін қамтамасыз ету үшін мұнайды қыздырудың төмен температурасын қажет етеді (300-330°C), қолдануда жеңіл және ықшамды болып табылады. Олардың негізгі кемшілігі – төмен технологиялық иілгіштік мөлдір фракциялардың төмен шығымды болуы.

Құрамына еритін газдардың (1,5-2,0%) және жанармайлы фракциялардың үлкен мөлшері кіретін жеңіл мұнайды айдау үшін, екі ретті буланулы атмосферлі айдауды, демек, алдын ала жанармайсызданған бағанасы мен бөлшекті түрде жанармайсызданған мұнай отынды фракцияларға және мазутқа бөлу үшін бүйір буланғыш секциясы бар, күрделі ректификациялы бағанасынан құралған қондырғыны қолданады.

Атмосферлі айдаудың екі бағанды қондырғылары жоғары технологиялық иілгіштікке ие болады, себебі бірінші баған тұрақтандырғыш қызметін атқарады, мұнайдың фракциялық құрамындағы толқуларды түзейді және негізгі ректификациялық бағанның тұрақты жұмысын қамтамасыз етеді.

Жанармайсыздандыру бағанын қолдану шикізатты үрлегіште қысымды төмендетуге, бағананы коррозиядан қорғауға, пешті жеңіл фракциялардан босату арқылы оның қажет энергия қуаттылығын біршама кемітуге мүмкіншілік береді. Жанармайсызданған мұнайдың жоғары температурасы, бірінші бағанның төменгі бөлімінің температурасын ыстық ағынмен қолдап отыру қажеттілігі екі бағанды атмосферлі құбыршаның кемшілігі болып табылады. Одан басқа,

қондырғы бағана, конденсатор-тоңазытқыштар, сорғыштар сияқты қосымша құралдармен жабдықталған.



17-сурет. Мұнайды атмосферлі-вакуумдық айдау қондырғысының сызбанұсқасы.

1, 2, 12 – жылуалмастырғыштар; 3 – жанармайсыздану бағанасы; 4 – тоңазытқыш; 5 – ауалы тоңазытқыш; 6 – сұйылту ыдысы; 7 – насос; 8 – тұндырғыш; 9, 13, 15 – шикізатты қыздыруға арналған пештер, 10 – булану бағаналары бар атмосферлі бағана, 11 – жанармайдың тұрақтандырғышы, 14 – булы-эжсекторлы үрлегіш; 16 – вакуумды бағана, 17 – соңғы тоңазытқыштар.

Ағымдар: I – мұнай; II – гудрон; III – суды қоқыстырғышқа жіберу; IV – газфракционирлеуші қондырғыға жіберілетін газ; V – сулы бу; VI – утилизацияға кететін эжсекция газдары; VII – газфракционирлеуші қондырғыға тұрақтандырудың басты фракциясы; VII – дизельді фракция; IX – жанармай; X – керосин; XI – вакуумды дистиллят; XII – отынды газ; XIII – түтінді газ; XIV – айнымалы шашырату; XV – су; XVI – мазут.

Мұнайды атмосферлі айдаудың қайта булану арқылы жүретін бір түрі ол – алдын ала булану және күрделі атмосфералық бағанада ректификациялау болып табылады. Конденсацияланбаған буландырғыштан шыққан бу және аздап жанармайсызданған мұнай пеште қыздырылғаннан кейін атмосферлі бағанаға бағытталады.

Нәтижесінде пештің жыланша құбырларында гидравликалық қысым азаяды, сорғыштардың саны және бағаналар мен конденсаторлардың металсыйымдылығы кемиді. Бұл типті АҚ қондырғылары мемлекеттің МӨЗ-да аз қолданысқа ие болды.

Мұнайды біріншілік өңдеу қондырғыларының қазіргі қалпы және оларды жетілдірудің негізгі бағыттары. АҚ және АВҚ қондырғыларының негізгі аппараттары болып саналатын – ректификациялау бағаналарының жанасу жабдықтарын жетілдіру. МӨЗ құрал-жабдықтарының шамамен 80%-ын ректификациялық бағаналар құрайды, олардың тиімді жұмыс істеуінен, әсіресе жанасу жабдықтарының материалдық, энергетикалық және жұмыс шығыны, мұнай өнімдерінің сапасы және алынатын мөлдір мұнай заттарының мөлшері, мұнай өңдеу тереңдігін және т.б. байланысты.

Жанасу жабдықтарының әртүрлі конструкциялары белгілі, олардың бір-бірінен пайдалану сипаты жағынан айырмашылығы бар. Жанасу жабдықтарын таңдауда негізінен төмендегідей көрсеткіштерге сүйенеді: *қуатына; гидравликалық кедергісіне; жеткілікті жоғары тиімділік жағдайында жұмыс істеу көрсеткішіне; жұмыстың шайыр тәрізді және басқа қалдық түзілетін ортада жүруі ескерілетініне; материал сыйымдылығына; конструкциясының қарапайымдығына: дайындауының, құрастыруының және жөндеуінің жеңілдігіне.*

Газ және сұйық фазалардың жанасу құрылымына қарап жанасу жабдықтарын *тәрелкелі, отырғышты, қабықшалы және ротор тәрізді* деп бөледі. Мұнай өңдеу және мұнай-химия саласында жанасу жабдықтарының ішінде тәрелкелі түрі ең көп тараған. Сұйықты баспалдақаралық алмасу тәсіліне қарай: *тәрелкелі ағызғыш жабдықты (бір, екі және көп) және тіке құлай ағатын* деп айырады. Сұйық пен бу ағынының бір-біріне қарай қозғалуын реттеу әдісіне байланысты *тәрелкелер қарама-қарсы ағынды, тура ағынды, тоғызған ағынды және тоғызған қарама-қарсы ағынды* түрлеріне бөлінеді.

1) фазаларды *қарама-қарсы ағынды* тәрелкелер сұйық фазаға есептегенде жоғары қуат көрсетеді, олардың конструкциялары қарапайым және металл сыйымдылығы аз. Олардың негізгі кемістігі – тиімділігі төмен және тұрақты жұмыс істеу аралығы жақын, бағана бойында ағымның бөлінуі біркелкі емес, бұл олардың қолданылуына күшті шек қояды.

2) *тура ағынды* тәрелкелер қуаты жоғары, бірақ оларда фаза бөліну тиімділігі көп емес (-60%), гидравликалық кедергі жоғары және оларды дайындау қиын, олар қысыммен бөлінетін процестерде көбірек қолданылады.

3) *тоғысқан ағынды* тәрелкелер ең үлкен бөлу мүмкіндігін көрсетеді, себебі оның үстінде сұйық фазаның басқа түрлі тәрелкелермен салыстырғанда ең көп тараған түрі;

4) *тоғысқан қарама-қарсы ағынды тәрелкелер тоғысқан ағынды* тәрелкелермен салыстырғанда, (сұйықтың тәрелкемен бағытталған қозғалысын іске асыру нәтижесінде), қуаты едәуір жоғары және бағана бойымен атқарылатын жұмысы тиімдірек.



1-сызбанұсқа. Тәрелкелі жанасу жабдықтарының бөлінуі

Тоғысқан ағынды да, *тоғысқан қарама-қарсы ағынды* да тағы 2 түрге бөледі: фаза жанасуы реттелмейтін және реттелетін тоғысумен. Соңғы (әсіресе, балласты түрі) тәрелкенің реттелмейтін тәрелкемен салыстырғанда, фаза жанасуы (қалпақты, 8-тәрізді, торлы, құйылушы және басқа түрлері) тиімді жұмыс істеу қабілеті алшақ аралықта орын алады және олар соңғы жылдары көбірек қолдануда және өсуде.

Вакуум және аз қысымда жүретін бөлу процестерінде қақпақты тәрелкелердің тікбұрышты түрлерінің қолданылуы басым, бұлардың жалпы қақпақтары жылжымалы болады. Жылжымалы болуы, бу жағынан өте аз күш түскен жағдайда барлық қақпақтардың біркелкі ашылуын қамтамасыз етеді және үлкен күш түскенде фазаларды тоғысқан ағындыдан тура ағындыға ауысуына жағдай жасайды.

Осының нәтижесінде қақпақты тәрелкелі қақпақсызға қарағанда, барлық күш түсетін шекте, 15-20%-дан жоғары тиімділік көрсетеді және олардың 10-15%-ға гидравликалық қысымы аз. Тік бұрышты қақпақтарды, шеңбер тәріздінің орнына қолданғаннан, оларды дайындағанда металл шығынын 30%-ға кемітуге мүмкіндік береді, ал қақпақтар үлкен болғандықтан (тік бұрышты қақпақ сегіз шеңбер тәріздіге тұрады), тәрелкелерді жинау еңбегін 25%-ға кемітеді.

Соңғы жылдары әртүрлі геометриялық пішінді (шеңбер тәрізді, тік бұрышты пластинка тәрізді және басқа) қақпақты тәрелкелердің көптеген түрлері жасалды, олар – балластпен немесе балластсыз, айырушы элементтерімен немесе оларсыз және т.б. Көп МӨЗ өндірістік-тәжірибе сынағы, қақпақты тәрелкелердің фаза жанасуын реттелмейтін, тоғысқан ағынды тәрелкелерге қарағанда жоғары тиімділік көрсетті. Қақпақты тәрелкелердің жаңа түрінің ішінде, пластинка тәрізді тоғысқан қарама-қарсы шеңбер тәрізді эжекциялы тәрелкелер жаңа УФА МӨЗ пайдалануда.

8.8. Мұнайды өндеудің біріншілік процестерінің қазіргі заманғы мәселелері

Заманауи мұнай өндеу саласының ең маңызды мақсаттарының бірі зауыттарды қолайлы жабдықтарды құрастыру, жеңіл көлік жанармайларының сапасын арттыру, мұнай химия саласы үшін сапалы мұнай өнімдерін шығару, өндіріс барысында қолданылатын технологияны қалдықсыз технологияға немесе қалдықты өте аз мөлшерде қалдыратын технологияға ауыстыру, ескі технологияларды модернизациялау, энергияны үнемдеу, материалды шығындарды азайту және т.б. көптеген мақсат болып табылады.

Бұл себептерге байланысты энергияның қайнар көзін үнемдеу көзқарасынан, технология мен масса алмасу жабдықтарына, сондай-ақ экологиялық таза жеңіл көліктің жанармайларын алуға шарттар қойылады. Қазіргі заманға сай шарттардың жиынтығын орындау үшін отынды өндірудің барлық сызбанұсқасын жаңадан қарастыру, күнделікті қолданылып жүрген процестерді модернизациялау, жанармайлардың октан санын жоғарылататын процестерді енгізу қажет. Сәйкесінше, бұл процестер үшін шикізатты дайындайтын кон-

дырғының, кең жанармайлы фракциясын айқын ректификациялау қондырғысының сызбанұсқасы жұмысын өзгерту қажет.

Энергия қайнар көзін үнемдүші негіздерінің технологияларын дамыту мақсаты мен қазіргі уақытта қолданылып жүрген технологиялардың сызбанұсқасымен және тұрақтандыру тәртібі мен кең жанармайлы фракциялардың ажыратуына зерттеу жүргізілді. Жоғары сұйық және айдау бағаналарындағы төмен булы жүктелуі тұрақтану процестерінің ерекшеліктері болғандықтан, бұл процестерді ағынға қарсы тәрелкелі және қондырмалы қатынасты қондырғылардың негізінде интенсификациялау қолайсыз болып табылады. Бұл себептерге сүйене отырып, тоғысқан ағынды қатынасты қондырмалы жабдықтардың қолданылуында негізделетін және тауарлы жанармайлардың қосымша жоғары октанды құрауыштарын алуды көздейтін, тұрақтандыру және екіншілік айдау технологияларының тәжірибелі-өндірістік зерттеулерін енгізу өте қолайлы болып келеді.

8.9. Мұнай компоненттерін бөлу әдістері

Химиялық реагенттермен экстрагирлеу. Молекулалардың түріне қарай мұнайдың фракцияларын бөлу, мұнайды қайта өңдеу өнімдерінен арендерді, алкиндерді, алкадиендерді ректификация әдісімен бөлу көп жағдайда тиімсіз. Сондықтан мұнай құрамдастарының қайнау температураларының аралығы жақындығына және азеотропты қосылыстар түзілуіне байланысты іс жүзінде қолдану мүмкіншілігі шектеулі. Мысалы, бензол циклогексанмен, циклогексенмен, метилциклопентанмен және изогептандармен азеотроптар түзеді.

Осындай көмірсутектер қосылысын бөлгенде экстракция, адсорбция, экстрактивті және азеотропты ректификация әдістері кеңінен қолданылады. Бұл процестер таңдамалы еріткіштерді қолдану арқылы жүзеге асырылады. Таңдамалы еріткіштер мен мұнай фракциялары құрамдастарының арасында әртүрлі кешенді қосылыстар түзілуіне байланысты оларды бөлуге, одан әрі зерттеуге мүмкіншілік туады. Мысалы, ароматты көмірсутектер сұйық күкіртті ангидридте, нитробензолда, фурфуролда селективті ериді.

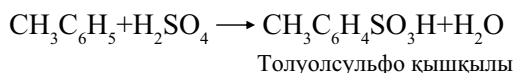
Шайырлы заттар мен полициклді көмірсутектер қалыпты температурада нитробензолда, крезолда және фурфуролда жақсы ери-

ді. Еру процесі үшін температураның әсері де өте жоғары. Әрбір «еріткіш – еритін зат» жүйесі үшін белгілі температура болады. Ол температурада еритін зат пен еріткіш толық ериді, мұны – ерудің критикалық температурасы (ЕКТ) деп атайды.

Егер зерттелетін қоспада әртүрлі заттар болса, бұндай қоспаны құрамдастарға температурасын өзгерту арқылы бөлуге болады. Деасфальттау реакциясын, шайырлы заттарды 40-60°C температура аралығында қатты заттармен қоса, көмірсутекті құрамдастарды толық ерітетін сұйық пропан қолданылады, қалдықта тек шайырлар мен асфальтендер қалады. Процесті $4 \cdot 10^5$ Па қысымда пропанды сұйық күйінде ұстап тұру үшін қолданады.

Депарафиндеу процесі төменгі температурада, -30°C, -40°C аралығында жүргізіледі, нәтижесінде тұнба түзіледі. Парафинді парафинсізделінген өнімнен сүзіп алып, еріткіштен тазалайды.

Экстракцияның бұл түрі мұнай құрамдастарының белгілі бір нақты реагентпен әрекеттесуіне негізделген. Мысалы, концентрлі күкірт қышқылы мұнай дистилляттарын тазалауда қолданылады. Алкандар мен нафтендер күкірт қышқылымен қалыпты жағдайда әрекеттеспейді, ал ароматты көмірсутектер реакцияға түседі:



Адсорбция. Мұнай және мұнай өнімдерінің құрамындағы кейбір қосылыстарды бөліп алу үшін селективті еріткіштердің орнына беттік белсенділігі жоғары адсорбенттер қолданылады. Мысалы, молекулалық салмақтары бірдей алкендер, алкандарға қарағанда селективті еріткіштерде жақсы ериді, сондықтан оларды экстракция әдісімен бөліп алуға болады. Бірақ кейбір еріткіштерде көмірсутектердің молекулалық салмағы артқан сайын олардың ерігіштігі азаяды, онда алкендерді алкандардан бөліп алуға болмайды. Бұндай жағдайда адсорбциялық әдіс қолданылады.

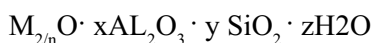
Мұнай фракцияларын құрамдастарға бөлуде адсорбенттер ретінде силикагель, белсенді көмір және белсенді алюминий оксидтері қолданылады. Силикагельдер өзгермелі құрамдағы бейорганикалық жоғары молекулалы қосылыстар молекулалары кремнийоттекті бір-

неше гидроксил топтары бар каркастан тұрады. Әртүрлі маркалы силикагельдер шығарылады. Маркадағы екінші әріп – түйіннің формасы мен өлшемін, біріншісі – кеуектілігін көрсетеді. Мысалы, ҰҰС – ұсақ кеуекті, үлкен түйінді силикагель. Бұдан басқа да ірі кеуекті силикагельдер шығарылады – ІҰС.

Силикагельдің маркасын таңдап алу, адсорбцияланатын құрамдастың өлшеміне байланысты. Мысалы, керосин мен майлы фракцияларды бөлуге және зерттеуге ірі кеуекті силикагельдер қолданылса, ал көмірсутектерді кептіруге ұсақ кеуекті силикагельдер қолданылады. Активтелген көмірлер, полярлы емес адсорбенттер есебінде май фракцияларынан, алкандар мен циклоалкандарды бөлуге қолданылады.

Жоғарыда келтірілген адсорбенттердің реттелген кристалдық құрылымы жоқ және кеуектіліктері әртүрлі болады. Кейбіреуінің кеуектілігі 2-5 нм аралығында болса, енді біреулері 2-ден бірнеше жүздеген нанометрге дейін жетуі мүмкін. Мұндай адсорбенттердің кеуектері молекулалар көлемі мен пішінінің айырмашылықтары үлкен заттар үшін тиімді.

Цеолиттер деп аталатын адсорбенттер де белгілі, олардың кеуектіліктері бірдей. Осы қасиеттеріне орай оларды – *молекуланы елеуіштер* деп атайды. Цеолиттердің молекуласы алюмосиликаттардың кристаллогидраттарынан құралады, ол төмендегідей құрамдағы жалпы формуламен көрсетіледі:



мұндағы, n – катионның валенттілігі, x, y, z – коэффициенттер.

Катиондар есебінде цеолиттер құрамына I топ элементтері Na, K, және II топ элементтері Mg, Ca, Sr, Ba кіреді.

Цеолиттер полярлы адсорбенттер қатарына жататындықтан, олар ерітіндіден полярлы молекулалармен қос және үш еселенген байланыстары бар көмірсутектерді адсорбциялайды.

Қатты денелер сұйықтармен немесе газ тәріздес заттармен жанасқанда, оларды белгілі мөлшерде өз бойына сіңіреді. Сіңіру процесі дененің барлық көлемінде немесе тек жоғары жанасу бетінде ғана жүруі ықтимал.

Заттың екінші бір затты өз бойына сіңіруін сорбция деп атайды. Егер сіңіру дененің тек беткі қабатында іске асатын болса, онда оны адсорбция, ал егер дененің барлық көлемінде жүретін болса – абсорбция деп атайды. Әдетте сіңіруші затты адсорбент, ал сіңірілетін затты адсорбтив деп атайды. Адсорбент рөлін көптеген бейорганикалық және органикалық заттар: көмір, силикагель, газ, коалин, целлюлоза, фильтр қағазы, жүн, т.б атқарады.

Сорбция процесі қуысты заттардың капиллярларында (өте жіңішке түтікшелер) газдар немесе сұйықтардың конденсациялануымен де байланысты. Егер сіңіру процесі қуысты, кеуекті заттардың өте ұсақ түтікшелерінде іске асатын болса, онда бұл типтегі процестерді капиллярлық конденсация деп атайды.

Адсорбция құбылысы адсорбент бетінің беттік энергиясына тікелей байланысты. Беттік энергиясы мол заттарда сорбция процесі оңай іске асады.

Адсорбция қайтымды процесс. Дене беті адсорбтивпен қанығуы барысында адсорбция жылдамдығы кеміп, оған қарама-қарсы процесс десорбция жылдамдығы артады. Белгілі уақыттан соң екі процестің – адсорбция мен десорбция процестерінің жылдамдықтары өзара теңесіп, динамикалық тепе-теңдік орнайды.

$$V \text{ адсорбция } \rightleftharpoons V \text{ десорбция}$$

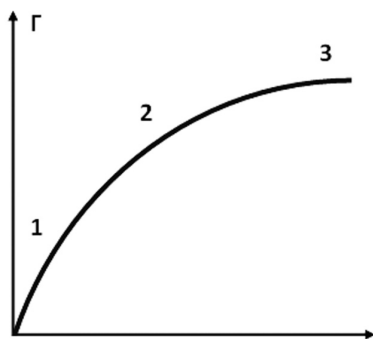
Заттың адсорбциялану шамасы адсорбент пен адсорбтив табиғатына, адсорбтивтің концентрациясына және ортаның температура-сына тәуелді.

Адсорбтив процесі негізінен экзотермиялық процесс. Демек температура артқанда, адсорбцияланған заттың мөлшері кемиді. Адсорбция процесін физикалық және химиялық адсорбция деп екіге бөледі: физикалық адсорбция кезінде заттың сіңірілуі тез жүреді де, динамикалық теңдік орнайды. Физикалық адсорбция молекулааралық немесе Ван-дер-Ваальс күштерінің әсерімен іске асады. Ол қайтымды процесс. Температура артқанда, физикалық адсорбция кемиді.

Физикалық адсорбциямен қатар баяу іске асатын химиялық адсорбция да орын алады. Бұл кезде түзілетін химиялық байланыс едәуір берік болады. Химиялық адсорбция қайтымсыз келеді. Егер

физикалық адсорбцияның жылу эффектісі $10\text{--}20 \text{ кДж. моль}^{-1}$ болса, ал химиялық адсорбцияда оның шамасы $40\text{--}200 \text{ кДж. моль}^{-1}$ болады. Температура артқанда, химиялық адсорбция көпшілік жағдайда арта түседі.

Адсорбцияланған заттың мөлшері мен оның концентрациясы арасындағы байланыс графикпен кескінделіп көрсетіледі. Адсорбцияланған зат мөлшерінің концентрация немесе қысыммен байланысын көрсететін графикті адсорбция изотермасы деп атайды.



18-сурет. Адсорбция изотермасы

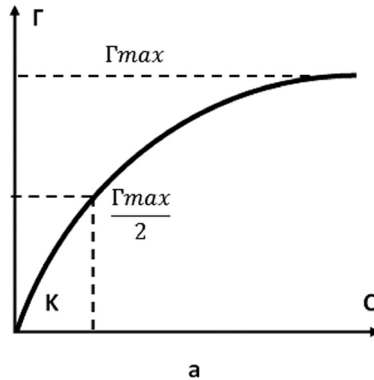
Адсорбция изотермасын үш бөлікке бөліп қарастырады: 1-бөлік: адсорбцияланған заттың мөлшері концентрацияға тура пропорционал, адсорбцияланған заттың концентрациясы аз аймақ; 2-бөлік: концентрация орта дәрежедегі аймақ. Мұнда концентрация артуына байланысты адсорбцияланған заттың мөлшері аз болады. 3-бөлік: адсорбцияланған заттың шамасы шегіне жетеді. Концентрация артқанмен адсорбцияланған заттың мөлшері өзгермейді.

Адсорбция процесі қатты дене – газ, қатты дене – сұйықтық (ерітінді) және сұйықтық-газ жанасу шектерінде жүреді. Осыған байланысты адсорбция шамасын Лэнгмюр, Френдлих және Гиббс теңдеулерімен есептейді.

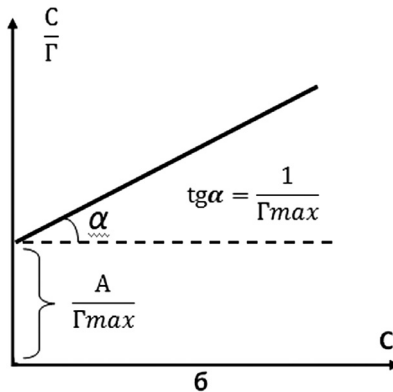
1. Қатты дене – газ жанасу шегіндегі адсорбция. Берілген температурадағы адсорбцияланған зат мөлшерінің газ қысымы мен ерітінді концентрациясымен байланысын Лэнгмюр теңдеуімен анықтайды:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot C / (A + C) \quad (1)$$

мұндағы, Γ – адсорбент массасы бірлігіне немесе 1 м^2 беті-не адсорбцияланған зат мөлшері; $\Gamma_{\max}$ – адсорбцияланған заттың максималды мөлшері; C – мольдік концентрация; A – тұрақты шама, ол адсорбенттің және адсорбцияланатын заттың химиялық табиғатына және физикалық күйіне тәуелді.



19-сурет. Лэнгмюр адсорбция изотермасы (а) және оның теңдеуіндегі константаларды график бойынша анықтау (б).



20-сурет. Лэнгмюр адсорбция изотермасы теңдеуіндегі константаларды график бойынша анықтау(б).

Концентрацияның аз мәнінде ($C \leq A$) (1) теңдеуді төмендегідей өрнектеп жазады:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot C/A \quad (2)$$

Бұл теңдеуден адсорбцияның концентрацияға тура пропорционал екендігі көрініп тұр (17 а-сурет).

Концентрацияның жоғары мәнінде ($C \geq A$)

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot C/C = \Gamma_{\max} \quad (3)$$

Демек, жоғары концентрацияда адсорбция шегіне жетіп концентрацияны арттырғанмен, адсорбент бетіндегі сіңірілген заттың мөлшері өзгермейді. $C=A$ болған жағдайда

$$\Gamma = \Gamma_{\max} / 2$$

Лэнгмюр теңдеуіндегі $\Gamma_{\max}$ шамасын табу үшін концентрацияны теңдеудің екі жағына бөліп жазып түрлендіреді:

$$C/\Gamma = A/\Gamma_{\max} + 1/\Gamma_{\max} \cdot C$$

Абсцисса осі бойымен C , ал ордината осі бойымен C/Γ алып, график сызады (17 б- сурет). Осы алынған түзу сызықтың абсцисса осімен қиылысу бұрышының тангенсі $1/\Gamma_{\max}$ тең болады. Демек, $\operatorname{tg} \alpha = 1/\Gamma_{\max}$, котангенсі, $\Gamma_{\max}$ мәнін береді. Түзудің ордината осімен, қиылысу нүктесімен координаталар басталатын нүкте аралықтары $A/\Gamma_{\max}$ береді.

2. Қатты дене-ерітінді аралығында өтетін адсорбция. Қатты дене мен ерітінді аралығында өтетін адсорбция кезінде адсорбцияланған зат мөлшерінің концентрацияға тәуелділігі Френдlich теңдеуімен өрнектеледі:

$$x/m = K \cdot C^n \quad (4)$$

мұндағы, x/m – адсорбент бірлік массасының бірлігінде адсорбцияланған зат мөлшері (x – адсорбцияланған заттың мөлшері,

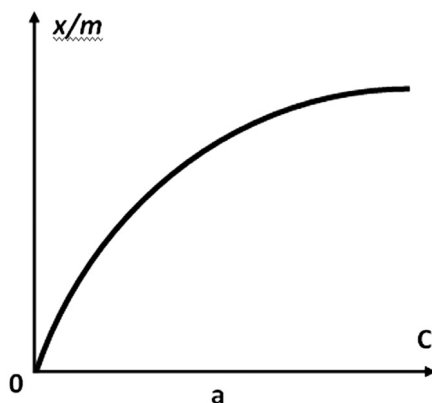
моль; m – адсорбенттің массасы, г); C – адсорбциялық теңдік орнағаннан кейінгі концентрация, моль/л; K және n – константалар, $n < 1$. K және n мәндерін табу үшін (4) теңдеуді логарифмдейді:

$$\lg x/m = \lg K + n \lg C \quad (5)$$

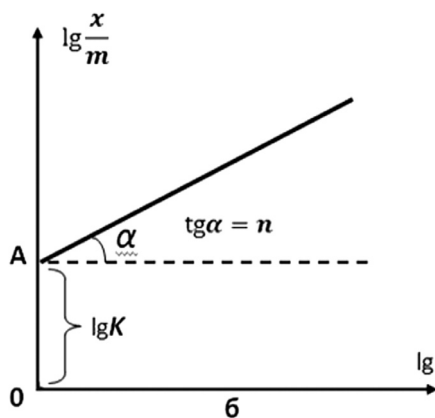
Ордината осі бойымен $\lg x/m$ мәндерін, ал абсцисса осі бойымен $\lg C$ мәндерін алсақ, түзу сызық алынады (18-сурет). ОА кесіндісі $\lg K$ шамасына тең, ал түзу сызықтың абсцисса осімен қиылысу бұрышының тангенсі n шамасын береді ($\operatorname{tg} \alpha = n$).

Френдlich теңдеуі нашар немесе мүлдем диссоциацияланбайтын тұтас молекула күйінде адсорбцияланатын заттар үшін қолданылады. Заттардың адсорбциялануы еріген заттың табиғатына және адсорбент бетінің құрылысы мен табиғатына байланысты.

3. Сұйық-газ жанасу шегінде өтетін адсорбция. Газдар немесе ерітіндідегі еріп жүрген заттар қатты денелердің бетінде ғана адсорбцияланбайды, сонымен қатар олар сұйық бетінде немесе көлемінде жинақталып концентрленеді. Заттардың сұйық бетінде адсорбциялануы берілген сұйықтың беттік керілуіне (σ) байланысты. Әрбір сұйықтық үшін өзіндік беттік керілу шамасы тән. Таза еріткіштің беттік керілуі ерітіндінің беттік керілуінен өзгеше болады.



21-сурет. Қатты дене-сұйықтық жанасу шегіндегі адсорбция изотермасы (а).



22-сурет. Френдlich теңдеуіндегі константаларды графикпен анықтау (6).

Еріген зат еріткіштің беттік керілуін арттыруы, кемітуі немесе тіпті өзгертпеуі ықтимал. Беттік керілуге әртүрлі заттардың әсерін зерттеу нәтижесінде еріген заттың концентрациясы сұйықтың беттік қабаты мен ішкі көлемінде әртүрлі болатындығы дәлелденген. Кейбір заттар ерітіндісінің бетіне жинақталып, еріткіштің беттік керілуін кемітеді. Бұндай заттарды беттік белсенді заттар (ББЗ) деп атайды. Оларға мысал ретінде спирттер, үлкен молекулалы қышқылдар, олардың сілтілік тұздары, синтетикалық жуғыш заттарды алуға болады

Сұйық-газ немесе сұйық-сұйық аралығындағы адсорбция шамасы, яғни концентрацияға байланысты адсорбция мен беттік керілу өзгерісі арасындағы тәуелділікті Гиббс теңдеуімен есептейді:

$$\Gamma = -C/RT \cdot d\sigma/dC \quad (6)$$

мұндағы, Γ – адсорбцияланған заттың мөлшері, моль.см²;

R – газ тұрақтысы, $8,313 \cdot 10^7$ эрг/моль.град;

T – абсолюттік температура, °K;

C – концентрация, моль/л;

σ – беттік керілу, эрг/см².

Гиббстің бұл теңдеуінен: егер $d\sigma/dC < 0$ болса, онда беттік қабатта ішкі көлемге қарағанда заттың мөлшері көп. Демек адсорбция оң болады, $\Gamma > 0$; егер $d\sigma/dc < 0$ болса, керісінше ішкі көлемде беттік қарағанда заттың мөлшері көп. Демек, адсорбция теріс, $\Gamma < 0$.

Беттік-белсенді заттардың беттік керілуін концентрацияға байланысты анықтап, беттік керілудің изотермасын сызуға, адсорбция шамасын (Γ), максималды адсорбция шамасын ($\Gamma_{\max}$), беттік-белсенді заттың молекуласы алатын ауданын (S) және оның ұзындығын (l) есептеуе болады.

Абсорбция. Дененің барлық көлемінде жүретін сіңіру процесін – абсорбция деп атайды. Абсорбция әдісі газдарды бір-бірінен бөлгенде қолданылады. Мысалы, мұнайдың бензиндік фракциясын ілеспе және табиғи газдардан айырғанда диоксан, бензол еріткіштері қолданылады. Процесті қоршаған орта температурасында не болмаса салқындатқыш реагенттерді (-40°C) қолданып жүзеге асырады. Сол сияқты абсорбцияны селективті еріткіштер арқылы ацетиленді метанның тотықтырғышты пиролиз өнімдерінен бөлу үшін де қолданады. Осы мақсатта селективті еріткіш ретінде аммиак, метил спирті және ацетиленді қолданған тиімді.

Кристалдану. Кристалдану әдісі – қоспадан балқу температуралары жоғары белгілі бір компоненттерді бөліп алуда қолданылады. Бұл әдіс өндірісте майларды депарафиндеу процесінде, сонымен қатар қоспадан п-килолды оның басқа да изомерлерінен, этилбензолдан бөліп алу үшін қолданылады. Процесті $60-70^{\circ}\text{C}$ температура аралығында жүргізіп, тұнбаға түскен п-килолды сүзіп алады.

Төрт метилді орынбасары бар бензолды – дуролды (1,2, 4, 5-тетраметилбензол) көміртегінің саны 10-ға тең (C_{10}) алкил-бензолдардан осы әдістің көмегімен бөліп алады.

Өндірісте мұнай фракцияларын бөлу мен анализдеу процесінде, қарапайым кристалдану процесінен басқа, экстрактивті кристалдану әдісі де кең қолданылады. Мұндай процестерде еріткіштер қолданылады, яғни қоспадан қажетті құрамдастарды ерітіп алып, ары қарай оны қатты салқындату арқылы тұнбаға түсіріп, бөліп алады. Еріткіштердің құрамында бөлінетін заттар кетіп қалмауы үшін процесті бірнеше рет қайталайды. Экстрактивті әдіспен қатар аддуктивті кристалдану әдістері де қолданылады. Бұл әдісте қосылатын реагент – қоспа құрамдастары мен қатты кешендерді, яғни аддукттерді

түзеді. Мысалы, карбамидті депарафиндеу процесін алуға болады. Ол процесс карбамидтің қалыпты алкандармен қатты кешендер түзуіне негізделген. Жалпы кристалдану әдісі мұнай құрамындағы жоғары температурада қайнайтын парафиндерді, церезиндерді, нафталинді, т.б. көмірсутектерді бөлуде қолданылады.

Мұнай және мұнай өнімдерін хроматографиялық тәсілмен бөлу әдістері. Қазіргі заман талабына сай, химиялық, оның ішінде әмбебап, зертханада, әрі өндірісте кең қолданылатын әдістердің бірі – хроматография әдістері. Заттарды таңдамалы сорбциялау, бөлу процестерінде хроматографиялық әдісті қолдану идеясын алғаш айтқан орыс ғалымдарының бірі, ботаник М.С.Цвет (1903 ж.) болатын. Оның қойған тәжірибесі қарапайым, хлорофилді жапырақтардың көк пигменттері бар ерітіндіні адсорбентпен толтырылған бағанадан өткізгенде, қоспаның бағананың өн бойына жеке зоналарға бөлініп орналасатындығын байқаған. Бірақ М.С.Цвет әдісін тек қана боялған заттар емес, түссіз заттарға да қолдануға болады деген жалған ұғым да болды.

Хроматография әдісі құрамдасты екі фаза аралығында бөлуге негізделген. Біреуі – қозғалмайтын қабат сорбенттен тұрса, екінші фазасы – «қозғалмалы» қабаттан тұрады, қозғалмайтын қабаттан фильтрленетін ағын өтеді. Бұл әдістің өзіне тән айырмашылығы – сорбция және десорбция процестері бірнеше рет қайталанады.

Бөлу табиғатына қарай бұл әдіс – адсорбциялық, таралымдық және тұнбалық хроматография деп бөлінеді.

18-кесте

**Қозғалмайтын және қозғалатын фазалардың
агрегаттық күйіне байланысты хроматографиялық
әдістердің классификациясы**

Қозғалмайтын фаза	Қозғалатын фаза	Аталуы және қабылданған белгіленуі	Хроматография нұсқалары
Сұйық (еріткіш)	Газдық (тасымалдаушы газ)	Таралымдық газ – сұйықтық (ГСХ)	Бағаналық капиллярлы, бағдарланған, температуралы

Сұйық (еріткіш)	Сұйықтық	Таралымдық сұйықтық (СХ)	Бағаналық, қағаздық
Қатты (адсорбент)	Газдық (тасымалдаушы газ)	Адсорбциялық газдық (ГАХ)	Бағаналық, бағдарланған, температуралы
Қатты (адсорбент)	Сұйықтық	Адсорбциялық сұйықтық (САХ)	Ионалмастыр- ғыштық, бағаналық, жұқа қабаттылық, градиентті- элюиенттік

Адсорбциялық хроматографияға қатты адсорбент бетінде бөлінетін заттардың әртүрлі адсорбциялануы негіз болады.

Таралымдық хроматография бөлінетін қосылыстардың сұйықпен жұтылуы, ерігіштіктерінің айырмашылығы, таралу коэффициенттерінің фазааралық ортадағы мәндеріне байланысты.

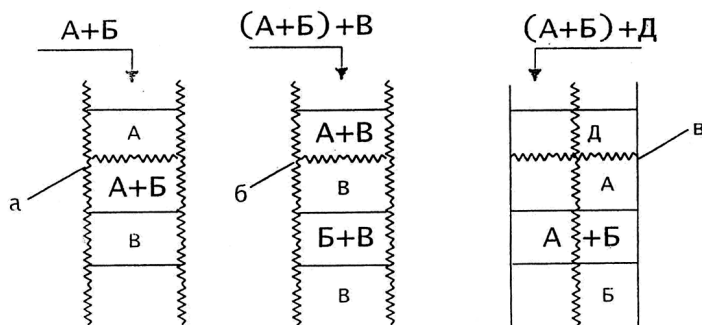
Тұнбалық хроматографияға белгілі бір қосылыспен бөлінетін заттың тұнба түзуі негіз болады.

Фазалардың агрегаттық күйіне байланысты бөлінуі хроматографиялық әдістің басты белгісі және кең тараған түрі, олар:

- бағаналық хроматография (құрамдастарды бөлу насадкалық (қондырмалық) типтегі бағаналарда);
- капиллярлық хроматография (қозғалмайтын фазалармен толтырылған капиллярларда);
- қағаздық хроматография (сүзгі қағаздарында);
- жұқа қабаттық хроматография (шыны пластинкаға отырғызылған сорбенттің жұқа қабатында) орындалуы мүмкін.

Қоспаны бөлу тұрақты температура мен қысымда немесе қажетті температурада және қысымда жүргізіледі. Хроматографияның барлық түрлері молекулалы, тек сұйықты-, адсорбциялық-хроматография ғана ионалмастырғышты болады.

Анализдің орындалуына сәйкес хроматографияны үш түрге бөліп қарастырады: *фронталдық, эллипстік және ығыстырушылық.*



2-сызбанұсқа. Хроматографиялық анализ.

а – фронталдық, б – эллипстік; в – ығыстырушылық.

Фронталдық анализде AB құрамдасының қоспасын сорбентпен үздіксіз хроматографиялық бағана арқылы әлсіз жұтылған B құрамдасы шыққанға дейін өткізеді. Одан әрі бағанадан құрамдастар қоспасы шыға бастайды. Әдіс онша көп қолданылмайды, себебі құрамдастарды толық бөлуге мүмкіндік бермейді, тек қана таза күйінде әлсіз адсорбцияланатын құрамдас бөлінеді.

Айқындаулық (эллипстік) анализде бағанада AB қоспасының белгілі мөлшері және қоспа құрамдастарынан әлсіз сорбцияланатын айқындауыш (еріткіш немесе газ тасымалдауыш) B құйылады. B құрамдасы мен A құрамдасы араласып, зоналарға бөлінеді. Аталмыш түрі көп қолданылады, себебі жүргізу жағдайын дұрыс таңдай ала білгенде, құрамдастарды толық бөлуге болады.

Ығыстырушылық анализде бағанаға AB құрамдастарының қоспасын, оның үстіне алдыңғы құрамдастардан күштірек сорбцияланатын ығыстырушы D құрамдасын қосады. Бұл әдісте A және B құрамдастарының кейбір таза мөлшерін бөліп алуға болады, бірақ оларды толық бөліп алу мүмкін емес.

Газды-сұйық хроматография. Хроматографияның бұл әдісін алғаш рет (1952 ж.) Р.Джеймс пен С.Мартиндер ашқан. Бұл әдіс, қазіргі мұнай-химия және мұнайды қайта өңдеу процестерінде хроматографияның басқа түрлерімен салыстырғанда, кеңінен қолданылуда. Тиімділігі:

- ол он және жүздеген құрамдастардан тұратын мұнай фракцияларын жарты, әрі кеткенде бір сағат көлемінде анализдеп шығуға мүмкіндік туғызады;

- жоғары сезгіштік әдіс концентрациясы 1-10% микроқалдықты анықтайды;

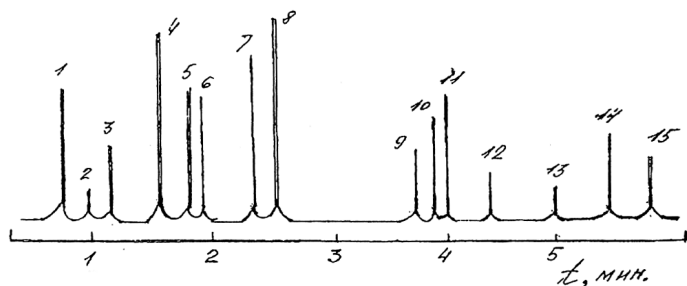
- анализге аз мөлшерде сынама алынады (миллиграмның оннан бір бөлігі);

- анализ дәлдігі ($\approx 5\%$), өте дәлдігі жоғары жаңа типтегі хроматографтарда бұл шама 2% мөлшеріндей;

- аппараттың қарапайымдылығы.

Газды адсорбциялық хроматография. Газ хроматографиясының бұл түрі – газ қоспаларын және пентанға дейінгі жеңіл көмірсутектерді анализдеуде қолданылады. Газды адсорбциялық хроматографияның бағаналары U тәрізді иілген немесе диаметрлері 3-6 мм спираль тәрізді түтіктер болуы мүмкін. Ұзындығы 0,5-5 м-ге дейін жетеді.

Бағаналарды толтыру үшін, адсорбенттер есебінде алюминий оксиді, силикагель, активтелген көмір қолданылады. Соңғы кезде газды адсорбциялық хроматографияның мүмкіншілігі одан әрі ұлғаюда, адсорбенттер есебінде полимерлі адсорбенттер (полистирол, т.б.) қолданылуда. 22-суретте 15 көміртекті газдан тұратын қоспалардың хроматограммасы көрсетілген. Адсорбент ретінде бағанаға алюминий оксиді толтырылған, анализ 80°C -та жүргізіледі.



23-сурет. Кейбір көмірсутектер қоспасының хроматограммасы.

1 – метан; 2 – этан; 3 – этилен; 4 – пропан; 5 – пропилен;

6 – ацетилен; 7-7 – изобутан, 8 – қ-бутан; 9 – бутен;

10 – транс-бутен; 11 – изобутилен; 12 – цис-бутен;

13 – изопентан; 14 – пентан; 15 – бутадиен.

Капиллярлы хроматографияны 1957 жылы Д.Голэ ашқан. Капиллярлы бағаналар – ол металдан немесе шыныдан жасалған оратылған спиральдар. Диаметрлері 0,25 мм шамасында болады да, ұзындығы бірнеше метрге жетеді. Іші қозғалмайтын базадан – еріткіштерден тұрады. Олардың тиімділігі метріне диаметрлері 3,0-5,0 мм 10 тәрелкеден тұрады. Мұндай капиллярлы бағаналар 175°C-та айдалатын мұнайдың бензиндік фракциясын бөлуге өте қолайлы.

Спектрлік анализге негізделген әдістер. Масс спектрометрлік әдіс. Бұл әдіс мұнайдың жеңіл фракцияларын анализдеуге алғаш 1940 жылы қолданылды. Әдісті өте жоғары вакуумде электрон шоқтарымен сәуле түсіргенде, органикалық қосылыстардың булары оң және теріс зарядталған иондарға ыдырауына негізделген. Ең үлкен пайда болған бөлік – молекулалы ион молекула бір электронын жоғалтқанда пайда болады. Бір сәтте электрондық соққының нәтижесінде сынағалы отырған органикалық қосылыс бірнеше жарықшаққа бөлінеді. Молекулалық ионның шамасы сияқты пайда болған жарықшақтар әр қосылыс үшін әртүрлі. Оларды тіркеу, талдау арқылы органикалық қосылыстың құрылымы туралы тұжырым жасалады.

Көпшілік масс-спектрофотометрлер оң зарядталған иондарды анализдеуге негізделген. Масс-спектрометрлерді газды-сұйықтық хроматографтарға жалғауға болады. Нәтижесінде, бір сәтте күрделі қоспаның хроматограммасы мен масс-спектрлерін түсіреді. Осы екі нәтижені кешенді талдау арқылы кез келген органикалық қосылыстың құрамын анықтайды.

Ультракүлгін және инфрақызыл спектроскопия. Мұндай оптикалық спектроскопиялық әдістерге негіз болатын нәрсе – затпен жұтылған жарықтың интенсивтілігі немесе толқын ұзындығын өлшеу. Оптикалық спектроскопия әдісінде жарықтың инфрақызыл, көрінетін және ультракүлгін аймақтарындағы спектрлерін зерттейді. Ең маңыздысы 5000-200 см⁻¹ жиілік аралығында инфрақызыл спектрлері және 220-800 нанометр аралығында ультракүлгін спектрлері жатады. Зерттелетін заттың оптикалық спектрлерін түсіру аса оңай. Мысалы, зат қабаты арқылы монохроматты сәуле шоқтары жіберіледі, толқын ұзындығы монохроматтар деп аталатын арнайы қондырғымен өлшенеді. Интенсивтілікті ординат осіне тұрғызып, ал

абсциссада – толқын ұзындығы немесе жиілікті көрсетеді. Мысалы, Бекман ИҚ – спектрометрлерінде бұл тәуелділіктер жазғыш арқылы сызылып шығады. УК – спектрлерді алғанда арнайы кварцтан жасаған кюветтерді қолданса, ИҚ – спектрлерде NaCl, KBr немесе LiF тұздары қолданылады. Сөйтіп, бензолдық сақинаның спектрлері немесе метил тобының, қос байланыс, үш еселенген байланыстардың спектрлері арқылы мұнай құрамындағы парафиндер, нафтендер және арендер туралы тұжырымдар жасалады.

Ядролы магнитті резонанс (ЯМР). Бұл әдіс басқа да оптикалық әдістермен бірге, мұнай өнімдерін анықтауда қолданылады. Ол үшін сынаманы біртекті магниттік өріске орналастырып, қозған күйге жеткізеді. Протондардың химиялық қозғалуы арқылы спектрограммаларын сызып, нәтижесінде зерттелетін ерітіндінің структуралық құрамы анықталады. Бұл әдіс, көбінесе мұнайдың жоғары температурада қайнайтын фракциясын зерттеу үшін қолданылады.

IX тарау

Мұнайды өңдеудің химиялық процестерінің теориялық негіздері. Мұнай өңдеудің екіншілік процестері

Жоғарыда аталып өткендей, мұнай өңдеу барысында біріншілік және екіншілік процестерді жүзеге асырады. Біріншілік процестерді мұнай өңдеудің алғашқы процестері ретінде қолданады. Бұл процестер дайын тауарлы мұнай өнімдерін алу үшін жеткіліксіз процестер болып табылады. Сондықтан сапалы дайын мұнай өнімдерін алу үшін термиялық, термокаталитикалық және гидрогенизациялау процестерін қолданады.

Термиялық процестер жоғары температурада өтеді. Олардың қатарына: 1) термиялық крекинг және висбкрекинг; 2) кокстеу; 3) пиролиз; 4) битумды өндіріс; 5) техникалық көміртектің өндірісі жатады.

Жоғары қысымдағы термокрекинг (2-4 МПа), екіншілік немесе ауыр дистилляттарды фракциялардың және олардың қоспаларының қалдық өнімдерінен, жеңіл көліктердің жанармайларын өндіруге арналған.

Висбкрекинг – төмен қысымдағы және 500°C температурадағы жеңіл термокрекингтің процесі болып табылады. Бұл процесс ауыр мұнай қалдықтарынан қазандық отындардың құрауыштарын (мысалы, гудронның) немесе арнайы көміртекті материалдардың өндірісі үшін қажет шикізат-дистиллятты өнім алуға арналған. Висбкрекинг процесі ең жақсы дамитын процестер қатарына жатады.

Кокстеу – мұнай коксының құрауыштарын өндіру үшін шикізат болып табылатын, дистилляттарды өндіру мақсатында төмен қысымда (0,2-0,3 МПа) мұнай қалдықтарын және олардың ауыр газойльдермен қоспаларын термоөңдеу процесі болып табылады.

Пиролиз – 700-900°C төмен қысымда олефині бар газды алу мақсатымен көмірсутекті шикізатты термоөңдеудің қатаң түрі болып табылады.

Битумдардың өндірісі – жол, құрылыс және басқа да битумдардың маркаларын алуға арналған.

Техникалық көміртекті өндірісі 2000°C дейін сұйық немесе газтекес көмірсутекті шикізатты (пиролиз шайыры, крекинг қалдықтары және т.б.) термоөндеу болып табылады.

Термокаталитикалық процестер. Көмірсутекті шикізатты өңдеу барысында жоғары температураны және катализаторларды қолдану термокаталитикалық процестерге тән. Оларға каталитикалық крекинг, каталитикалық риформинг процестерін жатқызады.

