

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
Қ.ЖҰБАНОВ АТЫНДАҒЫ Өңірлік мемлекеттік университеті

**Ғылыми-зерттеу жұмысы бойынша**  
2018-2019 оқу жылының магистранты Утеуова А.

Кафедра: Жаратылыстану  
Мамандығы: 6M072100 – Органикалық заттардың химиялық  
технологиясы»

Ғылыми жетекші:  
т.ғ.д.к, аға оқытушы: Апендина А.К.

Магистрант ХТОВ-2 курс Утеуова А.

Қазақстан Республикасы  
Ақтөбе, 2019

## РЕФЕРАТ

Магистрант Утеуова Айнур магистрлік диссертациялық жұмысы " Мұнай өңдеу кезінде ашық мұнай өнімдерінің шығымын арттыру әдістері " тақырыбында орындалды. Ғылыми жетекші: т.ғ.д., аға оқытушы Апендина Айнагул Кенесовна.

**Диссертацияның көлемі және құрылымы.** Магистерлік диссертация кіріспеден, 5 тараудан құралған негізгі бөлімнен, қорытындыдан, 62 атауды қамтитын пайдаланылған әдебиеттер тізімінен құралады. Магистерлік диссертация көлемін машинамен басылған 65 беттік мәтін, 9 сурет, 16 кесте, 17 формула құрайды.

### **Жұмыстың мақсаты.**

Атмосфералық айдау кезінде мұнай шикізатын акустикалық әсермен белсендіру арқылы жарық дистилляттардың шығуын арттыру және пайдалану сипаттамаларын жақсарту болып табылады.

### **Зерттеудің тапсырмалары.**

Диссертациялық жұмыстың мақсатына байланысты келесідей өзара байланысты міндеттер шешілді:

- бастапқы зерттеу объектісін атмосфералық бастапқы қайта өңдеу кезінде алынған мұнай шикізаты мен ашық дистилляттардың физикалық-химиялық қасиеттерін, құрамдас, топтық және фракциялық құрамын зерттеу;
- мұнай шикізатын роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта белсендендіру процесінің толқындық әсерінің түрлі қарқындылығы кезінде ашық дистилляттардың шығуының ұлғаюына, атмосфералық айдау кезінде айдалатын бензиндік фракциялар мен текше мұнай қалдықтарының қасиеттері мен құрамының өзгеруіне әсерін зерттеу;

## АНДАТПА

**Диссертациялық жұмыстың мақсаты** атмосфералық айдау кезінде мұнай шикізатын акустикалық әсермен белсендіру арқылы жарық дистилляттардың шығуын арттыру және пайдалану сипаттамаларын жақсарту болып табылады.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер тұжырымдалды және шешілді:

бастапқы зерттеу объектісін атмосфералық бастапқы қайта өңдеу кезінде алынған мұнай шикізаты мен ашық дистилляттардың физикалық-химиялық қасиеттерін, құрамдас, топтық және фракциялық құрамын зерттеу;

мұнай шикізатын роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта белсендендіру процесінің толқындық әсерінің түрлі қарқындылығы кезінде ашық дистилляттардың шығуының ұлғаюына, атмосфералық айдау кезінде айдалатын бензиндік фракциялар мен текше мұнай қалдықтарының қасиеттері мен құрамының өзгеруіне әсерін зерттеу;

мұнайдың ауыр фракцияларының жоғары молекулалық қосылыстары төмен температуралы селективті ағатын крекинг кезінде роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта мұнай шикізатын активтендіру кезінде газ түзілу, фракциондық, көмірсутекті және компоненттік құрамды қайта бөлу процестерінің өту тереңдігін бағалау;

физикалық-химиялық қасиеттері жақсартылған және пайдалану сипаттамалары бар ашық дистилляттардың ең жоғары шығуына қол жеткізілетін роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта мұнай шикізатын активтендірудің оңтайлы режимдік параметрлерін анықтау;

сынау стендін, роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратты қолдана отырып, мұнайды атмосфералық айдаудың принципті технологиялық схемасын әзірлеу және мұнай шикізатын іске қосқанға дейін және одан кейін материалдық баланстарды жасау.

Мұнай шикізаты құрамының табиғатына және толқындық әсер ету қарқындылығына байланысты көмірсутектердің әртүрлі сыныптарының химиялық өзгерулері іріктемелі түрде өтеді: циклоалкандардың үлесі айтарлықтай төмендейді, ал аренов-эл-Кан, изоалкандар мен алкендердің құрамының елеулі емес өзгеруіне қарамастан ұлғаяды.

Роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта мұнай шикізатына толқындық әсер ету кезінде ашық дистилляттардың шығуының ұлғаюымен қатар мұнайдың фракциялық құрамының қайта бөлінуі, бензинді фракциялардың жеке көмірсутекті және топтық құрамының өзгеруі орын алады.

Акустикалық тербелістердің оңтайлы қарқындылығы кезінде роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта мұнай шикізатын толқындық әсермен активтендіру шайырлы-асфальтті заттардың жиынтық құрамының 46% массаға төмендеуіне алып келеді. жоғары молекулалы көмірсутекті компоненттердің төмен температуралы крекингінің өтуі нәтижесінде бастапқы мұнаймен салыстырғанда жоғары нәтиже көрсетеді.

## АННОТАЦИЯ

**Целью диссертационной работы** является повышение выбросов световых дистиллятов и улучшение эксплуатационных характеристик путем активации нефтяного сырья акустическим эффектом при атмосферной перегонке.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие задачи:

изучение физико-химических свойств, составного, группового и фракционного состава нефтяного сырья и открытых дистиллятов, полученных при первичной переработке объекта первичного исследования;

Исследование влияния процесса активации нефтяного сырья на увеличение выхода открытых дистиллятов при различной интенсивности волнового действия процесса активации в роторно-пульсационном акустическом аппарате, изменения состава и свойств бензиновых фракций и кубических нефтяных отходов, перекачиваемых при атмосферной перекачке;

оценка глубины прохождения процессов газообразования, перераспределения фракционного, углеводородного и компонентного состава при активировании нефтяного сырья в роторно-пульсационном акустическом аппарате при крекинге с низкотемпературными селективными протекающими соединениями тяжелых фракций нефти;

## ANNOTATION

The aim of the thesis is to increase the emission of light distillates and improve performance by activating the oil raw materials acoustic effect during atmospheric distillation.

To achieve this goal the following tasks were formulated and solved:

study of physical and chemical properties, compound, group and fractional composition of petroleum raw materials and open distillates obtained during primary primary processing of the object of primary research;

Investigation of the effect of the activation process of petroleum raw materials on the increase in the yield of open distillates at different intensity of the wave action of the activation process in a rotary pulsation acoustic apparatus, changes in the composition and properties of gasoline fractions and cubic oil waste pumped during atmospheric pumping;

assessment of the depth of the processes of gas formation, redistribution of fractional, hydrocarbon and component composition during the activation of petroleum raw materials in the rotary pulsation acoustic apparatus during cracking with low-temperature selective flowing compounds of heavy oil fractions;

## МАЗМҰНЫ

Кіріспе .....	4
1.Әдеби шолу.....	5
<b>1-Тарау. Мұнай өңдеу кезінде ашық мұнай өнімдерінің шығымын арттыру әдістері</b>	
1.1 Технологиялық параметрлерді өзгерту жолымен ашық мұнай өнімдерінің шығуын арттыру .....	13
1.2 Мұнай дисперсиялық жүйелердегі фазалық ауысуларға әсер ету.....	14
1.3 Қайта өңделетін өнімдер құрамының өзгеруінің қазіргі заманғы үрдістері.....	15
1.4. Ашық фракциялардың шығуына қоспалардың әсері.....	15
1.5. Мұнайға химиялық әсер ету .....	20
1.6. Қазіргі заманғы және перспективалы мұнай өңдеу зауыттарының құрылымы.....	31
1.7. Қорытынды .....	35
<b>2-Тарау. Шикізаттың сипаттамасы. Эксперимент және талдау әдістері</b>	
2.1.Жұмыста пайдаланылатын шикізат пен реактивтердің сипаттамасы.....	39
2.2. Мұнай қоспасын дайындау және енгізу әдістемесі.....	40
2.3. ҚҚС 35 дисперсиялық фазасы бөлшектерінің мөлшерін анықтау әдістемесі.....	40
2.4. Мұнай айдау әдістері .....	44
2.5.Мұнайдың модельдік қосылыстарындағы алдын ала эксперимент әдістемесі.....	44
2.6. 40 мазут гидрокрекингі әдістемесі.....	45
2.7. Бастапқы мұнай фракцияларын талдаудың С-Н-м-8 әдістемесі....	46
2.8. Атомдық-абсорбциялық талдау әдістемесі .....	46
2.9. Катализаторларды термогравиметриялық талдау әдістемесі .....	47
2.10. Мазуттардың тұтқырлығын өлшеу әдістемесі .....	47
2.11. Мұнай фракцияларының топтық құрамын анықтау.....	48

### **3-тарау. Қоспалардың құрамын және процестің режимдік параметрлерін анықтау**

3. Қоспалардың құрамын және процестің режимдік параметрлерін анықтау.....48

3.1. Модельдік қосылыстарды таңдау..... 49

### **4-тарау. Мұнайды бастапқы өңдеу кезіндегі ашық дистилляттардың шығуына және құрамына енгізілетін қоспалардың әсері.**