Каталитикалық крекинг – 470-540°C температурада цеолиті бар алюмосиликатты катализаторларда, ауыр газойльді фракциялардан, мұнай қалдықтарынан және олардың коспаларынан жоғарыоктанды жанармайдың құрауыштарын алу мақсатымен қолданылады. Бұл мұнай өндеудің тереңдігін және жеңіл көлікті жанармайлар мен дизельді отындардың өндірісін қамтамасыз ететін деструктивті процестердің маңыздысы болып табылады.

Каталитикалық риформинг – тура айдаулы жанармайлы фракциялардан жеңіл көлікті жанармайлардың жоғары октанды құрауыштарын және ароматты көмірсутекті фракцияларды алу үшін қолданылатын процесс. Қазіргі заманғы қондырғылар төмен қысымда (0,35МПа-ға) және катализатордың үздіксіз регенерациясымен жұмыс істейді.

Термогидрокаталитикалық процестер. Күкіртті және жоғарыкүкіртті көмірсутекті шикізаттың өндірісіне экологиялық және қолданбалы тұрғыдан термогидрокаталитикалық процестерді қолдану кең таралған. Бұл процестер олардың жүру барысына байланысты негізінен екіге бөлінеді.

Бірінші топқа гидротазалау процесі жатады. *Гидротазалау процесі* дистиллятты көмірсутекті шикізатты күкірт-, азот- және оттегісі бар қосылыстардан тазалау және олефинді қосылыстарды гидрлеу үшін жүргізіледі. Бұл процесс сутектің қысымы 4-10 МПа болғанда жүргізіледі. Гидротазалау процесі барысында көмірсутекті шикізаттың құрылысы 10%-ға дейін өзгереді.

Термогидрокаталитикалық процестердің екінші тобы – көмірсутекті шикізаттың жеңіл немесе жұмсақ гидрокрекингі болып табылады. Бұл процесс шикізатты технологиялық процестерге дайындауға және жарық мұнай өнімдерін алуға бағытталған. Бұл процестерді 5-10 МПа қысымда жүргізу барысында жарық мұнай өнімдерінің шығыны 50%-ға дейін жетеді.

Гидрокрекинг – көмірсутекті шикізаттың құрылысының өзгеруімен және өнімдердің мол түзілуімен жүретін, сутегісі бар газдың жоғары ($>15\text{МПа}$) және орташа ($<10\text{МПа}$) қысымның қатысымен жүзеге асатын дистиллятты қалдық шикізатты өңдеудің қолайлы процесі.

Термогидрокаталитикалық процестердің үшінші тобына терең гидрокрекинг кіреді. Гидрокрекинг жарық мұнай өнімдерінің шығымын арттыру үшін жүргізіледі. Сутегісі бар газдардың қысымы 15 МПа жоғары болғанда, бұл 80%-ға дейін жарық мұнай өнімдерін шығаруға мүмкіншілік береді.

9.1. Крекинг туралы түсінік

Көмірсутектердің үлкен молекулалары жоғары температураның және қысымның әсерінен бөлшектенеді. Бұндай процестерді крекинг деп атайды. Крекинг ағылш. – «*cracking*» ыдырату, «*to crack*» - ажырату, бөлшектеу, үзілу дегенді білдіреді.

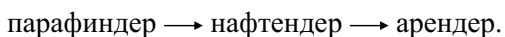
Крекинг – мұнай көмірсутектерінің ұшқыш заттарға айналу процесі мұнайды айдап, оның жеңіл фракциялары – молекулалық массасы төменірек өнімдерді, мотор отындарын, олефиндерді, сондай-ақ химия және мұнай-химия өнеркәсібіне арналған шикізатты алу мақсатында мұнай фракцияларын жоғары температурада қайта өңдеу процесі. Нәтижесінде құрамында кіші молекулалы көмірсутектері бар крекинг-бензин алынады.

Крекинг мұнайдан шығатын бензин мөлшерін едәуір арттыруға мүмкіндік береді, 50-60%-ға дейін. Крекинг *мұнай өңдеудің екінші реттік процесіне* жатады, яғни мұнда мұнайдың өзі өңделмейді, оны *біріншілік өңдеу* нәтижесінде алынған фракциялар өңделеді.

Өнеркәсіптік крекинг процесін ең алғаш 1891 жылы орыс инженері, кейіннен академик В.Г.Шухов ұсынды. Крекинг процесінде, шикізат ретінде мазуттан басқа мұнайдың фракциялары қолданылады. Крекинг өнімдері – бензин, газдар, крекинг қалдығы. Крекинг процесіне әсер ететін негізгі факторлар: температура, қысым және әрекеттесуші заттардың реакция аймағында болу уақыты.

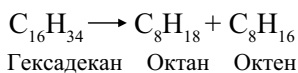
Температураның әсері. Парафин көмірсутектерінің жылуға беріктігі олардың молекулалық массалары өскен сайын төмендейді,

демек қыздырғанда, ең алдымен көмірсутектерінің ең ұзын тізбегі үзіледі. С-С байланыстың үзілуі температура жоғарылаған сайын тізбектің шетіне жылжиды. Жоғары молекуланың жіктелуі нәтижесінде берік, қысқа тізбекті көмірсутектер түзіледі. Егер ең соңғы тізбектегі байланыс үзілсе, метан түзіледі. Метан 820°K жоғары температурада көміртекке және сутекке ыдырайды. Метан және нафтен көмірсутектері 500°K төмен температурада берік болса, жоғары температурада ароматты және олефин көмірсутектерінің беріктілігі басым келеді. Температура жоғарылаған сайын крекингтің жалпы жылдамдығы өседі. Жеке көмірсутектер топтарының өзгеру жылдамдығы мынадай қатарға орналастырылады:

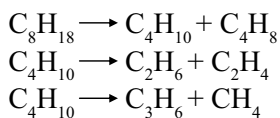


Демек температураның өсуі, газ өнімдерін, бастапқы шикізат құрамындағы ароматты көмірсутектер мен олефиндерді көбейтеді.

Крекинг температурасы неғұрлым жоғары болса, молекулалар соғұрлым көбірек бөлшектеніп, қанықпаған қосылыстары көп газдар соғұрлым көбірек түзіледі. Сондықтан газ тәрізді қанықпаған көмірсутектерді алу үшін кейде мұнай өнімдерін крекинглеуді жоғары температурада арнайы жүргізеді. Бұл жағдайда процесс 650-750°С температурада жүреді. Тәжірибенің қорытындысы көрсеткендей, қыздыру кезінде көмірсутектер айырылады және төмендегідей реакциялар жүреді:



Молекулалық массасы кіші, өздері бензинге сәйкес келетін қаныққан және қанықпаған көмірсутектердің қоспасы түзіледі. Алынған заттар әрі қарай айырылады. Мұндай реакциялардың нәтижесінде газ тәрізді заттардың түзілетіні тәжірибе арқылы анықталған. Мысалы:



Қысым екі түрлі әсер етеді: біріншіден, ыдырау процесіне кері әсер етсе, екіншіден, ауыр салмақты бензин шығымын төмендететін көмірсутектердің түзілуіне кедергі жасайды. Сондықтан сұйық өнімнің шығымын арттыру үшін крекинг процесін жоғары қысымда жүргізеді де, ал газ өнімін арттыру үшін процесті төменгі қысымда жүргізеді.

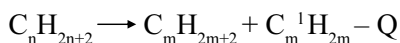
Тікелей айдау әдісімен өндірілген бензинмен салыстырғанда, крекинг әдісі бойынша алынған бензиннің құрамында құрылысы тармақты және ароматты көмірсутектердің мөлшері көп болғандықтан, крекинг бензинінің октан саны 70-тен жоғары болады. Крекинг процесі кезінде жоғары молекулалы қосылыстар жіктеледі және сонымен қатар, екінші процестер нәтижесінде жаңадан жоғары молекулалы қосылыстар түзіледі.

Крекинг процесі радикалдық механизммен жүретін төмендегідей топтарға бөлінеді:

- С-С байланысы үзілуінен жоғары молекулалардың жіктелуі;
- дегидрлеу процесінің әсерінен С-Н байланыстың үзілуі;
- изомерлену;
- синтездеу реакциялары (полимерлену, циклдену, конденсациялану).

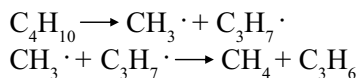
Реакциялардың алғашқы түрлері – эндотермиялық бірінші кезекте жүретін процестер (көмірсутектері жіктеледі немесе крекингіленеді), соңғы екеулері – экзотермиялық және екінші процестер, бұл реакциялардың бастапқысы бірінші кезекте жүретін реакциялардың өнімі болып табылады.

Парафинді көмірсутектердегі С-С байланысының белсенділік энергиясы орта есеппен 297277 Дж/моль, ал С-Н байланысының белсенділік энергиясы 385204 Дж/моль, демек С-Н байланысы С-С байланысынан берік, сондықтан парафин көмірсутектерін крекингілегенде С-С байланысының үзілуі басым болады. Жалпы түрде көрсеткенде бір молекуладан екі жаңа кіші молекула түзіледі:



Біреуі қаныққан, екінші қанықпаған көмірсутектер. Теңдеудегі $m+m'=n$ крекинг процесі бос радикалды механизммен жүреді.

Молекулалардың шетіндегі С-С байланыстың ортасындағы байланысы үзіліп, екі радикал түзіледі. Түзілген радикалдар сутек атомдарын бірінен екіншісіне ауыстырып, екі түрлі молекулалар қаныққан және қанықпаған көмірсутектер түзеді:



Қазіргі кезде мұнайды және мұнай өнімдерін терең деструкциялаудың екі түрлі әдісі бар: крекинг; риформинг.

Риформинг крекингтің бір түрі, айырмашылығы – бастапқы шикізаттарында ғана болады. Крекинг процесінде шикізат ретінде мазуттан басқа мұнайдың фракциялары қолданады. Крекинг өнімдері: бензин, газдар, крекинг қалдығы.

Риформинг процесінің шикізаты: октандық саны төмен бензиндер немесе лигроиндар, осылардан октандық саны жоғары бензиндер немесе химиялық синтезде қолданылатын шикізаттар өндіріледі.

Крекинг немесе риформинг катализаторсыз жоғары температурада жүргізілетін болса, онда термокрекинг немесе термориформинг деп аталады. Катализатор қатысуымен жүрсе, онда катализдік крекинг немесе катализдік риформинг деп аталады.

Термокрекинг 450-650°K температурада және 7МПа қысымда жүреді.

Риформинг гомогенді (ковалентті байланыс түзетін электрон қосағын ажыратып, химиялық байланысты үзе жүретін реакциялар) және гетерогенді реакциялар комплексі, бифункционалды катализаторлармен тез жүретін процесс.

Платформинг және гидроформинг. Риформинг екі түрге бөлінеді – *платформинг* және *гидроформинг*. Платформинг процесі фторланған алюминий оксидіне енгізілген платина катализаторының қатысуымен жүреді, платина – гомогенді реакциялардағы электрондардың ауысуын жылдамдатады, ал фторланған алюминий оксидіндегі қышқыл орталығы қышқылдық-негіздік әрекеттесу жылдамдығын арттырады. Процесс қозғалмайтын катализатор қабатында 480-510°С және құрамында сутек араласқан газдар 2-4 МПа қысымда жүреді. Осы жағдайдағы процестің негізгі өнімдері:

бензол, толуол және ксилол. 5 МПа қысымда өндірілген бензиннің октан саны – 98, этил сұйығы қо-сылса – 100 немесе одан да үлкен болады.

Платформинг бензині тұрақты, себебі бензиннің құрамындағы олефиндер және күкіртті қосылыстар гидрленеді. Катализдік риформинг процестерінің нәтижесінде сұйық өніммен қатар құрамында: сутек, метан, этан, пропан, бутан араласқан газ да бөлінеді. Бұл көмірсутектер органикалық және бейорганикалық синтездерде қолданылады (ароматты, метанолды және т.б. қосылыстарды синтездеуге). Катализдік риформингте газ шығымы – 5-15%.

Гидроформинг алюминий-молибден катализаторының жалған сұйылған қабатында 1,7-1,9 МПа қысымда, сутек араласқан газдардың тигізетін әсерімен жүретін технологиялық процесс. Процесс нәтижесінде түзілген сұйық өнім ректификацияланады.

9.2. Өндеудің термиялық процестері.

Термиялық процестер мәні

Жоғары температурада мұнайдағы органикалық қосылыстар химиялық түрін өзгертеді, айырылады және өзара әртүрлі екіншілік реакцияға түседі. Осы арқылы мұнайды өндеудің термиялық процесі құрылады. Одан қосымша көмірсутек газдарын және мұнай коксін, т.б. мұнайда болмаған жаңа заттарды алуға болады.

Мұнай шикізатын өндеудің термиялық процестері жағдайларға байланысты крекинг, кокстеу, пиролиз деген атқа ие болады.

Термиялық крекинг процесі өндірісте тек XX ғасырда автокөліктің транспорттың көбеюіне, бензинге сұраныс өсуіне байланысты өсті. Термиялық крекинг арқылы бағасы төмен ауыр фракциялардан қосымша бензин алына бастады және бұл бензиндердің тікелей айдау бензиндерінен октан саны көп болады.

Бастапқы шикізат ретінде керосин, атмосфералы және вакуумды газойльдер, бастапқы қайнау температурасы төмен мазут та қолданылады. Соңғы кезде тек мазут пен гудрон (қалыпты температурасы әртүрлі) шикізат ретінде қолданыла бастады. Біздің елімізде термиялық крекинг қондырғысының сирек құрылуына байланысты, қазіргі кезде висбрекинг процесі қолданылады.

Висбкрекинг (немесе жайлап крекингілеу) дегеніміз – ауыр қалдықтар гудрон және жартылай гудроннан бастапқы шикізатқа қарағанда тұтқырлығы және суу температурасы төмен қазандық отындарын алуға арналған термиялық крекинг процесінің бір формасы.

Висбкрекинг қысымы 20 атм. көп емес және температурасы 400-4800С. Висбкрекингте жеңіл фракциялар шығыны төмен. Кокстеу қондырғысына мұнайдың ауыр қалдықтарын қолданып кокс алады, одан электродтар және анодтар массалары дайындалады. Шикізат ретінде кокс алу үшін крекинг қалдықтары, гудрон қолданылады.

Висбкрекинг (немесе жайлап крекингілеу) дегеніміз – ауыр қалдықтар гудрон және жартылай гудроннан бастапқы шикізатқа қарағанда тұтқырлығы және суу температурасы төмен қазандық отындарын алуға арналған термиялық крекинг процесінің бір формасы.

Висбкрекинг қысымы 20 атм. көп емес және температурасы 400-480°С. Висбкрекингте жеңіл фракциялар шығыны төмен. Кокстеу қондырғысына мұнайдың ауыр қалдықтарын қолданып кокс алады, одан электродтар және анодтар массалары дайындалады. Шикізат ретінде кокс алу үшін крекинг қалдықтары, гудрон қолданылады.

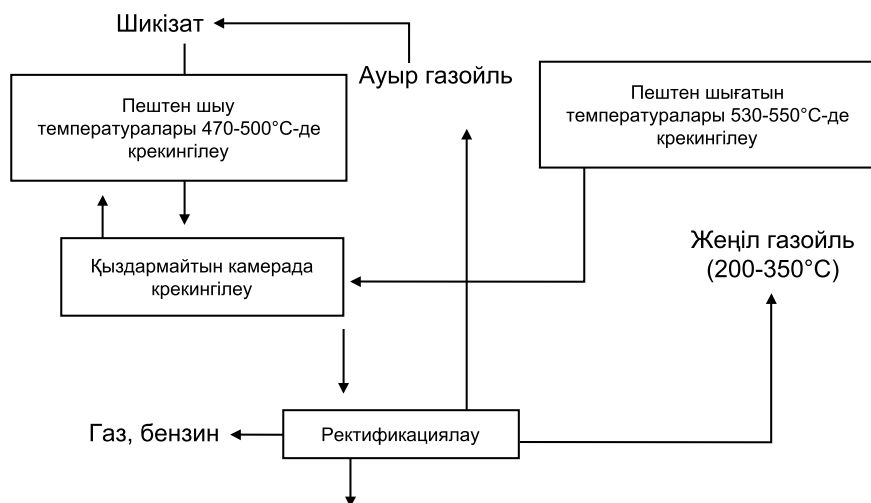
Кокстеу дистилляттарының сапасы жоғары емес, оларда қанықпаған көмірсутектер көп болады. Мұнай коксіне сұраныс көп, сондықтан кокстеу қондырғылары көп салынып жатыр.

Қазіргі кезде кокстедудің екі әдісі жанбайтын камера (жайлап кокстеу) және кокс жылу тасымалдағышының қайнау қабаты қолданылады. Бірақ кейбір сорттары бұрынғыша кубты әдіспен жүреді. 1 атм. қысымда 470-540°С температурадан төмен жүреді.

Пиролиз процесі 750-900°С температурада, атмосфералық қысымға жақын жүргізіледі. Ең бірінші пиролизбен керосин мен газдар, кейіннен шайыр, ароматты көмірсутектер бензол және толуол алуға пайдаланды.

Қазіргі кезде пиролиз қанықпаған көмірсутектері көп газдар, этилен және пропилен алу үшін қолданылады. Пиролизге қаныққан көмірсутектер, газды және бензин фракциялары түседі. Метан пиролизін 1200°С-де жүргізеді және ацетилен алу үшін пайдаланады.

Мұнай өндеудің ауыр қалдықтарын термиялық крекингілеу ав-
токөлік бензинінің компонентін алу, күйе өндірісінің және жағатын
мазуттың тұтқырлығын азайтатын шикізат жоғары ароматтанды-
рылған газойльды алу мақсатымен жүргізіледі.



200-350°C фракциясы газ фазасында крекингке ұшырайды, реакциялық құбырларда сұйық фаза болмайды, өйткені бұл фракцияның температурасы кризистік температурадан жоғары болады. Сондықтан жеңіл шикізат (егер шикізатқа ауыр қалдық фракциялар еنبесе) пештерінің құбырларында тек пирокөміртек бөлінеді, кокстің түзілуі болмайды (практикада мұндай пирокөміртек те кокс деп аталады).

МПа болады. Сондықтан газ фазасында ең жеңіл фракциялар ериді де, ол асфальтендерге қатысты сұйық фазаның еріткіш қабілетін арттырады. Асфальтендердің сұйықтағы концентрациясы крекингтің терең жүруімен және газ фаза: сұйық фаза арақатынасының өсуімен артады. Ауыр шикізаттың фракциялық құрамының жеңілденуі (жеңіл крекинг пеші деп аталатын пеште) және крекингтің тереңдеуі (мысалы, шикізат бойынша пештің өнімділігінің азаюының нәтижесінде, оған сәйкес крекинг ұзақтығы артады) нәтижесінде сұйық фазадағы асфальтендердің концентрациясы табалдырықтық концентрацияға дейін артуы мүмкін, бұл жағдайда пештің құбырлары өте жылдам кокстенеді.

Шикізаттың ауырлауына байланысты жеңіл фракциялардың түзілуі қиындайды, реакциялық зонада сұйық фазаның мөлшері артады және крекингтің тереңдігі көп болғанда ғана асфальтендердің концентрациясы p табалдырықтық концентрацияға жетуі мүмкін. Термиялық крекинг қондырғысы қалыпты жұмыс істеуі үшін ауыр шикізат пешіндегі крекингтің тереңдігі, асфальтендердің сұйық фазада табалдырықтық концентрацияға жететін жағдайдағыдан төмен болуы керек. Бұл кезде іс жүзінде кокс түзілмейді, ал пеш құбырларының қабырғалары жайлап газ фазасынанда түзілетін пирокөміртек қабатымен қапталады.

Бензинге крекингілеу кезіндегі қыздырылмайтын реакциялық камераның рөлі – ауыр шикізат пешінің өнімдері қосымша жеңіл шикізат пешінің өнімдерінің жылуының әсерінен (реакциялық камераның жоғары жағының температурасы $\approx 500^{\circ}\text{C}$, ал төменгі жағының температурасы $460\text{--}470^{\circ}\text{C}$) крекингіленеді. Реакциялық камерада сұйық фазада болатын асфальтендердің концентрациясын табалдырықтық концентрацияға жеткізбей-ақ, крекингті тереңдетуге мүмкіншілік береді; крекинг нәтижесінде реакциялық камерадан бензиннің жиынтық шығымының 20-30% түзіледі.

9.3. Термодинамика және кинетика

Термикалық процестердің қазіргі кезеңдегі өсуінде шикізат есебінде газ көмірсутектерінен бастап, ауыр жоғары молекулалық қалдықтарға дейін қолданылады. Сондықтан әртүрлі шикізаттың

жоғары температураларда өзгеруін байқау үшін термиялық крекингке жеке көмірсутектерді, мұнай фракцияларын және қалдықтарды салады. Көмірсутектерді крекингтеуді зерттеу кинетикалық мәліметтер алуға және процестің тетігін анықтауға мүмкіндік береді. Бұл мақсат реакция өнімдерін реакцияға түспеуге шикізаттан дәл айыру мүмкіндігінің болатындығынан жеңілденеді.

Термиялық және каталитикалық реакцияларды оқыған кезде реакция бағытына және берілген шикізаттың өзгеру дәрежесіне әртүрлі жағдайлардың әсері қарастырылады. Басқаша айтқанда, берілген реакциялардың термиялық ықтималдық және тепе-теңдік константасын қарастырады. Процестің өзгерісінің шамасы келесі реакциялардан көрінеді.

$$\Delta G = G_c - G_b$$

Гиббс энергиясы дегеніміз – жұмысқа өзгере алатын ішкі энергия жүйесінің бір бөлімі, ол энтальпия және энтропиямен байланысты, келесі теңдеулермен көрсетіледі:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G^{\circ}_T = H^{\circ}_{298} - T \Delta S^{\circ}_{298}$$

Мұндағы ΔH°_{298} түзілу жылуы арқылы есептелетін немесе шикізатпен реакция өнімдерінің жану жылулары арқылы есептелетін реакция жылу эффектісі;

T – реакцияның абсолютті температурасы.

S°_{298} – реакция компоненттері үшін энтропияның абсолютті мәндері арқылы кестелік мәндер негізінде есептелетін химиялық реакция нәтижесінде энтропияның өзгеруі.

Егер берілген жағдайда реакцияның қысымы және температурасы әр бағытта өзгерсе, онда Гиббс энергиясының қоры өзгереді, себебі оның бір бөлігі жұмысқа айналады. Ал (ΔG) (+) белгісіне ие болады. Химиялық теңдікке жеткенде G -дің соңғы жүйесі G бастапқы жүйесіне теңеседі, яғни $G=0$.

Абсолюттік шама ΔG (+) белгісімен болса, реакция жүруі қиын. Сонымен G белгісі тек реакцияның термиялық ықтималдығын

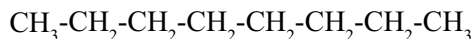
көрсетеді, G теріс шамасының абсолютті мәні көп болса, реакция терең жүреді. G шамасы бойынша тепе-теңдік константасы K келесі теңдеумен көрсетуге болады: $\lg K_T = \frac{\Delta G}{4,57T}$

Байланыс энергиясы дегеніміз – атомдардың арасындағы байланысты үзуге кететін энергия мөлшері.

9.4. Термиялық процестердің химизмі

Термиялық айналым – өте күрделі химиялық процесс. Шикізат көптеген жеке компоненттерден тұрады. Газ фазасында көмірсутектердің термиялық реакциялары молекулалық түрінде де, радикалды тізбекті және радикалды тізбексіз түрінде де жүруі мүмкін. Термиялық процестер жағдайында иондық реакциялар жүрмейді, оған әлдеқайда көп энергия қажет болады. Көмірсутектердің молекулалық реакциялары аз таралған және мұнай көмірсутектерінің термиялық реакцияларында болмашы рөл атқарады. Қаныққан көмірсутектер үшін молекулалық реакциялардың рөлін елемеуге болады, өйткені реакциялар аралық радикалдар түзіп, айтарлықтай үлкен жылдамдықпен жүреді. Қазіргі кезде көмірсутектердің газфазалық термиялық реакцияларының радикалды-тізбекті механизмі көбірек қолданылады. Көмірсутектердің радикалдарға ыдырауы (тізбектің инициирленуі) көбінде С-С байланысы бойынша жүзеге асады. С-Н байланысының үзілуі болмайды, өйткені ол үшін айтарлықтай көп энергия қажет: С-С байланысының энергиясы 360 кДж/моль, С-Н байланысының энергиясы 412 кДж/моль.

Ұзын тізбекті қалыпты алкандарда С-С және С-Н байланыстарының үзілу энергиясы тізбектің ортасына қарай аздап азаяды, алайда біріншісі екіншісінен әрдайым аз болады, мысалы, октан молекуласындағы С-С және С-Н байланыстарының үзілу энергиясы:



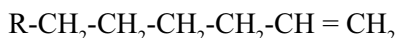
С-С байланыс энергиясы, кДж/моль: 335; 322; 314; 310; 314; 322; 335.

С-Н байланыс энергиясы, кДж/моль: 394; 373; 364; 360; 364; 373; 394.

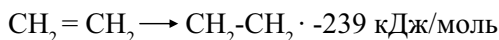
Температура артқан сайын С-С байланысының беріктігінің айырмашылығы азаяды. Төмен температураларда (400-500°С) көміртектік тізбектің үзілуі тізбектің орта шенінде ең әлсіз байланыстарда жүреді. Температура артқан сайын басқа да байланыстардың үзілуі мүмкін.

Циклоалкандарда С-С байланыстарының беріктігі қалыпты алкандарға қарағанда біршама кемдеу: циклогександа 8 кДж/мольге, ал циклопентанда 25 кДж/мольге кем.

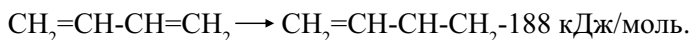
Алкендердегі қос байланысы бар көміртек атомдары арасындағы С-С және С-Н байланыстар едәуір беріктеу, ал басқа жағдайда – алкандарға қарағанда едәуір әлсізденген (цифрлар кДж/мольмен берілген байланыс энергиясын көрсетеді):



Алкендегі σ (сигма)-байланысты сақтай отырып, π (пи)-байланысты үзу энергиясы 239 кДж/мольге тең болады:

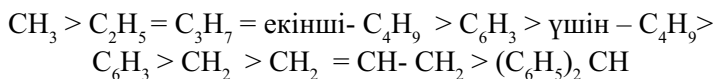


Егер қос байланыс қосарланған болса, онда π (пи)-байланысты үзу энергиясы шамамен 50 кДж/мольге аз болады:



Арендерде С-Н және С-С байланыстары алкандардағы С-Н және С-С байланыстарына қарағанда мықтырақ, ал ароматты сақинамен қосарланған байланыстарда әлсізденген болады. Сақинамен қосарлану байланыстың беріктігін шамамен қос байланыспен қосарланудағы сияқты мөлшерде азайтады.

Арендерде байланыс алкандарға қарағанда мықтырақ. Ал ароматты сақиналармен қосарланған байланыстарда әлсіздеу болады. Химиялық қанықпаған бөлшектер болған радикалдардың реакциялық қабілеттілігі жоғары болады және әртүрлі реакцияларға өте үлкен жылдамдықпен қатысады. Белсенділігі бойынша радикалдарды төмендегідей қатарға орналастыруға болады.



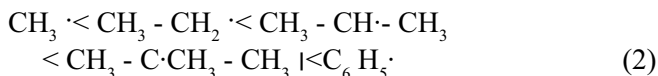
Термиялық реакциялар радикалды-тізбекті механизмге ие болады. Бұл реакцияларға радикалдар, валентті-қаныққан молекулалар қатысады. Оларды үш негізгі сатыға бөлуге болады:

- тізбектің басталуы, бұл саты барысында жұптаспаған электроны бар бос радикалдар, атомдар немесе молекулалар түзіледі;
- тізбектің өсуі, бұл сатыда реакция өнімдері түзіледі;
- тізбектің үзілуі, бұл саты барысында бос радикалдар жойылады.

Крекинг, пиролиз және кокстеу процестерінің термиялық реакцияларында реагенттердің біреуінің молекуласында байланыстың үзілуі үшін қажет энергия жылу ретінде жеткізіледі. (1). Онда:



теңдігі орындалады. Үзілу барысында тұрақты радикал түзіледі. Радикалдардың тұрақтылығы келесі қатарда өседі:



$\text{CH}_3 \cdot$ – метилді радикал

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \cdot$ – этилді радикал

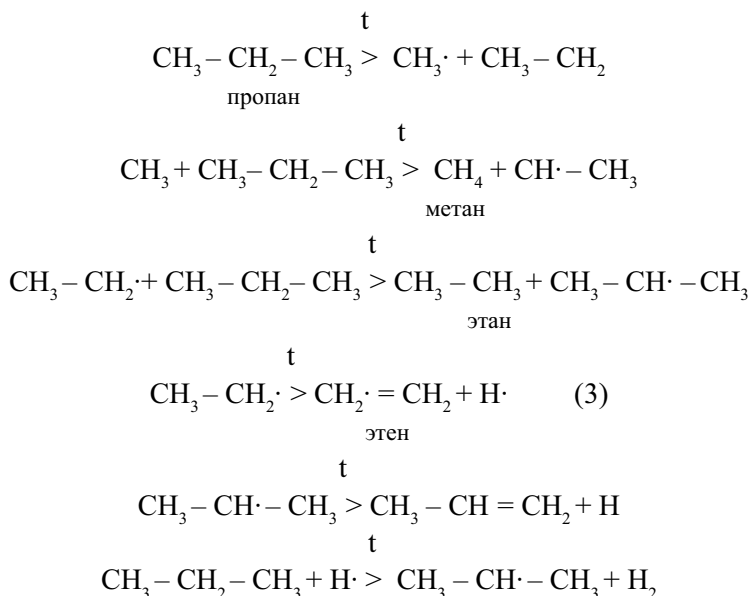
$\text{CH}_3 - \text{CH} \cdot - \text{CH}_3$ – пропилді радикал

$\text{CH}_3 - \text{C} \cdot \text{CH}_3$ - С трет-бутил радикал

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot$ - фенилді радикал

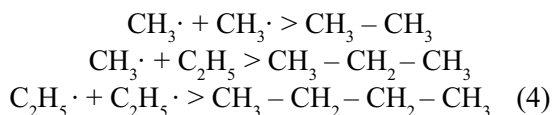
Радикалдардың тұрақтылығының өсуі осы радикалда индукциялы және мезомерлі эффекттер арқылы бос электронның тұрақтылығымен байланысты. Ароматты жүйенің байланыстарымен тұрақталған радикалдар ең тұрақты болады.

Түзілген тұрақсыз радикал, керісінше, жоғары реакциялық қабілетке ие бола отырып, реакция өнімдерінің әкеле отырып, химиялық айналу тізбегін бастайды (3). Мысалы:



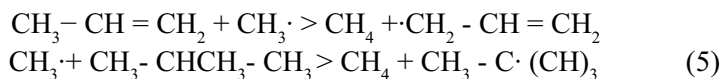
Тізбектің жойылуы (4) радикалдардың жойылуына немесе реакцияға қабілетсіз тұрақты радикалдардың түзілуіне әкеледі.

Квадратты үзілу процесі екі радикалдардың өзара әсерлесу барысында жүзеге асады:



Тізбектің сызықты үзілуі газфазалы реакциялар барысында жүзеге асады. Ол белсенді радикалдардың қабырғада немесе басқа қатты бетте, не болмаса ингибиторларда адсорбция процесі барысында жүзеге асады.

Ингибиторлар – әртүрлі механизмдер бойынша радикалдардың жойылуына әкелетін заттар. Термиялық реакциялар үшін аминдер, күкірттің органикалық қосылыстары, фенолдар, ароматты қосылыстар және олефиндер ингибиторлар болып табылады. Бұл заттар берілген реакция тізбегіне қатысып, тұрақты радикалдарды түзеді:

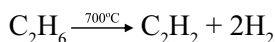


Олефиндер жағдайында радикалдың тұрақсыздануы екіншілік байланыс бойынша мезомерлі эффект арқылы іске асады.

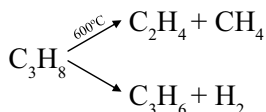
Олефиндер тек ингибиторлар ғана емес, сондай-ақ инициаторлар ретінде де қолданылады.

Инициаторлар ыдырағанда тізбекті жалғастыра алатын, белсенді бөлшекті түзеді (мысалы, радикал).

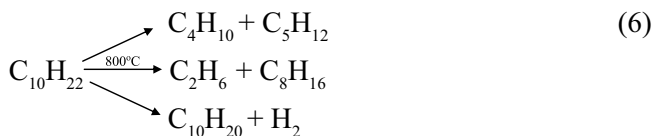
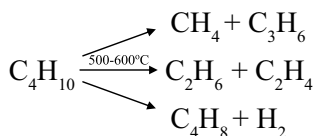
Термиялық крекинг барысында алкандар парафиндер мен олефиндер түзіп ыдырайды. Алканның молекулалық салмағы үлкен болған сайын, молекуланың ортасына қарай жақын үзілу процесі жүреді. Этан, пропан және бутан сияқты төменмолекулалы алкандар дегидрлеу реакцияларына түседі. Крекинг шартында метан ыдырамайды.



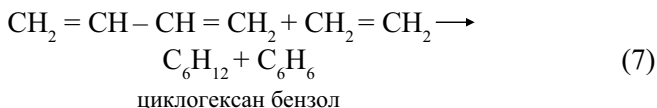
Пропан екі бағытта да бірдей ыдырайды:



Бутан 500-600°C температурада C-C байланыс бойынша ыдырайды және аз мөлшерде дегидрленеді:

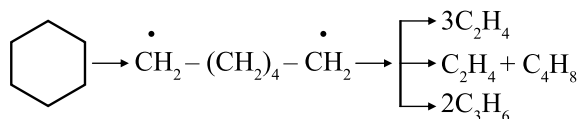


Термиялық реакцияларда олефиндер шарттарға байланысты молекулалы массасы төмен алкендер мен алкиндер ыдырауына ұшырайды, бірақ бұл реакциялар барысында олефиндер полимерленуі мүмкін.



Нафтендер үшін келесі реакциялардың топтары сәйкес келеді:

Алкандарға қарағанда термиялық процестерде нафтендер тұрақтылау болады. Олардың ішінде циклопентан мен циклогексан ең тұрақты. Бүйірлі қатарлары жоқ болса нафтендердің термиялық ыдырауы С-С байланыс үзілу және түзілген бирадикал арқылы тұрақты молекулалар түзілу бойынша жүреді:

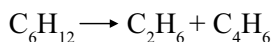


Нафтен көмірсутектеріне жоғары температурада мынадай өзгерістердің түрлері тән:

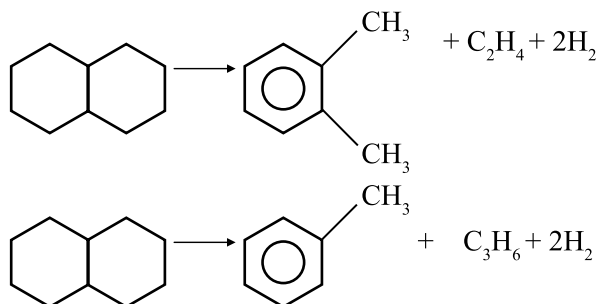
- 1) бүйір парафинді тізбектердің деалкилденуі немесе қысқаруы;
- 2) сақинаның дегидрленуі нәтижесінде циклоолефиндер мен ароматты көмірсутектер түзілуі;
- 3) деалкилденуден кейін полициклді нафтендердің жартылай және толық дециклденуі;
- 4) моноциклді нафтендердің олефиндер немесе парафин-диолефиндерге ыдырауы.

Деалкилдеу – алкандардың ыдырау реакциясына ұқсас. Деалкилдеу – тізбектелген реакциялардың типтік мысалы бола алады. Қыздыруды ұзартқан сайын бүйіржақ тізбектері қысқара түседі. Метил мен этил топтары біршама қиын түзіледі.

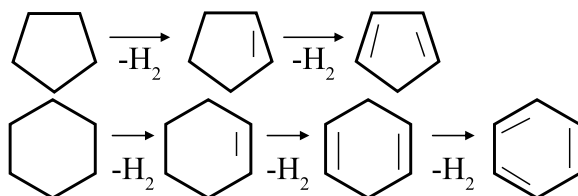
Дециклдеу – кезінде циклді нафтендер бұзылып, деалкилденеді. Мысалы, 700-800°C аралығында циклогексан ыдырап, этан және бутadiен түзіледі:



Бициклді нафтендер 600°C және одан да жоғары температурада дециклдену, деалкилдену және дегидрлену реакцияларға ұшырайды:



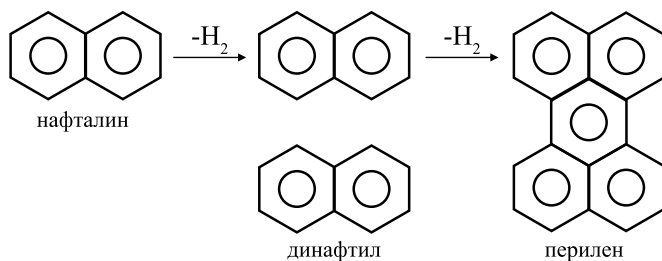
Дегидрлеу – жоғары температураларда крекинг пен пиролиз реакциялары барысында циклоолефиндер мен ароматты көмірсутектер түзілетін процестер. Төмендеу қысым реакцияға қолайлы:



Ароматты көмірсутектер термиялық жағынан тұрақты, сондықтан термиялық процестердің өнімдерінде жиналады. Ұзын бүйір тізбектері бар ароматты көмірсутектер монометилденген ароматты көмірсутектердің түзілуімен деалкилдеу процесіне ұшырауы мүмкін.

Орынбасушылары жоқ ароматты көмірсутектер (гомоядролы) және тізбекте көміртек атомдарының саны төмен ароматты көмірсутектер ыдырауға мүлдем ұшырамайды. Термиялық процестердің шартында олар сутектің бөлінуімен бірге конденсациялануы мүмкін.

Бензол мен нафталиннің конденсациясы арқылы дифенил, ди-нафтил, сонымен қатар жоғары конденсацияланған ұшқыш емес және хинолинда ерімейтін заттар түзіледі, бұл заттардан қатты көміртектік қалдық – кокс және күйе түзіледі:

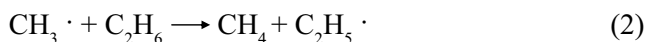


Бос радикалдар реакциялары, механизмдері

Этан молекуласының әлсіз байланыстар бойынша ыдырауының нәтижесінде метил радикалдары түзіледі:



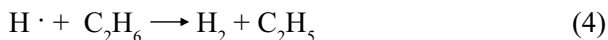
Метил радикалы этан молекуласымен әрекеттесіп, этил радикалына айналады.



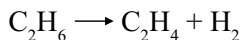
Этил радикалы ыдырайды



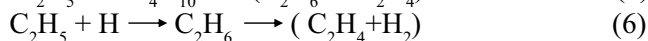
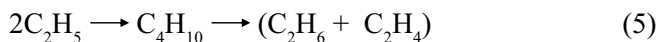
Сутек атомы мен этан молекулалық реакциясының нәтижесінде этил радикалы регенерацияланады.



(3) және (4) элементарлық реакцияның кезектесуі, этанның ыдырау реакцияның кезектесуі, этанның ыдырау реакциясы мынадай стехометриялық теңдеуін береді.



(3) және (4) реакцияның кезектесуі мына реакциялар кезінде үзілуі мүмкін:

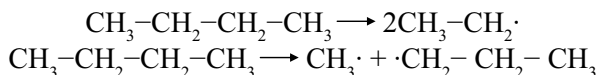


(1) реакция – тізбекті инициирлеу реакциясы. Тізбектің жалғасуының қайталанбайтын (2) реакциясын тізбектің жалғасуының қайталанатын реакцияларынан (3) және (4) ажырату үшін тізбектің берілуі реакциясы дайындалады.

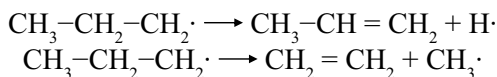
(3) және (4) реакциясының жиынтығы тізбектің ұзыны болады. (5) және (6) реакциялар тізбектің квадраттылық үзілу реакциясы.

Бутанның ыдыруы:

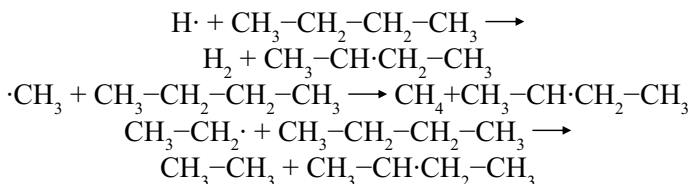
Алдымен ең әлсіз жердегі C-C байланысының үзілуі нәтижесінде біріншілік бос радикалдар (тізбекті инициирлеу) түзіледі:



Одан кейін процесс мүмкін болатын екі бағытпен дамиды. Салыстырмалы түрдегі ірі, тұрақсыз радикалдар (C_3 және одан жоғары) өздігінен бета ережесі бойынша ыдырап, тұрақтылығы жоғарырақ метилдік және этилдік радикалдар немесе сутек атомдары мен алкендердің сәйкес молекулаларын түзеді:



Ыдырауға тұрақты, бірақ реакциялық қабілеттілігі күшті метил және этил радикалдары және сутек атомдары бастапқы молекулалармен реакцияға түсіп, олардан сутек атомдарын айырып алады:

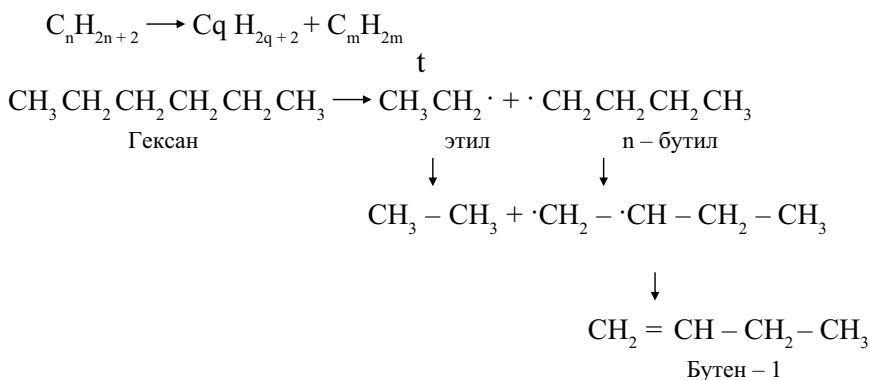


Нәтижесінде сутек, метан, этан және екіншілік бутил радикалдары түзіледі. Біріншілік бутил радикалдарының түзілу ықтималдығы өте

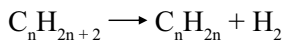
аз. Біріншілік көміртек атомындағы С-Н байланысының беріктігі екіншісіне қарағанда жоғары.

Бутил радикалдары әрі қарай бета ережесі бойынша ыдырайды, ал ол кезде түзілетін қарапайым радикалдар қайтадан бастапқы молекуламен әрекеттеседі. Тізбекті процесс дами бастайды. Тізбектің үзілуі рекомбинация мен диспропорциялану реакцияларының нәтижесінде түзіледі.

Алкандарды (пентаннан бастап) жоғары температурада ыдыратқанда С-С байланыстары үзіліп, нәтижесінде төмен молекулалы алкандар мен алкендер түзіледі, жалпы түрде:



Түзілген алкен әрі қарай алкен мен алканға ыдырайды, төменгі молекулалы көмірсутектер: этан, пропан және бутандардың дегидрленуі жүреді, нәтижесінде сутегі молекуласы түзіледі. Жалпы түрде:



450°C шамасындағы температурада алкандар деструкциясы тізбектің ортасында жүреді. Мысалы, қайнау температурасы 317,5°C, тығыздығы 782 кг/м³ алкан C₁₈H₃₈ (октодекан), қайнау температурасы 150,8°C, тығыздығы 718 кг/м³ C₉H₂₀ алканына (нонанға) және қайнау температурасы 146,9°C, тығыздығы 729 кг/м³ болатын C₉H₁₈ алкенге (нониленге) бөлінеді (тығыздық 20°C температурасында көрсетілген).

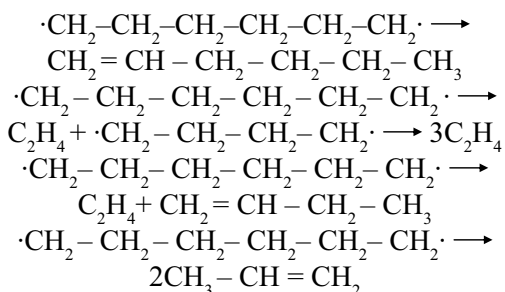
Қысымның жоғарылауы молекуласындағы С-С байланыстың үзілу орнын ортаға қарай жылжытады. Сондықтан қысым арқылы жүретін крекингтің мақсаты сұйық өнімдердің шығымын арттырады.

Циклоалкандардың элементтерге, циклопентандардың циклопентадиендерге дейін ыдырауы, циклогександардың өздеріне сәйкес арендерге дейін дегидрленуі термодинамикалық тұрғыдан өте тиімді. Циклоалкандардың термиялық ыдырау негізінде іс жүзінде бастылары болып төменгі алкендер (этилен және пропилен), метан, этан, бутен, сутек және диендер түзіледі. Циклоалкандардың көміртек атомдарының саны дәл сондай алкендерге ароматтану тұрғыдан мүмкін болғанымен жүрмейді.

Циклоалкандардың біріншілікті ыдырауы ең әлсіз С-С байланысы бойынша бирадикал түзілу арқылы жүреді. Циклогександы мысалға алып қарастырайық:

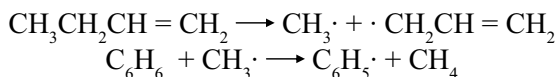


Түзілген бирадикал одан әрі тұрақты молекулаларға ыдырайды:



Реакция тізбексіз механизм бойынша жүреді.

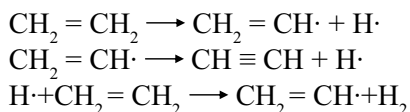
С-Н байланысының монорадикалдар түзіп, біріншілікті ыдырауы баяу жүреді және инициирлеудің жылдамдығы аз болғандықтан, тізбекті реакция іс жүзінде жүрмейді. Алайда бирадикалдардың ыдырауы алкандардың жинақталуына әкеледі, тіпті крекингтің аздаған тереңдігінің өзінде де процесс тізбекті механизм бойынша жүреді:



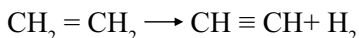
Алкендер мұнай фракцияларында болмайды, алайда олар алкандар мен циклоалкандардың термиялық ыдырау кезінде түзіледі және олардың термиялық ыдырауы реакцияның соңғы өнімдерінің құрамын анықтайды. Сондықтан алкендердің термиялық түрленулерінің заңдылықтары ерекше көңіл аударады.

Термиялық процестерді жүргізу жағдайында: 450-500°C-да алкендердің төменгі алкендерге, алкадиендер мен алкандарға ыдырау реакциялары, арендердің түзілуі, ал өте жоғарырақ температураларда ацетиленнің түзілуі мүмкін.

Алкендердің ыдырауы негізінен тізбекті механизммен жүреді. Этилен жоғары температурада және төменгі қысымда дегидрленеді:

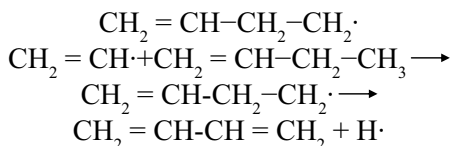
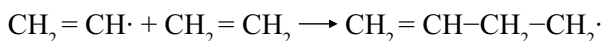


Реакцияның жинақталған түрі төмендегідей теңдеумен көрсетіледі:



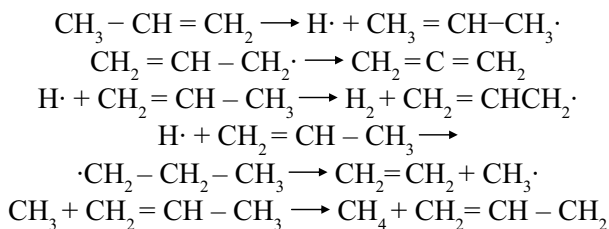
Негізгі өнімдер ацетилен мен сутек болады.

Төменгі температураларда (600°C-тен төмен) винил радикалы тек бастапқы этиленге қосылу реакциясына түседі және тізбекті процестің өсуі төмендегідей болады:



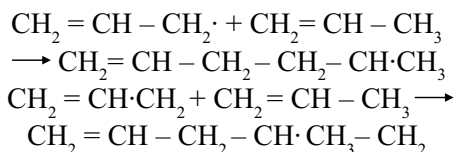
Неғұрлым температура төмен, ал қысым жоғары болса, соғұрлым жинақталу реакциясының рөлі көп болып, бутадиен түзілу реакциясының рөлі аз болады.

Пропилен жоғары температура және төменгі қысымда, сутек, метан, этилен және аллен түзіп, ыдырайды:



Салыстырмалы жоғары емес температура (600-700°C) және атмосфералық қысымда аллил радикалының негізгі реакциясы қос байланыс бойынша бастапқы молекулаға қосылу болып табылады.