4.1. Енгізілетін катализациялық қоспа концентрациясының өзгеруі...49

4.2. Қоспаларға енгізу тәсілін өзгерту.....49

4.3. Алынатын өнімдердің құрамына енгізілетін қоспаның әсері .....51

### **5-тарау. Ауыр мұнай қалдықтарын каталитикалық гидрирлеу.**

5.1. Мазут гидрокрекингі процесіне мұнайға қоспа концентрациясының әсері. .... 54

5.2. Гидрокрекинг процесінде молибденнің таралуын зерттеу және оның регенерациясы.....56

### **6-тарау. Ұсынылатын технологияны технологиялық ресімдеу және экономикалық бағалау.**

6.1. Қолданыстағы ауыр мұнай өңдеу технологиялары .....57

6.2. Ұсынылатын процесті технологиялық ресімдеу .....58

6.3. Ұсынылатын технологияны экономикалық бағалау қорытынды..59

Әдебиет .....63

Қосымша 1. Мұнай фракцияларының хром-масс-спектрлері.....64

Қосымша 2. Қоспаларды енгізуді есепке ала отырып, мұнай жарысы атмосфералық перенегізгі жабдығын есептеу.....65

## **Кіріспе**

### **Жұмыстың тақырыбы: «Ашық мұнай өнімдерінің шығымын арттыру әдістері»**

**Жұмыстың өзектілігі.** Мұнай өңдеу зауыттарында (мұнай өңдеу зауыттарында) шикі мұнайдың бастапқы атмосфералық дистилляциясы бөлшек саудаға арналмаған, тек тікелей бензин, лигорин, керосин және дизель фракцияларын ғана береді. тауарлы мұнай өнімдері болып табылмайды және қосымша қайталама өңдеуге жатады. Осы себептен қайталама қуаттылықтың тапшылығы байқалады, олардың жүктемесі шамамен 100% құрайды. Мұнай өңдеудің төменгі тереңдігі қанағаттанарлықсыз сапасы жағынан мұнай өнімдерін өндіретін фактісі болып табылады, олардың басым бөлігі бастапқы дистилляция өнімдерінің негізгі көлемі болып табылады, төмен бағамен жартылай фабрикалар ретінде экспортталады. Мұнай өңдеу тереңдігін бірнеше пайызға арттыру.

Елімізде жыл сайын ондаған миллион тонна мұнай құтқаруға мүмкіндік береді және қалдық мұнай өнімдерінің көлемін айтарлықтай азайтады.

Әсіресе жаңадан отын қайта өңдеу жүзеге нұсқа сәйкес әзірленген және шағын қуаттылығы (1-2-3 млн тонна / жыл) салынған арналған, өңдеу мұнай өңдеу зауыттарын қолданыстағы тереңдігі күрделілігі мен арттыру жоғары индексін қол жеткізу байланысты нақты мәселеге маңызды техникалық және технологиялық шешім, сипатталады алдын ала белгіленген сандық және сапалық көрсеткіштерін жеңіл дистилляттар әлеуетін таңдау арттыру тиімді, үнемді және арзан процестерді немесе әдістердің олардың құрылымына енгізу болып табылады құқын.

Сонымен қатар нәтижесінде қалдық мұнай көлемін азайту үшін маңызды шара қолдану тиіс - отын, мұнай және битуминозды, ғимараттар мен номиналды инфрақұрылымын болжанып схемасы ол тіпті қолданыстағы қондырғыларды ішкі резервін пайдаланып, өз құралдары мен күштерін қайта пайдалану мүмкін емес өндейді. Олар қалаған өнімдер мен жақсартылған физикалық-химиялық қасиеттерін жоғары селективті алуға энергетикалық шығындарды, өсіп тиімділігі мен жеңіл фракциялардың арттыру интенсификациясы таңдауда төмендеуімен жүреді, егер шикі мұнай өңдеу процестерін жүзеге асыру үшін, атап айтқанда, ғылыми және практикалық қызығушылық, толқын технологиясы болып табылады.

**Диссертациялық жұмыстың мақсаты** атмосфералық айдау кезінде мұнай шикізатын акустикалық әсермен белсендіру арқылы жарық



дистилляттардың шығуын арттыру және пайдалану сипаттамаларын жақсарту болып табылады.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер тұжырымдалды және шешілді:

бастапқы зерттеу объектісін атмосфералық бастапқы қайта өңдеу кезінде алынған мұнай шикізаты мен ашық дистилляттардың физикалық-химиялық қасиеттерін, құрамдас, топтық және фракциялық құрамын зерттеу;

мұнай шикізатын роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта белсендендіру процесінің толқындық әсерінің түрлі қарқындылығы кезінде ашық дистилляттардың шығуының ұлғаюына, атмосфералық айдау кезінде айдалатын бензиндік фракциялар мен текше мұнай қалдықтарының қасиеттері мен құрамының өзгеруіне әсерін зерттеу;

мұнайдың ауыр фракцияларының жоғары молекулалық қосылыстары төмен температуралы селективті ағатын крекинг кезінде роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта мұнай шикізатын активтендіру кезінде газ түзілу, фракциондық, көмірсутекті және компоненттік құрамды қайта бөлу процестерінің өту тереңдігін бағалау;

физикалық-химиялық қасиеттері жақсартылған және пайдалану сипаттамалары бар ашық дистилляттардың ең жоғары шығуына қол жеткізілетін роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта мұнай шикізатын активтендірудің оңтайлы режимдік параметрлерін анықтау;

сынау стендін, роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратты қолдана отырып, мұнайды атмосфералық айдаудың принципті технологиялық схемасын әзірлеу және мұнай шикізатын іске қосқанға дейін және одан кейін материалдық баланстарды жасау.

мұнай шикізаты құрамының табиғатына және толқындық әсер ету қарқындылығына байланысты көмірсутектердің әртүрлі сыныптарының химиялық өзгерулері іріктемелі түрде өтеді: циклоалкандардың үлесі айтарлықтай төмендейді, ал аренов-эл-Кан, изоалкандар мен алкендердің құрамының елеулі емес өзгеруіне қарамастан ұлғаяды.

Роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта мұнай шикізатына толқындық әсер ету кезінде ашық дистилляттардың шығуының ұлғаюымен қатар мұнайдың фракциялық құрамының қайта бөлінуі, бензинді фракциялардың жеке көмірсутекті және топтық құрамының өзгеруі орын алады.

Акустикалық тербелістердің оңтайлы қарқындылығы кезінде роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта мұнай шикізатын толқындық әсермен активтендіру шайырлы-асфальтті заттардың жиынтық құрамының 46% массаға төмендеуіне алып келеді. жоғары молекулалы көмірсутекті компоненттердің төмен температуралы крекингінің өтуі нәтижесінде бастапқы мұнаймен салыстырғанда

### **Практикалық маңыздылығы**

Роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта мұнай шикізатын белсендірудің толқындық әсерінің қарқындылығына байланысты ашық дистилляттардың шығуын н.к.-350 оС масса 15-20% - ға арттыруға мүмкіндік беретіні анықталды. атмосфералық айдау ИТК қисығын салыстыру кезінде бастапқы мұнайдағы әлеуетті мазмұннан.

Мұнай ортасына толқындық әсер ету кезінде пайда болатын кавитация әсері жылудың едәуір бөлінуімен (90оС-қа дейін) сүйемелденеді, оның артығы отынның шығынын және мұнайды атмосфералық айдаудың ректификациялық бағанасы алдындағы шикізатты қыздыру пешінің жылу жүктемесін төм Белсендірілген мұнайды айдау кезінде жоғары октандық сандары бар, Н.к.-200оС алынатын бензин фракциялары мотор отындарының жоғары октанды компоненттері ретінде пайдаланылуы мүмкін.

Роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта өңделген мұнай шикізатын атмосфералық айдау кезінде қайнауың температуралық интервалы 200-350оС болатын алынатын дизель фракциясы төмен температуралы және тұтқыр-температуралық қасиеттер көрсеткіштері бойынша жақсартылған пайдалану сипаттамаларына ие болады.ендетуге мүмкіндік береді.

### **Зерттеудің әдістері мен тәсілдері**

Диссертациялық зерттеу жүргізу кезінде шикізаттың және мұнайды толқындық әсермен активтендіру өнімдерінің химиялық қасиеттері мен пайдалану сипаттамаларын зерттеудің заманауи физикалық және физикалық-химиялық аналитикалық және аспаптық әдістері қолданылды. Қазіргі заманғы стандартталған өлшеу құралдары, бірегей аспаптар мен зерттеу әдістері қолданылды: бензиндердің химиялық және топтық құрамын анықтауға арналған газ-сұйық хроматография; моторлы отындардың октан сандарын анықтауға арналған УИТ-85 қондырғысы; фракциялық құрамды анықтауға арналған АРН-2 қондырғысы.

### **Қорғауға шығарылатын ережелер:**

Роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта мұнайды активтендіру кезіндегі толқындық әсердің тиімділігі, бастапқы шикізаттағы әлеуетті құрамнан ашық мұнай фракцияларының қосымша көлемін іріктеумен және атмосфералық айдаудан кейін текше қалдықтағы шайырлы-асфальтті заттардың санын анықтаумен бағаланатын.

Статордың қозғалмайтын дискісіне қатысты ротор дискісінің әртүрлі айналымы кезінде роторлы-пульсациялық акустикалық аппаратта белсендіргенге дейін және одан кейін мұнай шикізатын атмосфералық айдау кезінде ашық дистилляттардың топтық, фракциялық және компоненттік құрамдарының өзгеруін зерттеу нәтижелері.

Бастапқы мұнайды айдау кезінде алынған ашық дистилляттардың физикалық-химиялық қасиеттері мен кейбір пайдалану сипаттамаларын зерттеу нәтижелері және толқындық әсермен активтендіруден кейінгі анықталған өзгерістер

**Нәтижелердің дұрыстығы.** Алынған нәтижелердің дұрыстығы сынақтан өткізілген және аттестатталған әдістемелерді, мемлекеттік стандарттар мен өлшем құралдарын, өлшеу дәлдігінің жоғары деңгейін қамтамасыз ететін қазіргі заманғы сынау жабдықтарын қолданумен қамтамасыз етіледі және расталады. Эксперименттік деректер нәтижелерін өңдеу заманауи бағдарламалық пакеттердің көмегімен жүргізілді.

**Автордың жеке үлесі** диссертациялық зерттеу тақырыбын таңдауда, ғылыми жұмыстың мақсаты мен міндеттерін тұжырымдауда, тәжірибелік зерттеулерге тікелей қатысуда, алынған зерттеу нәтижелерін өңдеуде және материалдарды мақалалар, тезис-баяндамалар түрінде жариялауға дайындауда және диссертацияның нәтижелерін конференцияларда баяндамалармен апробациялауда.

Қазіргі уақытта Қазақстан әлемдегі ең ірі мұнай өндірушілердің бірі болып табылады. Алғашқы мұнай фонтаны Қарашұңғыл кен орны болды. Кен орны 1899 жылдың қарашасында белгілі болды және осыдан Қазақстан мұнайының тарихы басталды. Содан кейін қалған кен орындары ашылды: Доссор (1911 ж.), Мақет, ол Гурьев облысында (1913 ж.) орналасқан. 1914 жылы Доссор, Мақат 200 мың тонна мұнай бере бастады. 1922 жылы "Ембімұнай" тресі құрылып, Жайық-Ембі ауданының мұнай кәсіпшіліктерін басқару құрылды.

1926 жылы Ембеде айналмалы бұрғылау және геофизикалық барлау әдістерін қолдана бастады, сондай-ақ Гурьев-Доссор темір жолын пайдалануға енгізді. 1930 жылы Гурьев облысының қарқынды игерілуі басталды, сондай-ақ зертханалар құрылды, мұнай техникумы ашылды, "Эмбанефтепроект" құрылды.

1932 жылы Гурьев-Ембі-Орск мұнай құбыры салынды. Осы жылы Байшонас, Қосшағыл, Шұбарқұдық, Құлсары кен орындары ашылды.

Құрылған құрылымдардың әрқайсысы нарықтық бәсекелестік жүйесіне қосылған және мұнай-газ өндіру өңірлерін кеңейту және оның қарқынын арттыру есебінен мұнай өндіру көлемін ұлғайтумен ғана емес, өндірістің (өндіру, қайта өңдеу, өткізу) барлық кезеңдерінде жана, анағұрлым жетілдірілген және тез ақталатын технологияларды іздестіру есебінен де жұмыс істейді [1].

Отын нұсқасы бойынша ауыр мұнай өңдеу технологиясының бәсекелестік артықшылығы шикізаттың неғұрлым төмен құнымен қамтамасыз етіледі. Негізгі шикізат ретінде ауыр мұнай пайдаланылады, ол шамамен 50% - ға арзан, қазіргі уақытта МӨЗ-де пайдаланылатын мұнай (аз күкіртті және орташа күкіртті мұнай).

Ауыр мұнайды қайта өңдеу мұнайды алғашқы айдағанда тура айдалатын отындардың төмен шығуымен, крекингтің қайталама деструктивті процестерін жүргізуге жұмсалатын үлкен шығындардың қажеттілігімен, зауыттық мұнай өңдеудің ұтымды дәстүрлі схемасына жатпайтын қалдықтардың көп мөлшерінің пайда болуымен байланысты. НК - 350° С отын фракцияларының шығуының екі немесе үш есе булануы бар АВТ зауыттық қондырғыларында ректификациялау процестерін жүргізу кезінде әдетте 45-50% - дан, майлы дистилляттарда-шикізат массасынан 20-25% - дан аспайды.

Қазіргі уақытта бүкіл әлемде мұнай өңдеуді тереңдету, сондай-ақ оны неғұрлым үнемді пайдалану жөніндегі шаралар кешені жүзеге асырылуда.

Мұнайды қайта өңдеуді тереңдету еуропалық елдерде, АҚШ пен Ресейде әртүрлі шешіледі. Таяу жылдары Еуропа мен Қазақстан үшін ауыр дистиллятты фракцияларды деструктивті қайта өңдеу аса өзекті болып табылады (каталитикалық крекинг және гидрокрекинг процестерінің көмегімен). Қазақстан үшін деструктивті қалдықтарды қайта өңдеу міндеті шешілуде, ол еліміз үшін де өзекті

Мұнайдың ауырлауына және күкірт, металл және азот сияқты қосылыстардың ұлғаюына қарай қайта өңдеуге арналған шығыстар ұлғаяды. МӨЗ схемасына мыналар

кіреді мұнайдың ауыр қалдықтарын өңдеуге есептелген дәстүрлі және жаңа технологиялық қондырғылар.

Жоғары сапалы өнімдерді алуға мүмкіндік беретін қалдықтарды өңдеудің ең әмбебап тәсілі-гидроблагаждау болып табылады. Бірқатар ауыр қалдықтар катализатордың стационарлық қабаты бар қондырғыларда гидросыздандыруға ұшырауы мүмкін. Бұл ретте гидродеметаллизация және гидробасызсыздандыру катализаторларының дұрыс комбинациясы үлкен рөл атқарады. Құрамында жоғары металдар бар қалдықтарды өңдеу үшін катализатордың суспендирленген немесе қайнаған қабаты бар процестерді пайдалану керек.

Мұнайды қайта өңдеу тереңдігінің жоғары дәрежесіне және экономиканың жақсаруына қайта өңдеу процестерін және сапаны арттыру процестерін біріктіру жолымен қол жеткізілуі мүмкін. Терең өңдеу битум, ауыр мазут немесе кокс сияқты қалдықтардың мөлшерін азайтады.

Ашық түсті мұнай өнімдерінің шығуын арттыру үшін деструктивті процестердің бірін немесе олардың комбинациясын пайдалануға болады. Әлемде ашық түсті мұнай өнімдерінің шығуын арттыруға бағытталған мұнай өңдеудің түрлі схемаларын әзірлеп, іске асырады. Мұнай өңдеу процесі мен схемасын таңдау әртүрлі технологиялық және экономикалық факторлармен анықталады. Олардың ішіндегі ең маңыздысына шикізаттың сипаты, өнімдердің қажетті ассортименті мен сапасы, процестің икемділігі, қоршаған ортаға әсері,

қондырғыны салу мерзімі, капитал салу, пайдалану шығындары мен рентабельділігі жатады.

Жоғары сапалы ақшыл мұнай өнімдерінің (оның ішінде реактивті және қысқы дизель отынының) ең жоғары шығуы гидрокрекинг кезінде алынуы мүмкін. Бірақ бұл жағдайда ең көп күрделі салымдар мен пайдалану шығыстары қажет. ККФ процесі сондай-ақ ашық өнімдердің, әсіресе жоғары сапалы бензиннің, сондай-ақ айтарлықтай аз шығынмен жоғары шығуын алуға мүмкіндік береді.

Жаңа құрылыс қолданыстағы МӨЗ-ді қайта құрудан әрқашан қымбат екені белгілі. Дегенмен, жаңа МӨЗ-ді жобалауда.

Жоғары сапалы мұнай өнімдері, мұнай-химия өнімдері, сутегі, электр энергиясы өндірісінің үйлесуі синергиялық әсер береді, сондай-ақ ауыр жоғары күкіртті мұнайды ұтымды өңдеуге мүмкіндік береді.

Сапалы отындарды алудың нақты технологиялық сұлбасын таңдау әр ел үшін ерекше және мотор отындары нарығының қанығуына, баға құрылымына, қолданыстағы қондырғыларды қайта жаңартуға және жаңа қондырғыларды салуға талап етілетін капитал салымдарына байланысты. Перспективалы МӨЗ құрудың елеулі тәжірибесі шетелде жинақталған, мұнда Гигант-зауыттармен қатар перспективалы қондырғылар жиынтығымен және өнімнің шектеулі номенклатурасымен шағын және орташа қуатты әртүрлі зауыттар жобаланады. Проблеманы шешудің түбегейлі жолы-орташа қуатты принципті жаңа МӨЗ құру [4, 5]

- экологиялық таза отын шығаруға бағытталған жаңа технологиялық процестермен;

- энер-мемлекеттік сақтауға ықпал ететін аралас энергетикалық циклдармен;

- МӨЗ тиімділігін арттыруды қамтамасыз ететін мұнай-химия өнімдерін өндіру дамыған.

Осылайша, жұмыстың мақсаты: жұмыс істеп тұрған өндірістердің құрылымын сақтай отырып, шикі мұнай өңдеу тереңдігін қарқындату және арттыру болып табылады.