C₆H₁₁ радикалдарын түзіп, пропиленнің димеризациясы жүреді:



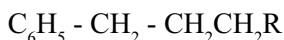
C₆H₁₁ радикалдарының реакциялары өнімдердің күрделі қоспасын – негізінен бутадиең, бутилен, пропилен, этилен, метан, сутек және сұйық өнімдерді береді.

Бутилен-1 және басқа ұзын тармақталмаған тізбекті алкен-1-лердің термиялық ыдырауы қос байланыспен ілескен ең әлсіз байланыстың үзілуінен басталады және метан, этан, бутадиең молекуласында көміртек саны аз болатын алкендер түзілуіне әкеп соғады.

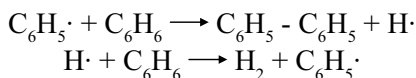
Жоғары алкендер термиялық тұрақтылығы жағынан жоғары алкандарға жақын болады.

Циклоалкендер, алкендерге қарағанда тұрақтырақ болады. Циклогексен 600°C-ге дейін тұрақты, ал одан жоғары температурада бензолға дегидрленеді.

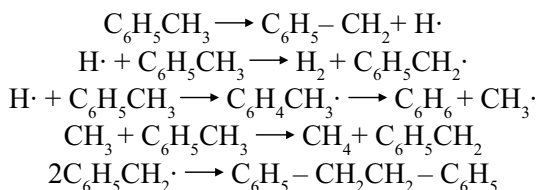
Арендердің термиялық тұрақтылығы олардың құрылысына байланысты күшті өзгереді. Орынбаспаған және метилорынбасқан бензол және нафталиндер алкандарға қарағанда айтарлықтай тұрақты болады. Сақинамен қосақтасқан С-С байланысы бар алкилорынбасқан арендер алкандарға қарағанда жылдамырақ ыдырайды. Ол молекуладағы энергияның байланыстар арасында бөлінуімен түсіндіріледі:



Орынбаспаған арендердің термиялық айналуларының термодинамикалық тұрғыдан ең ықтимал бағыты – олардың элементтерге ыдырауы. Алайда бұл реакция тек өте жоғары температурада ғана жүзеге асырылады. Термиялық процестер жағдайында орынбаспаған арендер дегидроконденсацияға және тізбекті механизм бойынша тығыздалуға ұшырайды. Бензол келесі реакциялар бойынша конденсацияланады, нәтижесінде бифенил және сутек түзіледі:

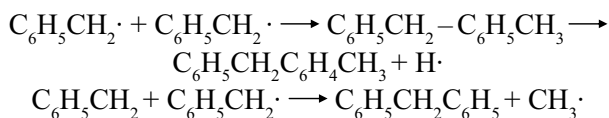


Толуол крекингтің аздаған тереңдігінде ыдырайды:

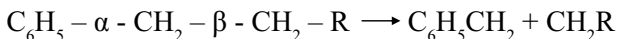


Бензил радикалының белсенділігі аз, ол негізінен рекомбинациялану реакциясына түседі және тізбектер дамымайды. Бұл жағдайда толуолдың термиялық ыдырауының жылдамдығы $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-H}$ байланысының үзілу жылдамдығына тең. Толуолдың жиынтық айналу реакциялары дибензил түзіп, дегидроконденсациялануы және метан мен бензолға дейін диметилденуі жүреді.

Толуол крекингі кезіндегі температура артқан сайын, бензил радикалдарының концентрациясы дибензилдегі алифатты С-С байланысының ыдырауы есебінен артады. Тізбектің жалғасу жылдамдығы толуолдың ыдырау жылдамдығынан артық болады да, процесс тізбекті механизм бойынша жүреді:

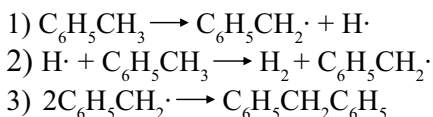


Ұзын бүйір тізбекті арендердің алкилтуындылары термиялық процесс кезінде, алкилдік тізбектерге ыдырайды. Реакцияның инициирленуі ароматтық сақинамен қосарланған әлсіз β - C-C байланысының үзілуі бойынша жүреді:

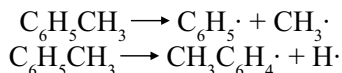


Процестің негізгі өнімдері толуол, стирол және алкан болады.

Радикалды тізбексіз реакциялар. Егер тізбектің үзілу жылдамдығы оның жалғасу жылдамдығынан көп болса, онда тізбек дамымайды және реакция радикалды тізбексіз механизм бойынша жүреді. Мысалы, толуолдың термиялық ыдырау реакциясы аз тереңдікте жүргенде мынадай қарапайым түрде жүруі мүмкін:



Толуол молекуласында $C_6H_5CH_2-H$ байланысы ең әлсізі болғандықтан, (1) реакция бойынша ыдырау жылдамдығы төмендегі реакцияларға қарағанда бірнеше реттілікке артық болады:



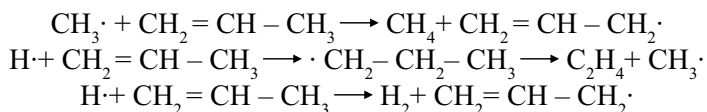
(1)-реакциядан түзілетін сутек атомы өте үлкен жылдамдықпен (2)-реакцияға түседі. Бензилдік радикалдардың белсенділігі аз және олар іс жүзінде тек рекомбинациялану реакциясына (3) түседі. Нәтижесінде тізбекті процесс жалғаспайды.

9.5. Реакция өнімдерінің реакция кинетикасына әсері

Реакция өнімдері әрі тізбектің жалғасу, әрі инициирлену, әрі үзілу сатыларына қатысуы мүмкін. Соның нәтижесінде, бастапқы көмірсутектің термиялық ыдырауының кинетикасы, реакцияның тереңдігіне байланысты күшті өзгеруі мүмкін.

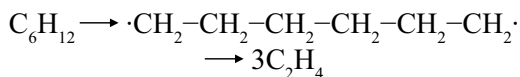
Реакцияның нақты механизміне байланысты оның өнімдері инициирлеу сатысымен, тізбектердің үзілу сатысын жылдамдатуы жә-

не тізбектерді жалғастыратын жаңа реакциялар да беруі мүмкін. Сондықтан реакция тереңдігі артқан сайын өздігінен жылдамдауы да, өздігінен тежелуі де мүмкін. Мысалы, пропан, бутан және пентанның термиялық ыдырауы пропеннің түзілуі нәтижесінде өздігінен тежеледі, себебі пропеннің реакциялары белсенді радикалдардың тізбегін белсенділігі аз радикалдарға ауыстырады:

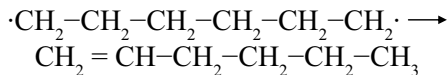


Аллилдік радикалдардың бастапқы көмірсутектермен реакциясының жылдамдығы Н·радикалы мен $\text{CH}_3\cdot$ радикалына қарағанда аз, ал метил радикалдарының жылдамдығы сутек атомына қарағанда аз, нәтижесінде реакцияның өздігінен тежелуіне әкеледі.

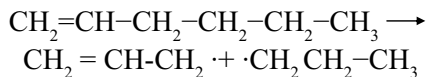
Циклопентан, циклогексан, декалин және кейбір басқа көмірсутектердің термиялық ыдырауы, керісінше, өздігінен жылдамдайды. Ол радикалдарға ыдырауы тізбектің инициирлеу сатысын жылдамдататын реакция өнімдерінің түзілуімен байланысты. Мысалы, циклогексан үшін тізбектің инициирленуі қиын, өйткені C_6H_{11} -Н байланысы өте берік, ал С-С байланысы бойынша ыдырау нәтижесінде радикалдар түзіледі:



Бирадикалдардың кейбір бөлігі 1-гексенге изомерленеді:



1-гексеннің жинақталуы пи-байланысы мен С-С байланысының әлсізденіп, қосарлануынан оның ыдырауы радикалдардың түзілуін күрт жылдамдатады (тізбекті инициирлеу):



9.6. Термиялық процеске әсер ететін факторлар

Температура және процесс ұзақтығы. Көмірсутектердің термиялық ыдырауы 380-400°C-де жүреді. Температураны көтерсе, крекинг жылдамдығы өседі. Жоғары температура, төмен қысымда жеңіл компоненттер ауыр фракциясынан гөрі көп түзіледі.

Шикізаттың бірдей температурада реакция аймағында болу уақыты шикізаттың айналу дәрежесіне және ыдыраудың тереңдігіне әсерін тигізеді. Шикізаттың реакция аймағында болу уақыты үлкен болған сайын, ыдырау тереңдігі жоғары болады, бірақ кокс көп түзіледі. Сондықтан шикізаттың реакция аймағында болу уақытын, жоғары температурада пештің құбырларында кокс бөлінбеу мақсатымен 1,5-2 минутке дейін шектеп, ең төменге дейін жеткізеді. Қажетті ыдырау тереңдігіне қол жеткізу үшін крекингтің берілген температурасында арнайы шығынды қыздырылатын камералар сокинг-камераларда шикізаттың және реакция өнімдерінің болу уақытын арттырады.

Термокрекингке ұшырайтын дистиллятты шикізат үшін температураны арттырғанда жанармайдың шығыны өседі де, максимумға дейін жетеді. Температураны ары қарай жоғарылатқанда күшті газ түзілуі мен кокс түзілуінің нәтижесінде оның шығуы кемиді. Бұл шикізат үшін жанармайдың жоғары шығымы тек 50% ғана құрайды.

Көптеген температуралы интервалдарда реакция мен температураның ұзақтығы өзара ауыстырмалы, демек реакция ұзақтығын кемітіп және температураны арттырып, термиялық процестің бірдей нәтижесін алуға болады.

Крекингтің шамаланған температуралары тығыздалу реакцияларына мүмкіншілік береді, бұл кезде тығыздалу реакциясының белсендеу энергиясы ыдырау реакцияларына қарағанда, төмен болады. Сонымен, ыдырау өнімдерінің шығынын арттыру және тығыздалу өнімдерінің шығынын төмендету үшін, реакциялық аймақта жоғары температура болу қажет.

Термиялық процестердің өтуіне әсер ететін факторларды қарастырғанда, термодеструкцияның шикізаты мен өнімдері реакциялық аймақта газды немесе сұйық фазада болатынын ескеру қажет. Жеңіл дистиллятты шикізат үшін процестің температурасы шикізаттың

толық булануынан әрқашан кем болады. Егер жоғары қысымды қолданатын болса, шикізаттың толық булануы артады. Алайда бұл жағдайда шикізат әдетте, газды фазада болады, себебі реакция аймағында температура шикізатты-газды фазада болады, себебі реакция аймағында температура аумалы түрдегі температурасына қарағанда жоғары болады.

Ауыр қалдық шикізатты крекингілеу кезінде басқа жол орын алады, бұл жағдайда шикізат және өнімдер араласқан күйде болады (сұйық және булар): температура артқан және қысым төмендеген сайын, газ фазасының үлесі жоғары болады. Крекинг өнімдерінің фазалы күйі шикізаттың айналу тереңдігіне тәуелді болады, себебі ыдырау өнімдерінің жоғары шығыны кезінде, олардың буларының жоғары парциалды қысымы газды фазаға өтуді қамтамасыз етеді.

Барлық реакциялы массаның газды фазаға өтуі кокс қалдықтың қауіптілігін кемітеді. Газды фазадан көміртектің түзілуі және реакциялық жылан түтіктерінің ішкі қабырғаларында бөлінуі тек өте жоғары температурада ғана жүзеге асады.

Бұл кезде көмірсутектердің элементтерге де, радикалдарға да ыдырау реакцияларына қабырғаның салыстырмалы беті әсерін тигізеді.

Қысым. Төмен қысымда радикалды-тізбекті крекинг процесінің реакторларының қабырғасында тізбектің үзілуі маңызды қызмет атқарады. Қысымды көтергенде, шикізаттың және крекинг өнімдерінің қайнау температурасы артады. Сондықтан қысымды өзгерту арқылы крекинг зонасындағы фазалық күйге әсер етуге болады. Қысымның артуы тек реакция жылдамдығына әсер етпей, сондай-ақ оның бағытына да, демек крекинг өнімдерінің құрамына әсер етеді. Қысымның артуымен бірге ыдырау өнімдерінің екіншілік айналуларының жылдамдығы артады (полимеризация, алкилдеу, сутектің қайта таралуы). Сонымен, қысымның артуымен бірге ыдыраудың газтекес өнімдерінің шығымы кемиді және тығыздалу өнімдерінің мөлшері артады.

Қысым артқан сайын, газды фазаның көлемі кемиді, оның тығыздығы қысымға пропорционал өседі. Егер жеңіл буланатын шикізатты төмен қысымда крекингке ұшыратса, булардың меншікті көлемі және олардың қозғалысының жылдамдығы өте жоғары болады

және оларды реакциялық аймақта ұстап тұру үшін, біраз реакциялық жазықтықтың көлемі қажет болады. Реакциялық көлемді кеміту мақсаты жоғары қысымда крекинг-қондырғыларының кең таралуына әкеледі.

Қысымды көтерумен крекинг шикізаты және өнімдері буларының көлемі азаяды, ал бұл қондырғының өнімділігін көтеруге көмектеседі. Бу фазалы крекингте қысым крекинг өнімдерінің құрамына әсер етеді. Себебі қысымды көтергенде екіншілік реакциясының жүру жылдамдығы өседі. Полимерлену, қанықпаған көмірсутектің гидрленуі, ароматты көмірсутектің конденсациялануы және т.б.

Сұйық фазалы крекингтеуге (мазут, гудрон) қысымның әсері айтарлықтай емес.

Аралас фазалы крекингте шикізат гомогенденуі қалыптасады – газ сұйықта біртіндеп ериді. Оның қысымын азайтады. Ал газ фазасының өзі тығыздалады. Нәтижесінде газ шығыны азаяды. Өндірісте төмен қысымды бу фазалы крекингті қолдану қолайлы емес.

Термиялық крекингте бір мезгілде термиялық ыдырауы және тығыздалу реакциясы бірге жүреді.

Бұл реакцияның біріншісі жылуды сіңіре, екіншісі жылуды бөле жүреді. Процестің жылу эффектісінің жалпы мөлшері осы екі реакцияның қайсысының басымдылығына байланысты.

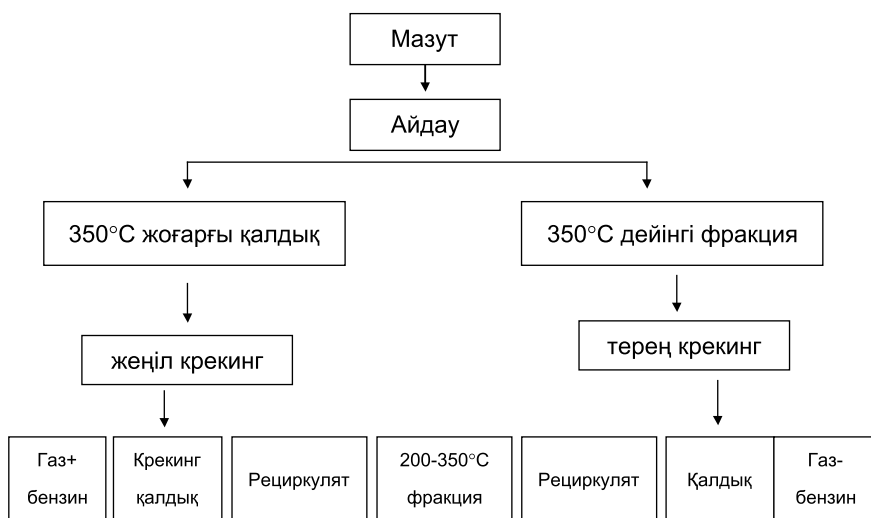
Термиялық крекингтің жылу эффектісі көп жағдайда теріс, сондықтан жылу сырттан енгізіледі.

Шикізат құрамы. Төмен молекулалы көмірсутекке қарағанда жоғары молекулалы және ароматты көмірсутектердің термиялық тұрақтылығы нашар. Сондықтан крекингте соңынан айырылу өнімдері аз түзіледі. Қалыпты температурадан термиялық крекинг жүрмейді. Қатты парафиндер крекингінде көбіне парафиндер және алкенді көмірсутектерден тұратын, циклді көмірсутегісі көп газойльден крекинг кезінде нафтендерден және арендерден тұратын бензин фракциясы түзіледі.

9.7. Термиялық крекинг технологиясы

Термиялық крекинг қондырғысының жүйесін таңдау шикізат пен оны өңдеу бағытына байланысты. Термиялық крекинг қондыр-

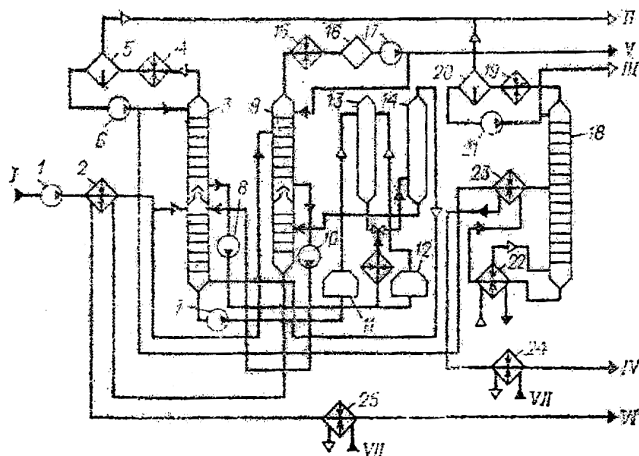
ғыларының бәріне бірдей жалпы тән ұқсастық – шикізатты қажетті температураға дейін қыздыратын және реакция жылу беретін құбырлы пештің болуы. Көпшілік қондырғылардың, әсіресе ауыр шикізатты өндегенде ауысудың қажетті тереңдігіне жету мақсатында арнайы реакциялық аппарат қолданады, онда шикізат реакция температурасында белгілі бір уақыт ұсталады. Қазіргі термиялық крекинг қондырғыларында, әдетте крекингтің қайта беруімен жүргізетін түрі қолданылады. Ең көп тарағаны мазуттарды екі пешті жүйемен крекингтеу қондырғысы. Мұндағы крекингтің ағым жүйесі төмендегідей сызбанұсқамен көрсетіледі:



4-сызбанұсқа. Крекингтің ағым жүйесінің сұлбасы

Осы ағымды жүйеде көрсетілгендей, терең крекинг пешінде шикізат ретінде алғашқы айдау мазутынан бөлінген 350°C дейінгі фракция және 350°C жоғары қалдықты жеңіл крекингтеумен алынған 200-350°C фракция қолданылады. Ауыр шикізат құрамында 350°C дейін қайнайтын фракция болмайды және жеңіл крекинг пешіне негізінен жеңіл крекингтен алынған шығыны көп емес газойл фракциясы түседі. Мұндай жағдайда қондырғыны бір пешті жүйемен жүргізу тиімді. Екі пешті қондырғының екі пешінде (жеңіл және терең крекинг) өңдеу тиімділігін арттыру үшін шикізаттың айналмаған бөлігін қайта беру көзделген.

Рециркулят пен жаңа шикізат мөлшерінің қатынасын рециркуляция коэффициенті K_1 , ал крекинг пешке түскен барлық шикізаттың жаңа шикізат мөлшеріне қатынасын салу коэффициенті K_2 деп атайды. K_1 , K_2 арасында $K_2 = K_1 + 1$ байланысы болады. Шикізатты бір реттегі крекинг тереңдігі көп болған сайын рециркуляция коэффициенті аз және жаңа шикізатқа есептегендегі қондырғы қуаты тиісінше жоғары болады. Бірақ бір рет өткізудегі крекинг тереңдігінің өсуі бензин шығымын кемітуге, кокс пен газ түзілудің өсуіне әкеледі.



24-сурет. Термиялық крекинг қондырғысының технологиялық жүйесі

Термиялық крекинг қондырғысының технологиялық жүйесін қарастырайық. Шикізат (1) сораппен (2) жылу алмастырғышқа беріледі, онда крекинг қалдық жылу есебінен жылынып, екі ағымға бөлінеді.

Ағымның біреуі (3) ректификациялау бағанасының төменгі бөлігіне түседі, ал екінші (9) төменгі қысымды буландырғыштың жоғары бөлігіне жіберіледі. (9) буландырғышқа түскен шикізат ағымы ауыр газойль фракцияларымен байиды және (10) сораппен (3) беріледі. (3) төменгі бөлігінен (7) пеш сорабымен (11) ауыр шикізат пешіне беріледі. (3) бағана бітеу тәрелкемен екіге бөлінеді. Осы тәрелке арқылы төменгі бөліктен булар жоғарыға ауысады. Ал сұйықтық

болса, жоғарыдан төменге түспейді де, бітеу тәрелкеге жиналады, ол (8) сораппен алынып (12), жеңіл шикізат пешіне терең крекингтеуге беріледі. Рекификациялау бағанасына шикізатты алдын ала берумен және оны реакция өнімдерімен араластырумен бірнеше мәселелер шешіледі: реакция өнімдерінің жылуын пайдаланады, шикізаттан жеңіл фракциялар айдалады, реакция өнімдері суытылады.

(11) және (12) пештерден шығушы крекинг өнімдері бірігіп (13), өз алдына тұрған реакциялық камераға түседі, одан (14) жоғары қысымды буландырғышқа өтеді. (14) крекинг өнімінің бу-сұйық қоспасы екіге бөлінеді: бу мен сұйыққа. Сұйық бөлігі (крекинг қалдық) өз ағымымен (9) төменгі қысымды буландырғышқа түседі, онда қысымының төмендеуі нәтижесінде газойл фракциясы буларының бөліну процесі жүреді. (3) бағана сияқты (9) буландырғыш бітеу тәрелкемен екі бөлікке бөлінеді. Газойл фракциясының буы (9) төменгі бөлігінде крекинг қалдықтан бөлінгеннен соң бітеу тәрелке арқылы жоғары бөліміне түседі, онда қарсы қозғалушы сұйық шикізатпен кездеседі. Шикізатпен жанасып, газойль фракциясының буы аздап конденсацияланады. Газойльдың конденсацияланбаған бөлігі (9) жоғарысына шығып (15), конденсатор-тоңазытқыш арқылы (16) рефлюкс сыйымдылығына түседі. (16) газойлдың бір бөлігі (9) ағым есебінде қайта беріледі, ал балансты мөлшері қондырғыдан шығарылады. Реакция өнімдерінің бу фазасы (14) буландырғыштан (3) ректификациялық бағанаға жіберледі. (3) жоғарысынан бензин фракциясы мен газ булары шығады. (4) конденсацияланғаннан кейін конденсацияланған бензинмен газ қоспасы (5) сеператорға түседі, одан бензин мен газ әрқайсысы өз алдына ағын есебінде шығарылады. Бензин (18) бағанада тұрақтандырылады да, қондырғыдан шығарылады. (3) бүйірлі ағыннан шикізаттың жеңіл бөлігімен реакцияласпаған газойль (12) пешке, ал төменгі өнім – шикізаттың ауыр бөлігі мен қайта берілуші крекинг қалдық (11) пешке жіберіледі.

Техникалық көміртегін (күйе) өндіру үшін шикізат дайындайтын қондырғыларда қатаңдау жағдайлар қолданылады - (11) шығатын жердегі 500°C дейін көтеріледі, ал (12) шығарда -550°C дейін, қысым 5,6 МПа дейін және 12-7,0 МПа дейін көтеріледі.

Термиялық қондырғылардағы аппараттарда қысым жоғары болады. Жоғары қысым бағаналар мен буландырғыштарда жоғары

температура ұстап тұруға, ол өз кезегінде пешке қайта берілетін ағынның температурасын көтеруге мүмкіндік береді де, оны крекинг температурасына дейін қыздыруға отын шығынын кемітеді. Жоғары қысым болғандықтан, аппараттардың мөлшері азаяды.

Технологиялық режимі

Төменде мазуттан мөлдір дистилляттар мен газдар алумен жұмыс істейтін термиялық крекинг қондырғысының технологиялық режимі келтірілген.

19-кесте

Қондырғы бөлшектері	Температура, °С	Қысым, МПа
(11) ауыр шикізат пеші: кіруде шығуда	390-410 460-480	4,5-5,0 2,2-2,7
(12) жеңіл шикізат пеші: кіруде шығуда	290-320 530-545	5,5-6,5 2,2-2,8
(3) ректификациялау бағанасы: төменгі шикізатты аккумуляциялушы бөлігі	390-410 280-320	0,8-1,2
(9) төмен қысымды буландырғыш: жоғарғысы төменгісі	210-220 410-415	
Шикізатты аккумуляциялушы бөлігі жоғарғысы	280-300 120-200	0,15-0,30

Крекинг реакцияларын тоқтату үшін, құбырлы пештен немесе өз алдына тұрған реакциялық имек құбырдан шығарда крекинг өнімдерінің бу-сұйық қоспасының желісіне 160-165°C температурамен суытылған өнім беріледі.

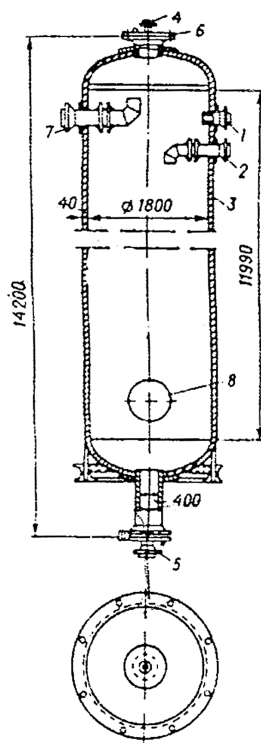
9.8. Процестің негізгі аппараттары және қондырғылары

Термиялық крекинг қондырғысының негізгі аппараттары: құбырлы пештер, реакциялық камералар, буландырғыштар және ректификациялау бағаналары. Термиялық крекинг қондырғыларының

құбырлы пештері шикізатты тек қыздыру мен аздап немесе толық буландыру үшін ғана емес, сонымен қатар оларда химиялық реакциялар жүргізу үшін қолданылады. Олардың айдау қондырғылары пештерінен айырмашылығы да осында. Крекинг-қондырғылар құбырлы пештерінде қыздыру мен реакцияға арналған бөлімдер бар, бірақ олардың дәл шекарасы жоқ, себебі шикізаттың ыдырауымен бірге оның қыздыруы да жүреді. Крекинг реакциясы бітетін құбыр бөлігін реакциялық имекқұбыр дейді. Реакциялық имекқұбырды пештің радиант бөлігіне орналастырады, себебі мұнда имек құбырдың жылу кернеуі конвекциялық бөлікке қарағанда 2-3 есе көп және сондықтан имек құбыр мөлшерін күрт көбейтуге мүмкіндік болады. Пештен шығушы крекинг өнімдерінің жылуы көп, температурасы жоғары болады. Бұл жылуды крекинг реакцияларын тереңдету үшін пайдаланады. Бұлар оқшау тұрған реакциялық камераға – диаметрі 2-3 м және биіктігі 15 м бос цилиндр аппаратына жіберіледі.

Реакциялық камераға булардың енуі жоғарыдан, ал шығуы төменнен болады. Камера өне бойы крекингке түсуші қоспа буымен толы болады және тез кокстенуші өнімдер жиналатын сұйық көлемі көп емес. Реакциялық камера қыздырылмайтындықтан, ал крекинг реакциясы жылу жұтумен жүретіндіктен, камерадан шығардағы ағынның температурасы кірердегіге қарағанда 30-40°C төмен.

Камераның көлемі жеткілікті үлкен болғандықтан, өнім онда көп уақыт (100 с дейін) болуы мүмкін, ал бұл крекингтің тереңдеуіне жағдай жасайды. Тәжірибе көрсеткендей, бензин мен газдың жалпы мөлшерінің 25 пайызы дейін реакциялық камерада түзіледі. Крекингтің бу-сұйық қоспа өнімдері реакциялық камерадан жоғары қысымды буландырғышқа түседі, ол – диаметрі 2-3 м және биіктігі 15-18 м бос қуыс аппарат.



25-сурет. Реакциялы камераның құрылысы

Бұл аппаратта фаза бөлінуі жоғары қысымда жүретіндіктен, буландырғыштың төменінен шығатын қалдықта көп мөлшерде газойль және бензин фракциялары болады. Жеңіл фракцияларды бөлу үшін төмен қысымды буландырғышты пайдаланады, оған дейін түсер алдында реакциялық жабдық көмегімен қысым 0,8-0,2-ден 0,15-0,3МПа-ға дейін төмендейді. Төмен қысымды буландырғышта ректификациялаушы тәрелкелер болады. Ол крекинг-қалдықтан тек жеңіл компоненттерді пайдалануға ғана емес, сонымен бірге буланған фракциялар буларының сууы мен конденсациялануы есебінен шикізатты қыздыру үшін де пайдаланылады. Қондырғының технологиялық режимі технологиялық регламент пен технологиялық картаға сәйкес ұсталады. Термиялық крекинг қондырғысы жұмысының шикізаты крекинг-қалдықты және дистилляттарды талдау нәтижелеріне негізделген жабдықтар көрсеткіштері арқылы байқалады. Егер өндеуге шайыры көп шикізат түссе, онда технологиялық картаға сәйкестендіріп, крекинг температурасын төмендету қажет.

Технологиялық режимді дұрыс жүргізу қондырғыны үзіліссіз көп уақыт пайдалануға мүмкіндік береді. Қазіргі қондырғының үздіксіз жұмыс істеуі бұрынғы 40-60 тәуліктен 90-150-ге жетті. Термиялық крекинг қондырғыларының тоқтауы оларды кокспен тазарту қажеттілігімен байланысты. Пеш құбырында отырған кокс имек құбырының бос қиылысын азайтады, ол пешке кіреберістегі қысымды көтереді. Кокстың жеткілікті мөлшерде отыруы реакциялық камераның, буландырғыштардың төменгі бөлігінде крекинг-қалдық құбырларында байқалады. Бұрын коксты тазалау үшін механикалық әдіс – қысылған ауамен істейтін ұрғыштар пайдаланатын еді. Қазір көпшілік зауыттарда экономикалық жағынан өте тиімді болып табылатын бу-ауа ағымда жағу қолданылады. Кокстың отыруын азайту үшін термиялық крекинг қондырғыларында шикізатқа, оны пешке берер алдында аз ғана турбулизатор қосу, яғни ағымның қозғалу жылдамдығын үдететін су беру ендірілуде. Температурасы 390-400°C шикізат ағымына түскен су бірден буланады. Бу фазасының көлемі күрт өсіп, шикізат араласады. Ағым жылдамдығы өседі. Әсіресе, кокс түзілуде шешуші рөл атқаратын құбыр қабырғасындағы шекара қабатта қозғалу жылдамдығының өсуі өте маңызды.

9.9. Висбкрекинг және оның жаңа түрлері

Висбкрекинг – vis, cosity ағылш. – тұтқыр, жұққыш мағынасында. Висбкрекинг термиялық крекингтің бір түрі. Висбкрекинг процесін пайдалану арқылы, терең вакуумды газойльді гидро-күкірттендіруден, ал ауырланған гудрондарды висбкрекингтен өткізіп, содан кейін қалдықты гидрогенизатпен араластыру арқылы, күкірті аз қазандық отынын алады.

Мұнайды терең өңдеудің көп қолданылатын түрі – мазутты вакуумда айдау, вакуум газойлі мен гудронды жеке-жеке өңдеу. Терең вакуумды айдаудан шыққан гудронды, жоғары тұтқырлығынан тікелей қазандық отыны ретінде қолдана алмайды. Мұндай гудрондардан тауарлы қазандық отынын алу үшін көп мөлшерде дистиллятты сұйылтқышты көп шығын жасау қажет болады, бұл мұнай өндеудегі вакуум айдауымен жеткен тереңдетуді жоққа шығарады.

Гудрондарды терең емес өңдеудің ең қарапайым тәсілі – ол тұтқырлықты төмендету мақсатында жүргізілетін висбкрекинг процесі, бұл сұйылтқыш шығынын 20-25% масс. кемітеді, сонымен қатар қазандық отынының мөлшерін тиісінше өсіреді. Одан кейінгі крекинг қалдықтың тұтқырлығының өсуін, жоғары тұтқырлық көрсететін тығыздалған карбендер мен карбоидтар түзілуі қамтамасыз етеді. Крекинг қалдықтың тұтқырлығының тез төмендеуінен температураның көтерілуі висбкрекинг жүру уақытын тиісінше қысқартады.

Соңғы жылдары висбкрекинг шикізатының ауырлай беруі байқалады, дистиллятты фракциялардың алыну тереңдігінің өсуімен және ауыр мұнайдың жоғары асфальтты-шайырлы заттарын көп құрайтын қалдықтарын өңдеудің нәтижесінде тұтқырлығы мен кокс түзушілігі жоғары болғандықтан, оларды өңдеу едәуір қиындады.

Шикізаттың тұтқырлығын ең төменгі деңгейге жеткізуде қондырғы аппаратында кокс түзілуде және алынған қазандық отынының тұрақтылығын қамтамасыз етуде жоғары тиімділікке жету үшін төмендегідей шаралар көзделген:

- висбкрекинг шикізатына арнайы ароматтанған қоспа қосу;
- шикізатқа көбіктенуге қарсы жуғыш ұнтақ қосу;
- шикізатты турбулизациялауға висбкрекингтің тұрақтанған бензинін беру;
- реакция аумағына аса қызған су буын беру.

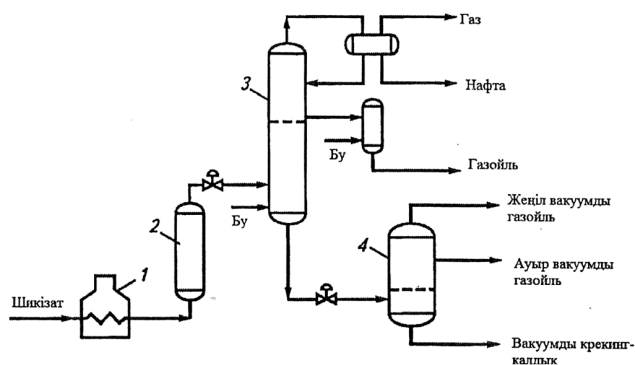
Процестің экономикалық және пайдалану көрсеткіштері пештер құбырының кокстенуіне байланысты, ол құбырдың кокспен бітелуін және оның өткізу қабілетін шектейді.

Жоғары ароматтанған сұйылтқыштар қоры аз жағдайда, тұрақты қазандық отынын алуда пештік висбрекингтің тиімділігі көп жоғары болады.

Висбрекингтің осындай түрлері мөлдір отындар шығымын көп өсірмейді, газ бен бензин шығымының қосындысы 6% шикізатты құрайды, сондықтан соңғы кездері сутегінің қатысуымен немесе сутегіне бай құрамдастың қолданылуымен жүретін процесс іске асырыла бастады.

9.10. Висбрекингтің технологиялық сызбанұсқасы

Өндірісте висбрекингтің негізінен екі түрін қолданады: реакциялық шығару камерасын (сокер камералар) (28-сурет), және пешті камералар (29-сурет) қолданумен жүретін висбрекинг. Пешті крекинг аз қатынас уақыты бар жоғары температуралы процесс, ал сокер-камерасы бар пешті крекинг – үлкен қатынас уақыты бар төмен температуралы процесс болып табылады.

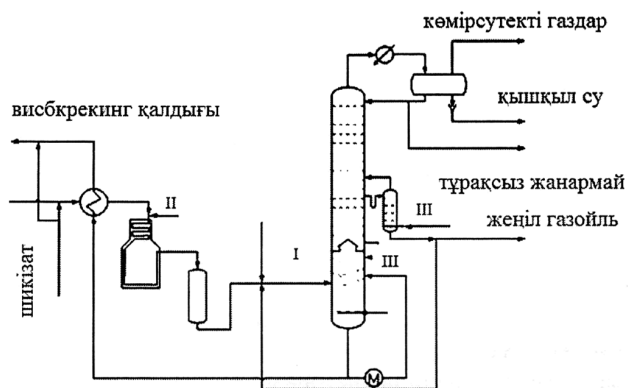


26-сурет. Сокер камерасы және вакуумды-буландырғышы бар висбрекинг қондырғысының жалпы технологиялық сызбанұсқасы:

*1 – пеш; 2 – сокинг-камера; 3 – фракционирлеуші бағана;
4 – вакуумды буландырғыш.*

80-жылдардың басынан шығарылатын реакциялы камералары бар түрі кең тараған. Шелл және Луммус фирмаларымен осындай камераларды қолданатын ондаған қондырғылар салынған. Реакциялық камераларды қолдану төмен жылу қуаты бар пешті қолдануға мүмкіндік береді, бұл түтінді газдардың жылуын пайдалануды жеңілдетеді, шығарылатын су буының аз мөлшеріне әкеледі. Луммус фирмасы реакциялық камерасы бар висбрекинг процесінің жай (пешті) процеске қарағанда келесі ерекшеліктерін көрсетеді. Айналыс шығынының төмендеуі; пештің кіші көлемі; шығындарды 10-15%-ға кеміту; түтінді газдардың жылуын пайдалану үшін жабдықтардың кіші көлемдері; қысымның төмен айырмасы және пеште отынның аз шығыны; өнімдердің жоғары шығымы және жақсы селективтілігі; жөндеу аралықтың ұзақтығы 1 жылға дейін және т.б.

Реакциялық камерасы бар висбрекинг процесі енгізілуінің маңызды ерекшелігі – энергиялық шығындардың төмендеуі болып табылады. Тік цилиндрлі реакциялық камералар тиімді құрылым ретінде ұсынылады. Аталған камераларды қолдану реакциялық жыланша түтіктегі шикізаттың айналу тереңдігін кемітуге және оны сокер-камераға қажет өлшемге дейін жеткізуге мүмкіндік береді.



27-сурет. Пешті висбрекинг қондырғысының жалпы технологиялық сызбанұсқасы:

I – экстрактар немесе крекинг қалдықтары;

II – су немесе су буы; III – су буы.

Егер пешті висбрекинг кезінде шикізатты 480°C-қа дейін қыздыру қажет болса, ал реакциялық камерасы бар висбрекингте сол айналу тереңдігіне жету үшін 450-455°C температура жеткілікті.

Реакция өнімдері жоғарыдан төменге өтетін термиялық крекингтің қондырғыларындағы дәстүрлі реакциялық камераларға қарағанда, бұл жағдайда өнім пештен төменнен кіріп, жоғарыдан шығады, бұл сұйық фазаның реакция аймағында болу уақытын арттыруға мүмкіндік береді және бастапқы шикізаттың айналу дәрежесінің артуына әкеледі. Реакциялық камерасы бар висбрекингтің материалдық балансы құбырлы жылынша түтігінде қолданылатын материалдық баланс тәрізді.

Висбрекинг кезінде реакциялық камера мен қазандық отынның қасиеттері құбырлы жыланша түтігінде алынған бірдей, бірақ реакциялық жыланша түтігінде процесті жүргізген кезде қолданылатын температуралар жоғары болғандықтан, сұйықтың қабырға қабықшасының қызып кетуі салдарынан қазандық отынның тұрақтылығы реакциялық камераны қолданумен жүретін висбрекинг арқылы алынатын отынынан жоғары.

Пешті тазалаудың қиындығы мен камераны кокстан тазалау шығыны камерасы бар висбрекинг қондырғысының кемшілігі болып табылады. Бұл тазалау жыланша түтігі бар қондырғыда сирек жүргізіледі, алайда ол үшін күрделі қондырғы қажет. Қазіргі уақытта Фостер Уилер мен ЮОПи фирмалары жыланша түтікті висбрекинг процесінің бірігіп жасаған жоспарын ұсынып отыр. Өзінің технологиясы бойынша өндірістік қондырғылардың біраз бөлігін құраған Шелл фирмасы, шығатын реакциялық камерасы бар висбрекинг процесінің лицензиары болып табылады.

Гидровисбкрекинг. Гидровисбкрекинг технологиясы мұнай фракцияларында жоғары температура мен қысымда сутегі ерігіштігінің өсуіне негізделген.

Гидровисбрекингтің артықшылықтарына төмендегілерді жатқызады:

- *шикізатты, ондағы асфальт-шайырлы заттар мен металорганикалық қосылыстардың мөлшеріне қарай шектелмей өңдеу мүмкіндігі;*
- *шикізаттың ауысу тереңдігін алашақ шекте ұстау мүмкіндігі;*
- *алынатын өнімдердің жоғарғы сапасы.*

**Висбрекинг пен гидровисбрекинг шикізаты
өнімдерінің салыстырмалы сипаттамасы**

Көрсеткіштер	Шикізат	Сұйық өнім	
		Висбрекинг	Гидровисбрекинг
Тығыздық, г/см ³	999	980	975
Тұтқырлық, нс/м ²	2500 126	106 15	51 9
Фракция шығымы, % масс.	18	27	34
	17	27	29
	65	44	35
Күкірт мөлшері, %	4,3	3,8	3,5

9.11. Кокстеу процесінің жүргізілуі

Дистилляттармен бірге соңғы өнім ретінде мұнай коксі де алына-тын термиялық процесті кокстеу деп атайды. Қазіргі кезде кокстеу ауыр шикізаттан мөлдір мұнай өнімдерінің шығымын арттыруымен қатар, өндірісте көп қолданыс табатын мұнай электрод коксін өндіруде кеңінен қолданылады.

Кокстеу мақсаты. Термиялық крекингте кокс түзілу процестің одан әрі тереңдей түсуін шектейді. Егер кокстың түзілуін пайдасыз жанама өнім деп санамаса, онда мөлдір дистилляттар шығымын көп көтеруге болады.

Кокстеу немесе көмірді жартылай кокстеу – ауасыз қыздыру арқылы жүретін термиялық деструктивтік процестерге жатады. Кокстеу – 1100°С дейін, ал жартылай кокстеу процесін 500-550°С жүргізеді.

Қазіргі кезде әлемде шамамен 25 млн.т кокс өндіріледі, оның ішінде АҚШ-та 20 млн. т/ж, мұның 90% жай кокстеу қондырғыларында (ЖКК), ал қалғаны – термоконтактты кокстеу (ТКК) және кубтағы батарея қондырғыларында іске асырылады. АҚШ-та кокстеу процесі тез өсуде, тек электрод коксін өндіру мақсатында ғана емес, сонымен қатар негізінен мұнай қалдықтарын терең өңдеп, отын

дистилляттарының мүмкін болған мөлшерін көп өндіру мақсатында жүргізілуде. Осыған байланысты шамамен жалпы кокс өндірудің 55% сапасы төмен, жоғары күкіртті отын есебінде қолданатын кокс үлесіне тиеді, ал тек қалған 45% қыздырылған электрод коксы (сонымен қатар 2% – инелік кокс).

Мұнай коксі алюминий өндірісіне қажет күйдірілген анодтар мен графиттелген электродтар алуда, болат балқытуда көптеп пайдаланылады. Сондай-ақ конструкциялық материалдар дайындауда, кремний өндірісінде, абразив материалдарын дайындауда, химия және электротехника өндірісінде, ғарыш саласында және атом электр стансаларында және т.б. қолданылады.

Қондырғы түрлері. Мұнай қалдықтарын кокстеуді қазіргі кезде өндірістік көлемде үш әдіспен іске асырады: тегіс қыздырушы кубтарда (мезгілді процесс); қыздырылмайтын кокс камераларында (жартылай мезгілді процесс); кокс жылу бергішінің қайнаушы қабатында (үздіксіз процесс).

Кубтарда кокстеу процестерінің ең ескі қондырғылары елдегі МӨЗ құрамында 1920 ж. салынған. Қондырғының негізгі жабдығы болып кокс кубы саналады, ол ашық отпен қыздырылатын тегіс цилиндр тәрізді. Қондырғы ескі, бірақ олар әлі күнге дейін пайдаланылады.

Мезгілді кокстеуде ыдырау өнімдері реакция аумағынан үздіксіз шығарылады да, қалдық біртіндеп ауырланып, кокске айналады. Кокс құрамында ұшқыш заттар аз болады, оны қосымша пісіру қажет емес. Куб қондырғыларында крекинг қалдықтар мен пиролиз шайырынан басқа әдістермен алуға болмайтын кокстың арнайы түрлерін алады.

Қыздырылмайтын камераларда кокстеу немесе жай кокстеу қазіргі кезде дүниежүзінде өте көп тараған процесс. Мұнай коксінің негізгі мөлшері (90%-дан астамы) жай кокстеу қондырғыларында өндіреді.

Жай кокстеу шикізаты құбырлы пеште 500°C дейін қыздырылады да, қуыс тік орнатылған цилиндр тәрізді аппаратқа – кокс камерасына (реакторға) жіберіледі. Камерада шикізат көп уақыт болады және онда жылудың аккумуляциялануының есебінен кокстенеді. Камераның жоғары жағынан жеңіл дистилляттар ағымы шығады. Реактор кокспен 70-90% толған соң ішкі заттың ағымы басқа камераға ауыстырылады, ал үзілген камерадан кокс түсіріледі.

Жай кокстеу процесі коксті түсіруге байланысты мезгілді, ал ішкі затты беру мен дистилляттық өнімдерді шығаруға келгенде үздіксіз сипат көрсетеді.

Жалған қабатты кокстеуде қыздырылған шикізат жоғары температураға дейін қыздырылған қозғалушы инертті жылу алмастырғышпен жанасып, реакциялық аппаратта осы жылу алмастырғыш бетінде кокстенеді. Реакциялық аппараттан регенераторға бетінде кокс отырған жылу бергіштің бір бөлігі біртіндеп шығарылады. Регенераторда қажетті температураға дейін қыздырылады. Қызған жылу бергіш реакция аумағына қайта беріледі.

Кокстеуге қажетті жылудың негізгі мөлшерін шикізаттың қызған жылу бергішпен жанасуының нәтижесінде алатындықтан, шикізатты реакторға беру алдында жай кокстеу температурасына қарағанда, төмендеу температураға дейін қыздыруға болады. Бұл өте жоғары тұтқырлы, шайырлы өнімдерді құбырлы пештерде қыздырғанда имек құбырдың тез кокстеуіне алып келетін өңдеуді жетілдіреді.

Жұмыс істейтін үздіксіз кокстеу қондырғыларында жылу бергіш есебінде бөлшек мөлшері 0,3 мм дейін ұнтақ кокс пайдаланылады, ал кокстеу процесі жылу бергіштің қайнаушы қабатында жүргізіледі. Коксті жылу бергішті қозғалтуда пневмо-транспорт принципі пайдаланады. Негізгі қозғаушы күш болып кокс бөлшектерін өзімен ілестіріп алып кететін бу немесе газ саналады. Пневмотранспорттың әртүрлі жүйелері болады: сұйытылған қабатта және тығыз қабатта. Қайнаушы қабатта үздіксіз кокстеуде бірден үш процесс жүреді: ыдырау мен тығыздану өнімдерінің түзілуімен жүретін кокстеудің өзі – кокс пен ұшқыш заттардың бөлінуі жүретін коксті пісіру процесі және бу фазасында болатын кокстеу өнімдерінің екінші ыдырау мен тығыздану реакциялары.

Кокс жылу бергіштің жоғары температурасы ыдырау өнімдерінің булануына және олардың кокс бөлшектерінің бетінен бөлінуіне көмектеседі. Өнімдердің қайта түзілу мүмкіндігі азаяды. Сондықтан үздіксіз кокстеуде, жай кокстеуге қарағанда, кокс шығымы аз болады.

Кокстеудің шикізаты. Кокстеуге жоғары молекулалы мұнай қалдықтарын салады, олар: гудрондар, термиялық крекингтің крекинг-қалдықтары, май өндіру қондырғысынан асфальттар мен экстракттар, пиролиз шайырлары.

Шикізаттың негізгі қажетті көрсеткіштері болып химиялық құрамы (шайырлар, майлар, асфальтендер, күкірт мөлшері), кокстену, механикалық қоспа мөлшері саналады.

Кокстеуге жіберілетін қалдықтар жоғары молекулалы көмірсутектерден, шайыр-асфальтенді заттардан, карбендерден және карбоидтардан тұрады. Шикізаттағы компоненттер қатынасы мұнайдың шығу тегіне, қалдықты алудағы процесс жағдайына байланысты. Күкірттің мөлшеріне байланысты шикізат аз күкіртті және күкіртті болып бөлінеді. Аз күкіртті шикізаттан коксте күкірт мөлшері 1,5% көп емес өнім алады.

Ең көп тараған шикізаттар арасынан (гудрондар, мазуттар, крекинг-қалдықтары) күкірттің кокс пен шикізаттағы мөлшерінің қатынасы 1,2-1,9 аралығында болады, бірақ кейбір екіншілік өңдеуден алынған мұнай фракцияларын кокстеуден алынған коксте күкірттің мөлшері шикізаттағы күкірт мөлшеріне қарағанда аз болады.