## **1-тарау. Әдебиет шолу мұнай өңдеу кезінде ашық дистилляттардың шығуын арттыру**

Мұнай сұйық отынның барлық түрлерін - бензин, керосин, дизель және қазандық (мазут) отындарды алу көзі болып табылады. Мұнайдан майлайтын және арнайы майлар, мұнай коксы, битумдар, консистенттік (пластикалық) майлар өндіріледі. Мұнай-химия шикізаты-жеке алкандар (парафинді көмірсутектер), алкендер (олефиндер) және арендер (хош иісті көмірсутектер) сұйық және қатты парафин. Мұнай-химия шикізатынан өз кезегінде қолданылатын және өнеркәсіпте, ауыл шаруашылығында, медицинада, тұрмыста: Пластикалық массалар, синтетикалық каучуктар мен шайырлар, синтетикалық талшықтар мен жуғыш заттар, ақуыз-витаминдік концентраттар, құрамында оттегі бар жеке қосылыстар - спирттер, альдегидтер, кетондар, қышқылдар сияқты құнды өнімдердің кең гаммасын өндіреді.

Жоғары сапалы мотор отындарына қажеттілік, күрделі салымдармен қиындықтар және Қазақстандағы МӨЗ қуаттарын пайдалану коэффициентін арттыру қажеттілігі шикі мұнай сапасының төмендеуімен, қазандық отынына қажеттіліктің қысқаруымен және өнім сапасына қойылатын талаптардың қатаңдатылуымен сүйемелденеді. Бұл факторлар ауыр шикізатты өңдеу процестеріне қызығушылығын арттырады.

Неғұрлым ауыр және сапасы төмен шикізатты қайта өңдеуге көшу мүмкін емес-шетелдік және отандық ғылыми-зерттеу және патенттік әдебиетте көрініс табатын проблемалар кешенін шешусіз мүмкін емес; жыл сайын процестер технологиясы, шикізат дайындау, Арнайы катализаторлар, катализаторларға әртүрлі қоспалар жасау

мәселелеріне арналған мақалалар, патенттер мен шолулар көп саны  
жарияланады.

## 1.1. Қайта өңделетін мұнай құрамының өзгеруінің қазіргі тенденциялары

Әлемдегі қазіргі заманғы мұнай саласының жалпы даму үрдісі ашылды. Оның сипаттамасы Қазақстан экономикасының негізгі салаларының бірі ретінде берілген. Мұнай-газ кешені республикада жүргізіліп жатқан әлеуметтік-экономикалық реформалардың қозғаушы күші, қазіргі заманғы инновациялық және басқарушылық шешімдердің жолсерігі болып табылатыны дәлелденеді. Мұнай-газ кешенінің қоршаған ортаны ластауда техногендік әсердің қарқындылығын күшейтетін ерекше ерекшеліктері бар. Теңіз өндірісі республикадағы көмірсутек қорларын игерудің жаңа кезеңіне айналатыны атап өтілген. Елдегі мұнай химиясын тиімді дамытудың басым бағыттары қарастырылады. Қазақстанның мұнай-газ өндіру өнеркәсібінде кластерлерді қалыптастырудың мақсаттылығы негізделеді. Мұнайды экспортқа және ішкі нарыққа сенімді тасымалдау үшін магистральдық мұнай құбырлары жүйесін дамыту және қолдау жолдары туралы қорытынды жасалады.

Өнеркәсіптік санаттағы мұнайдың қалдық қорларының 50%-ға жуығын, ал Қазақстанның бірқатар мұнай компаниялары (Сургутнефтегаз, Шығыс ҰК, КомиТЭК) бойынша — шамамен 2/3 құрайтын қиын өндірілетін қорлардың үлесі айтарлықтай өсті. Жаңадан іске қосылатын кен орындарының мұнай қоры да, негізінен, қиын шығарылатын мұнайға жатады, оларда ауыр және аса тұтқыр мұнай үлесі орташа 30% - ды, ал кейбіреулерінде 50% - ға дейін құрайды [7, 8].

Мұнай сұйық отынның барлық түрлерін - бензин, керосин, дизель және қазандық (мазут) отындарды алу көзі болып табылады. Мұнайдан майлайтын және арнайы майлар, мұнай коксы, битумдар, консистенттік (пластикалық) майлар өндіріледі. Мұнай-химия шикізаты-жеке алкандар (парафинді көмірсутектер), алкендер (олефиндер) және арендер (хош иісті көмірсутектер) сұйық және қатты парафин. Мұнай-химия шикізатынан өз кезегінде қолданылатын және өнеркәсіпте, ауыл шаруашылығында, медицинада, тұрмыста: Пластикалық массалар, синтетикалық каучуктар мен шайырлар, синтетикалық талшықтар мен жуғыш заттар, белокты-витаминді концентраттар, жеке оттекті қосылыстар - спирттер, альдегидтер, кетондар, қышқылдар.

Жоғары сапалы мотор отындарына қажеттілік, күрделі салымдармен қиындықтар және Ресейдегі МӨЗ қуаттарын пайдалану коэффициентін арттыру қажеттілігі шикі мұнай сапасының төмендеуімен, қазандық отынына қажеттіліктің қысқаруымен және өнім сапасына қойылатын талаптардың қатаңдатылуымен сүйемелденеді. Бұл факторлар ауыр шикізатты өңдеу процестеріне қызығушылығын арттырады.

Неғұрлым ауыр және сапасы төмен шикізатты қайта өңдеуге көшу мүмкін емес-шетелдік және отандық ғылыми-зерттеу және патенттік әдебиетте көрініс табатын проблемалар кешенін шешусіз мүмкін емес;



жыл сайын процестер технологиясы, шикізат дайындау, Арнайы катализаторлар, катализаторларға әртүрлі қоспалар жасау мәселелеріне арналған мақалалар, патенттер мен шолулар көп саны жарияланады.

Мұнай өңдеу және мұнай химиясы мұнай-газ кешенінің салалары болып табылады, олардың дамуы инновациялық технологиялық схемаларды енгізу мен пайдалануға, техниканың жаңа жетістіктерін енгізуге және пайдалануға ажырамас байланысты. Жақын болашақта қайта өңдеуге негізінен ауыр мұнай түседі, соның салдарынан мұнай өңдеу кәсіпорындары мұнай мен мұнай қалдықтарын терең өңдеудің инновациялық процестерін әзірлеу мен енгізуге аса мұқтаж. Бұл процестер көмірсутек шикізатын оңтайлы және ұтымды пайдалануға, ресурс тиімділігін бір мезгілде арттырған кезде қосымша экономикалық әсер алуға, ұлттық экономиканың жанар-жағармай материалдарына сұранысын қанағаттандыруға мүмкіндік береді. Бұдан басқа, ресурс тиімділігі өндірісі едәуір дәрежеде экологиялық тәуекелдер мен пайда болатын теріс салдарларды төмендетуге және "жасыл экономикаға" көшуді жеделдетуге мүмкіндік береді.

Жоғарыда айтылғандарды түйіндей келе, МӨЗ жаңғырту саласындағы жобаларды іске асыру: қазақстандық МӨЗ кешенділігінің орташа индексін Әлемдік көрсеткішке дейін 10,2 ұлғайтуға; мұнай өңдеу тереңдігін 90%-ға, ал мотор отындарының сапасын Еуро-5-ке дейін ұлғайтуға; көмірсутек шикізатын пайдаланудың ресурстық тиімділігін арттыруға мүмкіндік беретінін атап өткен жөн.

Осылайша, шикізатты ресурстық тиімді пайдалануды арттыру мақсатында мұнай өңдеу саласының алдында мынадай міндеттер тұр: қазақстандық мұнай өңдеу зауыттарында көмірсутегі шикізатын өңдеу тереңдігін әлемдік деңгейге дейін 95% - ға арттыру; мұнай өңдеу өндірістерінің күрделілік коэффициентін 9,5-ке дейін арттыру; құрамында мұнай бар қалдықтарды қайта өңдеудің технологиялық процестерін ретке келтіру; көмірсутегі ресурстарын терең өңдеу базасында кешенді және ұтымды пайдалану есебінен пайдаланудың ресурс тиімділігі деңгейін арттыру.

Қазақстанның мұнай өңдеу өнеркәсібі зерттелді. Зерттеуден кейін қазақстандық мұнай аз күкіртті, бірақ парафинистік болып табылатыны айқын болды. Қазақстандық МӨЗ өндіретін соңғы өнімдер: сұйытылған газ, бензин, авиациялық және жарық беретін керосиндер, дизель отыны, қазандық отыны, пеш отыны, басқа да мұнай өнімдері болып табылады. Бензин мен дизель отынының сапасы басқа ірі әлемдік серіктестерге қарағанда төмен, сондай-ақ әлемдік стандарттарға сәйкес келмейді. Қазақстанда қазіргі уақытта Атырау мұнай өңдеу зауыты жаңғыртылуда. Болашақта Шымкент мұнай өңдеу зауытын жаңғырту жоспарлануда.

## **1.2. Технологиялық параметрлерді өзгерту жолымен ашық түсті мұнай өнімдерінің шығымын арттыру**

Ашық түсті фракциялардың шығуына технологиялық схемадағы өзгерістердің әсері. Мұнайды атмосфералық айдау жолымен бензинді фракцияларды алудың ең көп таралған тәсілі - мұнайды екі ректификациялық колонналарда ауалық айдау болып табылады. Бірінші бағананың үстінен жеңіл бензинді фракцияны алады. Бірінші колоннадан қалған - жартылай бензинді мұнай пеш арқылы негізгі атмосфералық колоннаға, одан бензинді фракцияның қалған бөлігін, жеңіл өнімдер мен мазутты іріктеп алады [9].

Тәсілдің жетіспеушілігі екі бензинді фракцияның жеткілікті бөлінбеуі болып табылады.

Бұл тәсілдің модификациясы екі ат-мосфералық колонналарда мұнай айдау тәсілі болып табылады. бастапқы шикізаттан % бірінші бағананың Конс-ценциялық секциясына.

Мысал ретінде деректерді Батыс өңдеу кезінде пайдалануға болады-

Сібірлік мұнай р 4-0,851 кесте 1.1.

Осылайша, сипатталатын әдіс бөлу айқындығын арттыру арқылы жақсы сапалы мақсатты өнімдерді алуға мүмкіндік береді.

Сонымен қатар, мұнайды ректификациялау, конденсация өнімдерін конденсациялау, олардың бір бөлігін буландыру колонналарына суландыруға қайта циркуляциялау, және басқа бөліктерді - бүйірлі погонды іріктеу нүктесінен жоғары ректификациялау арқылы мұнай фракцияларын алу әдісі де белгілі.

Осы тәсілдің негізгі кемшілігі әрбір бүйірлік погонның булануының қайтымсыз болуы және булаудың тиісті өнімдерінің конденсациясы салдарынан бірнеше дистиллятты фракцияларды алу кезіндегі технологиялық схеманың күрделілігі болып табылады. Сонымен қатар, процесті жүзеге асыру үшін айтарлықтай энергия шығындары талап етіледі.

Мұнайды ректификациялау арқылы бүйірлі погон алу, ректификация сатысындағы қысымнан төмен қысым кезінде булау жолымен оны одан әрі бөлу, конденсация және ректификация сұйық өнімдерін ала отырып, булау өнімдерін конденсациялау және оларды бүйірлі погонды іріктеу нүктесінен жоғары ректификацияға қайта циркуляциялау жолымен мұнай фракцияларын алу әдісі белгілі.

1.1-кесте.

Батыс-Сібір мұнайын түрлі тәсілдермен өңдеу кезінде бензиннің шығуы бойынша салыстырмалы деректер.

Қоспа	Сипатталатын әдіс			Белгілі әдіс	
	Бензин Б-1 + газ, мае. %	Бензин Б-2, мае. %	Рециркулят, мае. %	Бензин Б-1 мае. %	Бензин 2, мае. %
С <sub>1</sub>	0,12	-	-	0,12	-
с <sub>2</sub>	0,25	—	-	0,25	-
С <sub>3</sub>	1,38	-	-	1,38	-
с <sub>4</sub>	2,41	-	-	2,41	-
с <sub>4</sub>	4,92	-	-	4,8	0,12
С <sub>5</sub>	7,42	-	0,13	7,2	0,22
С <sub>5</sub>	10,6	0,07	1,17	10,2	0,46
Қайнау аралығы °С					
36-60	38,2	0,32	6,9	35,9	2,6
60-70	17,9	0,9	8,3	17,1	1,7
70-80	10,9	1,56	9,5	10,9	1,6
80-85	3,3	1,65	7,3	3,94	1,1
85-90	1,6	4,7	11,1	3,4	2,9
90-100	0,93	19,3	28,1	1,7	18,5
100-110	0,06	16,0	13,3	0,6	15,4
110-120	0,01	14,6	7,1	0,09	14,5
120-130	-	17,1	4,5	0,01	17,0
130-140	—	11,0	1,8	-	11,0
140-150	—	9,18	0,7	—	9,2
150-160	—	2,75	од	-	2,8
160-170	-	0,72	—	-	0,72
170-180	—	0,12	—	—	0,12
180-190	—	0,03	—	-	0,03

190-200	-	-	-	-	-
---------	---	---	---	---	---

Бұл тәсілдің кемшіліктері әрбір бүйірлік погонның парктерін және парктерден тиісті өнімдердің конденсациясын қажет етуінен бірнеше дистиллятты фракцияларды алу кезіндегі технологиялық схеманың күрделілігі болып табылады. Процесті жүзеге асыру үшін айтарлықтай энергия шығындары талап етіледі.

Аталған тәсілдерге неғұрлым жақын мұнай фракцияларын негізгі дистиллятты фракцияны және бүйірлік погондарды ала отырып, күрделі колоннада мұнайды ректификациялау жолымен алу, ректификация сатысындағы қысымнан төмен қысым кезінде іздер бойынша одан әрі бөлу тәсілі болып табылады. Бұл ретте булау өнімдері барлық булау секцияларынан өтеді.

Соңғы Секцияның бас фракциясы конденсацияланады. Мақсатты фракциялар әр секцияның төменгі жағынан іріктеледі.

Алайда мұнай фракцияларының шығуы төмен (әлеуеттен). Сонымен қатар, үдеріске мақсатты дистиллятты фракциялардың берілген сапасын қамтамасыз ету үшін қажетті энергетикалық шығындарды арттыру тән.

Мақсатты фракциялар	Мақсатты фракциялардың шығуы, мае. %	
	1 тәсіл	2 тәсіл
Бензиндік	13,3	13,4
Керосиндік	12,1	12,3
Дизель отыны (жеңіл-ауыр)	24,6	25,0
Ашық түсті	50,0	50,7

Осы тәсіл арқылы мақсатты өнімдердің шығуын арттыру және энергия шығындарын азайту мүмкін.

Бұл мұнай фракцияларын бүйірлік погондарды іріктеу арқылы ректификациялау, кейіннен оларды 10,0 - 30,0 Мамырда мақсатты фракцияларды шығара отырып, бу колоннасына беру жолымен алу тәсілінде қол жеткізіледі. % оларды шығарудан төмен буланған колоннаға, саны 5,0 - 45,0 Мамырда конденсацияланған бас фракцияның бір бөлігін қайтарады. % суаруға буландыру колоннасына жіберіледі, ал

оның қалған бөлігін колоннаның жоғарғы бөлігіне қайта ректификациялауға жібереді.

### **1. 3. Мұнай дисперсті жүйелердегі фазалық ауысуларға әсер ету.**

Мұнайдан дистилляттардың шығуын ұлғайтудың ең перспективалы және кең дамып келе жатқан бағыты Мұнай дисперсиялық жүйелердегі фазалық ауысуларға әсер ету болып табылады [11].

Бұл көп құрамды қоспалар қосылыстар ретінде низкомолекулярные, сондай-ақ сіз-сокомолекулярные құрайды межмолекулярные ассоциаты [12, 13]. Молекулааралық өзара әрекеттесу күштері әртүрлі табиғатқа ие және шартты түрде көптеген авторлармен бөлінген. Ассоциаттардағы қосылыстардың физикалық өзара әрекеттесуі әлсіз химиялық (13, 14), әсіресе шайырлы-асфальтты қосылыстарда жүреді.

Ассоциаттар саны мен олардың табиғаты мұнай дисперсиялық жүйесінің барлық қасиеттерін анықтайды, мұнай ЖМС физикалық және химиялық әсер ету кезінде де бұзылуы мүмкін. Осы терең дамып келе жатқан отандық және шетелдік авторлардың теориясының практикалық салдары мұнайға әсер етудің көптеген нұсқалары болып табылады.

Әр түрлі құрам мен құрылым ассоциаттарының бұзылуы мұнайдың дисперсиялық құрамын өзгертеді, шикізатты белсенді күйге ауыстырады және мақсатты өнімдер шығаруда анағұрлым жоғары нәтижелерге қол жеткізуге мүмкіндік береді. Мұнай өңдеу кезінде фазалық ауысулардың физика-химиялық технологиясы осылай пайда болды және дамиды [17, 18].

Мұнайдың физикалық әсері-механикалық, электрлік, магнит өрісі, ультрадыбыс, - әрқашан дисперсиялық мұнай жүйесінің тепе-теңдігін өзгертеді, алайда ол әсер, энергия шығыны бойынша тең емес, қосымша қондырғыларды, экономикалық шығындарды ұйымдастыруды талап етеді және дисперсиялық мұнай жүйесінің өзгеруінің жеткілікті ұзақ мерзімі мәңгі бар [7, 19].

Екінші және ілеспе мұнай өңдеу процестерінде физикалық әсер ету және практикалық қолдану болды.

Мысалы, ультрадыбысты крекинг процесіне қолдану [20, 21], техникалық көміртегі өндірісі [22, 23]; битумдар алу мақсатында гудронның тотығуы [24], крекинг-қалдықтарды деасфальтизациялау [25, 26], қазандық және кеме отындарының сапасын жақсартуда [27], көмірсутектер пиролизі [28].

Араластыру мұнай коксын алу кезінде карбоид түзілу жылдамдығын арттырып, оның құрылымдық па-раметрлерін жақсарта отырып айтарлықтай әсер етеді [29].

Электр өрісін қолдану суспензиялардың бөлінуінің айқындығын арттырады, қатты көмірсутектердің бөлінуін арттырады.

Тұрақты магнит өрісі каталитикалық крекинг процесінде бензиннің шығуын газ және коксыздандыруды азайту кезінде арттырады.

#### 1.4. Жеңіл фракциялардың шығуына қоспалардың әсері

Әзірлемелердің ең көп саны қоспалардың дисперсиялық жүйесіндегі фазалық ауысулар процесіне әсер етуімен байланысты, технологиялық ресімдеудің ең қарапайым тәсілі ретінде.

Дистиллятты фракциялардың шығуын арттыру және сапасын жақсарту үшін мұнайдан алынатын белсендіруші қоспаның қатысуымен мұнайды өңдеу әдісі әзірленді.

Атмосфералық қысым кезінде мұнайды немесе мазутты вакуумда айдау процесін АРН-2 аппаратында мұнайдан шыққан активті қоспаның қатысуымен жүзеге асырады [33].