Мұнай коксін пайдаланушылардың негізгі талабы оның құрамында күкірттің аз болуы. Сондықтан өндіріске құрамында шикізат мөлшері 0,5-0,8% көп емес шикізат жіберіледі. Қазіргі кезде күкіртті шикізаттардан да кокс алудың технологиясы жасалған. Бірақ мұндай жүйемен алынған кокстің құны аз күкіртті қалдықтардан алынғанда көп жоғары.

Шикізаттың кокс түзілу қабілеті стандартты жағдайда анықталатын кокстену көрсеткішімен сипатталады. Кокстеу процесінде, кокстенетін шикізат құрамында шайыр-асфальтен заттары көп болған сайын кокс шығымы өседі. Экономикалық жағынан шикізаттың кокстенуі 10%-дан кем болмауы тиімді. Бірақ шикізаттың құрамында шайыр-асфальтен заттары көп болып, оның кокстенуі 20% асып кетсе, онда шикізаттың қыздыру пешінде тез кокстенуі орын алып, қондырғының аралық жүру уақыты азаяды.

Өнімдердің құрамы мен қасиеті. Газ құрамы термиялық газына ұқсас, бірақ қаныққан көмірсутектерінің мөлшері көп. Кокстеу температурасын көтеру газ құрамында қанықпаған көмірсутектердің мөлшерін көбейтеді. Мысалы, кокстеу температурасын 490°C-ден 510°C дейін көтеру алкендер мөлшерін 16-18%-дан 22-25%-ға дейін өсіреді.

Кокстеу бензинінің құрамында қанықпаған көмірсутектері мен күкірт көп болғандықтан, оны алдын ала тазалаудан өткізбесе, тауар бензинін дайындауда пайдалану қиындайды. Бензиндердің сапасын

Технологиялық жүйе. Екі блокты жай кокстеу қондырғысының жаңартылған жүйесі. Шикізат (1) сораптармен алынып, екі қатар ағыммен (2) жылу алмастырғыш арқылы (онда (16) бағанның қайта айналу шығынымен қыздырылады) өтіп, (5) пештердің имек құбырының шыңдау бөлігіне түседі. Қыздырылған шикізат (16) бағананың каскадты тәрелкелеріне түседі. (16) бағанада шикізат реакциялық камералардан түскен булармен жанасып, 400°C дейін қызады. Кокстеудің жоғары қайнаушы конденсацияланған өнімдерімен жаңа шикізат қоспа түзіп, (16) астынан (7) сораптармен (6) құбырлы пештердің имек құбырына жіберіледі. Иmek құбырлардан шикізат (14) екі бірге істейтін камераларға түседі.

Кокстің сапасын жақсарту үшін кокстеу процесінің булары арқылы камераларға қосымша жылу береді. (16) ауыр газойл алынып, (8) сораппен (5) пештердің имек құбырларының сол жақ бөлігі арқылы өтіп, 525°C дейін қыздырылады да, шикізатпен араласуға (9) ауыстырушы шүмектер бағытталады. Ауыр газойл камераларға шикізатпен қоспа күйінде ғана емес, сонымен қабат өзінше де, шикізатты беруді тоқтатқаннан кейін 6 сағат бойы коксті «жұмсарту» мезгілінде де беріледі. Ауыр газойлды беруден кокстің механикалық қаттылығы артады және ұшқыш заттар мөлшері азаяды.

Кокстеу циклінің соңында кокстеу камерасына көбіктендірмеуші присадка (қосымша зат) енгізеді, бұл шикізаттың көбіктенуін азайтады да, бағанада, пеш сораптарында және пештердің реакциялық имек құбырларында кокстің түзілуін болдырмайды. Кокс камераларынан шығатын булар температурасын азайту үшін оның жоғары бөлігіне жеңіл газойл беріледі.

Камерадан реакция өнімдері (16) ректификациялау бағанасына жіберіледі. Бағананың төменгі бөлігі каскадты тәрелкелермен, жоғары ректификациялаушы тәрелкелермен жабдықталған. Бағананың жоғары бөлігінде реакция өнімдерінің фракцияға бөлінуі жүреді.

Бензин булары мен газ бағананың жоғары жағынан (17) ауа конденсатор тоңазытқышқа және (18) су тоңазытқышына түседі. (18)-ден конденсат (19) су газбөлгішке беріледі, онда газдың бензиннен және бензиннің судан бөлінуі орын алады. Су (22) сыйымдылыққа шығарылып, (6) пештер ағымдарының турбулизаторы ретінде (30) жылу алмастырғышта алдын ала қыздырудан кейін) пайдаланады.

(16) бағанадан екі бүйірлі ағындар – жеңіл және ауыр газойлдар шығады. Бұл ағындар (21) буландырушы бағананың секцияларына түседі. Жеңіл газойл (21) бағананың жоғары секциясынан (31) сораппен (30) турбулизаторды қыздырушы жылу алмастырғыш, (33) буландырғыш, (34) ауа мен (35) су тоңазытқыштары арқылы өтеді, ал одан соң қондырғыдан шығарылады.

Ауыр газойл (21) бағананың төменгі секциясынан (29) сораппен (27) тұрақтандырғыштың шикізатты қыздыру жылу араластырғышы, (32) тұрақтандырғыш рибойлері, (36) буландырғышы, (37) ауа тоңазытқышы арқылы өтеді, ал одан соң қондырғыдан шығарылады.

(16) бағананың артық жылуы қайта айналушы ағынмен (15), сораппен (10) тәрелкеден алынып, шикізатты (2) қыздыру жылу алмастырғышы, (3) буландырғыш және (4) ауа тоңазытқыш арқылы өтеді, ал одан кейін бағанаға қайта келеді.

(19) су-газ бөлгіштен бензин фракциясы (20) сораппен (27) жылу алмастырғышы арқылы (26) тұрақтандырушы бағанаға бағытталады. Тұрақтандырушы бағанада бензиннің бутансыздану процесі жүреді. (26) жоғарысынан булар (25) конденсатор-тоңазытқышқа түседі, одан бу-сұйық қоспа (24) газ сепараторына жіберіледі, мұнда тұрақтандырушы газға және тұрақтандырушы басқа фракцияға бөлінеді. Газ қондырғыдан шығарылады, ал басқа фракция (26) бағанаға ағын есебінде қайта беріледі. (26) төменінен тұрақты бензин өзіндік қысымымен (32) қайнатқыштан, (38) ауа және (39) су тоңазытқыштарынан өтеді. Эжекторда бензин қайта айналушы сілтімен араласады, одан (41) сыйымдылықта бөлінеді. Тұрақтылығын жақсарту үшін бензинге қондырғыдан шығар алдында тотықтыруға қарсы заттар қосады.

Жай кокстеу қондырғыларының реакциялық камералары айналма графигі бойынша жұмыс істейді. Бұл график бойынша оларда мынадай ауыспалы циклдер: реакция, коксті суыту, коксті түсіру және камераны тазалау болады.

Бастапқы кезде шикізатты жұмысқа қосылмай тұрған камераға бергенде оның қабырғасы ыстық шикізатпен қызады. Бұл кезеңде булану процесі крекинг процесіне қарағанда басым болады, ал реакциялық камераның жоғарысынан шығушы дистиллят толығымен шикізаттың ыдырамаған жеңіл фракцияларынан тұрады. Камераның

төменінде оған түскен шикізаттың ауыр бөлігі жиналады. Бірінші кезеңнің ұзақтығы шикізаттың сапасына және ол қай температураға дейін қыздырылғанына байланысты.

Кокс – көміртектің мөлшері көп болатын, бензолда ерімейтін қатты зат, бірақ күкірт көміртекте еритін карбендерден және барлық еріткіштерде ерімейтін карбоидтардан тұрады. Кокстегі C:H атомдарының арақатынасы 2:4 құрайды, ал төменгі температураларда алынған үлгілер үшін ол айтарлықтай төмен (1,1:1,25).

Кокстің тығыздығы 1,4- 1,5 г/см³. Кокстегі карбендердің мөлшері өте көп емес – әдетте 2%-дан аспайды және неғұрлым кокстың түзілу температурасы жоғары болған сайын, соғұрлым төмен болады. Карбендер – үлкен молекулалы қосылыстар. Олардың орташа молекулалық массасы – 100000-135000. Карбоидтар тігілген үшөлшемді полимер, оның көміртек атомдарының басым көпшілігі конденсацияланған арендік құрылымдарда болады.

Сұйық фазада алкандарды, алкендерді және циклоалкандарды термиялық ыдыратқанда, кокс олардың терең ыдырау өнімдерінің екіншілікті реакциялар нәтижесінде түзіледі. Тікелей осы көмірсутектерден кокс түзілмейді. Арендердің термиялық ыдырауы кезінде, кокстың түзілуі олардың құрылысымен байланысты әртүрлі жылдамдықпен жүреді. Мысалы, кокс түзілу жылдамдығы мына қатар бойынша кемиді:

Нафтацен>α-метилантрацен>β-метилантрацен>антрацен>1,6-диметилнафталин>нафталин

Ароматты көмірсутектердің кокс түзу қабілеті – олардың молекуласындағы әлсіз байланыстың беріктігі азайған сайын және олардың радикалмен қосылу реакциясына түсу жылдамдығы көбейген сайын артады. Көмірсутектердің осы реакцияға түсу қабілетін метил радикалына ынтықтылығымен сипаттауға болады, ол метил радикалының берілген көмірсутекке қосылуының жылдамдық тұрақтысының эталонға қабылданған көмірсутектің тұрақтысына қатынасымен өлшенеді. Мысалы, нафтацен, аценафтилен, антрацен, пирен, фенантрен және нафталин үшін бензолмен салыстырғандағы метил радикалына әсері, сәйкес 9250,1030, 820, 125, 27 және 22 құрайды.

Қазіргі уақытта ең көп тарағаны – баяу кокстеу қондырғыларындағы жартылай үздіксіз процесс.

9.13. Инелік кокс өндіру технологиясының ерекшелігі

Соңғы жылдары электрмен балқыту процестерінің жұмысын жақсарту мақсатында, жоғары тоқ күшіне (30-35 ом/см²) есептелген, жоғары сапалы графиттелінген электродтар көп қолданылуда. Шет елдер және өз еліміздің тәжірибелері көрсеткендей, мұндай электродтарды аз күлді және аз күкіртті, инелік құрылымды деп аталатын кокс негізінде алуға болады. Тек қана инелік кокстен жасалған арнайы электродтар ғана өте қажетті төмендегідей қасиеттерді көрсете алады: *төменгі термиялық кеңею коэффициентін және жоғары электр өткізгіштікті.*

Дүниежүзінде инелік кокс өндіру көлемі қазір 2,0 млн. т/ж құрайды. Инелік кокстың ең көп өндірушісі – АҚШ, Жапония, Ұлыбритания және Нидерланды елдері.

Қазақстанда өндіріс-тәжірибелік инелік кокс Атырау және Павлодар МӨЗ ЖКҚ коксты пісіру секциясында алынуда және бұл бағытта өндірісті жүйелі жолға қою саласында жұмыс атқарылуда. Инелік кокстың әдеттегі электрод коксынан қасиеті жөнінен көп айырмашылығы бар: талшықтарының айқын анизотроптылығы, гетероқоспаның аздығы, меншікті тығыздығының жоғарылығы және жақсы графиттелуі.

Инелік кокс өндіруде дәстүрлі шикізат болып термиялық крекингтің дистилляты, аз күкіртті ароматталған қалдықтар, каталитикалық крекинг газойльдері, май өндірісінің экстракттары, көмірсутектерді пиролиздеудің ауыр шайыры, сонымен қатар тас көмір шайыры саналады. Инелік кокс алудағы қондырғы аппараттары кәдімгі кокстеудегідей. Кокстеу температурасы инелік кокс өндіруде жай кокс алудағыдай, тек қайта айналу коэффициенті аздап жоғары және реактордағы қысым көптеу. Инелік коксты пісіру жай кокспен салыстырғанда, жоғарылау температурада (1400-1450°C) жүргізіледі.

Инелік коксты өндіруде МӨЗ дистиллятты шикізатты термиялы крекингтеу қондырғысының және ЖКҚ болуы қажет. Зауыттарда бар ароматталған қалдықтар жоғары қысымда (6-8 МПа) термиялық крекингтен одан ары қарай ароматтану және қалдықтың кокстену қабілетін арттыру мақсатында өткізіледі. Одан әрі дистиллятты-крекинг қалдық (ДК) ЖКҚ жіберіледі.

ЖКҚ күкіртті гудрондардан инелік коксталу үшін гудронды термиялық крекингтеу арқылы крекинг-қалдық алады, оны одан әрі вакуумды-айдау арқылы бөліп, жеңіл және ауыр вакуум газойлін алады, оларды одан әрі гидротазалаумен тазалап, кокстеп, инелік кокс алуға болады.

9.14. Пиролиз

Пиролиз процесі 700-900°C температурада, құрамында қанықпаған көмірсутектер көп болып келетін газдар қоспасын алу үшін жүргізіледі. Негізінен жоғары бағалы олефинді көмірсутектер мұнай-химиялық синтез шикізатын алуда қолданылады.

Пиролиз процесі арқылы көп мөлшерде этилен, пропилен немесе бутилен-дивинилді фракция алуға болады.

Пиролизге табиғи көмірсутекті газдар, серік газдар және өндірісте мұнайды тұрақтандыру кезінде бөлінген газдар, сол сияқты мұнай өңдеу өнімдері қолданылады. Пиролизге қатысатын мұнай өнімдеріне тікелей айдау бензині, ароматты көмірсутектер экстракциясы қондырғысының бензин-рафинаты қолданылады.

Пиролиз кезінде пиролизді газ және пиролиздің сұйық өнімдері түзіледі. Пиролиз газында әртүрлі компоненттер болады. Газды көмірсутектер пиролизінде бензинді шикізат пиролизіне қарағанда процесс температурасын жоғары ұстауы керек.

Сұйық өнімдер – шайыр және пироконденсат – пиролиз газын фракциялауда және тазалауда бөлінеді.

Пироконденсат пиролиз газын сыққанда және соңынан сығылған газды салқындатқанда түзіледі.

Сұйық өнімдер шығымы шикізатқа және процестер режиміне тәуелді.

Шикізаттың молекулалық салмағы өсуімен және процесс температурасының төмендеуімен сұйық өнімдер мөлшері көбейеді.

800°C және одан жоғарыда шайыр және пироконденсат шығымы құрайды: этан пиролизінде 3 масс.%, пропан пиролизінде 10 масс.%, т.б.

Жоғары температуралы пиролиз шайырында ароматты көмірсутектер, соның ішінде бензол (25-30%) және толуол (10-15%) көп болады.

Пиролиздің сұйық өнімдері автобензиннің компоненті ретінде ароматты көмірсутектер және басқа да химиялық өнімдер алудың көзі болып табылады.

Пиролизатты автобензинге бағыттаудан бұрын одан тұрақсыз диенді көмірсутектерді бөлу керек. Диенді бөлу алюмокобальтмолибденді, никелді катализаторлармен гидрлеп жүреді.

Гидрленгенде пиролизаттың октан саны біртіндеп төмендейді, бірақ тазалаудан кейін октан саны 82-85-ке өседі.

Қанықпаған көмірсутектерді өндіру пиролизі құбырлы пеште жүргізіледі және келесідей сатылардан тұрады:

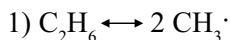
1. *Пиролиздің өзінің бөлімі.*

2. *Пиролиз газын тазарту және компримирлеу бөлімі.*

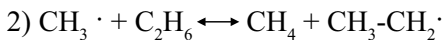
3. *Газ бөлімі.*

Өтетін екіншілік реакциялардың көптүрлілігі процестің моделдеуін, әсіресе, шикізаттың табиғатының күрделенуінде және конверсия дәрежесінің өсуі кезінде қиындатады.

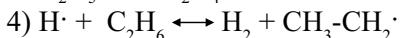
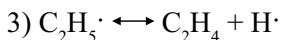
Қазіргі уақытта да, пештерді жобалау кезінде эмпирикалық тәуелділік және экспериментті тексеру өте маңызды қызмет атқарады. Алдымен этан мысалында парафиндердің пиролизінің мысалын қарастырайық. Тізбектің инициирленуі C_2H_6 молекуласының C-C байланысы бойынша екі метилді радикалға ыдырауымен жүреді:



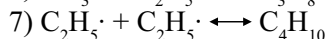
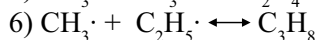
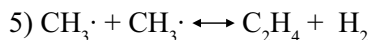
Кейін тізбектің берілу реакциясы жүреді:



және жалғасу реакциясы жүреді



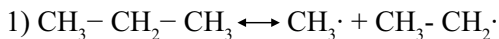
тізбектің үзілуі радикалдардың рекомбинациялануы бойынша жүреді:



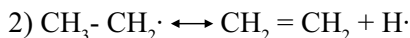
(1) және (7) реакциялар пиролиздік бастапқы деңгейлеріндегі этанның ыдырау өнімдерінің негізгісін көрсетеді. Әдебиетте бар берілгендерге сүйенсек, этанның пиролизінің этилен және $\text{H}\cdot$ болып табылады, ал $\text{CH}_3\cdot$ радикалы инициирлеу деңгейінде өте аз мөлшерде түзіледі.

Пропанның пиролизі кезінде тізбектің жалғастыру деңгейінде $\text{H}\cdot$ радикалы да, $\text{CH}_3\cdot$ радикалы да маңызды қызмет атқарады.

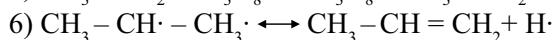
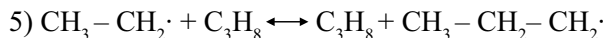
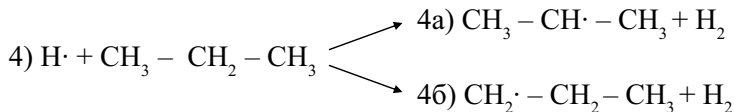
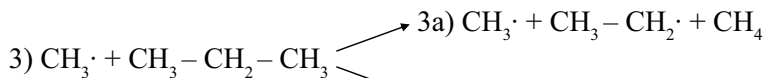
Инициирлеу:



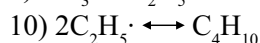
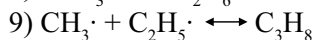
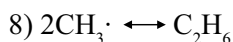
Этилді радикалдың тез ыдырауы реакциясы:



Нәтижесінде изо- немесе н-пропилді радикалдар түзіле алатын тізбектің жалғастырылуы жүреді:



$\text{H}\cdot$ және $\text{CH}_3\cdot$ радикалдары тізбектің ыдырауын ары қарай жалғастырады. Тізбектің үзілуі:



Көрсетілген пропанның ыдырау механизмі өнімдердің құрамына процестің бастапқы кезеңдерінде сәйкес келеді.

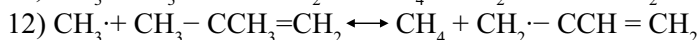
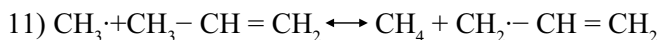
Пиролиз өнімдерінің құрамына температура үлкен әсерін тигізеді. Крекинг процесіне сәйкес келетін температураларда (3а) және (4а) реакцияларының қызметі (3б) және (4б) реакцияларының қызметіне қарағанда көп болады, себебі, біріншілік көміртек атомының С-Н байланысының үзілу энергиясы екіншілік көміртек атомына қарағанда, артық болады. Сәйкесінше, (6) реакция бойынша пропилен көбірек және (7) реакция бойынша этилен азырақ түзіледі.

Одан басқа C_4 және одан жоғары көмірсутектердің пиролиз процесінің жүруі барысында этилді радикал тек инициирлеу деңгейінде ғана емес, сондай-ақ тізбектің жалғастыру деңгейінде де түзіледі. Бұл жағдайда пиролиз өнімдерінің құрамы (2) және (5) реакциялары жылдамдығының қатынасына тәуелді болады.

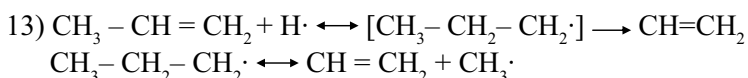
Төмен температураларда белсенділік энергиясы 45кДж/моль құрайтын (5) реакция маңызды рөл атқарады, ал белсенділік энергиясы 168кДж/моль құрайтын (2) реакцияның рөлі анағұрлым төмен болады. Нәтижесінде көбірек этан және азырақ этилен түзіледі. Ал жоғары температураларда керісінше, этилен көбірек, ал этан мен пропилен азырақ түзіледі. Бұл Аррениус теңдеуіне сәйкес, жоғарырақ белсенділік энергиясына ие болатын, температура өскен сайын (2), (3б) және (4б) реакцияларының жылдамдығының өсуімен түсіндіріледі.

Пиролиз процесі үшін тізбектің үзілу деңгейі өте маңызды болып табылады. Бастапқы көмірсутек бойынша реакцияның реті (8), (9) немесе (10) тізбектің үзілу реакцияларының қайсысының басым болуына тәуелді. Ол 0,5, 1 немесе 1,5-ті құрауы мүмкін. Парафиндердің олефиндермен (пропилен және изобутиленмен) ыдырауының тежелуі екі механизммен түсіндіріледі.

$CH_3\cdot$ радикалы басым болатын термиялық крекинг үшін бұл аллильді механизм деп аталатын механизммен түсіндіріледі. Осы механизмге сәйкес $CH_3\cdot$ радикалы пропилен немесе изобутиленмен төменбелсенділікті аллильді радикалдың түзілуімен сутек атомын бөледі:



Аллильді радикал ыдырау тізбегін жалғастыруға қабілетсіз, соның нәтижесінде $\text{CH}_3\cdot$ радикалын аллильді радикалмен алмастыру парафиндердің ыдырауының тежелуіне әкеледі. Пиролиз температурасында болатын тежелу этилен және метилді радикалға ыдырайтын толқынды қозған бөлшектің түзілуімен олефинге сутектің қосылу салдары болып табылады (Р.А. Калиненко жұмыстары):

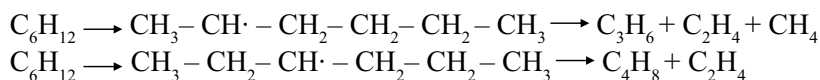


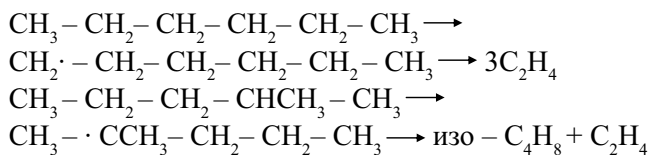
Ыдыраудың тежелуі өте белсенді $\text{H}\cdot$ радикалының белсенділігі төменірек $\text{CH}_3\cdot$ радикалымен алмастырылуы болып табылады. Парафин олефиннің ыдырауын сол (13) реакция арқылы жылдамдататыны анықталды.

Пиролиз шикізаты. Пиролиз процесінде олефиндерді алу үшін қажетті ең жақсы шикізаттың түрі – парафинді көмірсутектер. Қалыпты парафиндердің ыдырауы кезінде келесідей негізгі заңдылықтар байқалады – этан түгелдей этиленге айналады, пропан мен бутаннан үлкен шығыммен этилен және пропилен түзіледі, көміртек атомдарының саны 4-тен көп болатын парафинді көмірсутектерден 45-50 – (масс.) этилен, пропилен және C_4 және жоғары көмірсутектер алынады.

Қалыпты алкандар пиролизі кезінде этиленнің ең көп шығымын береді. Этиленнің максималдық шығымын этанның пиролизі береді. Этан>пропан>бутан қатары бойынша этиленнің шығымы азаяды. Алкан молекуласындағы көміртек атомдарының санын әрі қарай арттырғанда, пиролиздің негізгі өнімдерінің шығымы аз өзгереді.

Изоқұрылысты алкандар пиролиз кезінде тармақталмағандарға қарағанда этиленнің шығымын аз береді. Көмірсутектің тармақталуы неғұрлым көп болса, соғұрлым этиленнің шығымының азаюы да көп болады. Оны әртүрлі изомерлердің біріншілік ыдырау өнімдерін қарастырып түсіндіруге болады. Мысалы, C_6 алкандардың ыдырауының біріншілік өнімдерінің құрамы:



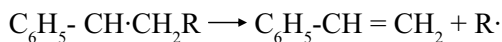


Ыдыраудың мүмкін бағыттарының жылдамдықтарының кез келген арақатынасында гексанның гидролизі 1 моль этиленнен (1 моль ыдыраған гексанға есептегенде) кем беруі мүмкін емес, изогександардың пиролизі кезінде этиленнің шығымы аз болады. Бұл кезде қалыпты алкандардың пиролизінен айырмашылығы сол, тек 1-алкендер ғана емес, қос байланыстары басқа орындарда болатын алкендер түзіледі. Бірақ екіншілікті реакциялар өнімдер құрамындағы бұл айырмашылықты айтарлықтай дәрежеде көбейтсе, изоалкандардың пиролизі кезіндегіге қарағанда көп, ал этилендікі аз болады.

Циклогексан және оның туындыларының пиролизі кезінде диендердің шығымы айтарлықтай және пиролиз газының құрамында этиленнің мөлшері алкандардың пиролизіне қарағанда аз, ал бутадиендікі көп болады. Диендердің массалық шығымы кемиді және циклогексанның туындыларының молекулалық массасы артқан сайын циклоалкандар мен алкандар пиролизінің нәтижелеріндегі айырмашылық азаяды. Циклопентандар пиролизденгенде циклогександарға қарағанда, диендердің шығымын айтарлықтай аз береді.

Бұл жағдайда диендер негізінен 1-алкендердің ыдырау өнімдері ретінде түзіледі. Бициклді циклоалкандар пиролизденгенде диендердің шығымын айтарлықтай көп береді; сонымен қатар триендер түзіледі, олардың екіншілікті реакциялары ауыр ароматтандырылған өнімдер түзілуіне әкеп соғады.

Орынбаспаған аминдер пиролизденгенде өзгеріссіз қалады: метилорынбасқандардан тек бір ғана газ тәрізді өнім – метан түзілуі мүмкін; алкил орынбасарында екі және одан да көп көміртек атомдары болатын арендер айтарлықтай дәрежеде стиролға және ыдыраудан түзілетін R радикалының құрылысымен анықталатын газтекес өнімдерге ыдырайды:



Метилорынбасқан арендер активтігі аз бензил радикалдарын түзу салдарынан тізбекті процесті тежейді, ал сақинамен ілескен әлсіз С-С байланысы бар арендердің айтарлықтай концентрациясы болғанда, тізбектерді инициирлеуі мүмкін.

Ароматты көмірсутектерден өте қатаң температуралар кезінде айтарлықтай дәрежеде кокс және шайыр түзіледі.

Пиролиз процесіне табиғи және ілеспе газдар, сонымен қатар мұнайдың өңдеу өнімдері де түсе алады. Табиғи газдар құрамында 93-98% метан, 2% дейін этан және 1% дейін пропан болады. Пиролиз процесі үшін тек этан мен пропан қолданылатын болғандықтан, табиғи газдар пиролиздің құндылығы төмен шикізаты болып табылады.

Ілеспе газдар және мұнайдың тұрақтанған өнімдерінде 60-70% этан, пропан және аса жоғары қайнайтын парафинді көмірсутектер болады, сондықтан да олар құнды пиролиздік шикізат болып табылады. Кейде пиролизге бүкіл ілеспе газды түсірмей, тек одан бөлінген этан, пропан және бутанды түсіреді.

Пиролизге пайдаланатын мұнай өңдеу өнімдеріне тіке айдау бензині мен ароматты көмірсутектердің экстракциялау қондырғыларынан алынатын бензин – рафинат жатады. Бензиндік фракцияларды пиролиздеу кезінде қосымша құндылығы жоғары өнімдер – бутadiен, бутилендер, ароматты көмірсутектер, күйе мен нафталин өндіруге қажетті шикізат алынады.

Тіке айдалған бензиндердің рафинаттармен салыстырғанда артықшылықтары бар, себебі құрамы негізінен қалыпты парафинді көмірсутектерден тұрады, ал рафинаттарда 50% дейін изопарафиндер болады.

Құбырлы пештерде пиролиз шикізаты ретінде керосин-газойльдік фракциялардың пайдалануы мүмкін. Бірақ бұл шикізат алдын ала дайындауды, күкіртті қосылыстардан тазартуды деароматтауды қажет етеді.

Пиролиз процесінің параметрлері. Процестің технологиялық параметрлері өңделетін шикізатқа және пиролиз кезінде қандай көмірсутектердің алыну қажеттілігіне байланысты болады. Олефиндердің жоғары шығымы қамтамасыз етілетін режим қалыпты деп есептелінеді.

Процестің маңызды параметрлеріне: *пиролиз температурасы, жанасу уақыты, шикізат буларының парциалдық қысымы жатады.*

Мысалы, пропан пиролизі кезінде температура өскен сайын, этилен мен пропилен шығымы артады. Пропилен шығымы өте төменгі температуралар кезінде максимумға жететіндіктен, осы параметрді өзгерту арқылы этилен мен пропилен арақатынасы мен шығымын реттеуге болады.

Этилен мен пропилен арақатынасын жанасу уақытын өзгерту арқылы да реттеуге болады. Этиленнің шығымы шикізаттың парциалдық қысымы төмендеген кезде де артады. Пиролиз процесі атмосфералық қысымға жақын қысым кезінде жүргізіледі, ал шикізатты су буымен сұйылту арқылы парциалдық қысымды реттейді.

Шикізатты су буымен сұйылту арқылы олефиндер молекулаларының өзара соқтығысуы ықтималдығын азайтады, нәтижесінде полимерлену және тығыздалу реакцияларының рөлі төмендейді. Газ тәрізді шикізатты және сұйылтылған газдарды пиролиздеу кезінде шикізатқа 10-20% су буын, бензиндерді және аса ауыр көмірсутектерді пиролиздеу кезінде – шикізатқа есептегенде 25%-дан 300%-ға дейін су буын қосады.

9.15. Пиролиз өнімдерінің құрамы мен қасиеттері

Пиролиз кезінде пиролиз газы және пиролиздің сұйық өнімдері – пиролиз шайыры түзіледі.

Пиролиз газында түрлі құрамдастардың көп мөлшері болады. Оның құрамы пиролиз температурасына, реакциялық аймақта болу уақытына (жанасу уақытына) және бастапқы шикізат сапасына байланысты болады. Жанасу уақыты ұзақ болғанда (2-3 сағ. ұзақ), шикізат сипаты пиролиз газының құрамына айтарлықтай әсер етпейді. Процесс режимі қандай өнімнің пиролиздің мақсатты өнімі екендігіне байланысты таңдалады. Газ тәрізді көмірсутектерді пиролиздеу кезіндегі процесс температурасын, бензиндік шикізатты пиролиздеу кезіндегіден аса жоғары ұстап тұру қажет.

Пиролиз газы пиролиз қондырғыларының газдарды бөлу блоктарында сутекке, метанға, этанға, этиленге, пропиленге, пропанға, бутилен-бутадиендік фракцияларға бөлінеді. Бутилен-бутадиендік фракциядан синтетикалық каучук өндірісінің шикізаты – бутадиен-1,3 бөлінеді. Пиролиз шайыры деп процесте алынатын

C₅ және одан жоғары сұйық көмірсутектерді айтады. Пиролиздік шайырдың мөлшері негізінен пиролиз шикізатына байланысты, ол төменгі кестеде көрсетілген.

21-кесте

***Пиролиз шайыры мен пиролиз шикізаты
мөлшерінің қатынасы***

р/с	Көмірсутек	Шайыр шығымы, % (масс.) шикізатқа
1.	Этан	2:3
2	Пропан	8:10
3.	Бутан	5:8
4.	Жеңіл бензин	20:25
5.	Керосин-газойлдік фракция	30:35

22-кесте

***Өнімдердің термиялық және деасфальтты-шайыр термиялық
крекингтерінің көрсеткіштері***

Р/с	Өнімдер	ТК, % масс.	ДШТК
1.	Газ	4,0	8,0
2	Басқа тұрақтандырушы фракция	3,0	3,5
3.	Бензин	18,0	20,0
4.	Термогазойль	-	35,1
5.	Крекинг-қалдық	74,1	32,6
6.	Шығын	0,9	0,9

Шайырдың шығымы пиролиз температурасы төмендеген кезде де артады. Мысалы, төмендеу температуралық (740°C) пиролиз кезінде шайыр шығымы 30-45% құрайды, ал жоғары температуралық (800°C) пиролиз процесінде ол 5-20% дейін төмендейді.

Пиролиз шайыры 10-15% құрамында диенді көмірсутектер, 10-15% олефиндер, 25-30% бензол, 10-15% толуол, сонымен қатар стирол және инден, қанықпаған қосылыстар, циклоолефиндер – циклопентадиен сияқты көмірсутектердің шектеусіз қоспасы және т.б. болады. Пиролиз шайырын өңдеу екі нұсқа бойынша жүзеге асырылады. Олар – отындық және химиялық нұсқалар.

Отындық нұсқа бойынша шайыр екі фракцияға – жеңіл және ауыр фракцияларға бөлінеді. Жеңіл фракциядан гидрлеу арқылы қанықпаған көмірсутектер бөлініп шығарылады, тазартылған өнім – гидротұрақтанған бензин деп аталады, оның октандық саны 74-78-ге тең болады және тауарлық автобензин құрамдасы ретінде қолданылады. Ауыр фракция қазандық отыны ретінде пайдаланылады.

Химиялық анықтамалық бойынша шайырдың қайнау басы – 70°C, 70-130°C, 130-160°C, 160-200°C, 200-230°C, 230°C жоғары фракцияларға бөлінеді. Қ. б. 70°C фракциядан циклопентадиен және изопропен, 71-130°C фракциядан – бензол, толуол және ксилолдар бөліп алынады. Бұл фракцияны гидрогендеп өңдеу арқылы ароматты көмірсутектердің ішіндегі ең құндысы – тек бензолды ғана алуға мүмкіншілік беретін әдістер қарастырылған. 130-160°C және 160-200°C фракциялары синтетикалық мұнай полимерлік шайырлар – стиролдық және кумарон – индендік шайырлар алу үшін полимерленуге жіберіледі. 200-230°C фракциясы нафталин алу үшін шикізат ретінде, ал 230°C-ден жоғары фракция – техникалық көміртегі (күйе) алу үшін қолданылады.

Сәйкес олефиндердің дегидрленуі ацителен мен оның туындыларын, сонымен қатар жоғары реакциялық қабілетті бутadiен және басқа да диенді көмірсутектердің түзілуіне әкеледі. Соңғысы, пиролиз жағдайында циклдеу реакциясына түседі.

Циклоолефиндерді дегидрлеуде арендер түзіледі, жекелей алғанда, бензол түзіледі. Ол полициклді көмірсутегі мен кокстың негізін қалаушы болып табылады. Соңғы реакцияның (яғни, коксты шетке ығыстыруды ұлғайту) температураның 900-1000°C дейін жоғарылауына мүмкіндік туғызады. Келесі қалаусыз жүйе – пиролиз жағдайында қанықпаған көмірсутектердің полимерленуі іс жүзінде жүзеге асырылмайды. Бұл реакция экзотермиялық және төмен температурада басталады. Сондықтан бұл реакция жүретін және

жылдамдығы жоғары болатын температуралы аумақтан тез өту, пиролиздегі газды суыту кезеңіндегі негізгі міндет. Шикізаттың жоғары температуралы орындарда болу уақытын ұзарту мақсатты өнімдердің қалаусыз өзгерістерінің ұлғаюына үлес қосады. Сондықтан пиролиздің таңдамалылығын (селективтілігін) жоғарылату үшін әрекеттесу уақытын азайту қажет. Алайда мұндайда шикізатты өндеу дәрежесі өту жолында кемиді, сол себептен өнім шығымы азаяды, ал реакция шығындары өседі.

Пиролиз процесін жүргізудің негізгі шарттары:

- 1) ұлғайтылған жылу мөлшерін жылдам енгізу;
- 2) көмірсутектердің парциалды қысымын төмендету;
- 3) әрекеттесу уақытын қысқарту;
- 4) олефиннің қажетсіз полимерленуін болдырмау үшін реактордан шығатын пиролиз газдарын неғұрлым аз уақытта салқындату.

Іс жүзінде осы шарттарды жүзеге асыру үшін пиролиз процесін құбырлы пештерде жүргізеді. Құбырға бастапқы шикізат пен бу, ал құбыраралық қуысқа – жылу тасымалдағыш салынады. Құбырдың ішкі қабырғаларына түскен коксты мезгіл-мезгіл күйдіріп тұрады.

Пиролиздік пештер шикізаттың реакциялық аймағында 0,01-0,1с ғана болуына икемделген қарқынды жоғары температуралы қыздыру үшін арнайы құрастырған.

Пиролиз пешінің нұсқауы:

1. Корпус жанғыштар.
2. Панельді камералар.
3. Радиантты камералар.
4. Тік құбырлар.
5. Конвективті камера.

Қазіргі кезде пиролиз процесі келесідей бөлімдерден тұрады: көмірсутегі шикізатының пиролизі; пиролиз газын сығу және тазарту; газ бөлу; пиролиз шайырын өндеу. Көп жағдайда, пиролиз құрылғысының жобасы қолданылатын шикізаттың сипатына байланысты анықталады. Бірақ қандай құрылғы болмасын оның ең негізгі екі бөлімі кездеседі: бастапқы шикізаттың пиролизі мен рецикл өтетін, ыстық деп аталатын бөлімі және алынатын өнімді бөлу мен тазарту қызметін атқаратын, суық деп аталатын бөлім. Бастапқы шикізатты пештің конвективтік аймағына (бөлігіне) салып, оны су буымен

араластырып, кететін газ есебінен тиісті температураға қыздырады. Содан соң, көмірсутегі мен будың қосындысы пештің радиантты аймағына түседі. Мұнда пиролиз әрекеттесуінің өтуі қыздырылған панельдердің, сәулелердің жылуы арқылы жалғасады. Өнімдер пештен шығарда 800-850°C температурасына дейін қыздырылады. Олефиндердің полимерленуін болдырмау үшін, әдетте, оларды *жылдам суыту* немесе *ысылту* арқылы екі кезеңнен өткізеді.

Бірінші кезеңде (түзу емес ысылту) – су қоспасымен және екіншісінде (түзу ысылту) конденсация кезінде түзілген пиролиз майымен 350-400°C температурадағы суытылған өнімнің ағымы ауыр қоспаларды ала келетін алғашқы фракциялану тізбегіне түседі. Мұнда ортаңғы қатардағы бөліктерден пиролиз жанармайы мен су алынады.

Пиролиздің қоспаланбаған газдары тізбектің жоғары қатарына шығады. Сығымдаудан соң, сілті ерітіндісімен шайылып және кептіріліп, оларды құрылғының суық бөлігіне жібереді. Оның техникалық безендірілуінің бірнеше нұсқасы бар: аз немесе көп қоспалы сутегі, 99,9% тазалықтағы этилен, 95-99,5% тазалықтағы пропилен, 25%-дан 50%-ға дейін бутADIENІ бар C₄ қосындысы, C₅ қосындысы және ароматты көмірсутектерге бай пиролиз жанармайын алу.

Этилен бойынша шығымды жоғары деңгейге жеткізу үшін (нафта кезінде 30%-дан жоғары) 850°C температура, әрекеттесу уақыты 0,2-0,3с және H₂O шикізат массалық қатынасы 0,5:0,6 болуы қажет. Соңғы онжылдықта процесті жүргізу жүйе дамытылуының қатаңдығын ұлғайтуға бағытталуда, мүмкіндігінше, температураны арттырып, әрекеттесу уақытын кеміту жолдары қарастырылуда. Шикізат 1,0-1,2 МПа қысымда булы қыздырғышқа жіберіледі, онда 100°C-қа дейін қыздырылады. Содан соң, ыстық бумен араластырылып, пиролиз пешінің конверсиялық бөліміне түседі. Мұнда жанармай буланып, ол 500-600°C-қа дейін қыздырылады да, көмірсутегі ыдырауы өтетін радиант бөліміне түседі. Пештен 750°C өтетін температурада және 0,2-0,3 МПа қысымда шыққан пиролиз газы ысылту бөліміне жіберіледі. Бұл жерде камераға берілген бу конденсатының есебінен 700°C температураға дейін жылдам суытылады. Жылдам суыту арқылы олефиндердің екінші рет полимерлеу және конденсациялау реакцияларын болдырмайды.

Одан кейін жылы су буын өндіруге қолданылатын, ысылту – буландыру құрылғысында пиролиз газы 400°C температураға дейін суытылады. Содан соң газдар 70°C температурадағы сіндіргіш май бүркітін құрылғыдан өтеді.

Пиролиз газдары 180°C дейін суытылады және келесі өңдеулерге жіберіледі. Құрылғы жиынтығында бірнеше жылу алмастырғыштары бар пештер орналастырылған пиролиз пештері, ысылту бөлімінің, пиролиз, ысылту-бу құрылғысының және май бүрку аппаратының пештері болады.

Суытылған пиролиз газдары барлық пештерден жалпы коллекторға жиналады және ол алғашқы ректификация тізбегінде шайылуға жіберіледі. Газдың төменгі бөлігі күйе мен кокстан ауыр сіндіргіш маймен жуу арқылы тазартылады, ал жоғары бөлігі жеңіл сіндіргіш майды буландырып жіберу есебінен салқындатылады. Бұл кезде ауыр шайыр конденсациясы да өтеді. Пиролиз газы тізбектен су қоспалары – тоңазытқышқа түседі, мұнда жеңіл майлар мен су буларының конденсациясы жүреді. Сепараторда жеңіл май қосындылары мен су кейін сығу аймағына, газ бөлу және газ тазарту бөлігіне түсетін пиролиз газынан бөлінеді.

Ауыр сіндіргіш май, күйе мен кокстан тазартуға арналған фильтрлерге төменнен сорғышпен сорып алынады. Тазартылған май екі ағымға бөлініп, оның бірі – төменгі бөлікті шаюға жіберіліп, екіншісі – 700°C дейін суытылып аппаратқа жіберіледі. Құрамында пиролиздің ауыр шайыры бар сіндіргіш майдың бір бөлігі қоймаға немесе шайыр өңдеу бөліміне шығарылады, ал жеңіл құрамды май 2-сепараторға ағып құйылады.

9.16. Мұнай және мұнай фракцияларын пиролиз әдісімен өңдеудің өнеркәсіптік процестері

Термиялық процесті өткізу жағдайына байланысты шикізат әртүрлі агрегаттық күйде болуы мүмкін: пиролиз – газфазалы реакция кезінде жүрсе, кокстеу және тотыққан битумдар өндірісі – сұйық фазада жүреді, ауыр шикізатты термиялық крекингілеу кезінде газ және сұйық фазалар да болуы мүмкін.

Мұнай көмірсутек шикізаты пиролизінің негізгі міндеті – төменгі алкендерді, бірінші ретте этилен мен пропиленді алу.

Пиролиздің нәтижесіне әсер ететін, белгілі бір аралықтарда өзгертуге болатын факторлар: температура, қысым, реакция уақыты, шикізаттың түрі мен сапасы болып табылады.

Пиролиз температурасы. Процестің температурасы белгілі бір тереңдікке жетуге қажет уақытқа ғана әсер етіп қоймайды және ол өнімдердің құрамын да күшті өзгертеді. Біріншіден, біріншілікті реакцияның механизмі айтарлықтай өзгеруі мүмкін, екіншіден – екіншілікті реакциялардың бағыттары мен үлестері өзгеруі мүмкін.

Пиролиздің активтену энергиясы $270 \text{ кДж/моль}^{-1}$ болса, онда температураны 600 -ден 700°C -ге дейін арттыру, айнарудың берілген дәрежесіне жеткізетін уақыты 46 есе, 700 -ден 800°C -ге дейін арттыру 22 есе, 800 -ден 900°C -ге арттыру – 13 есе кемітеді.

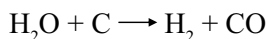
Процестер барысында түзілетін радикалдар жоғары белсенділік энергиясымен жүретін ыдырау реакциясына да (ол $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ радикалдарына қатысты емес), төменгі активтену энергиясымен жүретін қосылу, орынбасу реакцияларына да түсетін қабілеттіліктері болғандықтан, температураны арттыру белсенділік энергиялары жоғары мәнді реакцияларды жылдамдатып, олардың рөлін арттырады.

Температура үлкен дәрежеде, әсіресе, үшіншілікті C_4H_9 , изо- C_3H_7 және $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ радикалдарына айтарлықтай әсер етеді. Температура артқан сайын 2-метилпропилен, пропен мен этиленнің шығымдары артады да, сәйкес изобутан, пропан және этанның шығымдары кемиді.

Температураны арттыру орынбасу реакцияларында радикалдардың талғамдылығын кемітіп, біріншілікті радикалдардың түзілуін арттырады және біріншілікті радикалдардың екіншілікті радикалдарға изомерлену рөлін азайтады, өйткені температура артқанда ыдырау изомерленуге қарағанда, көбірек активтену энергиясымен (және көбірек экспонент алдындағы коэффициент) жүретіндіктен, көп дәрежеде жылдамдайды. Ол сонымен қатар, этиленнің шығымын арттыруға әкеледі. Пиролиз температурасының жоғары шегі этиленнің ацетиленге айналуымен анықталады.

Қысымның әсері. Берілген температурада қысымды арттыру, алкен мен сутек атомына ыдырайтын C_2H_5 , изо- C_3H_7 және үшіншілік C_4H_9 радикалдардың үлестерін азайтады және сәйкес осы радикалдардың орынбасу реакцияларының рөлі артады, нәтижесінде төменгі алкендер мен сутектің шығымдары азаяды және этен, пропен және изобутилен шығымдары артады.

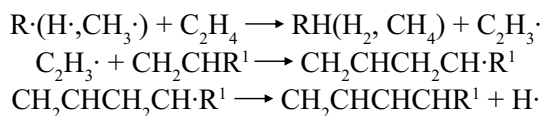
Пиролиз кезінде этиленнің жоғары шығымын алу үшін жоғары температура және сәйкес аз реакция уақыты қажет. Түтікті пештерде пиролиз кезінде шикізат ағынының үлкен жылдамдығын қажет ететін реакцияның аз уақытына айтарлықтай гидравликалық кедергілерді жеңгенде жетуге болады. Нәтижесінде реакциялық жыланша түтікке кірер жерінде артық қысым пайда болады. Көмірсутек шикізатын сұйылтуға инертті сұйылтқыш қолданылады да, сол арқылы көмірсутектердің үлестік қысымы аз кезінде де қажетті жалпы қысым қамтамасыз етіледі. Инертті сұйылтқыш ретінде су буы қолданылады, ол пиролиз өнімдерін конденсациялау арқылы оңай бөлінеді. Оның үстіне су буы келесідей реакциямен газдануы нәтижесінде біраз дәрежеде пирокөміртектің шөгуін азайтады:



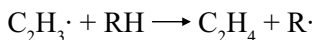
Әдетте қолданылатын бу: шикізат массалық арақатынасы этан үшін 0,25:0,35, пропан үшін 0,30:0,40, бутан үшін 0,40:0,50, бензин үшін 0,50:0,80, атмосфералық газойль үшін 0,80:1,00 құрайды.

Реакция уақыты. Пиролиз өнімдері – этилен және пропилен бастапқы шикізаттан да және оның біріншілікті ыдырау өнімдерінен де түзілетін және ыдырауға ұшырайтын тізбектелген реакциялардың жиынтығы. Сондықтан өнімдердің жоғары шығымына сәйкес келетін реакция уақытын қамтамасыз ету маңызды болып табылады.

Түзілген этилен бізмезгілде радикалды-тізбекті реакцияның нәтижесінде шығындалады:

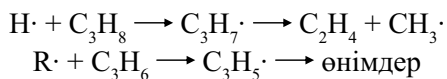


Винил радикалы төмендегі реакция бойынша этиленге айналады:

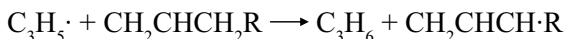


Мұндағы: RH – кез келген көмірсутек немесе молекулалық сутек.