Қосымша ретінде осы өнімге арналған техникалық нормаларға сәйкес мұнай өндеудің жанама өнімі - газ тәрізді көмірсутектердің пиролизінің шайыры қолданылады.

Белсендіретін қоспаның сипаттамасы (пиролиз шайыры) келесі:

Ж 40

50 % 273

90 % 387

КК 475 Содержание смолы,

мае. % 0,021 -0,023

Углевородный

Состав, мае. %:

5.52- 5,86

2.53- 2,87 18,70-21,38 67,21 -69,89

Шикізат құрамы

шикізат	тығыздығы кг/м	кокстенгіштік мамыр %	көмірсутек құрамын топтастыру, мамыр %				
			нафтинді	иіст	күкір	шайы	асфальтт
			і				

			парафин о	i	т	р	ы
Манғышылақ мұнайы	859,0	4,16	21,0	6,4	0,31	15,3	2,0
манғышылақ мұнайының мазуты							
	897,0		62,0	24,3		12,9	0,8

Пиролиз шайыры негізінен хош иісті көмірсутектерден (50% астам) тұрады және Маңғышлақ мұнайы немесе оны айдау қалдығы (мазут) табл. 1.2. Бастапқы мұнайды немесе осы мұнайдан алынған мазутты 1-5 мамырда алынған активтендіруші қоспамен араластырады. шикізаттан%, содан кейін қоспаны қыздырады және фракциялық айдауды жүргізеді, ол үшін атмосфералық қысым кезінде дистиллятты фракцияларды алады.

немесе мазутқа арналған вакуумда. Мұнай айдау шикізаты мен өнімдерінің сипаттамасы 1.2-1.4 кестелерінде берілген.

1.3-кесте.

Пиролиз шайырын қосу кезінде мұнай айдау өнімдерінің шығуы.

Шикізат (мазут)		Күкірт құрамы, мае. %	Қатыу температурасы °С		Кинематикалық тұтқырлық, сСт, при 0° С		, Гудронның кокстануы мае. %	
			қайнауының басы	50 % қайнайды	қайнауды ң аяқталу	50	100	
Мазут қоспасы	0,2747	32	350	415	450	14,3	52,2	
Пиролиз	0,2607	37	345	480	475	12,7	62,2	

Шикізатты айдау	Айдау өнімдерінің құрамы, мамыр. қоспа мөлшері кезінде % (шайыры- мае %)					
	0	1	2	3	4	5
Вакуумный газойль	32,31	39,39	38,72	36,51	34,31	31,72
Гудрон	67,19	60,11	60,78	62,99	65,19	67,78
жоғалтуы	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Қорытынд ы	100,00	100,00	100,0 0	100,00	100,00	100,00

Пиролиз смоласы негізінен хош иісті көмірсутектерден тұрады (50% - дан астам) және Маңғышлақ мұнайы немесе оны айдау қалдығы (мазут) табл. 1.2. Бастапқы мұнайды немесе осы мұнайдан алынған мазутты 1-5 мамырда алынған активтендіруші қоспамен араластырады. шикізаттан%, содан кейін қоспаны қыздырады және фракциялық айдауды жүргізеді, ол үшін атмосфералық қысым кезінде дистиллятты фракцияларды алады.

Таблица 1.3.

Продукты перегонки	Состав продуктов перегонки, мае. % при количестве добавки (смола пи-ролиза, мае. %)					
	0	1	2	3	4	5
Вакуумный газойль	32,31	39,39	38,72	36,51	34,31	31,72
Гудрон	67,19	60,11	60,78	62,99	65,19	67,78
Потери	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Итого:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Таблица 1.4.

Пиролиз шайыры қосылған мұнайды айдау өнімдерінің топтық құрамы.

Продукты перегонки	Плотность	Содержание, мае. %		Фракционный состав, С			Температура застывания, °С	Кинематическая вязкость (20° С), сСт
		Сера	аром. у гл.	н.к.	50%	к.к.		
нефти	кг/м							
Нефть без добавки								
Бензин	750,9	0,0160	9,67	74	147	214	-	-
Дизельное топливо	812,5	0,0828	15,73	219	283	340	-7	57,1
1% пиролиз шайыры қосылған мұнай								
Бензин	753,6	0,0292	13,54	65	139	208	-	-
Дизель	802,7	0,0727	12,59	200	292	356	-25	67,7



отын								
------	--	--	--	--	--	--	--	--

Мұнай айдау кезінде дистиллятты фракцияларды алу әдісі алдыңғы әдіске өте жақын. Бұл тәсілдің ерекшелігі, айдау т. кип бар керосин және дизель фракцияларының гидротазалау бензинінің қатысуымен жүргізіледі. 40-180° С және құрамында 80-86 мамыр бар. % парафино нафтенді көмірсутектер (1-5 мамыр. бастапқы шикізаттан %) [35].

Шикізат ретінде хош иістендірілген Батыс-Сібір мұнайын, сондай-ақ аталған мұнайды айдау кезінде алынған мазут пайдаланылады (кесте. 1.5).

Айдау шикізаты	Тығыздығы	Құрамы, мае. %	Фракциялық құрамы°С	қату температурасы,	Кинематическая вязкость
Мұнай	кг/м <sup>3</sup>	Ароматты көм. күкірт	н.к	50 %	к.к.

Шикізат ретінде хош иістендірілген Батыс-Сібір мұнайын, сондай-ақ аталған мұнайды айдау кезінде алынған мазут пайдаланылады (кесте. 1.5)

Айдау шикізаты	тығыздығы	құрамы, мае. %	Фракциялық құрамы °С	Қатыу температурасы		Кинематическая вязкость	
				50 %	к.к.	°С	(20°С), сСт
Мұнай	кг/м <sup>3</sup>	Күкірті	н.к	50 %	к.к.	°С	(20°С), сСт
<b>Қоспасыз мұнай</b>							
Бензин	758,1	0,0651	16,73	54	153	220	—
Дизельді отын	878,2	0,5227	23,53	226	308	365	- 20
<b>1% гидротазалау бензині қосылған мұнай</b>							
Бензин	759,3	0,0691	18,53	53	153	222	-
Дизельді отын	872,1	0,5131	21,51	225	302	265	- 21

Атмосфералық қысым кезінде мұнайды немесе мазутты вакуумда айдау процесін мұнай текті белсенді қоспалардың қатысуымен АРН-2 аппаратында жүзеге асырылады.

Активті қоспа ретінде керосинді және дизельді фракцияларды гидротазалау қондырғыларынан бензинді осы өнімге арналған техникалық нормаларға сәйкес қолданады [36]. Белсендіретін қоспаның сипаттамасы (гидротазалау бензині) мынадай:

о	
Плотность, кг/м	721
Фракционный состав, °С	
н.к.	42
50 %	121
90%	162
к.к.	183

Келтірілген мәліметтерден 40-180° С бастап гидротазалау бензині негізінен парафин-нафтенді көмірсутектерден тұрады, бұл оны хош иісті сипаттағы шикізатты активтендіру үшін, атап айтқанда Батыс-Сібір мұнайын атмосфералық айдауда немесе одан алынған мазутты вакуумдық айдауда қоспа ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

Гидротазалау бензинінің қатысуымен айдау кезінде алынған бастапқы мұнай мен мазуттың топтық құрамы.

шикізат	тығыздығы кг/м	кокстенген мае %	көмірсутек құрамын топтастыру, мамыр %				
			нафтинді парафин о	иісті	күкірт	шайыр	асфальт ты
Батыс сiбiр мұнайы	кг/м <sup>3</sup>	мае. %	Парафи- нонафте- новые	Арома- тически е	Сера	Смолы	Асфаль- тены
Батыс сiбiр мұнайынан ан алынған мазут	884,0	6,18	2,3	18,1	1,28	10,00	2,30
	958,0		30,1	50,1	1,90	16,10	3,70

Бастапқы мұнай немесе осы мұнайдан алынған мазутты 1-5 мамырда алынған активтендіруші қоспамен араластырады. шикізаттан %, содан кейін қоспаны қыздырады және мұнай үшін атмосфералық қысым кезінде немесе мазутқа арналған вакуумда дистиллятты фракцияларды ала отырып фракциялық айдау жүргізеді.

Деректерден (кесте. 1.6) Батыс-көгілдір мұнайдан алынған бензиннің құрамында хош иісті көмірсутектер (18,5 мамыр. % ) қоспасыз дәл сол мұнайды айумен салыстырғанда. Нәтижесінде бензиннің детонациялық тұрақтылығы артады, ал ұсынылған дизель отынының қату температурасы төмен болады.

Бұдан басқа, осы мұнайды немесе одан алынған мазутты активтендіруші қоспаның қатысуымен айдау кезінде ашық фракциялардың шығуы 8,3 Мамырда өседі.

мұнайдан, ал вакуумдық дистилляттың шығуы - 2,0 Мамырда. мазутқа есептегенде%. Гудронның кокстануы 1,4 Мамырда өседі. %.

Нафтенді және нафтенді-хош иісті көмірсутектердің жоғары құрамы есебінен пиролиз шайыры мен гидротазалау бензинінің қоспалары сутегі доноры болып табылады, бұл ақшыл дистилляттардың шығуының ұлғаюына әкеледі [37].

Мұнай дисперсиялық жүйесінде күрделі құрылымдық бірліктердің болуы оған белгілі бір құрылымдық-механикалық беріктілік пен орнықтылық береді. Шикізатты белсенді жағдайға ауыстыру шикізаттың әлеуетті мүмкіндіктерін толық іске асыруға және мақсатты өнімдердің шығуын арттыруға немесе олардың сапа көрсеткіштерін жақсартуға қол жеткізуге мүмкіндік береді [38].

Ресей мұнай және газ университетінде белсенді әзірленетін жаңа физика-химиялық технологияның мәні. Фазалық өткелдердің реттелетін

сипатына негізделген И. М. Губкин мұнай шикізатын белсенді күйінде өңдеуден тұрады. Қазіргі уақытта қолданыстағы мұнай өңдеу технологиясы негізінен ММВ реттелмейтін сипатына және демек, фазалық өткелдерге негізделген. Осы технологияға сәйкес, шикізат компоненттерінің массасы мен құрамы тек ерітінді молекулаларының табиғаты мен химиялық құрылымына байланысты, ал дисперсиялық фаза құрылымы элементтерінің өлшемдері ҚҚС - ның физикалық-химиялық қасиеттеріне және ақырында процесс нәтижелеріне (алынатын мұнай өнімдерінің шығуы мен сапасы) әсер етпейді [39, 40].

Мұнай шикізатын айдау қондырғыларының жұмысын жақсарту үшін көптеген нұсқалар ұсынылды. Физикалық-химиялық технология ммв тұрғысынан шикізаттың ерекшеліктерін ескеруді және сол арқылы шикізатқа әсер етудің түрлі әдістерімен фазалық өткелдерге ықпал етуді ұсынады. Ең қарапайым және қолжетімді әдіс ПБЗ қоспаларын пайдалану болып табылады[41, 42].

Егер атмосфералық-вакуумдық мұнай айдау этилен оксидтері мен жалпы формуланың пропиленінің негізінде беттік-белсенді заттар қоспаларының қатысуымен жүргізілсе:

$(C_2H_4)_t(C_2H_4)_p]2KCH_2CH_2M [(C_2H_4)_p x (C_3H_6)_ t]_2$ ,  
мұнда  $p = 20-40$ ;

$x = 50-70$ , мол. мамыр айында. 5-6 мың немесе формулалар

$H[C_3H_4]_p(C_3H_6)_t-0-CH_2CH_2- (C_3H_6)_t x(C_3H_4)_p$ , онда  $p = 10-20$ ;  $t = 20-4$

Манних негіздерінің қатысуымен мұнай айдау өнімдерінің шығуы.

жас. мамыр айында. 1,5-2,5 мың және қоспаны 5-10" - 5-10 " Мамырда енгізеді. мұнай есебінде%. 180-240° С және 350-500° С фракцияларының шығысы ұлғаяды, Маннихтің қоспаларының - негіздерінің қатысуымен мұнайды айдаумен салыстыру бойынша айдау қалдығының мөлшері төмендейді [43, 44] табл. 1.7.

1.7-кесте.

Исходное сырье	До 180°С	180-240°С	240-350°С	Сумма до 350° С	350-500°С	Остаток выше 500° С
Нефть	17,1	11,9	13,5	42,5	25,1	32,4
Нефть в присутствии 0,5 мас.% основания Манниха	17,3	11,9	13,4	42,6	23,8	33,6

Дистиллятты фракцияларды іріктеу тереңдігін арттыруға модификатордың қатысуымен мұнайды айдау арқылы қол жеткізіледі, оның айрықша ерекшелігі модификатор ретінде этилен және пропилен оксидтерінің блок - сополимерлері болып табылатын неио-аяқты беттік - белсенді заттарды (ПБЗ) пайдалану ұсынылады.

ПБЗ беру 5 мамырда 5-10"2 - 5-10"концентрациясында тікелей мұнайға жүзеге асырылады. мұнайға % [45].

Әдебиетте су-мұнай эмульсияларын, атап айтқанда этилен және пропилен оксидтерінің блоксополимерлерін деэмульгирлеу процесінде, сондай-ақ каталитикалық крекинг процесінде ионогенді емес ПБЗ қолдану белгілі. Алайда, бұл процестерде қоспалардың әсері бірінші жағдайда эмульсияның қабаттасуына, ал екіншісінде - коксаттауды төмендетуге бағытталған.

Қайта айдау процесінде ионогенді емес ПБЗ-ны мұнайға енгізу жүйедегі молекулааралық өзара іс-қимылды өзгертеді, бұл дистиллятты фракциялар мен қайта айдау қалдықтары арасында ашық дистилляттардың шығуының ұлғаюымен көмір сутегінің қайта бөлінуіне алып келеді. Осылайша, айдау процесінде белгісіз ПАЗ - ды пайдалану жаңа әсерге әкеледі. Әдіс келесідей жүзеге асырылады.

Қоспасыз немесе ионогенді емес ПАЗ-прогалит қосылған мұнай үлгісі

- 5-10 " Мамырда дипроксамин. бастапқы шикізаттың % айдау аппаратына тиеледі және келесі фракцияларды іріктеумен ректификациялаудан өтеді: н. к. - 180° С, 180-240° С, 240-350° С, 350-500° С және 500° С артық қалдық.

Бұл әдіс Паз концентрациясынан ашық дистилляттардың шығуын өзгертуге мүмкіндік береді. Оңтайлы 5-10 - 5-ші"4' мамыр шоғырлануы болып табылады. %.

Паз концентрациясы өзгерген кезде дистилляттардың шығуының өзгеруі.

Көрсетілген аралықпен салыстырғанда ТШ немесе басқа жаққа шоғырланудың өзгеруі ашық дистилляттардың шығуының төмендеуіне алып келеді және олардың таблалардың шығуының арақатынасын реттеуді қамтамасыз етпейді. 1.8.

Кейбір кен орындарында ашық фракциялар құрамы бойынша бензин фракциялары жоқ (0.5-2.5 %), ал басқа да ашық фракциялар 2.5-тен 26-27% - ға дейін құрайды.

Каспий маңы мұнайының бензиндік фракциялары жоғары октандық сандармен ерекшеленеді. Мысалы, 28-2000С фракциясы үшін октандық сандар 56-69.3 тең.

40,100 және 200 маркалы отындық мазуттар қарсақстан басқа барлық зерттелген мұнайдардан алынуы мүмкін.

Неокомский горизонтының Танатар, қарсақ, Тереньюзюк мұнайы базалық майлардың жоғары потенциалынан тұрады (мұнайға есептегенде 30-42%).

Негізінен Қазақстанның мұнай кен орындары шартты түрде бөлінген үш неф-та орналасқан.

Кесте 1.8.

Концентрация ПАВ, мас. %	До180° С	180-240°С	240-350С	Сумма до 350°С	350-500°С	Остаток выше 500° С
Мұнай (үлгі 1)						
0	17,1	11,9	13,5	42,5	25,1	32,4
"Прогалит"						
5-Ю <sup>2</sup>	17,3	11,6	14,8	43,7	24,2	32,1
5 ТО <sup>3</sup>	17,1	11,7	17,4	46,2	21,4	32,4
5-10 <sup>4</sup>	17,2	11,0	16,6	44,8	22,3	32,9
5-Ю <sup>5</sup>	18,1	10,6	15,0	43,7	23,7	32,6
Мұнай (үлгі 2)						
5ТО <sup>3</sup>	17,2	10,9	20,3	48,4	21,2	30,4
510 <sup>4</sup>	17,3	11,0	23,8	52,1	19,3	28,6
"Дипрокс амин"						
5-Ю <sup>3</sup>	17,4	11,2	21,1	49,7	23,5	26,8
5-Ю <sup>4</sup>	17,4	11,7	21,5	50,6	23,4	26,0
5-Ю <sup>5</sup>	17,4	11,0	21,4	49,8	23,5	26,7

Бұл әдіс кез келген мұнай өңдеу зауытында бар қол жетімді қоспаларды пайдалануға мүмкіндік береді.

Сондай-ақ, қоспалар ретінде құрамында оттегі бар қосылыстар пайдаланылатын мұнайды айдау әдістері де бар. Осы қоспалардың көмегімен мұнайды тікелей айдау процесін қарқындату мүмкін. Осылайша, шикі мұнайға 0,5 мамыр мөлшерінде метанол қосылған кезде. фракциялардың шығуы н. к. 220° С дейін 7 мамырда өсті. % [47].

Сондай-ақ дистиллятты фракциялардың шығуын арттыру мақсатында мұнайды айдау кезінде акти-вирустік қоспа ретінде 0,1-0,5 об мөлшерінде көмірсутек газдарының толық тотығылуы өнімін пайдаланады. 350-ден 450° С-қа дейінгі температурада ауа оттегімен жанасқанда алынған ПНУГ %

газ:ауа 2:7-ден 1:10 - ға дейін, келесі сипаттамаға ие: р 40,755; фракциялық құрамы: Н.К. - 67° С, 10%-дан 69° С дейін, 50%-дан 71° С дейін, 90% - дан 95°С дейін, К. К. - 98°С [48].

Химиялық құрамы: мамыр. %  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  68-85  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  3,0-6,0  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  0,5-2,0  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  0,3-1,0  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  2,0-3,0  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  2,2-4,0  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COC}_2\text{H}_5$  0,3-0,8  $\text{H}_2\text{O}$  қалған

Құрамында оттегі бар қосылыстардың осындай үлкен санының болуы мұнайды тереңдетіп өңдеу үшін қолданылатын белсендіруші қоспа ретінде ғана емес, сонымен қатар осы өнімдерді, әсіресе, мұнайдың қайнау басталатын температурасында байқалатын мұнай қайнауының температуралық аралығын айтарлықтай төмендету есебінен процестің энергетикалық көрсеткіштерін жақсарту үшін пайдалануды көздейді. Әдіс келесідей жүзеге асырылады.