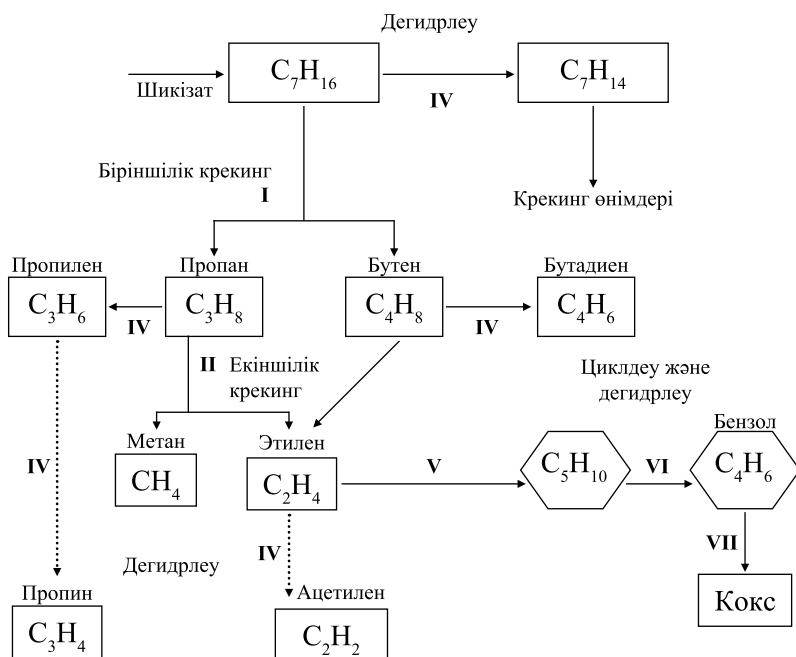
Пропен пиролиз процесінде келесі реакция нәтижесінде шығындалуы мүмкін:



Молекуласындағы көміртек атомының саны төрт және одан да көп алкендердің концентрациясы жүйеде айтарлықтай болса, аллил радикалы төмендегі реакция бойынша пропенге регенерациялануы мүмкін:



Этиленнің жоғары шығымына жеткізетін пиролиз уақыты бастапқы шикізат ыдырауының дәрежесін 0,90-0,95 болатындай етіп қамтамасыз ету керек, пиролиздің температурасы артқан сайын ол кеми береді. Ол 780-800°C-де 1 с-тен 900-920°C-де 0,1 с-ке дейін кемиді. Пропеннің жоғары шығымына пиролиздің берілген температурасында, реакцияның өте аз уақытында (2-4 есе) жетеді.



5-сызбанұсқа. Пиролиздің негізгі бағыттары

Түрлі шикізаттар пиролизінің қалыпты режимдері

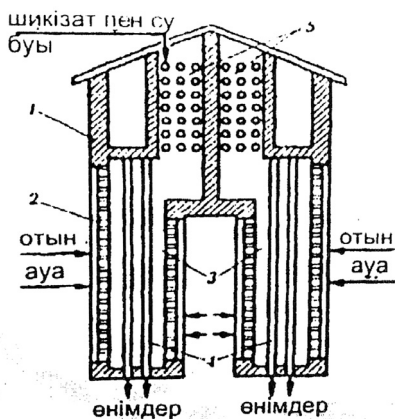
P/c	Шикізаттар	Бензиндік фракция I	Этандық фракция II
1.	Түскені:	100,0	100,0
2.	Алынғаны:		
3.	Метан-сутек фракция	15,8	14,0
4.	Этилен	2,5	50,0
5.	Пропилен	15,0	1,0
6.	Бутилен-бутадиендік фракция	12,2	2,0
7.	Этан-пропандық фракция	7,5	31,0
8.	Сұйық өнімдер (C ₅ және жоғары)	2,0	25,0
9.	Жеңіл шайыр	22,2	-
10.	Ауыр шайыр	2,8	-
11.	Барлығы	100,0	100,0

9.17. Пиролиз қондырғысы

Құбырлы пиролиздік реактор (пиролиз пеші) – қазіргі кездегі пиролиз қондырғыларының негізгі реакциялық аппараты. Құбырлы реактордың басты маңызды қасиеттері – конструкциясының қарапайымдылығы, аздаған пайдаланушылық шығындары, жұмысының тұрақтылығы.

Қондырғыдағы пиролиз пештерінің саны бір пештің қуаттылық бірлігіне және қондырғының өнімділігіне байланысты болады. Мысалы, қуаттылығы шикізат бойынша жылына 250 мың тонна болатын пиролиз қондырғысында алты пеш бар, олардың әрқайсысында 7-7,5 т/сағ. шикізат пиролизденеді. Ал қуаттылығы шикізат бойынша жылына 1 млн. тонна болатын, іріленген пиролиз қондырғысында өнімділігі де жоғары болатын барлығы төрт қана құбырлы пештер болады.

Пиролиз пешінде, шикізат қажетті тереңдікке дейін өте аз уақыт аралығында ыдырайтындай реакциялық аймақ көлемі жасалуы тиіс. Реакциялық жыланша радиантты камерада орналасқан, онда қыздыру бетінің жылу кернеулігі жоғары болады.



29-сурет. Пиролиз пешінің қондырғысы

*1 – корпус; 2 – панельді жаңғыштар; 3 – радиантты камералар;
4 – тік құбырлар; 5 – конвективтік камера.*

Пиролиздік қондырғыларда түрлі конструкциядағы құбырлы пештер қолданылады, олардың үш түрі болады:

1. Бір камералы, пеш түбінде орналасатын конверсиялық секциядан және алау типті жанарғыдан тұрады.

2. Екі камералы, екі от жағатын камерасы бар, олардың әрқайсысы жеке қысқа алау жанарғысымен қыздырылады. Бұл пештерде екі камераға ортақ, түтін газдарын шығаруға арналған конверсиялық камера болады.

3. Жалынсыз типті жанарғысы бар құбырлы пештер, біржақты және екіжақты сәулелену экрандары бар пештер де болады.

Екіжақты сәулелену экрандары және жалынсыз типті жанарғылары бар пеш конструкциясы кестеде келтірілген. Пеш өнімділігі 6-8 т/сағ шикізатты құрайды. Бұл пештің радиантты бөлігіндегі жылу от жағатын қабырғалардан шашырап жыланшаға беріледі. Қабырғалар жалынсыз жанарғылардан құрастырылған. Әрбір жанарғы

20-25 керамикалық отқа төзімді блоктардан тұрады, олардың әрбір блогында 4-6 туннель болады. Жылыту үшін қолданылатын газ ауамен араласып, ұзындығы 10-15 см болатын туннельге беріледі. Туннель формасы конус тәрізді, онымен газ қозғалған кезде құйынданып, тез жанады. Жалынсыз жанарғылардан шығатын газдардың температурасы, жалынды жанарғылары бар пештерден шығатын газдар температурасынан 150-200°C-тан жоғары.

Екіжақты сәулелену экрандары бар пештерде радиантты секция құбырлары жылуды екі жақтан да алады және жыланшаның біркелкі емес қызуы болмайды. Бұл пештердегі жылу кернеулігі біржақты сәулелену пештеріне қарағанда, айтарлықтай жоғары: 40кВт/м², қарсы 30-32 кВт/м².

Шынықтыра-буландыру агрегаты құбырлы жылу алмастырғыш тәрізді, құбырлық кеңістік арқылы пиролиз газы өтеді, құбыраралық кеңістікке аралық жылу тасымалдағыш немесе арнайы дайындалған химиялық тазаланған су беріледі. Құбыраралық кеңістік өткізгіш құбырлармен барабан – бу жинағыш арқылы байланысқан.

24-кесте

***Құбырлы пештерде түрлі шикізатты
пиролиздеудің қалыпты жағдайлары***

Шикізат	Режимі	Температура, 0°С	Жанасу уақыты, с	Су буының конц., %
Этан	Этиленді	825-830	1,0	10
Пропан	Пропиленді	800 775	1,0-1,5 1,0	15 15
Бутан	Этиленді Пропилен- бутиленді	800 750	0,5-1,0 1,0	20 20
Газды бензин	Этиленді Пропиленді	780-800 750	1,0 1,0	20-50 20-50
Тіке айдау бензині	Этиленді Пропиленді Бутиленді	780-800 750 725	0,5-1,0 0,5 1,0	30-50 25 25

Процесті автоматтандыру. Пиролиз қондырғысы приборлармен және процесті автоматты реттеу жүйелерімен жабдықталған. Буландыру секциясындағы булар қысымы жылу алмастырғыш – буландырғышқа қызған су буын қысымды реттегіш көмегімен автоматты түрде беру арқылы сақталып тұрады. Пиролиздік жыланшалардан шыққан кезде, пешке отынды берудің өзгерісі арқылы пиролиз газдарының температурасы реттеліп отырады. Пиролиз температурасын пештің жүктемесімен шикізат құрамы өзгергенде дер кезінде өзгертіп отыру өте маңызды. Қазіргі кезде хроматографтарды қолдану арқылы реттеу сызбанұсқалары енгізілуде. Шикізат құрамын хроматографиялық анализдеу негізінде автоматты режим өзгереді. Автоматты түрде шынықтыруға судың берілуі де пиролиз газының температурасына байланысты реттеліп отырады.

Құбырлы пештерде жеңіл көмірсутектік фракциялармен орташа дистилляттарды пиролиздеу қазіргі кезде төменгі олефинді көмірсутектерді өндірудің ең сенімді және экономикалық тиімді тәсілі болып табылады. Құбырлы пиролиздеу процесінің технологияның дамуындағы негізгі бағыттары төмендегідей:

- *үлкен бірліктік қуаттылықтағы қондырғыларды салуға көшу – жылына 1 млн. т дейін және одан жоғары шикізатты өңдейтін;*

- *жаңа жоғары өнімділіктегі аппаратураны – жоғары жылу кернеуліктегі және жыланша ұзындығы бойынша температураны аймақтық реттегіші бар пештерді қолдану;*

- *процестің температурасын 840-870°C дейін өсіру және жанасу уақытын 0,2-0,4 с дейін кеміту есебінен процестің таңдамалылығын ауыстыру;*

- *пиролиз өнімдерінің барлығын кешенді пайдалану – пиролиз шайырынан ароматты көмірсутектерді, дивинилді, изопренді, циклопентадиенді, оларды одан әрі қарай пайдалану мақсатында бөлу;*

- *шикізат базасын кеңейту – бензин-рафинаттарды кең қолдану, керосин-газойлдық фракцияларды пиролиздеуге көшу.*

Құбырлы пештерде пиролиздеу арқылы этилен мен пропиленді алу әдісінің артықшылықтарымен қатар, бірқатар кемшіліктері де бар. Пештерді құрастыру үшін жоғары легирленген болаттардың көп

мөлшерін пайдалану қажет болады, пиролиз температурасын, пеш құбырының бұзылу қаупін болдырмау үшін 900°C жоғары көтермеу қажет, құбырлық пиролиз қондырғыларында ауыр шикізат түрлерін, құбырдың тез кокстелуін болдырмау үшін өңдеуге болмайды.

Сондықтан бүкіл дүниежүзінде ғылымның, жобалау және өнеркәсіптік мекемелер өкілі жаңа пиролиз әдісін жасауға бөлініп отыр. Әсіресе, ауыр дистилляттарды, қалдық өнімдерді және шикі мұнайды өңдеуге мүмкіндік беретін модификациялар ерекше көңіл аударады.

Ауыр құрамдастарды және мұнайды пиролиздеудің жаңа процестері реакторға жылуды беру тәсілі бойынша ерекшеленеді. Пиролиздің жаңа процестерінің мынадай түрлері бар:

- *термоконтактылы процестер;*
- *қызған су буымен пиролиздеу;*
- *тотығу пиролизі;*
- *плазмада пиролиздеу.*

Х тарау

10.1. Катализ процесінің мағынасы. Катализаторлар

Химия ғылымының алғаш дамуынан бастап, химиялық айналуларға, реакцияға қатыспайтын заттардың жылдамдыққа әсерін тигізетін ғажайып құбылыстар ашылып, зерттелген. Алмания ғалымы Митчерлих ең алғаш рет қатынасты реакциялар деп аталатын бұл құбылыстардың жалпылығын ашты.

Дәл осы уақытта қарастырылып жатқан құбылыстар үшін – «катализ» (грек сөзі *katalusiz* – айырылу) деген жаңа атау беру туралы 1835 жылы швед химигі Берцелиустың классикалық жұмысы жарық көрді. Берцелиустың ұсынысымен енгізілген уақыттан бері «катализ» сөзіне әртүрлі мағына берілді. Қазір де катализ анықтамасында әртүрлі түсініктер қалыптасқан. Феноменологиялық тұрғыдан қарастырғанда, катализ сөзін бірнеше рет қайталанбалы түрде аралық химиялық өзара әсерлесуге реакцияға қатысушылармен бірге түсетін және өзінің химиялық құрамын аралық әсерлесудің әр айналымынан кейін қалпына келтіретін, катализаторлар деген заттардың әсерінен химиялық реакциялардың жылдамдықтарының өзгеруін атауға болады.

Катализаторлар – бұл өзгермейтін және соңғы өнімдердің құрамына кірмейтін, химиялық реакцияларды қозғайтын немесе олардың жүруін тездететін заттар. Кез келген химиялық реакция оған қатысқан реагенттердің энергетикалық тосқауылдан өтуіне тәуелді болады. Ол үшін олар белгілі бір энергиямен байытылуы керек, бұл байытылған энергия түрі – белсенділік энергиясы деп аталады. Катализаторлар бастапқы реагенттермен белсенді аралық қосылыстар түзу арқылы энергетикалық тосқауылдан өтуге көмектеседі. Аз энергетикалық тосқауылды иемденген мұндай қосылыстардың түзілуі нәтижесінде реакцияның белсенділік энергиясы төмендейді.

Катализатордың қолайлы құрамын таңдау арқылы процестің ең жоғары тиімділігіне қол жеткізе отырып, бүтін және жанама реакциялардың жылдамдықтарының қатынасын қадағалайды. Катализаторлардың қатысында реакцияларды жүргізу, олардың жүруі барысындағы температурасын кемітуге мүмкіншілік береді.

Алайда, егер термодинамика тұрғысынан қандай да бір реакцияның жүруі мүмкін болмаса, онда оны катализаторлар көмегімен де жүзеге асыруы мүмкін емес екендігін ұмытпау керек.

Мұнай өңдеу өнеркәсібінде цеолиті бар, алюмосиликатты және т.б. бірқатар катализаторларды қолданады. Цеолиті бар катализаторларды жетілдіру олардың белсенділігін, тұрақтылығын және селективтілігін көтеру қажеттілігімен байланысты. Катализатордың қасиеті түсінігіне белсенділік, тұрақтылық селективтік және құрылысының кеуектілігі жатады.

Катализатордың талғамдылығы деп берілген шарттарда және берілген шикізаттарды құрауыштар үшін термодинамикалық тұрғыдан мүмкін болатын, оның бір немесе бірнеше бүтін химиялық реакцияларды тездету қабілеттігін айтады.

Катализатордың белсенділігі шикізаттың құрауыштарын соңғы өнімге айналдыру және белгілі дәрежеде процестің өндірістік қабілеттілігін сипаттайды.

Катализаторлардың *талғамдылығы* бұл – катализатордың берілген жағдай мен шикізатқа тәуелді және термодинамикалық мүмкіншілікте жүретін химиялық реакцияның жылдамдығын арттырады. Катализатордың белсенділігі оның өнімділігінде, егер катализатор өте белсенді болса, катализ процесіне оның аздаған мөлшерін қолдануға болады.

Катализатордың белсенділігі оның беттік әрекетіне байланысты. Өндірістік катализаторлардың негізгі компоненті – промоторлар (немесе активаторлар). Олар катализаторға белсенділігін, селективтілігін және тұрақтылығын арттыру мақсатында аз мөлшерде (пайыз немесе пайыз үлесі) қосылады. Жиірек катализатордың белсенділігінің кемуіне оның құрылысының бұзылуы немесе немесе белсенді орталықтардың дезбелсенділігі себеп болып табылады, бұл оларға немесе уақ тесіктеріне кокстектес заттардың бөлінуі нәтижесінде, яки шикізаттың құрамында болатын және *каталитикалық улар* деп аталатын кейбір коспалардың әсері салдарынан болады.

Каталитикалық улардың әсері олардың белсенділік орталықтармен немесе катализатордың уақ түйіршіктерінің бетімен химиялық әсерлесуімен түсіндіріледі. Өртүрлі каталитикалық жүйелер үшін өзінің жеке каталитикалық улары сәйкес келеді. Риформинг

катализаторлары металды платинамен химиялық өзара әсерлесетін күкіртті қосылыстарға сезімтал болады. Одан басқа, олар азоты бар қосылыстардың және кейбір металдардың (натрий, мышьяк және т.б.) қатысында өзінің қасиетін тез жоғалтады.

Катализаторлардың регенерациялануы. Катализаторлардың белсенділігін қайта қалпына келтіру әдісі *регенерация* деп аталады. Регенерация әдістері алуан түрлі болып келеді. Кокс және кокстектес заттар бөлшектердің бетінен және катализатордың уақ түйіршіктерінен ток ауасында күйдіріледі. Бұл процесс реакторда да және арнайы қондырғы-регенераторда да жүруі мүмкін. Алайда бұл әдісті МӨЗ қолданбайды.

Қатты катализаторлар үлкен бетке ие болуы керек. Фазалар қатынасының ауданы көп болған сайын химиялық реакциялардың жүру ықтималдығы жоғары келеді. Осыған байланысты барлық катализаторлар жоғары уақ түйіршікті заттар болып табылады. Әдетте, катализатордың жалпы беті (ішкі және сыртқы қосындысы) оның массасының бірлігіне жатады және салыстырмалы бет деп аталады. Уақ түйіршікті заттың түріне және уақ түйіршікті құрылыстың дамуына байланысты оның салыстырмалы беті 10-нан 1500 м²/г дейін өзгеруі мүмкін.

АҚШ пен Еуропада катализді барлық химиялық технологияларда қолданады. Өндірістік химиялық айналулардың көп бөлігі каталитикалық жолмен өтетін болғандықтан, катализ өндірістік процестерде қолданылатын маңызды әдістердің бірі болып табылады. Сондықтан техникалық процестің жоғары деңгейде дамуы жаңа катализаторларды ойлап табуымен тығыз байланысты.

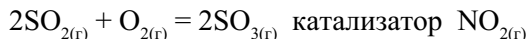
Катализаторлардың катализ процесі кезінде шығынданбауы мен реакция соңында химиялық құрамының өзгермей қалуы катализатордың негізгі ерекшелігіне жатады. Катализатор бастапқы заттармен тек реакция басында ғана белсенді түрде әрекеттеседі. Қалған сатыларда ол толығымен регенерацияға ұшырап, қайтадан әрекеттесе алады.

Белсенділік энергиясының төмендеуі барысында тосқауыл жойылып, процесс жылдам өтеді. Қарапайым мысал ретінде А және В реагенттерінің әрекеттесуіне катализатордың (К) әсері төмендегідей реакциямен көрсетіледі:

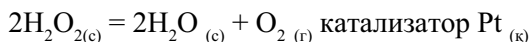


Егер катализатор реакция жылдамдығын арттырса – оң, ал төмендетсе (төмендету немесе ингибитр қолдану) – теріс деп атайды. Қазіргі кезде «катализ» деп оң катализді атау қабылданған.

Физикалық қасиетіне қарай катализаторлар *гомогенді* және *гетерогенді* болып бөлінеді. *Гетерогенді катализаторлар* – бұл қатты заттар, *гомогенді катализаторлар* – газ және сұйық ортада дисперцияланған әрекеттесуші заттар. Барлық заттар бір фазада болса, агрегаттық күйіне қарай мұндай катализді *гомогенді* деп атайды. Қарапайым мысал:



Егер заттар әртүрлі фазада болса, онда *гетерогенді катализ* орын алады:



Гетерогенді катализ кезінде көбінесе катализатор – қатты, ал реакцияға қатысқан заттар газ және сұйық күйінде болады.

Гетерогенді катализаторлардың ерекшелігі – бетіндегі үлкен ауданы болып табылады. Оларда көптеген қуыстар бар. Бұл қуыстардың жалпы ауданы кейде бір грамм катализаторға 500м²-қа дейін жетеді. Көп жағдайларда беттік ауданы үлкен оксидтер тасымалдауыш ретінде қолданылады. Бұл беттік аудандарда үлкен емес кластар күйінде металл катализаторларының түйіршіктері тұнады.

Катализаторлардың бетін ұлғайту үшін көбінесе катализаторларды қуыс бетті тасымалдауышқа жағады. Тасымалдауыш беріктік береді және оның жұмсалуын төмендетеді. Тасымалдауыштар ретінде – көмір, пемза, алюминий оксиді, силикогель және жасанды цеолиттер пайдаланылады.

10.2. Каталитикалық крекинг. Термокаталитикалық процестердің химизмі

Мұнай өңдеуде қолданылатын термокаталитикалық процестердің негізгі түріне каталитикалық крекингті жатқызады.

Каталитикалық крекинг екіншілік процестердің арасында ерекше орынға ие. Бұл процестің жалпы үрдісі мен дамуы, өңдеуге ауыр мұнай дистилляттарының және қалдықтарының енгізілуі арқылы процестің шикізаты қорының кеңейтілуімен түсіндіріледі.

Каталитикалық крекинг процесінің ең басты мақсаты – жоғары октанды жанармайдың көп мөлшерін алу болып табылады. Сонымен қатар, соңғы бірнеше жылда негізгі мақсаты мұнай өңдеуге және мұнай химиясы (каталитикалық пиролиз) үшін құнды шикізат – олефинмен байытылған газды алу болып табылатын каталитикалық крекингтің басқа бағыты қарқынды дамып келеді.

Термокаталитикалық процестерде термиялық процестердегі тәрізді энергия жылу ретінде жеткізіледі. Алайда, егер екі процестерде де көмірсутектердің термиялық тұрақтылығын қарама-қарсы қоятын болса, термокаталитикалық процестерде олефиндер парафиндерге қарағанда тез шығындалады, ал ароматты қосылыстардың термиялық тұрақтылығы бірдей болады. Бұндай реттілік термокаталитикалық процестердің катализаторларының бетіндегі олардың таңдамалы адсорбциясына байланысты болады, ал термиялық деструкция процестеріндегі молекулалардың ыдырауы көмірсутек молекуласындағы байланыстың беріктігімен сипатталады.

Көмірсутектердің катализатор бетінде адсорбциялану қабілеті катализатордың табиғатына байланысты болады. Қанықпаған және ароматты көмірсутектер қышқылдық қасиеті бар катализаторлардың бетінде жеңілірек адсорбцияланады, себебі олар электронды донорлардың немесе акцепторлардың әсерінен жеңіл ығысатын электронды А-бұлтына ие болады және полярсыз заттарға қарағанда молекулалардың адсорбциясы мен олардың катализатормен байланысының беріктігін қамтамасыз етеді.

Құрылысында қос байланысы бар алкендер парафиндерге қарағанда, катализатормен жеңіл әсерлесуге түседі. Бұл салдардан қанықпаған көмірсутектердің алғашқы болып қолданылатындығы айқындалады. Ароматты көмірсутектердің электронды А-бұлты молекула бойы тепе-тең таралған. Ароматты қосылыстыр полярсыз немесе әлсіз полярлы заттар болып табылады, сақинада орынбасушылардың болуы тығыздықтың ығысуын тудырады және молекуланың полярлылығын арттырады. Сондықтан бүйір тізбектер саны немесе бүйір тізбектегі

көміртек атомының саны көп ароматты көмірсутектер бензолға қарағанда, катализатордың бетіне жеңіл адсорбцияланады.

Сонымен тұрақтылығы бойынша терموкаталитикалық процестерде көмірсутектердің негізгі топтарын келесі қатар бойынша орналастыруға болады:

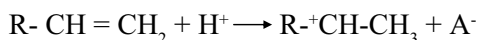
Олефиндер < бүйір тізбектер саны көп болатын ароматты көмірсутектер < нафтендер < парафиндер < бүйір тізбектері жоқ болатын ароматты көмірсутектер.

Катализатордың қатысында атомаралық байланыс гетеролиттік үзіліске ұшырайды, демек бұл үзіліс барысында, бұрын екі байланыстырушы атомдарға жататын электрондардың жұптары, атомдардың біріне қарай өтеді:

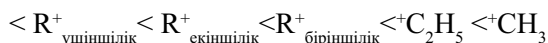
$Y-X \rightarrow H^+ + X^-$, бұл жерде: $Y-X$ - бастапқы валентті-қаныққан молекула, H^+ -катион; X^- анион.

Катализатордың қатысында термиялық реакциялардағы радикалды-тізбекті механизмі терموкаталитикалық процестердегі ионды-тізбекті механизмге ауысады. Бұл процесс барысында тізбектің түзілуі мен жалғасуына қатысатын заттар, бос радикалдар емес, иондар болып табылады.

Қышқылдық қосылыстың ыдырауы мен оның алкеннің протонымен өзара әсерлесуі реакцияның инициирлеуші процесі болып табылады. Нәтижесінде құрамына үшвалентті оң көміртек атомы кіретін, карбкатион (карбоний ионы) түзіледі:



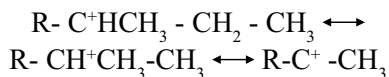
Карбкатиондар өте белсенді болады және реакция тізбегін жалғастырады. Өзінің белсенділігіне байланысты көмірсутектердің катиондарын келесі өспелі қатарға орналастыруға болады:



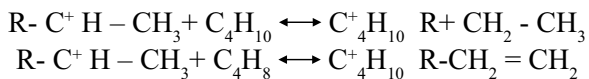
Бұл индукциялық эффектісімен байланысқан. Көмірсутек топтарының оң зарядталған көміртек атомымен байланысы көп болған сайын, бұл карбкатионның белсенділігі аз болады, демек бұл карбкатион тұрақты болады. Карбоний иондарының тұрақтылығы

қатары оның белсенділігінің тұрақтылығы қатарына қарама-қарсы болады.

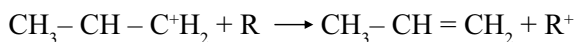
Әр зат өзінің тұрақты пішініне ие болуға ұмтылғандықтан, онда карбоний иондарына сутектің немесе метилді топтардың ығысуымен молекуладағы ішкі қайта топтасу тән. Басқаша айтқанда, карбоний иондары изомерлі ионның түзілуіне әкелетін, қаңқалы изомерленуге ұшырайды. Мысалы:



Қаңқалы изомерлену процесінен басқа, карбоний ионы үшін бейтарап молекулалармен әрекеттесу процесі жүреді. Бұл процесс барысында карбоний ионы тұрақты пішінге ие болады. Бейтарап молекулалармен әрекеттесу нәтижесінде жаңа карбокатиондар мен жаңа қаныққан және қанықпаған молекулалар түзіледі. Мысалы:



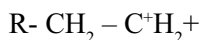
Бұл процесс тұрақты заттардың түзілуіне және көп көміртек саны бар карбоний иондарының олефиндер мен көміртек саны аз жаңа карбокатионға ыдырауына әкеледі. Мысалы:



Ыдырау зарядталған көміртек атомынан санағанда, I байланыс бойынша жүреді.

Карбокатионның айналуы мен оның бейтарап молекулалармен әсерлесуі тізбектің жалғасу деңгейі болып табылады. Бұл процестер термокаталитикалық процестердің көптеген әртүрлі өнімдерінің түзілуіне әкеледі.

Тізбектің үзілуі карбоний ионы мен алюмосиликаттың анионының арасындағы реакция нәтижесінде жүзеге асады:



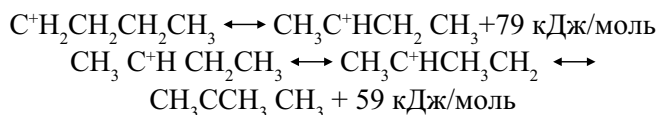
10.3. Карбкатион реакциялары

Карбкатиондардың реакцияға түсу қабілеттілігі өте жоғары. Иондық реакциялардың жылдамдық константалары радикалды реакциялардікімен салыстырғанда бірнеше есе жоғары болады. Карбкатиондардың салыстырмалы тұрақтылығы олардың түзілу жылуынан (кДж/моль) көрінеді:

$+CH_3$	1092	$CH_3CH_2^+CHCH_3$	765
$CH_3^+CH_2$	916	$(CH_3)_3C^+$	706
$CH_3CH_2^+CH_2$	869	$+C_6H_5$	1105
$CH_3CH_2CH_2^+CH_2$	844	$+C_6H_5CH_2$	897

Радикалдар реакцияларынан басқа карбкатиондар β -ережесі бойынша мономолекулалы үзілу және бимолекулалы орынбасу мен қосылу реакцияларына да кірісе алады. Олардың радикалдардан басты айырмашылығы изомерленуге бейім келеді, біріншіліктен екіншілікке, одан үшіншілікке қарай төмендейтіні бос энергия қорының төмендеуінен болады.

Изомерлену реакциясы. Карбкатионның изомерленуі гидрид-ион мен метиланионның орын ауыстырулары нәтижелерінде жүреді:

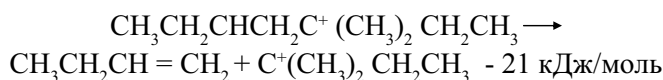


Үзілу реакциясы. Карбкатионның үзілуі C-C әлсіз байланысы бойынша жүреді. Бұл эндотермиялық реакция.

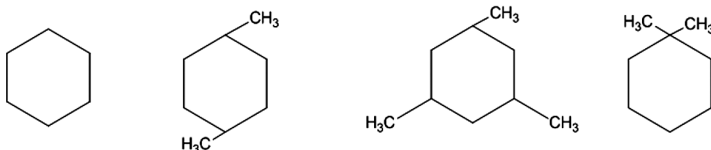
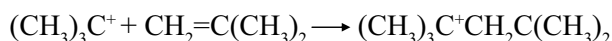


Үзілу қабілеттілігі біріншілік ионнан екіншілік ионға; екіншілік ионнан үшіншілік ионға өткен сайын әлсірейді. Егер біріншілік октилкатионды үзуге 92 кДж/моль жұмсалса, екіншілік октилкатионды үзуге 176 кДж/моль энергия кетеді.

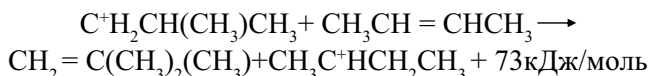
Егер реакция нәтижесінде біріншілік емес, екіншілік немесе үшіншілік < ион түзілсе, онда үзілу қабілеттігі ұлғаяды:



Карбкатиондардың алкендерге және арендерге қосылуы.
Бұл реакция карбкатиондардың үзілу реакциясына кері реакция. Сондықтан реакцияның жылу эффекті де кері бағытта өзгереді.

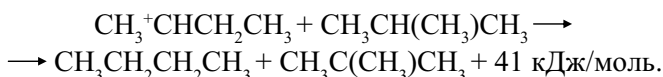


Протонның алкен молекуласына немесе катализатор ионына берілу реакциясы



Протон біріншілей карбкатионнан үзіледі, нәтижесінде үшіншілей карбкатион түзіледі. Протонның катализаторға берілуі тізбектің үзілуіне әкеледі.

Гидрид-ионның көмірсутек молекуласынан үзілуі

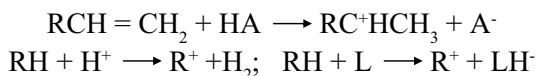


Тізбек берілу реакциясы осындай жолдармен жүзеге асырылады.

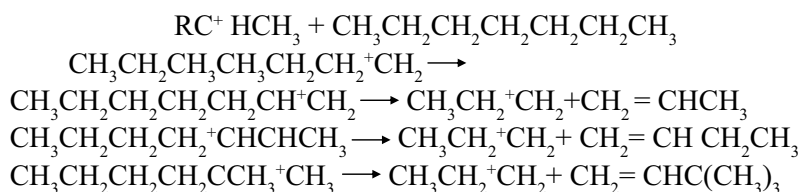
Карбкатионды реакциялар әрдайым сұйық фазада немесе катализатордың қатты беткі қабатында жүреді. Қатты беткі қабатта

жүретін реакциялар кезіндегі ерітіндінің сольваттануы мен адсорбциясы реакцияның жылу эффектін айтарлықтай өзгертеді. Нәтижесінде процестердегі әртүрлі карбкатиондар реакцияларының жылу эффекттерінің арақатынастары газ фазасындағы есептеулермен салыстырғанда үлкен айырмашылықтары болады.

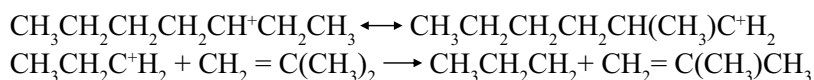
Алкандардың өзгеруі. Алғашында алкан молекуласының бір бөлігі термиялық крекингке ұшырайды. Түзілген олефиндер протондарды қосып алып, карбокатионға айналады:



Түзілген карбкатион алкан молекуласынан гидрид-ионын бөліп алады. Реакция әрі қарай тізбекті механизм бойынша жүреді:



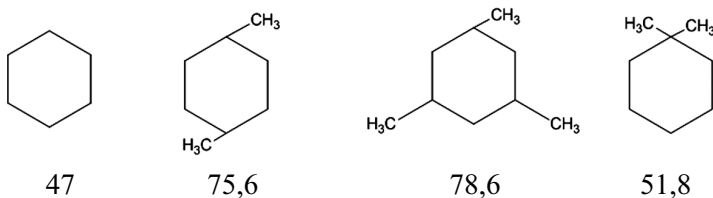
Карбокатионның метиланионы арқылы изомерленуі тармақталған көмірсутек молекуласын береді:



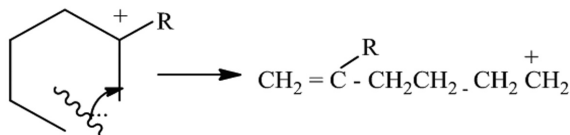
Циклоалкандардың өзгеруі. Циклоалкандардың каталитикалық крекинг процесінің жылдамдығы көміртегі атомдарының саны бірдей алкандардың катализдік крекинг реакциясының жылдамдығына жақын және үшіншілік көміртегі атомы болған жағдайда арта түседі.

Инициирлеу сатысы – карбокатиондардың пайда болуы тұйық және акрилді құрылымды қаныққан көмірсутектері үшін бірдей өтеді. Температураның жоғарылауына байланысты аздаған мөлшерде алкендер түзіледі, олар катализатордан протон қосып алып, карбкатионға айналады.

Түзілген карбиондар циклоалкан молекуласынан гидрид-ионды бөліп алады. Үшіншілік көміртегі атомынан гидрид-ион екіншілік көміртек атомына қарағанда оңай бөлінетіндіктен, крекинг реакциясының тереңдігі – циклді орынбасарлар саны көбейген сайын арта түседі. 1,1-диметилциклогексан молекуласындағы екіншілік көміртегінің гидрид-ионын оңай бөліп алуға мүмкіндігіне байланысты, берілген молекуланың крекинг тереңдігі циклогексанға жақын. Крекинг тереңдігі,%:

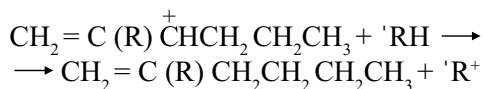


Циклогексен ионының ыдырауы екі жолмен жүреді: C-C-байланысының үзілуі және C-H- байланысының ажырауымен. C-C-байланыстың үзілуі көрсетілгендей механизммен жүреді, нәтижесінде алкендер және алкадиендер түзіледі:

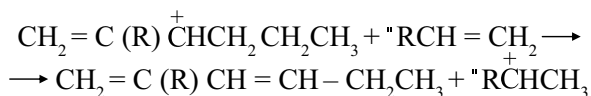


Алкенил ионы аллил ионына изомерленеді.

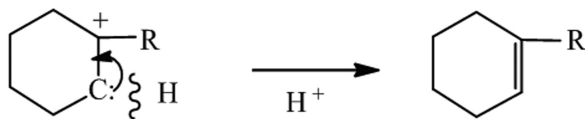
Аллилдік ионға тән реакция бастапқы молекуладан гидрид-ионының үзілуі:



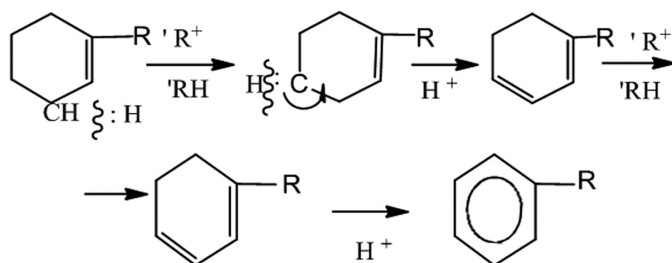
Немесе протонның алкен молекуласына не катализаторға берілу процесі жүреді:



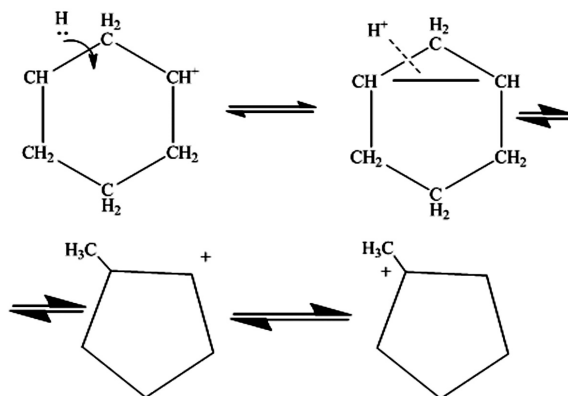
Циклоалкандардың карбкатиондарының C-C-байланысын үзіп ыдырауы, энергетикалық тиімді, себебі аралық өнім ретінде түзілетін циклоалкандар арқылы арендер түзіледі:



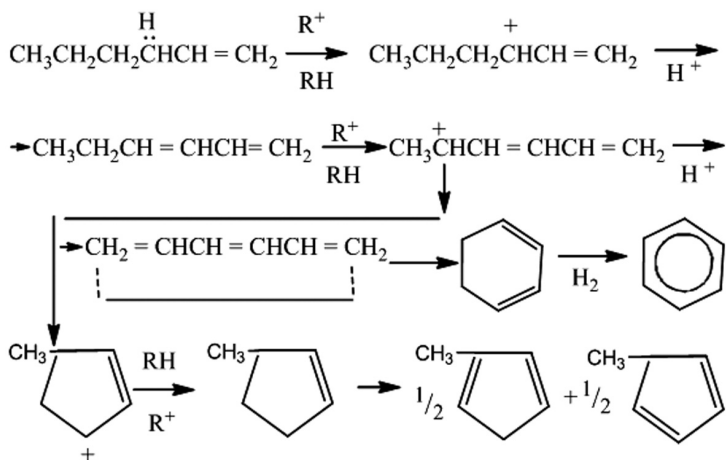
Циклоалкандармен салыстырғанда циклоалкендер каталитикалық крекингке айтарлықтай шапшаң түседі:



Арендердің шығымы 25%-ға артады және бұл циклогександардың түрленуі реакциясының нәтижесінде көбірек түзіледі, ал циклоалкандарды крекингілеу процесінен бөлінген газдардың мөлшері циклоалкендер кезіндегіден көбірек болады. Сондай-ақ циклоалкандардың изомерленіп, циклопентандар түзілу процесі жүреді.



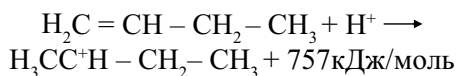
Реакция циклопропенді сақинаның аprotондануы арқылы жүреді.



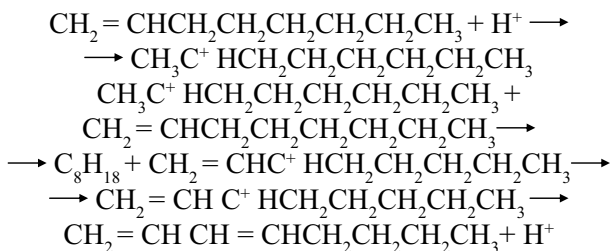
Циклопентандар каталитикалық процесінде циклогександармен салыстырғанда тұрақтырақ келеді, бұл тепе-теңдікті оңға қарай күшті ығыстырады. Дегенмен циклогександар осы жағдайда дегидрленіп арендер түзеді. Түзілген өнімдерді реакция аумағынан алып кету арқылы тепе-теңдікті солға ығыстырады. Циклогексанның бензолға немесе метилциклопентанға түрленуі ең соңында катализаторға байланысты болады. Циклоалканның молекуласында ұзын бүйір тізбектің болуы, одан әрі бүйір тізбектің изомерленуі мен деалкилденуіне мүмкіндік береді.

Бициклді циклоалкандардың ароматтануы моноциклділермен салыстырғанда жоғары дәрежеде жүреді. Мысалы, декалинді крекингілеу кезінде (500°C) арендердің шығымы шамамен 33% болса, тетралинді дәл сондай жағдайда крекингілеу процесінен алынған ароматты көмірсутектердің шамасы 87% құрайды.

Алкендердің өзгеруі. Алкендердің каталитикалық крекингтену жылдамдығы сәйкес алкандардың каталитикалық крекингтену жылдамдығымен салыстырғанда 2-3 еседей жоғары болатындығы алкендерден карбкатиондардың оңай түзілуінен болады:

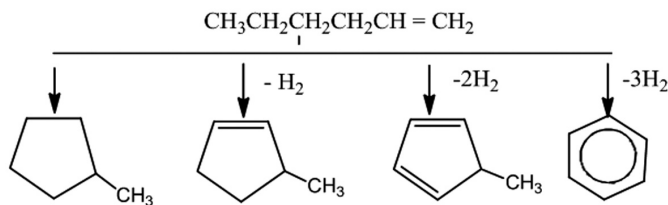


Сутегінің қайта бөлініп орналасуы:

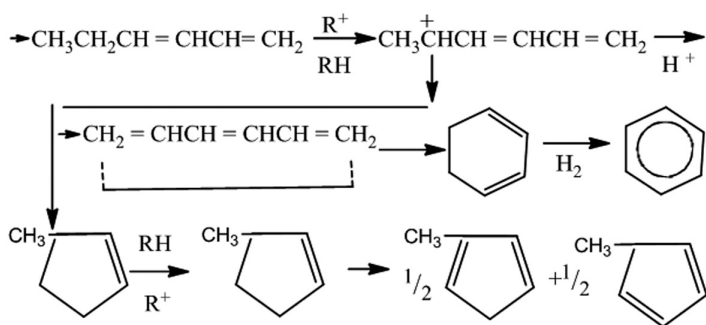


Катализатор бетіне адсорбirlенген алкендер біртіндеп сутегінен айырылады. Күшті қанықтырылмаған көмірсутектер полимерленеді, тұйықталады және сутегін кеміте отырып, коксқа айналады.

Алкендер тұйықталып, циклопентандар, циклопентендер және арендер түзеді.

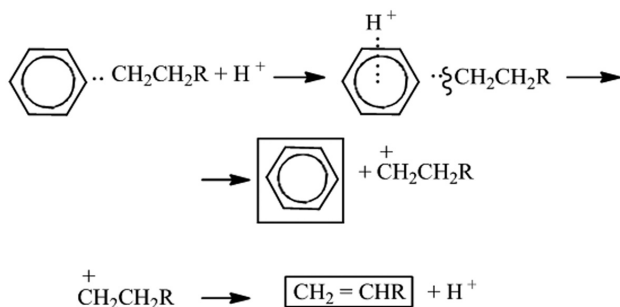


Бұндай реакциялар төмендегідей механизммен жүреді:

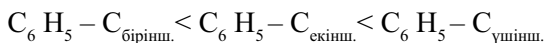


Бесмүшелі циклді қосылыстар изомерленіп, алтымүшелі қосылыстарға изомерленеді және ароматтана алады.

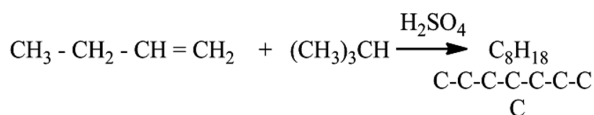
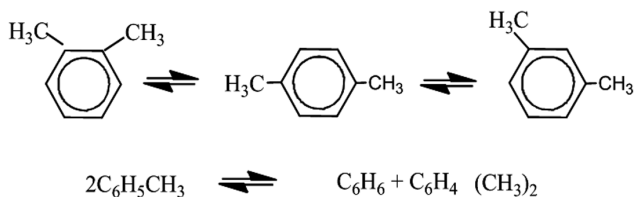
Арендердің өзгеруі. Орынбасарлары жоқ арендер каталитикалық крекингке төзімді болады. Метил тобы бар арендер – алкандарға жақын жылдамдықпен әрекеттеседі. Екі немесе одан да көп орынбасарлары бар арендердің крекинг реакциясына қатысу жылдамдығы шамамен алкендерге жақын деуге болады.



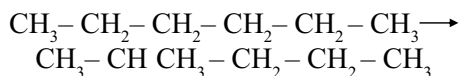
Реакцияның жылдамдығы алкилды орынбасарлардың ұзындығының өсуімен ұлғаюы түзілген карбкатиондардың күшті тұрақтылығымен түсіндіріледі:



Метилорынбасқан арендерден карбкатиондардың үзілуі энергетикалық қиындық туғызады, сондықтан көбінесе диспропорцирлену және орынбасарлардың орналасуы бойынша изомерлену реакциялары жүреді:



Каталитикалық крекинг процесінде айырылу реакцияларымен қатар *изомерлену* реакциясы, яғни қалыпты құрылысты көмірсутектердің тармақталған көмірсутектерге айналу реакциясы да жүреді, мысалы:



Изомерлену түзілетін бензиннің сапасына әсер етеді, өйткені тармақталған құрылысты көмірсутектердің болуы бензиннің октан санын жоғарылатады.

Катализдік крекингті техникалық тұрғыдан жүзеге асыру өте күрделі. Крекинг процесі кезінде көмірсутектер айырылуының ұшпайтын өнімдері катализаторды тез қаптап, басқаша айтқанда кокстеп, тіпті бірнеше минуттан кейін-ақ ол өзінің белсенділігін жоғалтады.

Каталитикалық крекинг 450-530°C температурада 0,07-0,3 МПа қысымда табиғи немесе синтетикалық алюмосиликаттар қатысында жүргізіледі.

Каталитикалық крекинг механизмі көбіне тізбекті карбкатиондық теория негізінде түсіндіріледі. Каталитикалық крекинг процесінде карбкатион беттік-белсенді орталығының теріс зарядталған ионымен жұптасқан түрде болады.

Процестің химиялық негізінде жүретін реакциялар:

- 1) жоғары молекулалы көмірсутегілерінің ыдырауы;
- 2) *изомерлену реакциясы*;
- 3) *циклопарафиндердің дегидрленуі (арендер түзілуі)*.

Ауыр мұнай шикізаттарының ыдырауы нәтижесінде түссіз мотор отындары, солардың ішінде бензин алынады. Барлық үш реакциялар кезінде де бензиннің октан саны жоғарылайды. Көмірсутектерінің октан саны бірдей болғанда, молекулалық массаның төмендеуімен жүреді; изоалкандардың октан саны қалыпты алкандардікінен жоғары; ал арендердікі циклоалкандар мен алкандардікінен жоғары.



Сонымен, катализатор өзінің бастапқы қалпына келе отырып, регенерацияланады. Егер катализатор өзінің белсенділігін сақтаса, процесс қайта басталуы мүмкін.

Каталитикалық крекинг реакциясының алғашқы катализаторларына табиғи саздар – аморфты алюмосиликаттар ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot m\text{H}_2\text{O}$) жатады. Бұл катализаторлардың термиялық тұрақтылығы аз. Олардың қатысуымен, алынған бензиннің шығымы 20-30% (масс.) аспайды.

Қазірде табиғи алюмосиликаттар синтетикалық және аморфты заттармен толығымен алмастырылған. Олардың құрамында 10-20% Al_2O_3 , 90-70% SiO_2 және аздаған мөлшерде басқа да оксидтер бар (Fe_2O_3 , CaO және т.б.). Бензин шығымы синтетикалық катализаторлар қатысында 34-36% (масс.) дейін жетеді. Өндірісте алюмосиликаттардың екі түрі қолданылады: төмен кремнеземдік Al_2O_3 мөлшері 10-15%; жоғары кремнеземдік Al_2O_3 мөлшері 20-30%. Төмен кремнеземдік катализаторлар арзан, бірақ белсенділігі мен тұрақтылығы жағынан олардан төмен. Тұрақтылығының жоғары болуына орай жоғары кремнеземдік катализаторлардың төмен кремнеземдік катализаторларға қарағанда шығыны 50-60% аз.

Алюмосиликатты катализаторлардың белсенділік орталықтарының табиғаты күні бүгінге дейін белгісіз болып отыр. Каталитикалық процесті бір жағынан Бренстед қышқылдарының орталықтарымен байланыстырса, екінші жағынан Льюис қышқылдарының орталықтарымен байланыстырады. Мұның өзі бұл жөнінде дәйекті тұжырымның жоқтығын көрсетеді.

Белсенділік және талғамдылық жағынан тиімді катализаторларға – табиғи және синтетикалық цеолиттер, кристалдық алюмосиликаттар жатады. Цеолиттер бензин шығымын 45-70%-ке дейін көтереді. Құрамында цеолиттер бар катализаторлар улану мен жоғары температураға төзімді. Бірақ олардың механикалық беріктігінің төмен болуына байланысты таза күйінде өндірістік катализаторлар есебінде қолданылмайды. Олар 5-20% шамасында аморфты алюмосиликатқа қосылып, төзімді құрылымдарға айналады.

Өндірістегі каталитикалық крекинг процесі – 450-525°C температурада, атмосфералыққа жақын (0,06-0,14МПа) қысымда, алюмосиликаттық катализаторлар қатысында жүргізеді. Процесінің мақсаты – шикізаттан жоғары октанды 300-500°C температурада айдалатын бензин алу. Бензинмен бірге орташа дистиллятты фракциялар – газойль және жоғары құрамды бутан-бутилендік фракциялардан тұратын газ алынады.

Каталитикалық крекинг реакциясы өнімдерінің мөлшері мен сапасы өңделетін шикізаттың сипаттамасына катализаторларға және процестің жүргізу жағдайына байланысты. Каталитикалық крекинг қондырғыларында майлы газ, тұрақсыз бензин, жеңіл және ауыр газойльдар алынады. Кей жағдайда лигроин алуға да болады.



30-сурет. Каталитикалық крекинг қондырғысы

Көмірсутекті газ 80-90% фракцияларында C_3 - C_4 көмірсутектілерден құралып, бөлінгеннен кейін алкилдеу, полимерлену процестерінде қолданылып, этилен, пропилен, бутadiен, изопропен, полиизобутилен, беттік белсенді заттар (ББЗ) және басқа да мұнай-химиялық өнімдер алуда қолданылады.

Бензиндік фракция ($195^{\circ}C$) автомобиль және авиациялық бензинге құрамдас есебінде қолданылады. Оның құрамына 20-30%(масс.) арендер, 8-15%(масс.) циклоалкандар және 45-50% (масс.) алкандар кіреді. Фракциялардың октандық саны 75-85-ке тең.

Жеңіл газойль ($170-200^{\circ}C-320-350^{\circ}C$) дизельдік отын есебінде, күйе мен мазут өндірісінде сұйықтандырғыш ретінде қолданылады. Парафинді шикізаттардан алынған жеңіл катализдік гидролиздердің октандық саны – 45-56, ал нафтенді-ароматты шикізаттардан алынған газойльдердің октандық саны –25-35-ке тең.

Ауыр газойль – катализдік крекинг процесінің қалдық заттары. Ол мазут дайындауда, күйе өндірісінде, кокстеу процесіне

қажет. Каталитикалық крекингтің термиялық крекингпен салыстырғанда басты ұтымдылығы – катализаторлар қатысында реакция жылдамдығының жоғарылығы мен алынатын өнімдердің бағалылығында.

Төменде каталитикалық және термиялық крекинг процестерінің салыстырмалы сипаттамалары берілген.

25-кесте

Термиялық және каталитикалық крекингілеу процестерінің өзара салыстыру көрсеткіштері

Процесс жағдайы, температура ^{°C} , қысым, МПа	Термиялық крекинг 470-540 2,0-7,0	Каталитикалық крекинг 450-525 0,06-0,14
Өнімдер сипаттамасы газ	Басты фракция C ₁ -C ₂	Басты фракция C ₃ -C ₅
Бензин	Диендер, алкендер және біршама көп көлемде қалыпты құрылымды алкандардан тұрады	Тармақталған көп көлемдегі алкандар мен арендерден тұрады
Жеңіл газойль		Полицикларендерге тән
Реакция механизмі	Радикалды-тізбекті	Карбкатионды-тізбекті

10.4. Каталитдік крекинг қондырғысының құрылысы және жұмыс істеу принципі

Каталитикалық крекинг – мұнай өнімдерін өндеудегі біршама дамыған әдіс. Ол термиялық процестермен салыстырғанда шикізаттың соңғы өнімге тез өтуімен сипатталады. Каталитикалық крекингте түзілетін бензиннің октан саны жоғары (~ 90) және сақтау кезінде тұрақты болады. Каталитикалық крекинг газдарының құрамында қаныққан (пропан және бутан) және қанықпаған (пропен және бутен)

Егер мұнай өңдеу өнімдерін қалыпты қысымда және 650-700°C температурада қыздырса, пиролиз қабаттаса жүреді. Пиролизде көмірсутектердің ұзын тізбектері қысқа тізбекті көмірсутектерге ыдырайды. Мұнайды тікелей айдаудан алынған бензинді, каталикалық риформинг жолымен жоғары октанды бензинге айналдыруға болады. Бұл процесті 500°C-да катализатор қатысында (платина, молибден немесе алюминий оксидтері) жүргізеді. Изомерлеу реакциясы нәтижесінде тармақталмаған (немесе аз тармақталған) көмірсутек молекуласы тармақталған түрге ауысады. Егер крекинг кезінде шикізат ретінде мұнайдың әртүрлі фракциялары (лигроиннен мазутқа дейін) пайдаланылса, ал риформинг процесінде шикізат ретінде жоғары октанды бензин және төмен бензин мен лигроин пайдаланылады. Сонымен, мұнай ароматты көмірсутектер бірінші кезекте бензол алынатын октан саны көмірсутектерін химиялық өңдеу тек қана жоғары сапалы емес, сондай-ақ халық шаруашылығының түрлі салаларына қажетті көптеген органикалық заттарды алуға мүмкіндік береді.

The diagram illustrates a chemical process for producing 1,2-dichloroethane. It features a reactor (P-1) with a stirrer, a condenser (K-1), and a separator (C-1). Feed streams include VII, IX, and XI. Product streams include II, III, IV, V, VI, and VII. The diagram shows the flow of materials through various units and the presence of control valves.

I – шикізат, II – газдар, III – бензин; IV – жеңіл газойль, V – ауыр газойль, VI – декантат, VII – су буы, VIII – түтін газдары, IX – су, X – ауа, XI – катализаторлық шаң, K – бағана, P – реактор, П – пеш.

Пештен шығатын шикізат (газойль) (I) 600°C-ке дейін қыздырылған катализаторлық шаңмен (XI) араласады да, буланып түтік арқылы үздіксіз ағып реакторға (P) барады. Реактордың сыйымдылығы үлкен болғандықтан, ондағы ағыс жылдамдығы бірден төмендеп, катализатор бөлшектері жылдам араласады да, қайнаған сұйықтық ретінде тығыздығы жеткіліксіз қабат түзеді. Крекингтің негізгі процесі де осында өтеді.

Крекинг өнімдері реактордың жоғары қабатында көтеріледі, тазартқыш (VI) арқылы өтіп, катализатордың ілесе келген бөлшектерінен айрылады да, одан әрі ректификацияға барады. Крекинг кезінде айрылу өнімдері үстін жабатын катализатор ауа толқынымен (X) бірге реактордан үздіксіз шығарылып регенераторға барады. Регенераторда тағы да қайнау қабаты принципі бойынша катализатордағы қоспалар өртенеді. Бұдан кейін катализатор жол-жөнекей шикізат ағысымен араласып, қайтадан реакторға барады.

Мазутты атмосфера қысымы жағдайында айдауға болмайды, өйткені жоғары температурада оның молекулалары ыдырай бастайды. Бензинді қосымша алудың көзі де осы құбылысқа жатады. Егер көмірсутектердің ірі молекулалары қатты қыздырған кезде, ұқсас молекулаларға ыдырайтын болса, онда осы жолмен бензин фракциясына сәйкес келетін молекулалар алынады.

10.5. Цеолитті крекинг катализаторлары

Соңғы онжылдықтардағы крекинг технологиясының үлкен жетістігінің бірі – құрамында цеолиті бар микросфералы синтетикалық катализаторларды пайдалану болып саналады. Олардың негізгі құраушы бөлігі тасымалдауыш (матрица) және цеолит болып табылады.

Каталитикалық жүйелерде белсенді заттың тасымалдауышы немесе матрицасы деп аталатын тасымалдауыш маңызды мәнге ие болады. Матрица цеолиттің жоғары температуралар шартында каталитикалық қасиеттерінің сақталуын, оларды каталитикалық улардың әсерінен сақтауын, белгілі пішінді, гранулометриялы құрамды және қажетті механикалық беріктілікті жасауын, шикізаттың молекуласы үшін цеолитті құрауыштардың қолжетімділігін қамтамасыз ету қажет.

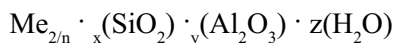
Бірінші буынның катализаторларында матрица ретінде төмен мөлшерлі кремнийі бар синтетикалық алюмосиликаттарды қолданады,

оларды берілген құрамдағы алюмокремнегельді тұнбалау әдісі арқылы натрий оксидін жою үшін және уақ түйіршікті құрылыстың түзілуі үшін оны сулы ерітіндімен термохимиялық өңдеумен алады. Екінші тектің катализаторларында матрица ретінде арнайы синтезделген алюмосиликаттарды қолданады, әдетте, олардың құрамында төмен белсенділігі бар, бірақ катализатордың термиялық тұрақтылығын қамтамасыз ету үшін қажет қасиеттердің жиынтығына ие болатын 35-40% глиноземы бар көпқұрауышты болады. Одан басқа, матрицаның синтезі барысында, тұрақтандырғышты, мысалы, коалинді және байланыстырушыны – силикатты және алюмосиликатты күлдерді немесе жоғары гидратталған гидрогельдерді қолданады.

Қатты катализаторлар үлкен бетке ие болуы қажет. Фазалардың қатынасының ауданданы үлкен болған сайын химиялық реакциялардың өту мүмкіншілігі жоғары болады. Осыған байланысты, катализаторлардың басым бөлігі жоғары кеуектілікті заттар болып табылады. Әдетте, катализатордың жалпы беті (ішкі және сыртқы беттерінің қосындысы) оның салмағының бірлігіне қатынасты болады және меншікті бет деп аталады. Уақ түйіршікті заттың түріне және уақ түйіршікті құрылыстың дамуының дәрежесіне байланысты оның меншікті беті 10-нан 1500 м²/г-ға дейін өзгеруі мүмкін.

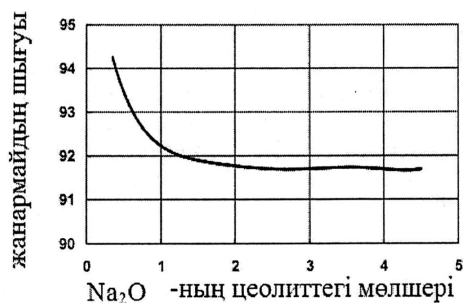
Цеолиттер – бұл гетерогенді катализаторларының ерекше класы. Цеолиттер – құрамында сілті және сілтілік-жер металдары (натрий, калий, кальций, магний және т.б.) бар алюмосиликаттар. Олар қарапайым жағдайларда су молекулаларымен толтырылған, уақ түйіршіктердің ұдайы қатаң құрылымымен ерекшеленеді. Сондықтан кептіру процесінде сумен қаныққан цеолиттерден олардың қайнау түрі түзіледі.

1756 жылы Ф.Кронштедт қыздыру кезінде стильбиттің (гидротталған алюминий силикаттарына жататын минерал) домбығуын (су бөлінумен көлемі ұлғайғанын) байқады. Сондықтан ол «цеолит» (грек. аудармасы «қайнап жатқан тас») терминін енгізді. Бұл қасиет басқа минералдарда да бар. Зерттеулер арқылы цеолиттердің кристалдық құрылымын өзгертпей суды және басқа да молекулаларды сіңіру қабілеті адсорбция құбылысымен байланысты, яғни бір заттың екінші затпен қатты дененің бетінде сіңірілуі. Цеолиттердің жалпы химиялық формуласы:

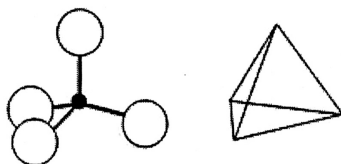


Me – катион, n – оның валенттілігі, x, y, z – коэффициенттер.

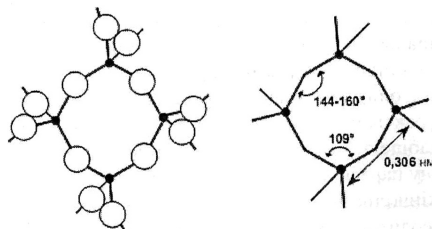
Цеолиттер табиғи және синтетикалық болады. Бір-бірімен тұтас кристалды қаңқамен байланысқан кремнийлі және алюминий оттекті тетраэдрлер олардың құрылымды элементтері болып табылады.



32-сурет. Ү түрлі цеолиттегі натрийдің мөлшерінің крекинг жанармайының октан санына әсері

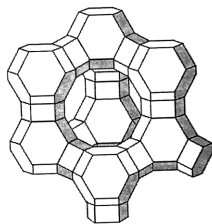


33-сурет. Алюминийлі және кремнийоттекті тетраэдр



34-сурет. • – кремнийдің немесе алюминийдің атомдары;
О – оттект атомдары.

Қазір заманауи А,Х,У типті синтетикалық цеолиттер және жоғары кремнеземді (ЖК) типті цеолиттер кең қолданысқа ие болды. Олар бір-бірінен модульмен (Si/Al арақатынасымен), түрмен және элементарлы ұяшыққа келетін катиондардың мөлшерімен, сондай-ақ оның құрылысы мен уақ түйіршіктерінің



35-сурет. У-тәрізді цеолиттің элементарлы ұяшығының үлгісі

өлшемімен ерекшеленеді. Каталитикалық крекинг үшін У және СВК түрлі цеолиттер жоғары қызығушылыққа ие.

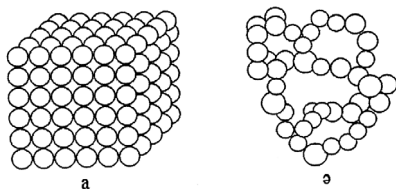
Соңғы уақытта СВК цеолиттері мұнай-химияда гидрокрекингтің, изомеризацияның, алкилдеудің және мұнай фракцияларының каталитикалық депарафинизациясы процестерінің жоғары эффектілі катализаторлары кең қолданысқа ие болды. АҚШ-та олар ZSM фирмалық атауына ие болды.

Табиғи цеолиттердің сіңіру қабілеті жоғары емес. Сонымен қатар олар тек қана көлемі жағынан кішкентай молекулаларды – су, оттегіні адсорбциялайды. Сондықтан оларды адсорбент ретінде пайдаланған жөн.

Соңғы қырық жылдар ішінде мұнай өңдеу технологиясындағы жетістіктер жасанды цеолиттік катализаторлардың ойлап табуымен тығыз байланысты. Бұндай катализаторлардың өндіріске енгізілуі барлық процестің қайта құрылуына әкелді.

Цеолиттер – бұл тәжірибе жүзіндегі кәдімгі алюмосиликаттар, бірақ оларды дайындауда қуыстар ұзындығын, олардың диаметрін және көлем бірлігіне немесе бетке деген мөлшерін реттеуге мүмкіндік туады. Сонымен қатар, алюмосиликаттардың кристалдық шарбағына басқа элементтерді енгізуге болады (негізінде сирек кездесетін элементтер), олар цеолиттің белгілі бір нүктесіндегі белсенді ор-

талықтарды түрлендіреді. Бұдан цеолиттің адсорбциялық қасиеті – қуыстарда немесе бетте ол қандай молекулаларды және қандай қуатпен адсорбциялайтындығы және олармен қандай деструктивтік өзгерістер жүргізуге болатындығына тәуелділігі түсіндіріледі.



36-сурет. Ұсақ уақ түйіршікті (а) және ірі уақ түйіршікті (б) крекинг катализаторының матрицасының құрылысы

Реакцияға қатысатын молекулалардың көлеміне байланысты цеолиттердің селективтілік қасиеті бар. Олардың селективтілігі қуыстардың көлеміне және сол қуыстары арқылы белгілі көлем мен формадағы молекулалардың өтуіне байланысты болады. Бұл қасиет бастапқы заттарға да, өнімдерге де тиесілі. Осылайша, көп тармақталған реагент катализатордың қуысы арқылы өтпейді, ал пара-ксилол жеңіл түзілетін өнім болып табылады. Көлемді орто-және мета-изомерлері цеолиттердің қуысында тұрып қалады. Цеолит ұяшықтарының өлшемін көптеген органикалық молекулалармен салыстыруға болады.

Катализаторлар әсерінің механизмі. Катализ үдерісінің негізгі ерекшеліктері:

1. Катализаторлар химиялық реакцияның термодинамикалық тұрақтылығына әсер етпейді, себебі ол реакция барысында шығын-данбайды, тең жағдайда реакцияның тура және кері бағытын бірдей жылдамдатады.

2. Әртүрлі катализаторларды пайдаланып, түрлі өнімдер алуға болады. Мысалы, Cu және Ni гидрлеу мен дегидрогенизация реакцияларының спецификалық катализаторлары, ал Ag тотықтыруға арналса, Pt жалпы жағдайда қолданылады.

3. Әдетте катализаторлардың өте аз мөлшері жеткілікті (әрекеттесуші заттардың млн. молекуласына бір молекула катализатор).

4. Гомогенді каталитикалық реакция жылдамдығы катализаторлар концентрациясына пропорционал.

5. Катализаторлардың әрекеті, оның физикалық күйі (ұнтақ немесе тығыз) мен тұрақты заттардың қатысуына тәуелді.

6. Қалған заттардың қатысуымен салыстырғанда катализатор қоспасының әрекеті неғұрлым қатты болады.

Қазіргі уақытта каталитикалық реакциялардың механизмін түсіндіретін теориялардың ішінен негізгілері: *геометриялық, электрондық және химиялық теориялар*.

Геометриялық теорияларда катализаторлардың активті центрлері мен реакцияласушы молекулалар атомдарының геометриялық конфигурациясы байланысуына баса назар аударылады. Электрондық теориялар каталитикалық активтілікті катализатордың электрондық қасиеттерімен байланыстырады. Катализатор мен реакцияласушы заттар арасында электрондар алмасу арқылы жүзеге асады, яғни электрондық өзара әрекеттесу арқылы орындалады. Осындай катализді *тотығу-тотықсыздану катализі* деп атайды.

Кәдімгі белсенді катализаторлар жартылай өткізгіштер мен ауыспалы металдар болып табылады. Олардың аяқталмаған қабаты бар және олар молекуланың катализатор бетінде адсорбциясы деңгейінде катализатор электрондарының ауысу қабілеті пайда болады. Егер молекулада аяқталмаған орбиталь бар болса немесе онда электрондардың молекуладан катализаторға қайта ауысуы мүмкін болады. Осы шеткі механизмдердің арасында кейбір ауысу формалары болуы мүмкін.

Химиялық теория катализатордың химиялық әрекеттесуінің нәтижесінде аралық тұрақсыз кешен түзетін химиялық қосылыс ретінде қарастырады. Кешен ыдыраған кезде, катализатор бастапқы жағдайына қайтадан оралады. Молекулалық деңгейде каталитикалық газ фазалық реакцияны осылай бейнелеуге болады. Реакциялаушы молекулалардың біреуі катализатордың активті центрімен байланысады, ал екіншісі газ фазасында орналасып, онымен реакцияласады. Альтернативті механизмі де болуы мүмкін: реакциялаушы молекулалар катализатордың көршілес активті центрінде адсорбцияланып, содан соң бір-бірімен әрекеттеседі.

Мұнай өңдеу саласында гетерогенді каталитикалық процестер жүргізіледі. Сорбцияның болуына байланысты катализатордың қатты

фазасы мен газ фазасының бетінде гетерогенді катализдің барлық заттарының өзгеруі мен айналуы жүреді. Гетерогенді катализдің негізгі сатысы төмендегідей химиялық теорияға байланысты:

1. Катализатордың бетінде реакциялаушы молекулалардың деффузиясы;
2. Катализаторлардың бетінде әрекеттесуші заттардың белсенділік адсорбциясы (хемесорбция);
3. Катализатордың бетінде жүретін химиялық реакция;
4. Реакция өнімдерінің десорбциясы (катализатор бетінен алып тастау);
5. Газ фазасының терең бөлігінде жүретін реакция өнімдерінің деффузиясы.

Реакцияласушы заттардың молекулалары мен белсенділік адсорбциясы қатты катализатордың толығымен бос бетінде жүрмейді, ол бос энергия қоры көп, белсенділік орталықтар деп аталатын жерлерде ғана жүреді. Бұл сүйір бұрыштар, төбелер, кристалдардың бүйір қабырғалары және т.б. болуы мүмкін. Жанасу беті неғұрлым ұлғайған болса, соғұрлым оның белсенділік орталықтары көп болады. Сондықтан катализатордың белсенділігінің жоғарылауы оның ұсақталуының жоғары деңгейі мен жақсы дамыған қуысты құрылымына байланысты.

Гетерогенді катализаторлардың жалпы әсер ету принципі негізінен реакцияласушы заттардың молекулалары катализатордың активті центрлерімен соқтығысып, түрлі тұрақсыз аралық қосылыстарды (радикалдар мен иондар) түзе алатындығына негізделген. Осы реакциялардың жылдамдығы мен соңғы өнімдерінің құрамы реакциялық қабілеттілігі мен қосылыстың табиғатына тәуелді болады.

Цеолитті катализаторлардың басым түрлерінің катализатордың қайнаушы қабатты қондырғылары (КҚҚ-ЛЛФ) үшін орта диаметрі 2-4 мм болады. Цеолитті катализаторлар құрамында 5-20% (масс.) кристалдарының мөлшері 1-10 мкм. аралығында төсегішке біркелкі отырғызылған цеолит болады. Олардың адсорбциялық қабілеті мен жанасу беті жоғары және қышқыл орталарының күші әртүрлі болып келеді.

Крекинг катализаторлар арасында ең көп тарағаны У – типті 4-6 силикат модульді цеолит, бұл табиғи цеолит – фажозитке ұқсас.

Соңғы жылдары силикат модулі 30 астам (мысалы, ZSM) жоғары кремнеземді құбыр тәрізді цеолиттер қолданыс табуда.

Барлық цеолиттердің негізгі құрылымы 4 оттегі аниондарынан O^{2-} тұрады, олар майда кішкене Si^{4+} немесе Al^{3+} ионын қоршайтын тетраэдр түзеді. Тетраэдрлер Si^{4+} иондарымен электр заряды жағынан бейтарапты, ал ол цеолитте металл катионы Na^+ оң зарядымен нейтралданады, себебі цеолитті синтездеу көбінесе сілтілі ерітіндіде жүргізілді. У цеолиттің негізі бөлігі октаэдр, көбінесе оң тетраэдрлерден тұратын содалитті ұяшық деп аталатын куб болып саналады. Кубоктаэдрлердің (содалитті ұяшықтардың) үлкен және кіші қуыстары болады. Үлкен қуыстарға баратын тесіктердің диаметрі 0,9 нм ($10^{-9}m$). Элементарлы ұяшық 8 кубоктаэдрлерден, 16 алты-мүшелі оттегі көпірлерінен, 8 үлкен және 8 кішкентай қуыстардан тұрады. Элементарлы ұяшыққа қосынды түрінде 192 Si мен Al атомы және 384 оттегі атомы кіреді.

Бір ұяшықта 96 қышқыл орталардың болуымен цеолиттердің жоғары каталитикалық және адсорбциялық қасиеттері (активтік, талғамдық, тұрақтылық) анықталады. Цеолиттер құрылымында катиондар орналасқан энергия жағынан ұтымды A_2O_3 тетраэдрдің теріс зарядын теңгеретін орындар бар.

Бір валентті алмасушы құрамдастардың мүмкін болған саны цеолиттердің элементарлы ұяшықтарындағы Si/Al қатынасымен анықталады және ол 96 жоғары емес (Si/Al=1 тең болатын). Бірінші кезекте NaY типтес цеолиттер натрий, аммоний иондарымен иондық алмасуға түсіріледі.

Цеолиттің амонийлі түрін активтеуді тетраэдрлерден 16 алюминий атомдарына дейін алмастыру арқылы жүргізеді. Бұл процесс алюминийден айыру деп аталады және ол цеолиттің тұрақтылығын аздап күшейтеді. Мұндай цеолиттің құрылымы $700^{\circ}C$ -та бұзылады. Na^+ катионын NH_4^+ ионына алмастырғаннан кейін және аммиакты бөлуге көмектесетін қыздыру нәтижесінде, Бренстед қышқылдық орталары, ал одан кейін Льюис қышқылдық орталары түзіледі.

Цеолиттің каталитикалық қасиеті оның аммоний түрін сирек кездесетін элементтердің (СКЭ) үш валентті катионына алмастыру арқылы жақсарады. Алюминийден және одан әрі гидроксилден айыру $200-600^{\circ}C$ жүреді. Аммиак пен су буының қатысуымен $700^{\circ}C$ жоғары температурада активтеу цеолит береді, оны ультратұрақты цеолиттер деп атайды.

Термиялық тұрақтылық. АСК 800°C су буы жоқ ауада қатты қыздырғаннан кейін, оның аздап тесік көлемі және жанасу беті азаяды.

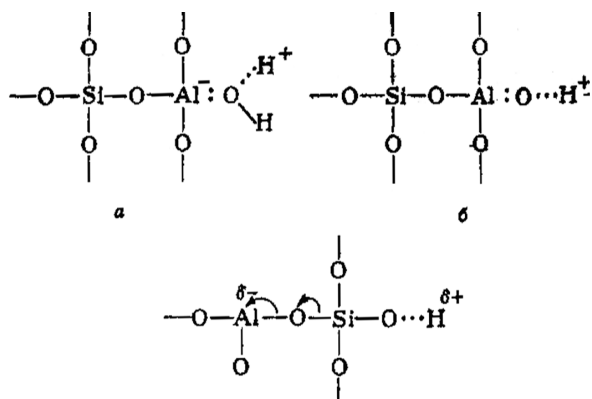
Егер мұндай процесс су буының қатысуымен әрекет ету салыстырмалы төмен температурада (~600°C) жүргізілсе, жанасу беті едәуір азаяды, тесіктің орта радиусы көп артады және тесіктердің диапазон мөлшері бойынша бөлінуі кеңиді. Жанасу бетінің күрт азаюы катализаторды жоғарыда келтірілген жағдайда көп уақыт ұстап тұрудан болса керек деген болжамнан туындайды, нәтижесінде балқыған, тесіксіз және іс жүзінде активсіз материал түзіледі.

Катализаторды будың қатысуынсыз қатты қыздарғанда бастапқы кезде оның жанасу бетінің азаюы байқалады.

Бұның себебі бастапқы катализатор бетінен гидроксид тобы бөлінетіндіктен, нәтижесінде шамалы су буы түзіледі.

Цеолитті катализаторлар қыздаруға және су буымен әрекет етуге тұрақты келеді. Олардың құрылымы тіптен 1100°C қыздарғанда да деформацияға түспейді. Жоғары тұрақтылық цеолит кристалдық торының геометриялық құрылымының беріктігінен деп есептеледі. Оған сонымен қатар ауысушы катионның табиғаты, ауысу дәрежесі кремний және алюминий оксидтерінің мөлшерлік қатынасы әсер етеді. Ауысушы катион табиғаты цеолиттер тұрақтылығына күшті әсер етеді. Кристалдық құрылым бұзылатын температура катион мөлшерлерінің сілті металдар қатарына түсуімен көтеріледі, бұл әртүрлі катиондардың дегидратациядан кейін, кристалдағы бос орынды толтыру қабілетімен анықталады. Үш валентті катиондар ең тұрақты цеолиттер түзеді.

Өндірістік катализаторларда натрийдің мөлшерін мүмкін болған ең төмен деңгейде цеолит құрылымының реакторда пайдаланғанда деформациясын болдыру мақсатында ұстайды. Аморфты АСК сияқты, цеолиттер де су буы қатысуымен тұрақтылығын көп жоғарылатады. Экстремалды жағдайда кристалдық құрылымның толық аморфты массаға айналуы мүмкін. Қалыпты жағдайда кристалдық құрылым су буы қатысуымен орнына келеді. Цеолит орналастырылған аморфты алюмосиликаты – катализатордың белсенді орталығы Бренстед және Льюис қышқылдары. Бренстед қышқылы ретінде су молекуласынан бөлінген протон болады.



Ионалмасу қасиеттері. Цеолит катализаторының тұрақтылығына ион алмасу процестері де әсер етеді. Y типтес цеолиттерге жоғары температуралық тұрақтылық тән. Олар жоғары температураның және су буының әсеріне өте төзімді келеді. Мұндай цеолиттер ультратұрақты деп аталады. Ультратұрақты құрылымдардың бірлік ұяшық мөлшілері 1,0-1,5% аз болады және бұл алюминий атомдарының кристалдық тордан бөлініп, олардың катион есебінде ион алмасуға қатысуымен болса керек. Ең жоғары эффект 30%, ол алюминийді бөлгенде байқалады.

Цеолитті әрбір әрекеттеу сатысында, активті орталардың саны мен сапасын бастапқы қалыпқа келтіру өте маңызды. HY типтес цеолитте 500°C жоғары қыздыру нәтижесінде, ол гидроксид топтарын алюминий атомдарымен байланысты жоғалуына әкеледі. Соның нәтижесінде үш координацияланған алюминий түзіледі және су бөлінеді.

Аморфты катализаторлар сияқты, мұндай өзгерістер катализатор бетіндегі қышқылдық топтардың санын, бөлінуін және табиғатын реттеуге әкеледі. Цеолиттерді қыздырғанда бірінші кезекте ең күшті қышқыл орталарының азаюы байқалады.

10.6. Крекинг катализаторларының беттік қышқылдығы

Цеолит бетіне қышқылдық қасиет берудің ең қарапайым тәсілі – натрий иондарын протондарға алмастыру. Бұл, әдетте, натрийді алюминий ионына ауыстырумен шектеледі.

Катализаторды жоғары температурада қатты қыздырады, соның

нәтижесінде аммиак бөлінеді, ал қалған протон бастапқы натрий ионының орнын басады. Осының нәтижесінде алынған катализатордың қасиеті активтену сатысының жағдайына – температураға және активтену уақытына тікелей байланысты. НҰ катализаторлар белсенділігі кейбір жағдайда дайындау тәсіліне де байланысты. NH_3 су буының қатысуымен күшті қыздыру ультратұрақты цеолиттер алуға мүмкіндік береді. Аморфты АСК сияқты цеолиттерді 400°C жоғары қыздырғанда Бренстед ортасынның саны кемиді де, Льюис орталарының саны өседі. 1000°C температурада тек қана Льюис орталарының саны ғана қалады. Бренстед орталарының саны және Льюис орталарының екі еселік саны көрсетілген температурасы 700°C аспаса, онда Льюис қышқыл орталарының көбісін су қосқанда Бренстед орталарына қайтадан ауыстыруға болады. Льюис орталарының қышқылдық күші (L) қатты қыздырудан пайда болған Бренстед орталарынан (B) жоғары. Цеолиттердің жалпы қышқылдығына әсер етуші фактор болып алюминий мен кремний оксидтерінің қатынасы саналады.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ қатынасын алшақ арада, бастапқы қоспаның құрамын өзгертіп немесе қатайған цеолиттен алюминийді бөліп алып өзгертуге болады.

X цеолиттерінің қышқыл орталарының күші мен саны K типтіге қарағанда аз. Бұл таңқаларлық көрінуі мүмкін, себебі X цеолиттер Al_2O_3 көп құрайды және сондықтан протондар көп. Алюминийден босаған K типтес 33% дейін изооктанды крекингтегенде катализатор активтігіне әсер етпейді, бұл өте күшті қышқылдық орталардың сақталуынан болады.

Цеолитті қайта жаңартуды иондық алмасумен жүргізуге болады. Каталитикалық активтілік көрсететін цеолиттерді дайындаудың жалпы тәсілі Na иондарын екі немесе үш валентті катиондарға алмастыру және алынған материалды 300°C жоғары қыздыру болып саналады. Мұндай тәсіл цеолит құрамына Д.И.Менделев жүйесіндегі элементтердің барлық иондарын ендіруге болады. Цеолиттердің көп валентті катионды формалары H-цеолиттегі сияқты орталар түзеді. Осындай қышқыл орталардың түзілуі судың ыдырап, көп валентті катиондармен төмендегідей жүйемен байланысуының нәтижесінде екені көрсетіледі:



Құрамында сирек кездесетін элементтер ионы бар цеолиттер басқалармен салыстырғанда тұрақты келеді, сондықтан оларды өндірісте көбірек қолданады. Мысалы, H-формалы ультратұрақты цеолиттер каталитикалық крекингте жоғары тұрақтылық көрсетеді.

Катализаторларды бағалауда активті ортаға байланысты үш фактор маңызды рөл атқарады: берілген бір массадағы орталар саны, В және L орталар санының қатынасы және катализатордың қышқылдық күші.

Теориялық жағынан В орталар саны L орталар санымен байланысты, бірақ іс жүзінде көп факторлар (кристалдық дәрежесі, алмасу деңгейі, катион түрі) бұл заңдылықты бұзады. В және L орталардың қатынасы цеолитті алдын ала іріктеу жағдайына байланысты. Әдетте катализаторларда 700°C температураға дейін қыздыру В орталардың жоғалып, L орталар санының қатар өсуін тудырады.

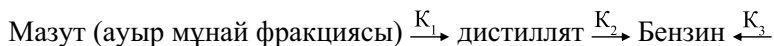
Катализатор актив орталарының қышқылдық күші Si/Al қатынасына, цеолит пен катион түріне және алдын ала әрекеттеуге байланысты. Егер Al мөлшері азайса, қышқылдық күші өседі. Егер салыстырмалы өлшемін берсе, онда цеолиттерде Льюис қышқылы Бренстед ортасына қарағанда күштілеу болады.

Ал іс жүзінде мынадай жағдай белгілі: кокс қалдығын екінші реакторда 1000°C температура шамасында кокстан тазалағанда және су буы іс жүзінде болмаса да, Льюис қышқыл орталары активтігін толық жоғалтпайды және лифт-реакторда шикізаттың жаңа бөлігін крекингтейді.

Қолайлы катализатор жоғары қаттылық, керекті құрылым, кристалдық құрылым, микро- және макро-тесіктер көрсетуі керек. Мұның барлығы иондық алмасу жолымен және тиісті қыздыру нәтижесінде болуы мүмкін. Катализаторға негізгі крекингтеуші қасиетімен қатар, кейбір қосымша регенерацияға жәрдемдесуші немесе улануды азайту үшін берілуі мүмкін.

Катализатор төсегішінің құрамы және тесік құрылымы. Жоғары талғамды, активті және тұрақты крекинг катализаторларын дайындауға оның құрамын оптимизациялаумен қатар төсегіш тесіктерінің құрылымын реттеу де көмектеседі. Төсегіш ретінде көбінесе диаметрі 500 (50 нм) жоғары, мезопор деп аталатын аморфты алюмосиликаттесік қолданады. Бұл кезде асфальтендер шайырлар және 500°C жоғары қайнайтын фракциялардың молекулары матрицаның үлкен тесіктерінде апротонды орталарында жеңіл крекингте түсіп, газ бен

кокс өте аз түзілумен немесе түзілмей де кіші молекулалық өнімдер шығады. Төсегіш пен цеолиттің қасиеттерінің қатынасы төсегіште 500°C жоғары қайнайтын фракция крекингке түсіп, ауыр газойль түзіліп, ал цеолитте 350-500°C аралығында қайнайтын фракция бензин түзілуімен журуі керек. Бұл жүйе түрінде төмендегідей көрсетіледі:



мұндағы, K_1 – төсегіштегі реакция жылдамдығының константасы; K_2 және K_3 – цеолиттегі реакция жылдамдығының константасы.

Төсегіш катализатор бөлшектеріне қажетті формасын және механикалық қаттылық береді, регенерация кезінде цеолит бөлшектерінен жылуды бұрып жібереді және реакцияға жылу береді.

Қолайлы екінші тесіктік құрылым шикізаттың және реакция өнімдерінің диффузиясына жағдай туғызады, цеолитті регенераторда коксты жағу жағдайындағыдай қыздыруға және ыстық су буымен әрекеттесуге тұрақтандырады.

Қатты қыздыруға дейін бензиннің конверсиясы мен шығымы таза цеолитте және 90% АСК төсегіш есебінде қосқан қоспада, таза бір ғана АСК қарағанда, іс жүзінде бірдей және 2 есе көп. Жоғары температурада қатты қыздырғаннан кейін шикізат конверсиясы және бензин шығымы бір цеолитті (СК) және алюмосиликаттық (АК) катализаторларды қолданғанда аз өзгереді.

Төсегіштің цеолитке тұрақтандырушы әсерінің бірі – катиондар миграциясы. Натрий катионы жоғары температурада әрекеттескенде, әсіресе су буының қатысуымен, цеолит пен төсегіштің қайта бөліну процесі жүреді. Жоғары температуралы су буымен әсер еткенде, Na^+ катионы цеолиттен төсегішке ауысады. Na^+ мөлшерін азайту цеолит құрылымының тұрақтылығын көбейтеді, ал одан әрі ЦК таза цеолитпен салыстырғанда жоғары белсенділігін көрсетеді. Төсегіш крекинг реакциясына тікелей қатысуымен бірге, қақпан рөлін атқара отырып, катализаторлардың ауыр металдармен (никель мен ванадий) улану әсеріне тұрақтылығын арттырады.

Крекинг катализаторының дезбелсенділігі

Катализаторлардың дезбелсенділігі физикалық және химиялық құбылыстармен байланысты болады. Физикалық дезбелсенділік

тесіктердің бітелуімен, жанасу бетінің жойылуымен және т.б. нәтижесінде байқалады. Крекинг катализаторының химиялық дезбелсенділігінің төмендегідей себептері болады:

- шикізат қоспаларымен олардың адсорбциясының нәтижесінде белсенділіктің толық жойылуы;

- катализатордың реагент қатынасына байланысты улануы.

Өзімен-өзі улану бетте және катализатор тесіктерінде көміртекті материалдың жиналуының нәтижесінде болады. Бұл жағдайда көп қолданылатын «кокс» терминінің мәні белгісіз, себебі бұл материалда немесе атомдық қатынасы 0,2 жақын, ал оның қасиеті катализатор түріне, шикізатқа процесті жүргізу жағдайына және буландыру әдісіне байланысты.

Коксты бөлу жөнінде оның түзілу тетігіне негізделген бірнеше жіктеулер бар. Төменде жіктеудің мүмкін болған түрінің біреуі беріледі:

- 1) *шикізаттың ауыр ұшпайтын фракциясын дегидрлеуден түзілген кокс, шығымы: 5%(масс.);*

- 2) *шикізаттың катализатор бетіне металдың әсерімен отырған кокс, шығымы: 30% (масс.);*

- 3) *катализатор тесіктерінде қалған кокс, шығымы: 20% (масс.);*

- 4) *каталитикалық крекинг процесінің нәтижесінде түзілген кокс, шығымы: 45% (масс.)*

Келтірілген жіктеу кокстың бір-біріне айырмашылығын айқындай алмайды, ол тек қана олардың жалпы қасиеттерін көрсетеді. Кокстың басым бөлігі негізгі реакция нәтижесінде емес, оның басқа жолмен түзілу мүмкіндігі осы түрлерінен көрінеді. Шикізаттың ауырлай түсуімен асфальтендер (кокстенуші) және буланбайтын фракциялар есебінен түзілуші кокс үлесі өседі.

Ауыр металдардың пассивтелуі. Крекинг катализаторларына түсе отырып, жанармайдың шығымын төмендететін, газдарда кокс түзілу мен сутектің мөлшерін кемітетін, никель мен ванадий үлкен теріс әсерін тигізеді. Олар каталитикалық улар болып табылады. Ванадий оксидтері (әсіресе, оның пентаоксиді) эвтетиканың түзілуімен (басқа қатты фазалармен тепе-теңдікте болатын және салыстырмалы түрде төмен температураларда балқитын балқыма) сирек кездесетін металдардың катиондарымен әрекеттесе алады. Одан басқа, су буының қатысында ванадий пентаоксиді күшті ванадий қышқылына $[VO(OH)_3]$ айналады. Ванадийдің дезбелсенді әсері цеолитте

натрий катионы қатысында күшейеді. Никель жоғары гидрлейтін-дегидрлейтін белсенділікке ие бола отырып, кокстің және сутектің түзілуімен өтетін реакцияларды катализдейді. Жетілдірілген беті бар матрицаны қолдану ауыр металдардың зиянды әсерін әлсіздейтін әдістердің бірі болып табылады, бірақ бұл жағдайда ол никель үшін жақсы тасымалдаушы болады.

Ванадийдің никельден өзгешелігі – катализаторды ол жоғары дәрежеде активсіздендіреді, әдетте ванадийдің 0,2%-ы катализаторда жиналғанның өзінде оның тепе-теңдік активтігі 2 есеге азаяды, ал 0,4% жиналғанда 6-10 есеге кемиді. Масс-спектроскопия әдісімен жүргізілген зерттеулер нәтижелері ванадий катализатор бөлшектерінің көлденең қиылыстарында орналасатынын көрсетеді.

Төменгі валентті ванадий оксидтерінің балқу температуралары жоғары, сондықтан ванадийдың төменгі валенттігін ұстап тұру цеолиттің бұзылуын азайтуы мүмкін. Ванадийдың валенттігін төмендетудің бірден бір жолы – катализатордағы кокс мөлшерін көбейту. Бұл тәсіл ФКК қондырғысының екі сатылы регенераторында катализаторды қорғау үшін пайдаланылуда.

Бұл катализаторларды су буы ауасында қатты қыздырудан шикізаттың ауысу дәрежесі 76%-дан 40%-ға дейін төмендейді. Құрамында 5000 мг/кг ванадий бар Y цеолиттің СКЭ түрі су буының қатысуымен толық бұзылады, ал оның жанасу беті 4 м²/г дейін кемиді. Осыған ұқсас нәтиже ультратұрақты цеолитке де алынды, СКЭ ванадатының түзілуі, құрамының бұзылуынан кейін де мүмкін. Ванадийдың активсіздендіруін азайту мақсатында катализаторға қоспа қосу ванадий мен күшті әрекеттесетін, мысалы, сілтілік жер металдардың оксидтері ұсынылуда.

Қазіргі таңда сурьма, таллий, қалайы, висмут, марганец қосылыстарымен ауыр металдарды пассивтеу кең таралған. Ауыр металдардың жоғарыда айтылған қосылыстармен әрекеттесуі нәтижесінде никель мен ванадийді «қақпанға кіргізетін» ауыр балкымалар түзіледі. Пассиваторды катализаторға оның модификациясы кезінде аз мөлшерде енгізеді (2%-ға дейін). Одан басқа, ол «айналып жүрген» катализаторға жеке қатты қоспа ретінде қосылуы мүмкін. Ауыр металдардың пассиваторларын қолдануы екі деңгейлік катализатордың регенерациясына өтуінің жиынтығымен кейбір шетелдік фирмаларға каталитикалық крекингтің қондырғысының

шикізаты ретінде мазутты қолдануға мүмкіншілік береді. Бірақ ауырлаған және қалдық шикізатты өндіру катализаторларда ауыр метелдардың жиналуына және осының салдарынан, оның белсенділігінің және селективтілігінің жоғалуына әкеледі. Сондықтан процесте айналып жүрген катализаторлардың бұл қасиеттерін сақтап қалу үшін оның бір бөлігі қайталанбалы түрде жүйеден шығарылады, ал оның орнына жаңа катализатордың бөлігі енгізіледі. Бұл процесс барысында қалдық шикізатты қолданғанда ауысатын катализатордың мөлшері қомақты түрде артады.

10.7. Каталитикалық реформинг

Термиялық крекинг пен каталитикалық крекинг процестері мұнай өңдеудің екінші реттік процестеріне жатады, мұнда мұнайдың өзі өңделмейді, мұнайды алғашқы өңдеуден кейін алынған фракциялар өңделеді.

Мұнай өңдеудің екінші катализдік процесіне басқа да катализдік процестер – мұнай өнімдерінің реформингі жатады.

Реформинг – бензинді ароматтау процесі, бұл процесте платина катализаторлары қатыстырыла отырып, бензинді қыздырады. Қыздыру барысында циклопарафиндер аромат көмірсутектеріне айналады, нәтижесінде бензиннің октан саны өседі. Ароматтау процесі мұнайдағы бензин және аромат көмірсутектерін алу үшін де қолданылады.

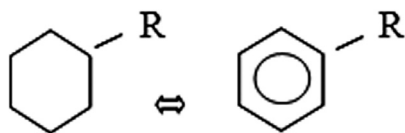
Өртүрлі мұнайлардың бензин фракцияларының фракциялық және топтық химиялық құрамы жағынан айырмашылығы бар. Көбінесе олардың құрамында 60-70% парафин-нафтенді, 10% ароматты және 20-30% алты және бесмүшелі нафтен көмірсутектері болады. Парафин көмірсутектерінің арасында қалыпты құрылымды көмірсутегі және бірметил алмасқандары көбірек. Нафтендер негізінен гексансақиналы және пентансақиналы алкил-гомологтардан, ароматтық-алкилбензолдардан тұрады. Мұндай құрам бензиннің октан санын әдетте 50-ден жоғары көтере алмайды.

Каталитикалық реформингтің негізгі мақсаты – бензиннің октан санын көтеру, таза ароматты көмірсутектерін (бензолды, толуолды және ксилолдарды) алу, сонымен қабат гидрлеу процестеріне арзан сутекті газ (СГ) алу. Каталитикалық реформинг мұнай өнімдерінің

сапасын көтеру жағынан каталитикалық процестердің ішінде мұнай өңдеуде де жетекші рөл атқарады.

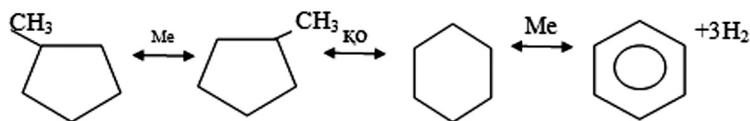
Каталитикалық риформинг процесінің негізгі реакцияларының бірі алты мүшелі циклоалкандардың дегидрлену реакциясы болып саналады. Өндіріс жағдайларында риформингтегенде осы реакция нәтижесінде көп ароматты көмірсутектер шығады.

Алты мүшелі циклоалкандар риформинг кезінде тиісті ароматты көмірсутектеріне өте тез және іс жүзінде түгел ауысады.



Реакция катализатордың металдық орталарында жүреді және оған жоғары температура және сутегінің төмен меншікті қысымы әсер етеді. Циклогексан гомологтарының дегидрлену жылдамдығы, ядросы таза сақиналы гексаннан көп. Мұндай жағдай ауысқан құрылымдардан басқа, алдын ала изомерлеуді талап ететіні байқалады.

Басқа өте маңызды реакция сақиналы пентан көмірсутектерінің ароматты көмірсутектеріне қос функциялы катализаторларда металдық және қышқылдық актив орталардың қатысуымен жүреді және соңғылармен анықталады.



мұндағы, Me – металл орта; қо – қышқыл орта.

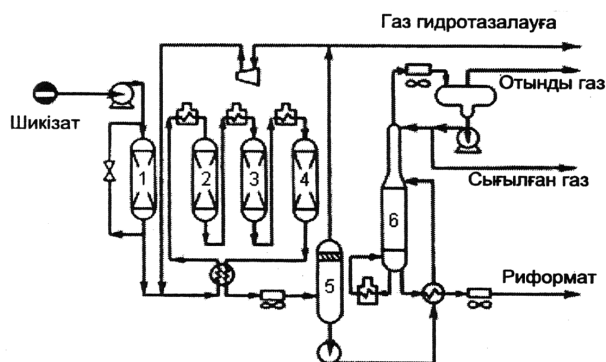
Сақиналы пентандардың ароматтану жылдамдығы және талғамдығы сақиналы гексан көмірсутектерінен тиісінше көп төмен. Бесмүшелі нафтен көмірсутектерінің дегидроизомерлену жылдамдығы молекулалық салмағы мен процесс температурасы өскен сайын және сутегінің меншікті қысымы азаюымен артады.

Парафин көмірсутектерінің дегидроциклденуі – ароматты көмірсутектері түзілуіне әкелетін реакциялар ішіндегі ең қиыны. Ол парафин көмірсутегінің нафтенді көмірсутекке ауысуда молекуласы

қайта құрылымы өте қиын жүретін реакция. Парафин көмірсутектерін риформингтеу процесінде әуелі бес және алты мүшелі нафтендер түзіледі, олар одан әрі ароматты көмірсутектерге айналады. Көміртегі атомдарының түзілуші сақинадағы санына байланысты бұл реакциялар C_5 немесе C_6 дегидро-сақиналану тиісінше деген атқа ие болды. Бес және алты мүшелі сақина түзілу парафин көмірсутектерін ароматтау процесінде, бастапқы көмірсутегінің құрылымына, катализатор түріне және процесс жағдайына байланысты.

Парафинді көмірсутектерінің молекулалық массасы өсуімен реакция жылдамдығы артады. Алкандардың ароматтану реакциясы қосфункциялы катализатордың металдық және қышқылдық активті орталардың қатысуымен жүреді және температураның өсуімен сутегі парциалды қысымның азаюымен тездетіледі.

Гидрокрекинг және гидрогенолиз реакциялары конкурентті реакциялар болып саналады. Процестің талғамдығы, катализатор қасиетіне және жағдайына байланысты алшақ шекте өзгеруі мүмкін.

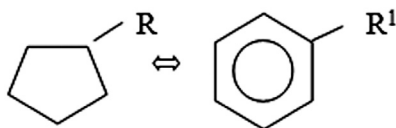


37-сурет. Каталитикалық риформинг қондырғысының сызбанұсқасы.

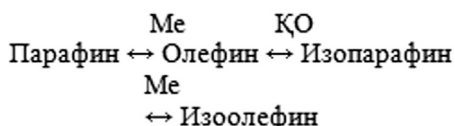
*1, 2, 3, 4 – риформинг реакторлары,
5 – сепаратор, 6 – тұрақтандыру бағанасы.*

Каталитикалық риформингте нафтен және парафин көмірсутектерінің изомерлену реакциялары жүреді. Алкилциклопентандардың алкилциклогександы көмірсутектеріне изомерлену процесі жүреді, мұнда тиісінше сақинаның үзілуі арқылы жүруі мүмкін. Сондықтан

бұл реакция риформинг катализаторында түгел жүрмейді, ал оның талғамдығы көбінесе процесс жағдайына және катализатор түріне байланысты болады.



Каталитикалық риформинг процесінде қалыпты парафиндердің аз тармақталған изоалкандар түзілуімен изомерлену реакциясы жүреді, сондықтан бұл реакцияның катализатордың октан санын өсіруде рөлі аз. Реакция мынадай қосфункциялы катализаторға тән жүйемен жүреді:



Нафтен және парафин көмірсутектердің риформинг катализаторларындағы изомерленуі, карбоний иондар түзілу аралық сатылап жүреді. Бұл реакциялар катализатор қышқылдығының және температураның өсуімен жылдамдайды. Бірақ плаформингтің әдеттегі жұмыс істеу температурасы термодинамикалық тепе-теңдікке күшті тарамдалған изопарафинді және алты мүшелі нафтен көмірсутектерін алуға қажетті температура емес. Қысымның изомеризациясы реакциясына әсері аз, ал гидрогенолиз және гидрокрекинг реакцияларының жүруі қысымға байланысты.

Гидрогенолиз реакциясы металдық ортада жүреді деп есептеледі және бұларда парафин молекулалары көміртегі тізбегінің соңында орналасқан С-С байланыстарының үзілуі үлкен рөл атқарады және гидрогенолиз өнімдерінде метанның болуы байқалады. Гидрокрекингте метан өте аз мөлшерде түзіледі. Парафиндердің гидрокрекингке түсу жүйесін риформинг жағдайында беруге болады.

Изопарафинді көмірсутектерінің үшінші көміртекті атомның болуының нәтижесінде тиісінше қалыпты алкандарға қарағанда, гидрокрекингтенуі жеңіл жүреді.

Гидрокрекинг реакциясы катализатор қышқылдығының, температураның және сутегінің меншікті қысымының өсуімен күшейеді. Гидрокрекингтің негізгі өнімдеріне C_3 , C_4 көмірсутектері және жоғары температурада қайнайтын парафин көмірсутектері жатады.

Нафтен көмірсутектері гидрокрекингке кемдеу дәрежеде түседі. Гидрогенолиз және гидрокрекинг реакциялары сутегі жұтылу арқылы жүреді және сутекті газ (СГ) құрамында сутегі концентрациясының азаюына әкеледі. Көмірсутектердің гидрокрекингімен және гидрогенолизімен ароматты көмірсутектердің гидроалкилдену реакциясы ұқсас, тек сақинадан бөлінетін радикал мөлшерінде ғана айырмашылығы бар.

Егер бөлінетін алкил тізбек ұзын болса, онда мұндай реакцияны гидрокрекинг реакциясы есебінде қарауға болады. Басқа шектік жағдай, ол метил тобының бөлінуі (диметилдеу) гидрогенолизге тән реакция.

Каталитикалық риформинг пен гидрокрекингтің кешенді процестерінің үш түрі белгілі.

Бірінші түрінде каталитикалық риформинг шикізаты алдын ала гидротазалаудан өтеді және қайнайтын C_4 пен C_5 изопарафинді құрамдастар алу мақсатында жеңіл гидрокрекингке түседі. Гидрокрекинг қалдығы 70-85% мөлшерінде екінші сатысына платформингке октан санын жоғарылату үшін жіберіледі. Бұл сатыда катализатор есебінде цеолиті бар молибден мен никель оксидтерімен промоторланған катализаторды қолданады.

Екінші сатысында – риформингтің көп металды катализаторы пайдаланылады. Риформинг сатысында алынған сутекті газ (СГ) алдын ала гидротазалау – гидрокрекинг бөліміне түседі.

Цеолиттің кокстенуін болдырмау мақсатында СГ қайта айналу коэффициенті және қысымы риформинг бөлігіндегіге қарағанда жоғары болуы керек. Одан басқа, көлемдік жылдамдық бірінші бөлікте 0,5 сағат аспау керек. Құрастырма процестің (изоформингтің) артықшылығы бензиннің октан санының жоғарылығы және изобутанның көптігі, кемістігі, бөліктің жұмыс істеу уақытының аздығы, дәлірек айтқанда оның крекингтеуші функциясының жеткіліксіздігі.

Процестерді құрастыруда риформинг процесін бірінші қойып, ал одан кейін ауыспай қалған төмен октанды н-парафин көмірсутектерін кіруші тесігінің диаметрі аз цеолитті катализаторда (реонитте) төменгі температурада (селектоформинг) талғамды гидрокрекинг

процесі қойылады; жоғары октанды бензин алу үшін бұл нұсқа үлкен құндылық көрсете алмайды, себебі процесте октан санының тоннаға көбейтіндісі іс жүзінде тұрақты болып қалады. Авиация бензинін алу керек болған жағдайда, ондағы ароматты көмірсутектерінің мөлшері шектеулі болғандықтан, бұл нұсқа экономикалық жағынан өте құнды алкилатты үнемдеудің нәтижесінде тиімді болуда.

Үшінші нұсқада біреуінде тағы да екі процесс біріктірілген: тура айдалған бензинді гидротазалау және каталитикалық риформингтеу. Соңғы процесте платина қалайы катализаторында платина мөлшері 0,4% орнына 0,2% қолданылған, ал гидротазалау катализаторы есебінде жоғары құмды цеолит жоғары силикатты модулімен (30-70) және диаметрі аз (0,6) эллипсті цеолит (ZSM-5) пайдаланылады, төсегіш есебінде молибден мен никель қосындылары отырғызылған алюминий оксидін қолданады. Процесс 0,1-3,5 МПа қысымда, температура 500-550°C, көлемдік жылдамдық 1,0-1,5 сағ, сутегінің қатысуынсыз жүргізіледі.

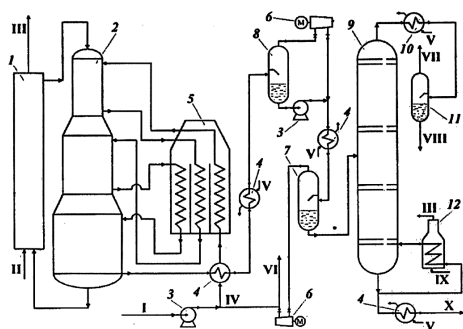
Риформинг катализаторы. Қазіргі кезде риформинг бифункционалды қышқылды және сутектендіру-сутексіздендіру функцияларын бірге орындайтын катализаторларда жүргізіледі. Өндірісте: платиналы, полиметалдық, платинамен қоса рений, иридий, қорғасын, германий, қалайы, т.б. металдардан тұратын катализаторлар қолданылады.

Сол сияқты ең көп қолданатыны – алюминийлі-платиналық катализаторлар. Солай бола тұра, бұл катализаторлардың ең бір осал жері – бағасының жоғары болуында. Алюминийлі-платиналық катализаторлардың қышқылдық функциясын алюминий оксиді атқарады. Ол олардың изомерлену және гидрокрекинг реакцияларындағы белсенділігін анықтайды. Оның қышқылдығын көбейту үшін алюминий оксидіне 0,3% фтор немесе 0,5-2% хлор қосады. Галогендер мөлшерінің көбеюі катализаторлардың крекингке қатысуын және газдың шығымын арттырады. Ол платина және алюминий оксидімен кешен түзуіне орай, платинаның жоғары дисперстілігін тұрақтандырады.

Катализаторлардың, оның ішінде платиналық катализаторлардың активтілігі азот пен күкіртті қосылыстардың активті орталықтарын уландыру нәтижесінде азаяды. Сондықтан катализатордың жұмыс жасау мерзімін ұзарту үшін, шикізатты арнайы блоктарда гидротазалау қажет.

Каталитикалық риформинг процесіндегі соңғы жылдардағы алға жылжу ретті платиналы катализаторларды қолдануға байланысты. Жаңа катализаторлар 0,3-0,6% платинадан басқа 0,3-0,4% ренийден тұрады. Биметалдық катализаторларды қолдану арқылы риформинг қысымын 3,5-тен 1,5-2,0 МПа дейін төмендетіп, октандық саны 95-ке дейін жететін бензин шығымын арттыруға болады.

Риформинг процесін одан әрі жетілдіру полиметалды катализаторларды қолдану арқылы жүзеге асады. Олар биметалды катализаторлармен салыстырғанда тұрақты, әрі бензин шығымын біршама арттырады.



38-сурет. Қозғалмалы қабаты бар катализаторда жүретін риформинг қондырғысының сызбанұсқасы.

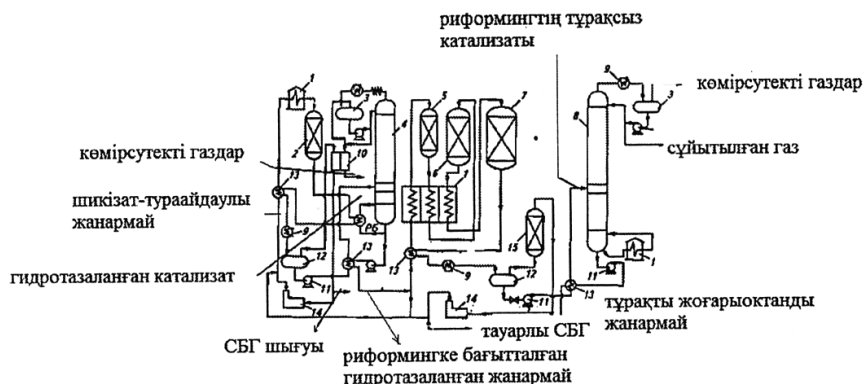
- 1 – регенерация бөлімі; 2 – реактор; 3 – үрлегіш;
4 – жылуалмастырғыш; 5 – көпбөлімді пеш; 6 – сығылтқыш;
7 – жоғары қысымды газ айырғышы; 8 – төмен қысымды газ айырғышы; 9 – тұрақтандыру бағанасы; 10 – тоңазытқыш;
11 – үрлегіш, 12 – құбырлы пеш. I – шикізат; II – ауа;
III – түтінді газдар; IV – айнымалы газ; V – су; VI – зауытты тұтынушыларға арналған сутек; VII – газтектес көмірсутектер;
VIII – тұрақсыз басты фракция; IX – отынды газ;
X – тұрақты катализат.*

10.8. Каталитикалық риформингтің өндірісте қолданылуы

Каталитикалық риформинг өндірісте бензинді фракциялардың октанды санын көбейту мақсатында және мұнай-химиялық синтез-

дің бағалы шикізаттары болып есептелетін арендерді алуда қолданылады.

Процесс 70-90% сутектен, 30-10% төменгі көмірсутектерден тұратын газ ортасында, 480-540°C температурада, 2-4 МПа қысымда, шикізаттың берілу жылдамдығы 1-3 сағ.⁻¹, ал сутектен тұратын газдың шикізатқа қатынасы 600:1800 болғанда жүзеге асырылады.



39-сурет. Тұрақты катализаторда жоғары октанды жанармай алу үшін каталитикалық риформинг қондырғысының жалпы сызбанұсқасы.

1 – құбырлы пеш; 2 – гидротазалау реакторы; 3 – бағананың тұрақты ыдысы; 4, 8 – ректификациялы бағана; 5, 7 – риформинг реакторы; 9 – тоңазытқыш; 10 – газды тазалау бөлімі;

11 – үрлегіш; 12 – жоғары қысымды үрлегіш;

13 – жылуалмастырғыш; 14 – компрессор; 15 – абсорбер.

Шикізат ретінде каталитикалық риформингке мұнайдың біріншілік айдаудан алынған бензиндік фракциясы қолданылады. Шикізаттың риформингке қатысатын фракциялық құрамы алынатын өнімге байланысты. Егер процестің мақсаты таза арендер алу болса, онда бензол, толуол, ксилол алу үшін C_6 (62-85°C), C_7 (85-105°C), C_8 (105-140°C) көмірсутектерден тұратын фракциялар қолданылады. Жоғары октанды бензин алу үшін C_7 - C_9 аралығындағы, 85-180°C айдалатын фракцияны қолданады.

Риформингтің басты өнімі сутектен тұратын газ және сұйық фракция – *риформат* болып есептеледі. Газдың көп бөлігі мұнайды гидрокрекинг және гидротазалау қондырғыларына жіберіледі.

Каталитикалық риформинг бензинінің құрамы 50-60% (масс.) арендер, 30% (масс.) алкандар, 10-15% (масс.) циклоалкандар және аздаған мөлшерде қанықпаған қосылыстардан тұрады.

26-кесте

Риформинг процесінің салыстырмалы көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Температура көтерілгенге дейін	Температура көтерілгеннен кейін
Жанармайдың МОС	97	100
Реакциялық бөлімдегі орташа қысым, МПа	2,6	2,6
Циклдің ұзақтығы, ай	12	6
Шығымы, % (масс.)		
H ₂	1,6	1,7
C ₅ және жоғары	78,6	76,3

27-кесте

Реактордың жұмыс тәртібі

Параметрлер	Мөлшері
Температура, °C	495-540
Қысым, МПа	0,9-1,2
Шикізатты жіберудің үлкен жылдамдығы с-1	1,8-1,9
Сутегі бар газдың айналымының жиілігі, м³/м³ шикізаттың	800 -900
Реактор бойынша катализатордың таралуы	1:2:4

Өнімнің октан саны	100
Өнімде ароматты көмірсутектердің мөлшері, % (айн.)	55-58

28-кесте

Риформинг қондырғысының материалдық балансы

Параметрлер	Мөлшері
Түсті: Шикізат (85-180°C), % (мас)	100,0
Алынды:	
Көмірсутекті газ	7,4
Тұрақтану газы	4,5
Катализатор	82,3
Сутегісі бар газ	5,8
Оның ішінде сутегі	1,3
Барлығы:	100,0

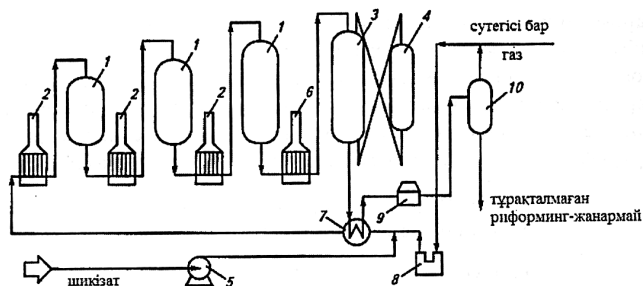
29-кесте

Риформинг процесі барысындағы шығынды көрсеткіштер

Параметрлер	Мөлшері
Су буы, Гкал	0,15-0,19
Электроэнергия, кВт .сағ	20-30
Айналымды су, м ³	3-10
Отын, кг	80-100
Катализатор, кг	0,01-0,03

Дуалформинг процесі. Бұл процесс риформинг өнімдерінің шығымын арттыруға, өнімнің сапасын жақсартуға мүмкіншілік береді.

Дуалформинг процесінің артықшылығы – процеске аса көп шығын жұмсалмайды. Бұл нұсқада реакторларда орташа қысым 2,6-дан 1,5 МПа-ға дейін төмендейді. Дуалформинг процесі риформингтің өнімдерін және сутектің шығындарын арттыруға, сондай-ақ өнімнің сапасын жақсартуға мүмкіншілік береді. Дуалформинг технологиясының кемшілігі – ауданның және қажет жабдықтардың жетіспеушілігінен қолдануға болмайды.



40-сурет. Дуалформинг процесінің жалпы сызбанұсқасы.

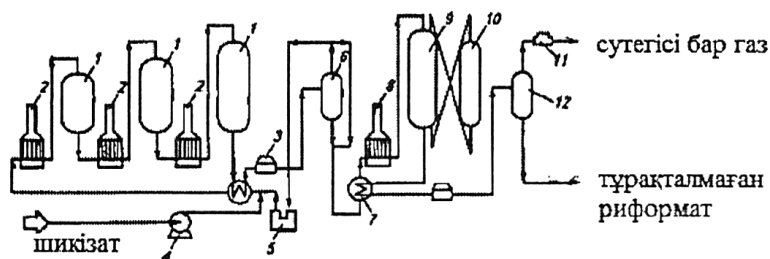
- 1 – жұмыс істейтін реакторлар; 2 – жұмыс істейтін пештер,
 3 – жаңа реактор; 4 – регенератор; 5 – шикізатты үрлегіш;
 6 – жаңа пеш; 7 – жаңа жылуалмастырғыш шикізат/өнім;
 8 – рециркуляциялық компрессор;
 9 – ауалы тоңазытқыш; 10-сепаратор.

30-кесте

Дуалформинг процесі параметрлерінің көрсеткіші

Параметрлер	Саны
Жанармайдың октан саны	100
Реакциялық бөлімдегі орташа қысым, МПа	1,5
Жұмыс айналымының ұзақтығы, ай	12 (үздіксіз)
ШЫҒЫМЫ, % (масс.):	
H ₂	2,4
C ₅ және жоғары	81,9

Дуалформинг плюс процесі сызбанұсқасында жаңа компрессор, жаңа сүзгіш бар, демек бұл процесс дуалформинг процесіне қарағанда, модернизацияланған (жаңартылған) сызбанұсқа болып саналады.

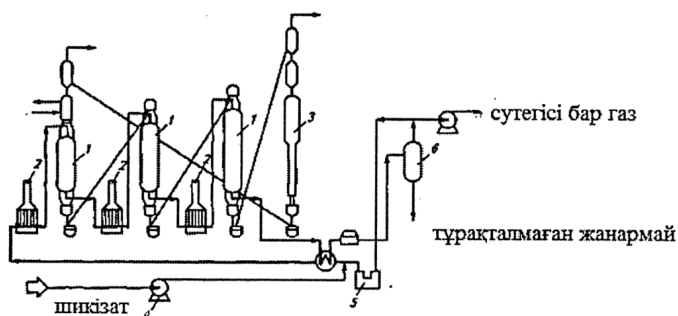


41-сурет. Дуалформинг плюс процесінің жалпы сызбанұсқасы

- 1 – жұмыс істейтін реакторлар; 2 – жұмыс істейтін пештер,
3 – ауалы тоңазытқыш; 6 – сүзгі;
4 – шикізатты сорғыш; 5 – рециркуляциялық компрессор;
7 – шикізат/өнім жылуалмастырғышы; 8 – жаңа пеш;
9 – жаңа реактор; 10 – регенератор;
11 – жаңа реактор; 12 – жаңа сепаратор.

Октанайзинг процесі реакциялық бөлімде үздіксіз регенерациясы бар катализатордың жаңа жүйеге ауысуы арқылы өнімдердің жоғары шығымын қамтамасыз ету мақсатымен, үздіксіз қабаты бар катализатор қатысында жүретін риформингті қайта құруға мүмкіншілік береді. Октанайзинг процесінің сызбанұсқасы, жоғарыда айтылған дуалформинг және дуалформинг плюс процестерінің сызбанұсқасына қарағанда, құрылысы қарапайым.

Риформинг өнімдері мен сутектің шығуының қатысында жоғары иілгіштік – октанайзинг процесінің жетістігі болып татылады. Дуалформинг және дуалформинг плюс процестеріне қарағанда, октанайзинг процесінде катализатордың барлық мөлшері үздіксіз регенерацияға ұшырайды, нәтижесінде катализатордың қолданылу мерзімі басқа түрлеріне қарағанда артады.



42-сурет. Октанайзинг процесінің жалпы сызбанұсқасы.
 1 – реакторлар; 2 – пештер; 3 – регенераторлар; 4 – шикізатты үрлегіш; 5 – рециркуляцияланатын компрессор; 6 – сүзгіш.

31-кесте

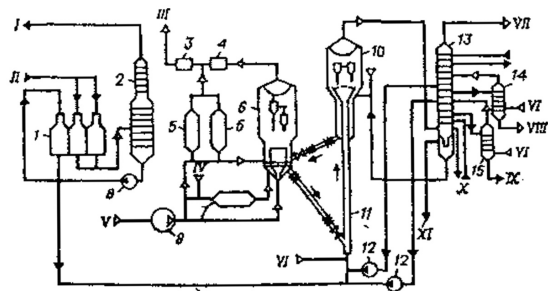
Октанайзинг процесі параметрлерінің мөлшері

Параметрлер	Саны
Жанармайдың октан саны	100
Реакциялық бөлімдегі орташа қысым, МПа	0,7
Жұмыс айналымының ұзақтығы, ай	Үздіксіз
Шығымы, % (масс.)	3,1
H_2	0,01-0,03
C_5 және жоғары	87,4

10.9. Термогидрокаталитикалық процестер

Гидротазалау. Гидротазалау процесінің негізгі мақсаты – мұнайдың көмірсутек құрамын айтарлықтай өзгертпей, оның өнімінің сапасын жақсарту болып табылады. Егер көмірсутек құрамы өзгертілген өнімдерді алу қажет болса, онда деструктивті гидрогендеу және гидрокрекингтеу процестерін жүргізеді.

Мұнай өндеу өнеркәсібінде гидрогендік процестердің маңызы, двигателдер паркінің моторесурстарын жоғарылату қажеттілігімен, яғни отындардың сапалылығын жоғарылатумен артады.



43-сурет. Г-43-107 шикізатты алдын ала гидротазалау мен каталитикалық крекингтеу қондырғысының жүйесі.

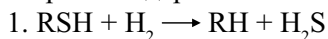
1 – пеш; 2-13-15 – бағаналар; 3 – электрофилтр; 4 – қазан-қайта пайдаланғыш; 5 – катализатор сыйымдылығы; 6 – регенератор; 7 – қыздырғыш қысыммен; 8, 12 – сораптар; 9 – ауа айдаушы; 10 – реактор; 11 – пневмокөтергіш: I – гидротазаланған бензин; II – гидротазаланған шикізат; III – жану өнімдері; IV – отын; V – ауа; VI – бу; VII – газ, бензин, су буы; VIII – жеңіл газойль; IX – ауыр газойль; X – айналушы қалдық; XI – 420°С жоғары қалдық.

Гидрогендік қуаттандыру (гидротазалау) нәтижесінде бензинді, керосинді және дизельді фракцияларда күкіртті қосылыстардың мөлшері төмендейді. Гидротазалауды каталитикалық крекинг шикізатын даярлау үшін және гидроизомерленуді бензинді, дизельді және реактивті дистилляттарды қуаттандыру үшін қолдану сипаттары жоғары маңызды отындарды алуға мүмкіндік береді.

Өнеркәсіптік орталықтардың ауа бассейндерін сақтандыру қажеттілігіне байланысты, қазандық отындарын гидрокүкіртсіздендіру процестерін дамыту – ерекше көкейтесті мәселе. Өнеркәсіптік тәжірибе гидрокрекинг процесінің жоғары икемділігін көрсетті: әртүрлі мұнай шикізат түрлерін өндіру мүмкіндігі, тауарлы өнімдердің қасиеттерін жедел технологиялық әдістермен реттеу; автомобильді бензиндердің, дизельді және реактивті отындардың өнімділік қатынастарын өзгерту мүмкіндігі.

Гидрогенизация процестерінің негізгі реакциялары

Меркаптандар:

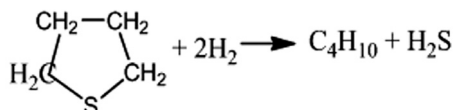


2. Сульфидтер:

а) Ациклді қосылыстар:

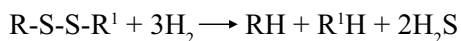


ә) Моноциклді қосылыстар:

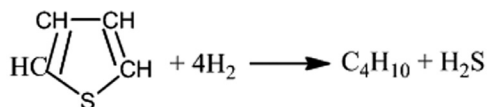


Бициклді қосылыстар:

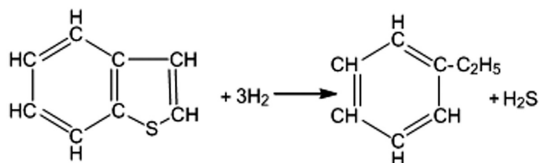
3. Дисульфидтер:



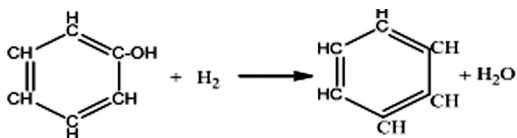
Тиофендер:



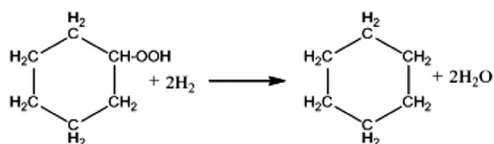
Бензтиофендер:



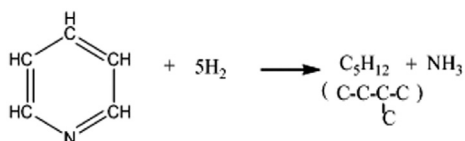
Оттекті және азотты қосылыстардың реакциялары:



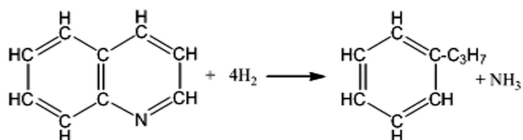
Циклогексанның гидрооксиді:



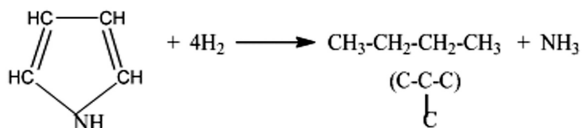
Азоты бар қосылыстар:



Пиридин



Хинолин



Пиррол

Гидрокрекинг – бензин, дизельдік және реактивті отындар, жағармай шикізатін алу үшін жағар майларды және т.б. өндіру үшін вакуумды газойльді немесе деасфальтизатты қайта өңдеу процесі болып табылады. Гидрокрекинг барысында төмендегі процестер жүзеге асырылады:

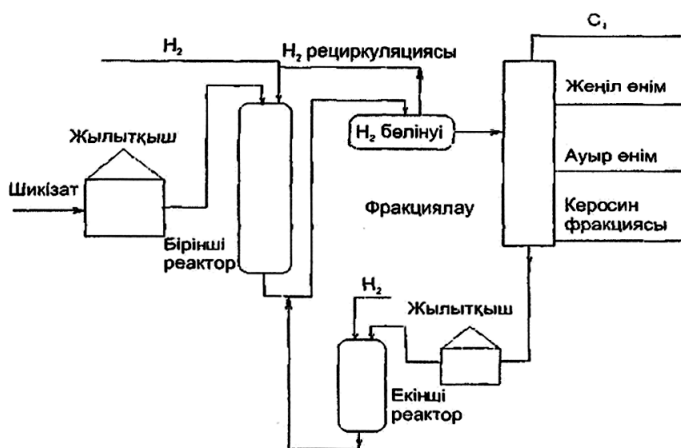
- шикізаттың құрамынан күкірт пен азоты бар қоспалар кетіріледі;

- көмірсутектердің үлкен молекулалары кіші молекулаларға ыдырайды;

- қанықпаған көмірсутектер сутекпен қанықтырылады.

Гидрокрекинг дамыған сайын осы процессте қолданатын шикізаттың фракциялық құрамының ауырлану құбылысы байқалады. Гидрокрекингте алынатын тауарлы өнімдер жоғары сапалылығымен ерекшеленеді. Ол қалыпты парафинді көмірсутектерді изомерлеу процесімен түсіндіріледі, соған байланысты отындардың қату температурасы төмендейді. Гидрлеу реакциясы нәтижесінде реактивті және арнайы дизельді отындарда, сонымен қатар керосиндерде, ароматты көмірсутектердің құрамы төмендейді, мұндай нәтижеге кәдімгі гидротазалауды қолданумен жетуге болмайды. Мұнай өнімдерінің құрамында кездесетін, ластағыш-бүлдіргіш элементтерді бөліп шығару мақсатымен, гидротазалау әдісін қолданып өңдейді.

Бұл әдістің негізі – сутегі қатысында, мұнай өнімдеріне катализатор қосып, қыздырады. Бұл кезде күкіртті заттармен азоты бар заттар айырылады да, күкірт сутегі H_2S мен аммиак NH_3 түзіледі. Ол заттарды бөліп алып, одан әрі пайдаланады. Күкіртті сутегі өндірісте күкірт және күкірт қышқылын өндіру үшін қолданады. Өндіріс «қалдығынан» алынған күкіртқышқылы колчедан негізінде өндірілетін қышқылдан көп арзан болады.



44-сурет. Гидрокрекингтің принципті сызбанұсқасы

Жеңіл гидрокрекинг – қысым 10-12 МПа, температура 380-420°C болғанда және сутек артық мөлшерде алынғанда бір реакторда ғана (бір кезеңде) катализаторлар қатысуымен өтетін процесс. Бұл процесс нәтижесінде бензин мен дизельдік отын, катализдік крекингке немесе майлар өндірісіне арналған шикізат алынады. Шикізаттың жеңілдірек өнімдерге айналдырылуы шамамен 60%-да жүргізіледі. Бір кезеңді гидрокрекингтің бір нұсқасы қалдықты реакторға кері айналдыруға мүмкіндік беретін үдеріс болып табылады, бұл конверсияны арттырып, өнімдердің құрамын өзгертеді.

Ауыр гидрокрекинг – қысым 12-16 МПа, температура 380-420°C жағдайында, сутек артық мөлшерде алынып бірнеше реакторда (бірнеше кезеңде) өтетін үдеріс, ол дизельдік отын, керосин фракцияларын алуға бағытталады. Шикізаттың жеңілдірек өнімдерге айналдырылуы – 99%.

Гидрокрекингтің артықшылықтары:

- үдерістің жоғары талғамдылығы;
- түрлі өнімдердің арақатынасын кең ауқымда өзгерту мүмкіндігі.

Гидрокрекингтен кейінгі қалдық бір кезеңді үдеріске қарағанда, анағұрлым тереңірек өңдеуден өтеді. Оның құрамында күкірт пен азоттың мөлшері өте аз болады, қанықпаған көмірсутектердің мөлшері де айтарлықтай төмен, ал тұтқырлық индексі жоғары, бұл осы өнімді II және III топтағы жоғары сапалы майлар өндірісіне арналған шикізат ретінде одан әрі қолдануға мүмкіндік береді.

Бұл үшін изодепарафиндеу (IDW) және гидрофишинг (HF) үдерістері қолданылады. Гидрофишинг әдісін пайдаланып (жоғары температура мен қысым кезінде сутекпен әсер ету), қанықпаған және хош иісті (ароматты) көмірсутектерді қаныққан көмірсутектерге айналдырады, бұл майдың тотығуға төзімділігін арттырады.

Осындай әдіспен IDW/HF үдерістерінен өткізілген майдың қосымша артықшылығы болады. Бұл әлдеқайда тереңірек өңдеу түрі, осылай өңдегенде бірнеше реакция бірден қатар жүреді. Күкіртті және азотты қоспалар кетіріледі, хош иісті (ароматты) сақиналар ыдырайды, қанықпаған көмірсутектер шегіне жете қанықтырылады, ұзын парафинді тізбектер май үшін қажетті изомерленген құрылымына айналдырылады.

XI тарау

Газ өнеркәсібі

Газ тәрізді отын түрлері. Газ өнеркәсібі – отын өнеркәсібінің болашағы зор саласы. Газ табиғи және жасанды (өндірістік) газдардан тұрады. Жасанды газдарға қатты отындар – көмірді, жанғыш тақта тасты және шымтезекті зауыттарда өңдеу жолымен алынатын газдар жатады.

Газ тәрізді отындардың негізгі құрамы көмірсутектерден тұруына орай, олардың түрлері осы көмірсутектердің мөлшері мен қасиеттеріне байланысты болады. Кең қолданылатын газ тәрізді отындар қатарына табиғи және мұнай өндірісінде шығатын ілеспе газдар мен зауыт газдары жатады. Бұл аталған газдардың құрамына негізінен бірден төртке дейінгі көміртек атомдарынан тұратын көмірсутектер – метан, этан, пропан, бутан және аз мөлшерде болатын басқа да газдар кіреді.

11.1. Табиғи газ

Табиғи газды қолдану болашағы бар бағыт болып табылады, себебі табиғи газ жанған уақытта зиянды қалдықтар байқалмайды, сондай-ақ жақсы қайнар көзге ие болып келеді. Газды қолдану деңгейінің электроэнергияны өндіру үшін өсуі күтіліп отыр, бұл газды турбиналардың ПӘК-нің артуына және электрстанциялардың құрылысына кететін шығындарының төмен көрсеткішіне байланысты.

Мамандардың есептеуі бойынша, жаңа ғасырдың газды турбиналары бар электростанциялар көмірде жұмыс істейтін электростанцияларға қарағанда 50% өнімдірек және 20% арзан болып келеді. Осыған байланысты, табиғи газ ХХІ ғасырда экологиялық отын ретінде қарастырылады. Табиғи газ химиялық өнеркәсіп үшін де маңызды мәнге ие болады. Осы себептерге байланысты табиғи газ мұнайға қарағанда, қолайлы отын болып табылады да, мұнайға бәсекелестік тудырады. Батыс Еуропалық мемлекеттерге газ негізінен Солтүстік теңізден, Нидерландыдан, Ресей мен Алжирден жеткізіледі.

Табиғи газдың әлемдік қоры 2010 жылдың басында 187 трлн.м³ құрады. Қормен қамтамасыз етілу 70 жылға таяу уақытты құрайды. Шартты отынға айналдырып санағанда газ қоры дәлелденген мұнай қорына жақындап келеді. Ал оның өндірілуі мұнай өндірудің 60%-ын құрайды. Табиғи газдың негізгі қорлары ТМД және Таяу Шығыста орналасқан, ТМД мемлекеттеріне 40% үлес, Таяу Шығысқа 60% үлес келеді. (5-кесте).

АҚШ мемлекетінің геологиялық мамандары әлі зерттелмеген қорларды – 137,5 трлн.м³, табиғи газдың мүмкін болатын қорларының жалпы қосындысын 289,4 трлн.м³ деп бағалайды.

Еліміздегі өндірілетін және тұтынылатын газдың көбі – табиғи газдар. Табиғи газдарға мұнаймен бірге кездесетін газдар жатады, бұл газдар серіктес газдар деп те аталады. Көбінесе 1 тонна мұнай өндірілгенде қосымша 100-150 м³ газ өндіріледі.

Табиғи жанғыш газ – әртүрлі газ түріндегі көмірсутектердің қоспасы. Табиғи газ құрамында метан – 80-85%, этан – 4,5-10,5%, пропан – 1,5%, бутан, пентан – 1% шамасында болады. Көмірсутектерден басқа азот, сутегі, көміртегі тотығы, көмірқышқыл газы, күкіртті сутегі т.б. болады.

Дүниежүзінде табиғи газды өндіру, әсіресе XX ғасырдың екінші жартысынан бастап қарқынды дамып келеді. Оларды өндіру XX ғасырдың соңында 14 еседен астам өсіп, 2000 жылы 2,2 трлн. м³-ді құрады. Газдың мұндай тез өсуіне, біріншіден, табиғи газдың үлкен қорының барлануы, екіншіден, оны тасымалдаудың арзандығы, үшіншіден, мұнай мен көмірге қарағанда экологиялық тұрғыдан «таза» отынға жатуы себеп болды.

Дүниежүзінде өндірілген газдың 25%-ға жуығы халықаралық саудаға түседі.

Табиғи газдың негізгі қорлары Шығыс Еуропа (оның ішінде Ресейдің үлесі 39,2%-ды құрайды) елдерінің үлесіне тиеді. Сонымен қатар, Таяу Шығыс, Орта Шығыс елдерінің де үлесі біршама (30%).

Табиғи газға ең бай елдер: Иран, Сауд Арабиясы, АҚШ, Ресей, Алжир, Біріккен Араб Әмірлігі, Нидерланды, Норвегия және Канада.

Жалпы алғанда, рыноктық экономикасы қалыптасқан, өнеркәсібі дамыған елдердегі табиғи газдың қоры дамушы елдерге қарағанда

әлдеқайда төмен. Бірақ өндірілетін газдың басым көпшілігі дамыған елдерде және ТМД елдерінде орналасқан.

Солтүстік теңіз қайраңынан өндірілетін газ су асты құбырлары арқылы Ұлыбританияға, Норвегияға, Алманияға жеткізіледі. Соңғы жылдары газ сұйытылған күйде танкерлермен Таяу Шығыс пен Аустралиядан Жапонияға тасымалдана бастады. Табиғи газды сатудан Ресей дүниежүзінде жетекші орын алады, ресейлік газ құбырлармен Европа елдеріне жеткізіледі.

Табиғи жанғыш газдар, мұнай сияқты, бірінші кезекте энергетикалық отын ретінде көп пайдаланылады, оның 10%-ға жуығы химия өндірісінің қажетіне жұмсалады. Ол металлургия, цемент және шыны өндірісінде, құрылыс материалдарын өндіруде және коммуналдық-шаруашылық қажетінде көп қолданыс табауда.

Табиғи газдарды ұңғымалар арқылы өндіреді. Оларды өндіруде бұрқақ әдісі пайдаланылады. Табиғи жанғыш газдар біртекті және табиғи органикалық шикізат, олар келешекте химия технологиясында көп қолданыс табуы керек деп күтілуде. Соңғы кездерде сығылған және сұйылтылған газдар автокөліктің отыны ретінде көптеп қолданыс табауда.

Табиғи және ілеспе газдар табиғатта үш түрлі кеніштерде кездеседі: 1) *газды*; 2) *газ-мұнайлы*; 3) *газ-конденсатты*.

Бірінші түрдегі кеніштерде, яғни газдық кеніштерде газ мұнай кенорындарымен байланыссыз, үлкен табиғи жерасты жинағын құрайды.

Екінші түрдегі кеніштерде газ мұнаймен бірлесе немесе мұнай газбен ілесе жүреді. Бірақ газ мұнайдан жеңіл болғандықтан, одан жоғары орналасады. Әр мұнай-газдық кеніш газдық фактормен, яғни 1 тонна мұнайға келетін газдың көлемімен өлшенеді.

Үшінші түрі, газконденсатты кеніштердің газдары мұнайлы газдарға жатады, олардың құрамында метанның үлесі төмен, ал оның жоғары гомологтарының үлесі жоғары.

Өртүрлі кен орындарындағы табиғи газдардың құрамы бірдей емес. Қатты және сұйық отындардан газ тәрізді отын ретіндегі табиғи газдың үлкен артықшылығы бар. Оның жану кезіндегі қызуы анағұрлым жоғары, жану кезінде одан күл қалмайды, жану нәтижесінде бөлінген өнімдер, экологиялық тұрғыдан айтарлықтай таза болады.

Табиғи газ жылу электр станцияларында, зауыттағы қазандық қондырғыларында, өнеркәсіптік әртүрлі пештерде (домна, мартен, шыны балқытатын, т.б.) көп қолданылады. Табиғи газдарды домна пештерінде жағу, кокс шығынын азайтуға, шойындағы күкірт мөлшерін кемітуге және пештердің өнімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Табиғи газды үй шаруашылығында пайдаланудың маңызы қаншалықты зор екені белгілі. Қазіргі кезде ол автотранспортта қолданыла бастады (үлкен қысыммен баллондарға құйылған күйінде), ол жағдай бензинді үнемдеуге, двигательді ұзақ пайдалануға мүмкіндік береді және оның түгелдей толық жанып кетуіне байланысты ауа бассейні де таза болады. Табиғи газ химия өнеркәсібі үшін аса маңызды шикізат және осыған қатысты оның маңызы барған сайын арта береді.

Метаннан сутегі, ацетилен, күйе алынады. Этанды дегидрлеп этилен алады, этилен негізінде әртүрлі синтездер іске асырылады. Табиғи газ құрамында кездесетін басқа да көмірсутектер халық шаруашылығының әртүрлі салаларында кең көлемде қолданысқа ие.

Табиғи газдың дүниежүзілік потенциалды қоры 330 млрд. ШОТ немесе 282 трлн. м³. Шамамен дүниежүзілік қордың 25% Таяу және Орта Шығыс елдердің үлесінде, бұларда негізінен мұнай ілеспе газы мына елдерде өндіріледі: Иран, Катар, Абу-Даби, Сауд Арабиясы, Кувейт, Америкалық континентке табиғи газдың дүниежүзілік өндіріс қорының 16% келеді, оның ішінде: АҚШ – 6,8%, Канада – 3,1%, Мексика – 2,6%, Венесуэла – 1,6% иемденеді.

Газдың үлкен қоры Африкада (7,62%) мынадай елдерде орналасқан: Алжирде (3,8%) және Нигерияда (1,8%), сонымен қатар Азияда және (1,0%) және Қытайда (0,9%).

Батыс Еуропада табиғи газдың дүниежүзілік өндірілетін қорының 5,8% бар, оның ішінде Норвегияда – 2,1%, Нидерландыда – 1,9% және Ұлыбританияда – 0,9%.

11.2. Мұнайға ілеспе газдар

Мұнайға ілеспе (серіктес) газдар пайда болуы жөнінен табиғи газдарға жатады. Олардың бұлай ерекше аталуы мұнай кенімен бірге кездесуіне байланысты, олар мұнайда еріген күйде болады немесе

мұнай кенінің үстін «бүркеп» жатады. Мұнай жоғары көтерілгенде, қысым кенет төмендейді, газдар сұйық мұнайдан оңай бөлініп шығады.

Ертеректе мұнайға серік газдар пайдаланылмайтын, мұнай өндіретін жерде оны жағып жіберетін болған. Қазір ондай газдарды жинап алады, өйткені олар табиғи газ сияқты жақсы отын және бағалы химиялық шикізат болып табылады. Құрамында метанмен бірге басқа да көмірсутектер: этан, пропан, бутан, пентанның едәуір мөлшері болатындықтан, серік газды пайдалану мүмкіндігі табиғи газға қарағанда едәуір кең. Сондықтан табиғи газға қарағанда, химиялық өңдеу жолымен ілеспе газдардан заттарды көп мөлшерде алуға болады.

Ілеспе газдар да мұнаймен бірге өндіріледі. Мұнай жер бетіне шығарда қысымның азаюына байланысты газ мұнайдан бөлінеді. Ілеспе газдар майлы газдарға жататындықтан, олар жеңіл бензинді бөліп алатын шикізат көзі болып есептеледі.

Газ-конденсатты кенорындарының газдары қабаттағы жағдайда, сұйық мұнай көмірсутегімен қанығады. Мұндай газ жер бетіне шыққанда, қысымның төмендеуіне байланысты сұйық фаза конденсат күйінде басты массада оңай айырылады. Газ-конденсатты кенорындарының газдары көп көлемде метанды, сонымен бірге бензиндік, керосиндік, кей жағдайда мұнайдың дизельдік фракциясына кіретін жоғары молекулалық қосылыстардан тұрады. Соңғы жылдары ашылған газ кенорындары газ-конденсатты түрге жатады. Мұндай кенорындары газдарында – 2-5% кейде одан да көп мөлшерде сұйық көмірсутектер болады.

Ілеспе және газ-конденсатты кен орнының газ құрамы. Ілеспе газдарды тиімді пайдалану үшін оларды құрамдары жақын қоспаларға бөледі. Пентан, гексан және басқа көмірсутектердің қалыпты жағдайда сұйық күйде болатын қоспалары, газды бензин түзеді (олар мұнайдан ішінара газбен бірге ұшып шығады). Одан кейін пропан мен бутанның қоспасы бөлінеді. Газды бензин мен пропан-бутан қоспасын бөліп алғаннан кейін құрғақ газ қалады, оның басым көпшілігі метан мен этан қоспасынан құралады. Газды бензин құрамында өте ұшқыш сұйық көмірсутектер бар, сондықтан оны двигательдерді оталдырған кезде тез тұтандыру үшін бензинге қосады.

Пропан мен бутан сұйылтылған газ түрінде, жанармай ретінде, тұрмыста және автомобильдік көліктерде пайдаланылады. Құрамы жөнінде табиғи газға ұқсас құрғақ газ ацетилен, сутегі және басқа да заттар алу үшін, сол сияқты отын ретінде пайдаланылады.

32-кесте

Табиғи және ілеспе газдардың орташа құрамы

Қ/с	Табиғи газ, (%)	Мұнайға серіктес газдар, (%)
1.	CH_4 80-97	CH_4 30
2.	C_2H_6 0,4-4	C_2H_6 7,5
3.	C_3H_8 0,2-1,5	C_3H_8 21,5
4.	C_4H_{10} 0,1-1	C_4H_{10} 20,4
5.	C_5H_{12} 0-1	C_5H_{12} және жоғары 19,8
6.	N_2 2-13	N_2 , CO_2 инертті газдар болмайды

Газ тәріздес алкандар. Өндіру әдістеріне және кенорындарына байланысты көмірсутек газдары табиғи, ілеспе және конденсат кенорнының газы деп бөлінеді. Табиғи газдар таза газ кеніштерінен өндіріліп, көбінесе метаннан, аздаған мөлшерде этан, пропан, бутан және пентаннан тұрады. Сонымен қатар, олардың құрамында азот, күкіртті сутегі және азоттың басқа да оксидтері кездеседі. Бұл газдар құрғақ газдар тобына жатады. Олардағы метанның мөлшері 93-99%-ға жуық, ал этан мен пропан болмашы мөлшерде. Бұл газдар құрамында азот пен көмір-қышқыл газы өте аз көлемде болады.

Газ-кен орындарында өндірілетін табиғи газдарда көп жағдайда құрамында 82-98% метан, 6%-ға жуық бутан болса, ол мұнай өндірісіндегі қосымша өндірілген газдарда метанның мөлшері 40-85% аралығында және де этан мен пропан 20 % тең болады. Ал зауыт газдары парафин мен олефин көмірсутектерінен тұрады, пластикалық массаларды және басқа да заттарды синтездеуге қолданылады.

Жанғыш газдар көмірсутектермен қатар жеке сутегі, көмірсутегі оксиді, азот, оттегі, күкіртті сутегі газы, судың буы және тағы басқа

көптеген заттардан тұрады. Бұл аталған заттардың кейбіреулері керісінше отынның жылу бөлгіштігін азайта түседі. Сондықтан газдарды пайдалану алдында оларды қажетсіз заттардан арнайы тазартады.

Газ тәрізді отындар жанғандағы бөлетін жылу мөлшеріне байланысты үш топқа бөлінеді:

1. Жоғары калориялы, яғни жану жылулығы 20000 кДж/м^3 -ден жоғары отындар (табиғи және мұнай мен газ өндіру кезінде алынған газдар).

2. Жану жылулығы $10000\text{-}20000 \text{ кДж/м}^3$ аралығындағы орта калориялы газдар.

3. Төменгі калориялы, жану жылулығы 10000 кДж/м^3 де-йінгі газдар.

11.3. Газ тәріздес отынның қолданылуы

Газ тәріздес отындарды халық шаруашылығының түрлі салаларында қолдану жыл өткен сайын кең өріс алып келеді. Ауыл шаруашылығында газ тәріздес отындар әлеуметтік қажеттілікте ғана емес, сол сияқты парниктерде, жылыжайды қыздыруға, кептіргіш құралдарда, мал шаруашылығында және құс кешендерінде қолданыс табуда. Соңғы жылдары іштен жану двигательдерінде газ тәріздес отындар кең қолданыла бастады. Себебі газ тәрізді отындардың басқа отындар түрлерінен төмендегідей өзіндік артықшылықтары бар:

- есеп жүзінде анықталғандай, жануға жұмсалған ауаның мөлшерінде жылулық пайдалы әсер коэффициенті мен жану температурасы жоғары болады;

- жанған кезде ыс, түтін және қажетсіз өнімдерді бөліп шығармайды;

- газ құбырлары арқылы шалғай аралықтарға оңай жеткізуге болады;

- сыртқы ауаның кез келген температурасында оңай тұтанады;

- өндірілуі жеңілдеу болғандықтан, бағасы арзан отындардың қатарына жатады;

- іштен жану двигательдерінде сұйытылған немесе сығылған газ күйінде қолданылады;

- детонациялық төзімділік қасиеті өте жоғары болады;

- жану кезінде конденсат түзілмейтіндіктен, двигатель детальдарының үйкелістен тозуын едәуір төмендетеді.

Сонымен қатар газ тәріздес отындардың бірқатар кемшіліктерін де атап өтуге болады:

- уландырғыш қасиеті;
- ауамен араласқанда қопарылғыш қоспалар түзуі;
- газ құбырларының тығыз жалғанбаған жерлеріндегі аздаған саңылаулардан сыртқа оңай шығып кетеді.

Газ *тәрізді отындардың іштен жану двигательдерінде қолданылуы*. Іштен жану двигательдерінде табиғи газдармен қатар қолдан өндірілген жанғыш газдарды да пайдаланады. Тұрақты қондырғыларға газды газ баллонынан ғана емес, газ құбырларынан да алуға болады, ал жылжымалы, яғни автотрактор техникасы тек қана баллонмен қамтамасыз етіледі.

Сонымен қатар газ тәріздес отындар физикалық қасиеттеріне байланысты сығылған және сұйытылған болып екі түрге бөлінеді. Кейбір газдар қалыпты температурада жоғары қысымды температурада да қысымның күшімен сұйық күйге айналмайды. Мысалы, метан – 82°C-ға газ күйінде қалады. Тек температурасы – 82°C-дан төмендеп, біраз қысым берілген кезде ғана сұйық күйге айнала бастайды. Ал атмосфералық қалыпты жағдайда метан – 161°C-да сұйық күйге айналады. Сұйыққа айналу температурасы қолдану температурасынан төмен болатын газдардың түрлерін 20 МПа қысымға дейін сығылған күйінде қолданады.

Сұйыққа айналу температурасы қолдану температурасынан жоғары болатын газдарды *сұйытылған газдар* деп атайды. Бұндай газдар ыдысқа 1,5-2 МПа қысыммен толтырылады.

Қазіргі кезде сығылған және сұйылтылған газдар автокөліктің отыны ретінде көптеп қолданыс табуда.

Сұйылтылған газдар қысымы 1,0-1,5 МПа мөлшерінде сұйық күйге алмасатын сұйық заттар. Олардың құрамы негізінен 3-4 атомды көміртектен тұратын пропан – бутан көмірсутектерінен тұрады. Автомобильде қолданылатын бұл газдардың жану жылулығы 46055 кДж/м³ мөлшерінде, ал октандық саны 85-100 бірлік аралығында. Көп жылғы байқаулардың нәтижесінде, сұйытылған газбен істеген двигательде мотор майының түрлі қоспалармен ластануының азайғаны анықталған.

Негізінде автомобильдер үшін жоғары калориялы сұйытылған, кей жағдайда сығылған газдар қолданылады. Себебі, төменгі калориялы газдарды қолданған жағдайда двигательдер өзіне қажетті қуатты өндіре алмайды. Осыған орай жүретін жол қашықтығы қысқарады, яғни жүру мүмкіншілігі шектеледі. Баллондарды сұйытылған газбен 90%-дан жоғары толтыруға рұқсат етілмейді. Себебі сыртқы ауаның температурасының жоғарылуына байланысты, ішкі газдың көлемдік ұлғаюы есепке алынады. 1,6 МПа қысыммен толтырылған баллонның массасы 65 кг аспауы керек.

Сығылған газдардың қолданылуы. Газдардың сығылған күйде қолданылуы, олардың қалыпты жағдайда (20°C, 101,08 КПа) сұйық түрге айналмауына негізделген.

Газдардың негізгі жану құрамдастарына метан кіреді. Мұнымен қатар көп мөлшерде кездесетін сутегінің мөлшері газ тәріздес отынның цилиндрде толық жануын қамтамасыз етеді. Оның себептерінің бірі газ тәрізді отындар жанармайдай кіреберіс құбырда буланбайды, сондықтан әрбір цилиндрге бірдей мөлшерде тарайды. Сонымен қатар, двигательдер газбен жұмыс істеген жағдайда, бензиндегідей байытылған, жанғыш қоспаны қолдану қажет емес. Осыған байланысты зиянды бөліп шығатын газдардың мөлшері төмендейді: мысалы, көміртегі оксиді 2-3 есе, азот оксиді 1,2-2 есе, көміртегі 1,1-1,4 есе, автомобильдерге арналған газдарда цианның (CN) болуы өте қауіпті. Себебі сумен байланысып, синил қышқылын түзеді, осы түзілген заттың әсерінен баллон қабырғаларында ұсақ шытынаған дақтар пайда болады.

Газдарда шайырлы заттар мен механикалық қоспалар болғандықтан, газ аппаратурасы аспаптары мен двигатель детальдарында кірлер мен қалдық заттар пайда болады.

Сығылған газдар үшін автомобильдерде 20 МПа қысымға арналған цилиндр баллондарын қолданады. Бұл баллонның сыйымдылығы 50 л (сумен есептегенде) ғана болса да, 20°C-дағы 101,08 КПа қысымда 10 м³ газ сияды.

Осы аталған жетістіктерімен қатар газды автомобиль двигательдерінде қолданғанда мынадай кемшіліктерді көруге болады:

- автомобилдердің пайдалы жүк көтеруі 12-20% төмендейді;
- жол жүру ұзақтығы шамамен 200 км-ге дейін қысқарады;
- ауа-газ қоспаларының жану жылулығының төмендеу салдарынан біраз мөлшерде двигательдің қуаты азаяды.

Бұл кеміstekтерді жою двигательдердегі қысым мөлшерін 23-25%-ке көтеру арқылы жүзеге асырылады.

Іштен жану двигательдері сұйытылған газбен жұмыс істеген кезде қуаты сығылған газбен жұмыс істегеннен әлдеқайда жоғары болады. Сұйылтылған газбен істеген кездегі двигательдің жоғалтқан қуатын оның жұмыс істеу қысымын жоғарылату арқылы толықтырады.

Карбюраторлы двигатель сұйылтылған газбен жұмыс істеген кезде оның отындағы үлестік жұмсалуы 5-6%-ға төмендейді. Автомобиль газ баллондары арнайы станцияларда толтырылады.

ҚТПБҚ – қысқы техникалық пропанды-бутан қоспасы. Негізгі шығарылу мақсаты – коммуналдық тұрмыс қажетіне қолдану.

ЖТПБҚ – жазғы техникалық пропанды-бутан қоспасы. Шығарылу мақсаты коммуналдық-тұрмыс қажеттілігімен қатар басқа да жағдайларда қолдануға арналған.

ТБ – техникалық бутан, негізінен коммуналдық-тұрмыстық қажеттігімен қатар басқа да мақсатта қолдануға арналған.

11.4. Газдандыру процесі. Генератор газдары

Газдандыру процесі оттегі мен көміртегінің термохимиялық әрекеттесуінің салдарынан құрғақ отынның жанғыш бөлігінің газға айналуы арқылы іске асады. Осы әдіспен алынған газдарды *генератор газдары* деп атайды, ал газдарды өндіретін қондырғылар *газ генераторлары* деп аталады. Газдандыру процесіндегі құрғақ отынның өте маңызды қасиеттеріне: битуминоздануы, күлденуі, реакциялық мүмкіндігі, ылғалдылығы, механикалық мықтылығы, көлемдік массасы, бірігу қасиеті және т.б. жатқызады.

Битуминоздану – газдандыру кезінде құрғақ отыннан ұшқыш заттардың бөліну мүмкіндігін көрсетеді. Мұндай қасиеттер көбінесе ағаш, шымтезек, қоңыр көмір сияқты заттарға лайық болады.

Күлдену – жану кезінде минералды қоспалардың өзгеруінен пайда болады.

Реакциялық мүмкіндік — құрғақ отынның генераторларда тез жануын және газдану процесінің ауыспалы жұмыс істеу режимдеріндегі тұрақтылығын көрсетеді.

Ылғалдылық — құрғақ отынның құрамындағы ылғалдылық мөлшерін белгілі шамамен сипаттайды. Ылғал мен күл отынның ішкі балласты болып саналады.

Механикалық мықтылық — барлық қатты заттардың қасиеттеріне сай, сыртқы күштің әсеріне төзімділігін көрсетеді.

Көлемдік масса — құрғақ отынның тығыздығына байланысты шама.

Бірігу қасиетіне жоғары температурада ұнтақ тәрізді заттардың қатты кесекке айналуы жатады.

Газ генераторлардың іші төрт алқапқа (зонаға) бөлінеді.

1. Жану алқабында көмірқышқыл газы (CO_2) мен су бөлу экзотермиялық реакциясы жүреді. Реакцияның барысында аздаған CO газы бөлінеді де, ізінше тотығу реакциясының әсерінен CO_2 -ға айналып кетеді. Бөлінген жылу мөлшерінің әсерінен бұл алқапта температура $1200\text{--}1500^\circ\text{C}$ дейін көтеріледі. Осының салдарынан отынның жоғары (2) қабыршағы да қызады.

2. Қалпына келу алқабында көміртектің диоксиді (CO_2) мен аздаған метаннан (CH_4) тұратын жанғыш газ қосымшаларын түзетін эндотермиялық реакция жүреді де, температура $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ -ға дейін төмендейді. Ал егер температура 900°C -дан төмен болса отынды газдандыру процесі бұзылады.

3. Құрғақ айдау алқабында оттегінің болмауына байланысты реакция жүрмейді. Ал жанғыш газ қосымшаларының құрғақ отынға әсер етуінің салдарынан, отыннан судың буы, газдар және шайыр заттары ығыстырылып, құрғақ айдау процесі өтеді. Температура бұл алқапта $300\text{--}900^\circ\text{C}$ -ға дейін төмендейді.

4. Құрғақ алқабында газдың температурасы $105\text{--}300^\circ\text{C}$ мөлшерінде болғандықтан, отыннан судың буы бөлініп шығады да, генератор газымен араласады.

Құрғақ отынды газдандырып құрамында CO , H_2 , CH_4 , N_2 , H_2O және шайырлы заттары бар *ішкі генератор газы* алынады. Бұл газдарды двигатель цилиндрлеріне берер алдында міндетті түрде тазалайды.

Түзу процесі өтетін генераторлардың кемшіліктеріне: II алқапта алынған газдың жанғыш компоненттерінің III және IV алқаптағы алынған өнімдермен (механикалық қоспалар, судың буы, шайырлы заттар) ластануын және де газ генераторларын құрғақ отынмен толтыру кезінде генератор газдарының бөлінуінің тоқтауын жатқызуға болады.

Бұл кемшіліктер бұрылу және көлденең процестермен жұмыс істейтін генераторларда толық жойылған. Алынған газ сапасы жағынан да жоғары болады.

Газ генераторларында жану процесі жүру үшін тек ауа мен су буы берілсе, *аралас газ*, ал қызған көмір арқылы тек судың буын өткізсе, *сулы газ* алынады. Бұл газдар құрамындағы жанғыш қоспалардың (CO, H₂) пайыздық мөлшеріне қарай бөлінеді.

Тас көмір. Көмір – органикалық тегі бар отын. Ол энергетикалық қайнар көздің ең кең тараған түрі болып табылады. Оның қоры мұнай мен газдың қорының қосындысынан арта түседі. Әлемдік игерілген тас көмір қоры 5 трлн. құрайды. Көмірлік қорлар әлемнің 75 мемлекетінде игерілген, оның 96% АҚШ (445 млрд. т), Қытай (272млрд. т), Ресей (200 млрд. т), ОАР (130 млрд. т), Алмания (100 млрд. т), Австралия (90 млрд. т), Ұлыбритания (50 млрд. т), Канада (50 млрд. т), Индия (29 млрд. т) және Польша (25 млрд. т) сияқты мемлекеттерде өндірілген.

Электроэнергияны шығару үшін өндірілетін көмірдің 65%-ы жұмсалады. Бұл салада көмірді қолдану оның жануы кезінде көмірқышқыл газының түзілуіне байланысты, себебі жану барысында көмірқышқыл газының түзілуі – Бүкіл Әлемде парникті эффектін пайда болуына әкеледі. Көмір металлургия саласында белсенді түрде қолданылады.

Ядролы отын. XX ғасырдың 50-жылдарынан бастап индустриалды дамыған мемлекеттердің отындық-энергетикалық балансында атомдық энергияның үлесі өсе бастады. «Атомды белсенді» жылдар 70 жылдар болып саналады. Бұл жылдары көптеген мемлекеттерде атомдық энергетиканың дамуы бойынша әртүрлі жобалар жүзеге асты. 80 жылдардың ортасында әлемдегі атомдық энергетиканың ірі

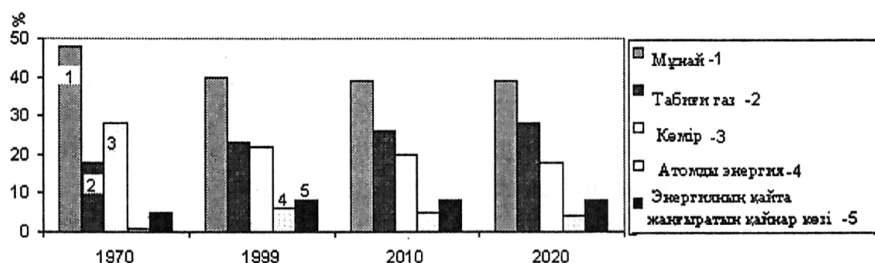
процуденттері АҚШ, Франция, Ұлыбритания, Канада, ГФР, Испания, Бельгия мемлекеттері саналады.

Ядролы энергетика үшін қазіргі заманға сай отынды қайнар көзі – уранды өндіруде қолданылатын шығындар бағасымен анықталады. Бұл шығындар 1 кг U_3O_8 үшін 130 долларға тең болады. Ядролық шикізаттың 28%-дан астам үлесі АҚШ және Канадаға, 23%-ы Австралияға, 14%-ы ОАР, 7%-ы Бразилия үлесіне тиеді.

Торий қоры 630 мың тоннаға бағаланады, оның жартысы Индияда, ал қалған үлесі – Австралияда, Бразилияда, Малайзияда және АҚШ-та орналасқан.

Энергетикалық реакторлар бойынша, ХАЭА ақпараттық жүйесінің берілгені бойынша 1994 жылдың аяғында 30 мемлекетте қуаттылығы 340 ГВт болатын 432 АЭС пайдаланылды. Оларда 17%-ға жуық жалпыәлемдік электрэнергияның үлесі өндірілді. Ядролы энергетиканың қарқыны кемісе де, бірқатар мемлекеттерде 1994 жылы 15 мемлекетте 48 АЭС салынды. Тынық мұхит аймағындағы бірқатар мемлекеттерде АЭС құрылысы жоспарланып отыр.

1991 жылдары электр энергияның үлесі 30%-ға жетіп, екі есе артты. Бұл қарқын әлі де сақталып отыр. Алдағы жоспар бойынша бүкіл әлемде энергияны қолдану қарқыны үлкен сұранысқа ие болады. Ядролы энергия бүгінгі күні адамзатты ұзақ мерзімді жоспар бойынша қамтамасыз ететін болашағы зор қайнар көзі болып табылады. Гидроэнергияның үлесі 20%-ға жуық шаманы, ал басқа электрэнергияның үлесі электрэнергияның әлемдік өндірісінің 0,5%-ын құрайды.



45-сурет. Әлемде әртүрлі энергияның қайнар көзін қолдану

11.5. ҚР мұнай-газ өңдеу саласындағы туындап отырған экологиялық жағдайлар

Жалпы кен орындарын игеру, оның ішінде мұнай-газ өндіру – Қазақстан Республикасы экономикасының дамуының қайнар көзі. Соңғы 40 жыл ішінде адамзаттың энергия пайдалануы 2,5 есе өсіп отыр. 2025-2050 жылдары аралығында халық саны өсу болжамына қарасақ, энергия пайдалану, ең кем дегенде екі есе өсуі мүмкін.

Мұнай-газ өндірудің 130 жылғы тарихында әлемдік қордың 1/3 бөлігі игерілген, ол оның 1/3 бөлігі тек соңғы 10 жыл ішінде өндірілген. Егер энергия пайдалану жақын арада 2 есе артады десек, онда мұнай өндіру 2010-2020 жылдар аралығында, ал газ өндіру 2030-2040 жылдар аралығында өзінің шарықтау шегіне жетпек.

Мұнай өнеркәсібінің дамуы мұнай қалдықтарының артуы мен қоршаған ортаны ластаумен бірге жүреді. Егер мұнай өңдеу зауыттары мұнай өңдеу өндірісінде ескі технологияларды, мерзімі біткен қондырғыларды, мұнай өндірісінің сапалы болуына теріс әсер тигізетін іс-шараларды қолданса, бұл қоршаған ортаға зор зиянын тигізеді. Қоршаған ортаны мұнай мен мұнай қалдықтарымен ластау көзі – мұнай өңдеу зауыттары мұнай өңдеу өндірісінде ескі технологияларды, мерзімі біткен қондырғыларды, мұнай өндімдерінің қоймалары, мұнай сапасын анықтайтын зертханалар және т.б. есептеледі. Мұнай мен газды отын ретінде қолдану – ең қауіпті саналады. Себебі, бұл өнімдер жанған уақытта көмірқышқыл газы, әртүрлі күкіртті қосылыстар, азот оксиді және т.б. бөлінеді. Оттегінің азаюы және көмірқышқыл газының мөлшерінің өсуі ауаның өзгеруіне әсерін тигізеді. Көміртек диоксидінің молекулалары күнді қысқатолқынды сәулеленуінің Жердің атмосферасы арқылы өтуге мүмкіншілік береді де, жердің бетімен жіберілетін инфрақызыл сәулелендіруді тоқтатады.

Қазақстан мұнай кен орындары Батыс Қазақстан, Оңтүстік Қазақстан облыстарында орналасқан. Бұл аумақтарды мұнай өнеркәсібінен зиян тартатын аймақтарға жатқызады. Бұл жерлердің ауа бассейні екі түрлі жолмен (табиғи және антропогендік) ластанады. Күшті шаңды борандар мен Маңғыстау жеріндегі тұздардың болуы ауада шаң және тұз түйіршіктері мен тозандарының жойылуын тұрақты етеді.

Қазіргі кезде мұнайдан және көмірсутектерден көптеген химиялық заттар алынады. Онымен өндірістің арнаулы саласы мұнай-химия өнеркәсібі айналысады. Мұнай өндіру және оны өңдеу ауқымының барған сайын кеңейіп бара жатуына байланысты айналадағы ортаны мұнай өнімдері қалдықтарынан қорғаудың да маңызы арта түсуде.

Қоршаған ортаны ластау себептері әртүрлі болады. Антропогендік ластану өнеркәсіп пен көлік тасымалына байланысты. Мұнайды теңіз кемелерімен және басқа да көлік түрлерімен тасу кезінде оның ағып төгілуі, мұнай өнімдерінің өндірістің ағын суларымен араласып, су қоймаларын, т.б. ластауы. Төгілген мұнай өнімдері судың бетіне жұқа жайылып, қақ сияқты тұрады, судың атмосферамен газ алмасуын бүлдіреді де, судағы жануарлар мен өсімдіктер қалыпты тіршілік ете алмайды.

Өнеркәсіптік энергия қондырғыларда, жылу электрстанцияларында, автомобиль көлігінде, мұнай өнімдерін жағу салдарынан ауа бассейнінің зиянды заттармен ластануы қауіптірек болады. Әр автомобиль 1 км-ге орта есеппен 40 г зиянды заттар қалдырады, ал жалпы есептеу бойынша оның мөлшері жылына 100 мың тоннадан асып түседі. Мұнай өнімдерінде кездесетін күкіртті және азотты заттар жану кезінде күкірт оксидін түзеді, ондай оксидтер аппаратураны коррозияға ұшыратады, атмосфераға қосылып, ауа ағысымен таралады, олар барлық тіршілік атаулыға өте қауіпті болады. Соңғы жылдары минералды шикізатты өндіру қарқыны бұдан 100 жыл бұрынғы мөлшерінен асып түсті. Мұның өзі көптеген региондардың экологиялық жағдайының нашарлауына әкелді.

Қандай мұнай болса да қоршаған ортаның кез келген құрамдасында шашылып-төгілген жағдайда, оны бүлдіретіні белгілі, ал ол парафинді мұнай болса, онда оның табиғатты бүлдіру әсері әлдеқайда күштірек болады десек қателеспейміз. Олай дейтініміз, парафинді мұнаймен ластанған топырақта, ең алдымен оның құрамындағы органикалық заттардың мөлшері күрт азайып, сапасы өзгереді. Бұл қарапайым ғана ізсіз аяқталатын процесс емес, өйткені одан сыртқы факторлар өзгеріске ұшырап, олар өз кезегінде топырақтағы өте күрделі жүйені құрайтын жануар-

өсімдік-микроағзалардың арасындағы табиғи қалыптасқан арақатынастардың бұзылуына тікелей себепкер болады.

Мұның өзі табиғи биоценоздың жеке тізбектері терең өзгеріске түсіп, топырақтағы тірі ағзалардың саны мен құрамы өзгереді, соған сәйкес жаңа экологиялық жағдай қалыптасады.

Қолайсыз сыртқы факторлардың ықпалында дамыған топырақтағы тірі организмдердің қауымдастығы тұрақты қауымдастық бола алмайды. Ондағы организмдердің саны аз, түрі жұтаң болатыны содан. Парафинді мұнай төгілген топырақ өзінің ешбір басқа табиғи денеде қайталанбайтын ерекше қасиеті – құнарлығынан айырылады.

Топырақ көп фазалы арасы қуыс табиғи дене болғандықтан, сол қуыстар парафинмен бітеліп, ондағы судың және ауаның жылжуы мүлде тоқтайды. Нәтижесінде топырақ биологиялық белсенділігінен айрылып, өлі абиотикалық ортаға айналады, демек мәдени өсімдіктер мен жабайы шөптер өспейді, жер шаруашылық айналымынан шығып қалады. Бұл әлеуметтік-экономикалық және экологиялық жағдайды қиындатып жіберетін аса ауыр шығын әкеледі. Қазіргі қалыптасқан жағдайда ғаламдық экономика, мысалы, Қазақстан үшін интеграцияланған экономикаға қатысуға қажетті «мүшелік жарна» қандай болуы керектігін айқындап қойған. Бұл халықаралық ірі компаниялардың алдынан біздің еліміздің табиғи ресурстарына, негізінен, көмірсутегі энергия қуаттары мен түсті металдарына қарай жол ашқан еді.

Сондықтан тәуелсіздіктің алғашқы жылдарында-ақ экономикамыздың, дәлірек айтқанда, мұнай-газ секторының дамуына біздің мемлекеттің ерекше назар аударуы аса таңданарлық жай емес еді. Өйткені біз үшін мұнай мен газ – бұл тек отын энергетикалық және стратегиялық ресурс ғана емес. Бұл – біз үшін транзиттік кезеңнің күрделілігін түзеуге және Кеңес Одағындағы бірыңғай интеграциялық кеңістіктің тарауынан болған шығындардың орнын толтыруға тезірек көмектесетін алғашқы негіз.

Отын-энергетика кешенінің өндірістері соның ішінде химия, мұнай өңдеу және мұнай-химия өндірістері, сонымен қатар автомобиль көлігі қазіргі кезден табиғатты: ауаны, жерді, су қоймаларын және теңіздерді ластаушы көздердің ең ірілерінің қатарына жатады.

Қоршаған ортаға тигізетін әсеріне байланысты ластаушыларды химиялық, механикалық, жылулық, биологиялық, акустикалық, агрегаттық; ал агрегаттық күйіне байланысты оларды сұйық және қатты деп бөледі: шығу тегіне қарай табиғи және антропогенді деп бөледі.

Бұл құбылыстардың алдын алу үшін әртүрлі қауіпсіздік шараларын жасайды. Мұнай өндейтін зауыттар жанынан тазартушы құрылғылар салады, көлге, суқоймаларына қосылған мұнай өнімдері мен т.б. органикалық қосылыстарды микроорганизмдер көмегімен жояды.

Қазіргі уақытта экологиялық мәселелерді шешу үшін:

- Қазақстан нарығындағы автомобиль отынының сапасын жақсарту;

- Мұнай шламын қайта өңдеу;

- Мұнай резервуарларын тазарту;

- Құрамында мұнайы бар эмульсияны қайта өңдеу;

- Сүзгілеу және сепарациялау;

- Мұнай ұңғымаларындағы су ағыстарын біршама оқшаулау;

- Жолдардың сапасын жақсарту бағыттарында жұмыс істеу қажет.

Жаңа озық технологияларды ендіру, құрал-жабдықты диагностикалау, өндірістік үдерістерді автоматтандыру деңгейін арттыру, өндіріс көлемін дамыта отырып, уытты шығарындылардың, ластауыш заттардың қалдықтарының мөлшерін азайтуға мүмкіндік береді. Қазақстан Республикасында қолданылатын қоршаған ортаны қорғау және экологиялық қауіпсіздік бойынша заңнаманың және табиғатты пайдалану саласындағы халықаралық стандарттар мен ережелердің барлық талаптарын орындау бойынша іс-шаралар кешенін жүзеге асыру – мұнай өнеркәсібінің экологиялық мәселелерімен айналысатын ғалымдардың басты міндеті.

Қазіргі уақытта бірінші кезекте тарихи сипаттағы мұнаймен ластануларды жою жөніндегі жұмыстар жалғасуда. 2010 жылы ластанған топырақтар мен мұнай шламдарын өңдеуге 2,2 млрд. теңгеден астам қаражат бөлінді. Жерді мазуттан тазалау және техникалық қалпына келтіру, мазутталған жерді өңдеу, оның ішінде биологиялық әдістермен өңдеу, технологиялық мұнай амбарларын жою жөніндегі жұмыстар жүргізілді.

Негізгі еншілес компаниялардың атмосфераға тасталымдарының көлемі 2010 жылы 28067 тоннаға немесе 21,7% төмендетілді. 2010 жылы «ҚазМұнайГаз» компаниялары тобының барлық негізгі еншілес ұйымдары бойынша ағынды суларды тастау көлемінің азаюы байқалды. Ағынды суларды биологиялық тазалау қондырғысын пайдалануға беру нәтижесінде ластаушы заттардың құрамы айтарлықтай қысқарды. Ағынды сулардағы мұнай өнімдерінің құрамы – 90%, фенол құрамы – 92% азайды.

ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР

АҚ – атмосфералық қондырғы

АВҚ – атмосфералы-вакуумды қондырғы

АМӨЗ – Атырау мұнай өңдеу зауыты

АШПШ – асфальт-шайырлы және парафинді шөгінділер

АБ – анализдік бағана

АСК – алюмо-силикаттық катализатор

ӘЭК – Әлемдік экономикалық кеңес

ББЗ – беттік белсенді заттар

БКТ – беттік конденсатор тоңазытқышы

БЭС – бумен істейтін эжектор сорабы

БҚТ – бастапқы қайнау температурасы

БҚ – барометрлі құдық

БА – барометрлі ароматтандыру

ГӨЗ – газ өңдеу зауыты

ГРЭС – гидроэлектр станциясы

ГРК – гидрокрекинг

ГСҚ – газдалмаған сұйықтың құрамы

ГСХ – газды-сұйық хроматография

ГАХ – газды-адсорбциялық хроматография

ЕО – Еуро Одақ

ЖЭС – жылу электр станциялары

ЖТПБҚ – жазғы техникалық пропанды-бутан қоспасы

ЖККФ – жеңіл көмірсутектердің кең фракциясы

ЖКО – жасанды климат орталығы

ЖКГ – жеңіл газойльді крекинг

ЖҚБ – жоғары қайталап буландыру

ЖҚА – жоғары қайталанушы ағым

ЗН – залалсыздық нүкте

ЗОС – зерттеуші әдіспен алынған октан саны

ИҚ – инфрақызыл спектроскопия

ИЭТ – инвестициялардың экономикалық тиімділігі

ҚАМТ – қалдықтарды және ауыр мұнайды тазалау
ҚТПБҚ – қысқы техникалық пропанды-бутан қоспасы
КК – каталитикалық крекинг
КГ – көмірсутекті газ
ҚМГ – ҚазМұнайГаз
ҚКТЖ – Қазақстандық Каспий тасымалдау жүйесі
ҚОЭБ – қоршаған ортаға тиетін әсер бағасы
КҚУМ – күрделі қаржылардың қайта келу уақыт мерзімі
КВЖ – конденсация – вакуум түзуші жүйе

МТБС – метилтрет-бутил спирті
МТБЭ – метил трет-бутил эфиі
МОС – моторлы әдіспен алынған октан саны
МӨЗ – мұнай өңдеу зауыты
МССС – миллисеконд каталитикалық крекингі

ОРЕС – мұнайды шетке шығаратын елдер бірлестігі
ОЭБ – отын энергетика балансы
ОС – октан саны
ОҚ – отын қоймасы
ӨА – өткір ағын
ӨБ – өткір буландыру

ПЭК – пайдалы әсер коэффициенті
ПМӨЗ – Павлодар мұнай өңдеу зауыты
ПМХЗ – Павлодар мұнай-химиялық зауыты
П І Н – пайданың ішкі нормасы
РҚА – рентгенқұрылымды анализ
РЭС – рентген-электронды спектроскопия

СБГ – сутегісі бар газ
СКЭ – сирек кездесетін элемент
СӨҚ – сутек өндіру қондырғысы
СКТ – сыртқы конденсатор тоңазытқыш

ТМС – триметилсилан
ТАА – термоадсорбциялы асфальтсыздандыру

ТБС – трет-бутил спирті
ТЭГ – триэтиленгликоль
ТАҚ – таза ағымдағы құн
ТБ – техникалық бутан
ТК – термиялық крекингтеу

УК – ультракүлгінді спектроскопия
ФКК – флюид каталитикалық крекингі
ХЭА – Халықаралық энергетикалық агенттігі

ШМӨЗ – Шымкент мұнай өңдеу зауыты
ШОЭ – шартты отын эквиваленті

(Жанғыш қазбалардың әртүрлі энергия сыйымдылығы бар қорын шартты отын эквиваленті (ШОЭ) өлшемімен, энергия сыйымдылығы 29,2 Дж/т (7000 ккал/кг) тең деп белгілеу келісілген.

ЭХА – экономикалық халықаралық агенттік
ЭТҚ – электртұзсыздандару қондырғысы
ЭВС – электрлі вакуум-сорап
ЯМР – ядролы магнитті резонанс
ЯМР¹³С – көміртегі ¹³-ядролы магнитті резонансы
ЯМР³¹Р – фосфор³¹ ядролы магнитті резонансы
энеэкаралық агенттік

ГЛОССАРИЙ

Алюмосиликаттар – каталитикалық крекинг катализаторларының аморфты тасымалдағыштары.

Аппарат – технологиялық процесс жүргізетін қондырғы немесе жабдық.

Будың эжекциясы – вакуумды құру үшін будың сорғалаулы эжектордан өтуі

Вакуум аппарат – вакуум туғызатын аппарат.

Висбрекинг – қазандық отынының тұтқырлығын төмендету мақсатында мұнай шикізатын термиялық өңдеу процесі.

Вакуум-кептіргіш – вакуум және тікелей жанасу жолымен жүретін кептіргіш

Вакуум-сүзгі – сүзгіден өткен жерде туатын вакуумның әсерімен тез сүзетін аспап.

Газойль – қайнау шегі 200-400°C болатын мұнай фракциясынан тұратын көмірсутектер қоспасы

Гидратация – молекулалардың, атомдардың, иондардың, электрондардың сумен оның молекуласын бұзбай, физико-химиялық әрекеттесуі.

Гетерогенді катализ – катализатор және реагенттер әртүрлі фазада болатын катализ.

Гомогенді катализ – катализатор және реагенттер бір фазада болатын катализ.

Гомолиттік реактор – ескі байланыстардың электрон жұптары үзіліп және әрекеттесуі нәтижесінде жаңа байланыстар түзіле жүретін химиялық реакциялар.

Гетеролиттік реактор – бір химиялық байланыстардың үзілуі және басқа химиялық байланыстың түзілуі нәтижесінде өтетін химиялық реакциялар; бұл кезде осы байланысты түзетін электрон жұптары үзілмеуі шарт.

Гомогендену – жүйеге біртектілік қасиет беретін әдістер мен процестердің жиынтығы.

Гудрон – шикі мұнайды вакуумда айдау мұнарасында алынатын, мұнайдың қалдығы немесе ең ауыр фракциясы

Десорбция – сорбент бетіне сіңген заттарды аластау.

Дефлегматор – ректификациялау кезінде ректификация бағанасының немесе қайта айдау жүретін кубтың жоғары жағында орналасатын бу конденсаторы.

Дистиллят – буланған және соңында конденсацияланған мұнай өндеу өнімдері

Дистилляция – буланудың айырмашылығына қарай құрамдас-тарды ажырату

Дизель отыны – қайнау температурасы 180-360°C болатын, мұнай көмірсутектерінің сұйық қоспасы; дизель қозғағыштары мен газтрубинді қондырғыларда пайдаланылады.

Изомеризация – молекуланың өз салмағын өзгертпей, құрылысын өзгертіп, басқа пішінге өтуі.

Инвестиция – белгілі бір өндірісті, өнеркәсіпті дамыту, табыс көзіне айналдыру мақсатында келісімшартқа отыру, салу (ақшалай қаржы құю), немесе ұзақ мерзімді салу

Катализ – химиялық реакция жылдамдығының өзгеру құбылысы; ол реакцияға катализатор қатысуымен және оның әсерінен реакцияның жүру механизмінің өзгеру ерекшелігімен түсіндіріледі.

Қазандық отыны – жоғары қайнаушы көмірсутектердің қоспасы; бу жіберетін қазандарда, өнеркәсіптік пештерде отын ретінде қолданылады.

Кокс – жоғары температурада конденсация реакциясының нәтижесінде түзілетін көміртекті материал

Кокстеу – кокс және жеңіл өнімдер алынатын, қатаң шартта өтетін гудронның термиялық крекингі

Конденсация – 1. Газ күйінен сұйық немесе қатты күйге бірінші текті фазалық ауысуы; 2. Органикалық химияда тарихи қалыптасқан әртүрлі өзгешеліктері бар реакциялар тобының атауы.

Қалдықтар – технологиялық процестен шығатын оның материалдық және энергетикалық балансын есептегенде кіретін, ал шикізат не мақсатты және жанама өнім болып табылмайтын заттар.

Қайтымды процестер – жүйе күйінің өзгеруін сипаттайтын термодинамикалық процестері аяқталғаннан кейін жүйе алғашқы күйіне қоршаған ортаның күйін өзгертпей, қайтып келуі мүмкін екенін көрсетеді.

Қайтымсыз процестер – термодинамикалық процестер; олар аяқталғаннан кейін жүйе алғашқы күйіне қоршаған ортаның күйін өзгертпей қайтып келуі мүмкін еместігін көрсетеді.

Күйе – көмірсутектер толық жанбағанда немесе термиялық ыдырауға ұшырағанда түзілетін меншікті беттік көлемі 10-300 м²/г аралығында болатын, сфералық қара түсті бөлшектерден тұратын,

дисперсті көміртекті өнім; техникалық көміртек күйінде активті толтырғыш және шина, лак-бояу, баспа, т.б. өндірістерде қара пигмент ретінде қолданылады.

Крекинг – термиялық әдістерді (кокстеу) немесе катализаторды қолдану арқылы (каталитикалық крекинг, гидрокрекинг) көміртек-көміртекті байланыстардың үзілуі.

Октанайзинг – риформинг процесін модернизациялау бағыты, бұл процесс реакциялық бөлімді ауыстыра отырып, катализаторды үздіксіз регенерациялауға мүмкіншілік беретін жаңа жүйеге ауысуға жағдай жасайды.

Релаксация – сыртқы әсерден туған жүйенің тепе-теңдіксіз күйден термодинамикалық тепе-теңдік күйге өту процесі.

Риформинг – ашық түсті мұнай өнімдерінен жоғары октанды бензиндер, ароматикалық көмірсутектер алу процесі

Скруббер – ыстық газдарды ылғалдан тазалауға және сұйықтық көмегімен салқындатуға арналған аспап.

Үздіксіз процестер – параметрлері бірқалыпты өзгертін немесе тұрақты процестер.

Үздіксіз өңдеу – процесті тоқтатпай өнім алынатын, технологиялық әдіс.

Шикізат – берілген технологияда жұмыс заты болып келетін технологиялық процестің материалдық балансының құрылым элементі.

Химия-технологиялық жүйе – химия-технологиялық процестерді жүзеге асыру үшін жасалатын жағдайлар мен аппараттар жиынтығы.

Химиялық-технологиялық процестер – реагенттерді мақсаты өнімдерге айналдыру үшін физика-химиялық өңдеуге сай технологиялық процестер.

Химиялық процестер – химиялық реакция өту жағдайларын қамтамасыз ететін процестер жиынтығы; бұған химиялық реакциядан басқа реагенттерді реакция аймағына жеткізу, реакция өнімдерін реакция аймағынан алып кету процестері кіреді.

Үздіксіз реактор – тиеу мен түсіру процестері үздіксіз жүргізілетін реактор.

Фракционирлеу – концентрация градиенттерінде негізделген ажырату процесі

Фильтрация – кеуек орта немесе түйіршікті қабат арқылы сұйықтық немесе газдың өтуі.

Сүзу – сүзгіш тоспалар көмегімен суспензияларды және аэрозольдерді дисперсті орта және дисперсті фазада бөлу процесі.

Хемосорбция – сорбат және сорбент молекулалары арасындағы химиялық әрекеттесу нәтижесінде өтетін абсорбция немесе адсорбция.

Циркуляция – ағындардың тұйық контурдағы қозғалысы.

Технологиялық изомеризация – қосылыстың құрамын өзгертпей, құрылысын өзгертіп, басқа пішінге (изомерге) өтуі.

Будың эжекциясы – вакуум құру үшін будың сорғалаулы, эжектордан өтуі.

Гудрон – шикі мұнайдың вакуумды айдау мұнарасында алынатын, мұнайдың қалдығы немесе ең ауыр фракциясы.

Дуалформинг – риформинг процесін модернизациялау бағыты, бұл процесс катализатордың қозғалыссыз қабаты бар қондырғыдан катализатордың қозғалмалы қабаты бар қондырғыға бағытталуына мүмкіншілік береді.

Стриппер – аппараттың бу бөлімі

Рециркуляция – қайта айналым

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Нади́ров Н.К. Нефть и газ Казахстана. В двух частях. Часть 1. –Алматы: Ғылым,1995.-с.54.
2. Нади́ров Н.К., Браун А.Е., Трохименко М.С. и др. Нефтебитуминозные породы Казахстана: Проблемы и перспективы. - Алма-Ата,1985.-с.47
3. Нади́ров Н.К., Каширский А.И., и др. Новые нефти Казахстана и их использование. Техника и технология нефтепроводного транспорта. - Алма-Ата: Наука. КазССР,1983.-с.59
4. Нади́ров Н.К., Ковальчук Т.Н. Повышение трубопроводного транспорта: Тезисы докл. междунар. конфер. - Казань: 1994.-Т.4.-с.67
5. Серикова Л.С. История развития нефтегазовых комплексов Казахстана. Афтореф. дис. канд. ист. наук. Орал, 2006, 7 с.
6. Бишимбаев В.К., Нади́ров Н.К. и др. Пути развития нефтехимической и химической отраслей промышленности на юге республики // Нефть и газ.-2004, №1.-с.48-50.
7. Омаралиев Т.О. Мұнай мен газды өндірудің химиясы және технологиясы. Алматы: Білім, 2001- 399 б.
8. Омаралиев Т.О. Мұнай мен газды өндірудің арнайы технологиясы. - Алматы: Білім. 2002- 303 б.
9. Габдуллин Х.А. от Карачунгула до шельфа Каспия. - Уральск, 2001, 194 с.
10. Серіков Т.П., Ахметов С.А. Мұнай мен газды терең өңдеу технологиясы. 1,3 т.т. Атырау: Атырау мұнай және газ институтының шығармашылық баспа бөлімі. 2005.-318 б.
11. Нұрсұлтанов Ғ.М., Абайұлданов Қ.Н. Мұнай мен газды өндіріп, өңдеу. Алматы.: Өлке: 2000 – 512 б.
12. Суербаяев Х.А. Введение в нефтехимию. Алматы: Қазақ университеті. 2002.
13. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. II.I – М.: Химия 1972-347с.

14. Бердіғожин Л. Қазақстанның мұнай-газ өндірісі саласы маман кадрлары. Қызылорда, Қызылорда-Қанағаты. 2007.

15. Маташев М. Халық шаруашылығында мұнайдың қолданылуы. Алматы: Қазақстан. 1974.

16. Конь М.Я., Зельинд Е.М., Шершун В.Г., Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность зарубежом., М., Химия. 1986.

17. Магарил Р.З., Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М., Химия. 1976.

18. Қазақ Совет энциклопедиясы. 8-том (207-213 б.).

19. Тихвинская М.Ю., Волынский В.Е., Практикум по химической технологии. М., «Просвещение». 1984. 22.23.

20. Эпштейн Д.А. Общая химическая технология. 1-том. Высшая школа: 1989.

21. К.В Рыбаков., А.С Алпатов., А.Ф Рожков. Заправка самолетов горючесмазочными материалами. М., Транспорт: 1978.

22. Едіресов Т. Е. Энергетика ресурстары: бүгiнi мен ертеңi. Алматы. Қазақстан. 1987.

23. Қазақ ұлттық энциклопедиясы. 6-т., 607-610 б. Қазақ ұлттық энциклопедиясының Бас редакциясы. Алматы. 2004.

24. Едіресов Т.Е., Планетамыздың энергетикалық отын ресурстары. Алматы: 1986.

25. Мировая энергетика. Прогноз развития до 2020 г. Москва. Энергетика: 1980.

26. Қазақстанның ұлттық энциклопедиясы Алматы: 2005. 7-том. 225-226 бб.

27. Қазақша-орысша, орысша-қазақша терминологиялық сөздік. Химия. Алматы: Рауан, 2000.

28. «Маңғыстау» энциклопедиясы, Алматы: 1997.

29. Абдуллин А.А., Геология Казахстана. Алматы: 1981.

30. Иванов М.П., Эвентов А.К. Нефтегазоносность Прикаспийской впадины. Москва: Недра. 1977.

31. Ахметов С.А., Сериков Т.П. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. 2006. –255 с.
32. Омаралиев Т.О. II часть. Деструктивные процессы переработки. Алматы: Білім. 2001. 265 с.
33. Карабалин У.С., Сериков Ф.Т., Оразбаев Б.Б. Подход к решению геозкологической задачи каспийского моря в связи с развитием нефтегазового комплекса. МаңғыстауМұнайГаз. – 2009.
34. Жалгасулы Н., Жантохов С.К., Оразбекова Р.Ж. Мұнай қоймаларының қалдықтарын өңдеу //Горный журнал Казахстана.-2006.- №5.-с.8-9.
35. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – Техника. 2004.-с.292-298.

МАЗМҰНЫ

АЛҒЫ СӨЗ	3
КІРІСПЕ.....	4
 I тарау.....	6
Мұнай кен орындары ашылуының негізгі тарихи кезеңдері.....	6
1.1. Қазақстандағы алғашқы мұнай көздерінің ашылуы	6
1.2. Орал-Ембі мұнай-газ бассейні.....	6
1.3. Құлсары мұнай кәсіпшілігі. Құлсарыдағы зерттеу жұмыстары.....	8
1.4. Маңғыстау өңіріндегі іздеу және барлау жұмыстары.....	10
1.5. Маңғыстаудағы мұнай көздерінің ашылуы Қ.И.Сәтбаев есімімен тікелей байланысты	13
1.6. Қазақстанның оңтүстігінде жаңа кен орындарының ашылуы	14
1.7. Басқа елдердегі алғашқы мұнай туралы деректер.....	16
 II тарау	17
ҚР мұнай саласының қазіргі кездегі даму қарқыны	17
2.1. Қазақстандағы мұнай өңдеу зауыттары.....	18
2.2. Дүниежүзінің дамыған және дамушы елдеріндегі мұнай өңдеу жұмыстары	25
2.3. Өркендеген елдердегі мұнай өңдеу көрсеткіштері.....	26
2.4. Мұнайды шетке шығарушы елдер бірлестігі ОПЕК.....	27
2.5. Мұнайдың отын нарығындағы рөлі	28
2.6. Мемлекеттер бойынша мұнайды өндіру және қолдану	30
2.7. Әлемдегі мұнай компанияларының Қазақстан нарығындағы үлесі	33
 III тарау	35
Мұнайды іздеу-барлау жұмыстары. Мұнайды өндірудің әдіс-тәсілдері	35
3.1. Мұнайдың түзілуінің қазіргі ғылыми дәлелдемелері.....	35

3.2. Мұнайды барлау әдістері	39
3.3. Ұңғыманы бұрғылау кезеңі	41
3.4. Мұнайды өндірудің негізгі әдістері	43
3.5. Кен қабатының мұнай беру мүмкіндігі және оны көтеру жолдары	48
IV тарау	52
Мұнайдың құрамы және классификациясы	52
4.1. Мұнайдың фракциялық, химиялық, элементтік құрамы	52
4.2. Мұнайдың химиялық құрамы	55
4.3. Мұнайдағы оттекті, күкіртті, азотты қосылыстар	59
4.4. Мұнайды классификациялау	65
4.5. Технологиялық жіктеу	66
V тарау	73
Мұнайдың қасиеттері	73
5.1. Молекулалық массасы	74
5.2. Тығыздығы	76
5.3. Тұтқырлық	80
5.4. Оптикалық қасиеттері	85
5.5. Мұнай фракцияларының және көмірсутектердің негізгі жылулық қасиеттері	87
VI тарау	92
Тауарлы мұнай өнімдері, қасиеттері және қолданылуы	92
6.1. Детонация. Октан санын анықтау әдістері	92
6.2. Реактивті қозғалтқыштарға арналған отындар	96
6.3. Жанғыш отындардың эксплуатациялық қасиеттері	98
6.4. Мұнай майлары, олардың классификациясы	100
6.5. Мұнай битумдары. Кокс	102
6.6. Парафиндер және церезиндер	104
VII тарау	105
Мұнайды өңдеуге дайындау	105
7.1. Мұнайды тасымалдау және өңдеу алдындағы тұрақтандыру және даярлау жұмыстары	105
7.2. Мұнайды газсыздандыру және сусыздандыру	108

7.3. Мұнайды тұзсыздандыру	110
7.4. Мұнай эмульсиялары	114
7.5. ЭТТҚ аппараттарының қондырғысы	115
VIII тарау	118
Мұнай өңдеу зауыттарының технологиялық процестерінің сипаттамасы	118
8.1. Мұнай өңдеудің біріншілік процестері Мұнайды айдау. Дистилляция, ректификация	118
8.2. АҚ және АВҚ қондырғылары	122
8.3. Негізгі аппарат қондырғылары	129
8.4. Дистилляттар сапасы	137
8.5. Эксплуатациялық айдау қондырғыларының негізі	138
8.6. Мұнайды өңдеудегі коррозия себептері. Коррозиямен күресу жолдары	142
8.7. Мұнайды атмосферлі айдаудың технологиялық сызбанұсқасын жетілдіру	144
8.8. Мұнайды өңдеудің біріншілік процестерінің қазіргі заманғы мәселелері	148
8.9. Мұнай компоненттерін бөлу әдістері	149
IX тарау	165
Мұнайды өңдеудің химиялық процестерінің теориялық негіздері. Мұнай өңдеудің екіншілік процестері	165
9.1. Крекинг туралы түсінік	167
9.2. Өңдеудің термиялық процестері Термиялық процестер мәні	171
9.3. Термодинамика және кинетика	174
9.4. Термиялық процестердің химизмі	176
9.5. Реакция өнімдерінің реакция кинетикасына әсері	190
9.6. Термиялық процеске әсер ететін факторлар	192
9.7. Термиялық крекинг технологиясы	194
9.8. Процестің негізгі аппараттары және қондырғылары	198
9.9. Висбрекинг және оның жаңа түрлері	201
9.10. Висбрекингтің технологиялық сызбанұсқасы	202
9.11. Кокстеу процесінің жүргізілуі	205
9.12. Жай кокстеу қондырғысының технологиялық жүйесі	209

9.13. Инелік кокс өндіру технологиясының ерекшелігі.....	213
9.14. Пиролиз.....	214
9.15. Пиролиз өнімдерінің құрамы мен қасиеттері	221
9.16. Мұнай және мұнай фракцияларын пиролиз әдісімен өңдеудің өнеркәсіптік процестері	226
9.17. Пиролиз қондырғысы	230
 X тарау	235
10.1. Катализ процесінің мағынасы. Катализаторлар	235
10.2. Каталитикалық крекинг Термокаталитикалық процестердің химизмі	238
10.3. Карбкатион реакциялары	242
10.4. Катализдік крекинг қондырғысының құрылысы және жұмыс істеу принципі	253
10.5. Цеолитті крекинг катализаторлары	255
10.6. Крекинг катализаторларының беттік қышқылдығы	264
10.7. Каталитикалық риформинг	270
10.8. Каталитикалық риформингтің өндірісте қолданылуы	276
10.9. Термогидрокаталитикалық процестер	282
 XI тарау	288
Газ өнеркәсібі	288
11.1. Табиғи газ	288
11.2. Мұнайға ілеспе газдар	291
11.3. Газ тәріздес отынның қолданылуы	294
11.4. Газдандыру процесі. Генератор газдары	297
11.5. ҚР мұнай-газ өңдеу саласындағы туындап отырған экологиялық жағдайлар	301
 Қысқартылған сөздер	306
Глоссарий	309
Әдебиеттер	313

Басуға 28.12.13 қол қойылды. Пішіні 60х90^{1/16}.
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «Times New Roman». Баспа табағы 20.
Таралымы: Мемлекеттік тапсырыс бойынша – 1000 дана
+ баспа есебінен – 200 дана. Тапсырыс № 8632

Тапсырыс берушінің файлдарынан Қазақстан Республикасы
«Полиграфкомбинат» ЖШС-де басылды.
050002, Алматы қаласы, М. Мақатаев көшесі, 41.