Мұнайды белсендіруші қоспамен араластырады және МЕМСТ 2177-82 бойынша Энглер аппаратында айдайды. Процесс атмосфералық қысымда, дистиллятты фракцияларды іріктеу температурасында белсендіретін қоспасыз айдау кезіндегі сияқты жүргізіледі. Ван еганскаямен айдау кезіндегі шығу температурасына және айдау үлесіне қоспа концентрациясының әсері 1.9, 1.10-кестелерде көрсетілген.

1.9-кесте.

Кесте 1.10.

ПНОУГ концентрациясына байланысты кетіру үлесінің шамасы.

Темпе ра	Қоспа концентрациясы кезінде ПНОУГ қоспасындағы ван Еган мұнайын айдау үлесінің шамасы, об. %														
	0,0 %		0,01		0,1		0,25		0,5		0,75		1,0		2,0
тура	1	1	Д1	1	Д1	1	Д1	1	А1	1	А1	1	А1	1	А1
°С	1	1	Д1	1	Д1	1	Д1	1	А1	1	А1	1	А1	1	А1
Н.к.-150	1,6	1,4	-0,2	3,0	+1,4	2,0	+0,4	3,8	+2,2	4,4	+2,8	3,0	+0,4	1,4	-0,2
150-180	1,8	1,4	-0,4	1,8	0	2,2	+0,4	1,8	0	1,0	-0,8	1,2	-0,6	1,4	-0,4
180-210	2,4	2,6	+0,2	5,4	+3,0	3,0	+0,6	1,6	-0,8	2,0	-0,4	3,0	+0,6	3,0	+0,6
210-240	4,0	4,4	+0,4	-	-	5,4	+1,4	4,8	+0,8	3,0	-0,1	4,2	+0,2	6,8	+2,8
Н.к.-240	9,8	9,8	0	-	-	12,6	+2,8	12,0	-1,2	10,4	+0,6	11,4	+1,6	12,6	+2,8

ПНОУГ қоспасының фракциялардың шығу температурасына әсері.

Шығуы	Шығу температурасы, °С при концентрации ПНОУГ, об %					
об. %	0,0	од	0,25	0,5	0,75	2,0
Н.к.	109	80	101	73	75	71
5,0	209	184	189	170	193	205
10,0	243	209	234	233	238	227

15,0	266	236	243	248	261	237
20,0	281	261	249	262	272	274

Осы әдіспен екі әсерге қол жеткізілді: дистиллятты фракцияларды іріктеуді арттыру және мұнай қайнауының температуралық интервалының айтарлықтай төмендеуі. Осылайша, мұнай қайнауының басталу температурасы ПНУГ 0,5 об. % 109-дан 73° С - қа дейін (36° с-қа), 20% - дық айдау температурасы-281-ден 262° с-қа дейін (19° С-қа) төмендейді. Іріктеу жеңіл фракцияларды тарту есебінен жоғарылайды. Фракцияның қайнау температурасының төмендеуі мұнай көмірсутегінің қайта бөлінуіне де ықпал етеді[48].

Қосымша ретінде, сондай-ақ синтетикалық май қышқылдарының немесе гудрондардың текше қалдықтары, немесе оларды қайта өңдеу өнімдері, немесе винилацетат мол бар этилен полимері қолданылады. М. 1000-100000, немесе топтан таңдап алынған беттік-белсенді заттар - оксиэтилденген (оксиэтилдеу дәрежесі 10-20) Сю-Сго - алкилфенолдар, оксиэтилденген (оксиэтилдеу дәрежесі 2-6) бастапқы аминдер Сю-Счб - қоспаны шикізат массасынан 0,00001-5% мөлшерінде енгізеді. Синтетикалық майлы қышқылдарды қайта өңдеу өнімдері ретінде 0,5-5 сағат ішінде 300 - 420° С кезінде термоөңдеу өнімдері пайдаланылады, ал гудронды қайта өңдеу өнімі ретінде гудронды полярлық еріткішпен, мысалы ацетонмен өңдеу кезінде алынған тазартылған өнім пайдаланылады [49].

### 1.5. Мұнайға химиялық әсер ету

Химиялық әсерге құрамында озон бар газ қоспаларын өңдеу жатады. Мысалы, құрамында озон бар газ қоспаларын өндегеннен кейін мұнайды айдау арқылы ашық фракциялардың шығуын арттыру жүзеге асырылады.

Мұнай бастапқы мұнайдың 10-50 г/кг озон шығыны кезінде озон-ауа қоспасының ағынында сұйықтықты диспергациялаумен тікелей ағынды тік реакторда 20-80° С кезінде алдын ала озондайды, содан кейін сепарациямен газ фазасын бөліп, мұнайды айдайды. Перегонку жүргізеді кезінде атмосфералық қысым іріктеу жүйесі ашық түсті дистилляттарды және мазут, одан әрі айырумен мазутты вакуумда шығарып, майлы дистилляттарды және қалдық - гудрон [50] кесте. 1.11.

Озон төмен температураларда өте жылдам реакцияға (20° С кезінде  $K=80-500$  л/моль\*с жылдамдық тұрақтысы) электрофильді 1,3 - мұнайдың ауыр компоненттерінің ( жоғары көмірсутектер, шайырдың гетерос қосылыстары, асфальтендер) молекулаларында тұратын, құрамында тотық сипаттағы оттегі бар өнімдердің (озонидтердің) пайда болуымен полициклоароматикалық және гетероароматикалық ядроларға қосылғаны белгілі. Мұнай компоненттерінің молекулаларының қаныққан фрагменттеріндегі (к-1900 л/моль\*с сульфидтерінің Тотығу реакциялары) озонды күкірт атомдарына қосу электрофильді



жылдамдығы одан да жоғары. Осы электрофильді реакциялардың (озонидтердің пайда болу сатыларында) бірінші сатыларындағы озонның теориялық шығыны осы электрофильді реакциялардың бірінші сатыларында (озонидтер мен сульфидтердің пайда болу сатыларында) озондайтын заттардың 1 моль/моль құрайды. Озонның іс жүзінде қажетті шығынын мұнаймен байланыстырылатын санын тікелей өлшеу жолымен орнатуға болады. Мысалы, АЖ-4 талдағышының көмегімен ДБ.

1.11 кесте.

АРН-2 аппаратының кубында тозған және термолизденген Батыс-Сібір мұнайы фракцияларының сипаттамасы

Темпе ра	Қоспа концентрациясы кезінде ПОУГ қоспасындағы ван Еган мұнайын айдау үлесінің шамасы, об. %													
	0,0 %		0,01		0,1		0,25		0,5		0,75		1,0	
°С	1	1	Д1	1	Д1	1	Д1	1	АІ	1	АІ	1	АІ	1
Н.к.- 150	1,6	1,4	- 0,2	3,0	+ 1,4	2,0	+0, 4	3,8	+2,2	4,4	+2,8	3,0	+0,4	1,4 0,2
150- 180	1,8	1,4	- 0,4	1,8	0	2,2	+0, 4	1,8	0	1,0	-0,8	1,2	-0,6	1,4
180- 210	2,4	2,6	+0 ,2	5,4	+3, 0	3,0	+0, 6	1.6	-0,8	2,0	-0,4	3,0	+0,6	3,0
210- 240	4,0	4,4	+0 ,4	-	-	5,4	+ 1,4	4.8	+0,8	3,0	-0,1	4,2	+0,2	6,8 +2,8
Н.к.- 240	9,8	9,8	0	-	-	12,6	+2, 8	12,0	-1- 2,2	10,4	+0,6	11,4	+1,6	12,6

Орташа температура кезінде мұнай компоненттерін озондау өнімдері тұрақты, бірақ озонидтер молекулалары мен СУЛЬФОКСИДТЕРДІҢ молекулаларындағы С-0 байланысты 110-120° С-тан жоғары қызған кезде тізбекті реакцияларға бастамашылық ете алатын радикалдар пайда бола отырып, гомолитикалық ыдырай

бастайды. Нәтижесінде озондалған мұнайды әдеттегі жағдайларда айдау кезінде (350° С-қа дейін және одан жоғары қыздыру) физикалық фазалық айналулармен қатар ірі молекулалардың неғұрлым ұшатын өнімдерге ыдырауына, по - лиарендер мен гетероароматикалық қосылыстар құрамының төмендеуіне, гетеро - томдар бөлігінің элиминирленуіне алып келетін сво - боднорадикалды тізбекті химиялық деструкция қарқынды дамиды [51, 52].

Мұнай газ ағынында сұйықтықтың жұқа диспергирленуін камтамасыз ететін диафрагмалармен бөлінген тік тура ағынды реактордағы зертханалық қондырғыда озондалған. Өкпесі аз тұтқыр адамдарды озондау мұнай бөлме температурасында, ал ауыр, жоғары тұтқыр, жоғары тұндыратын мұнай - сұйықтықтың тұтқырлығын 60-70 сСт дейін (80 С жоғары емес) төмендетуге мүмкіндік беретін жоғары температурада жүргізіледі, бұл реакторда сұйықтықты тиімді диспергирлеу және жеткілікті фазааралық бетті дамыту үшін қажет. Реактордың төменгі секциясына көлемі 0,5 - 1,0 нм/сағ болатын "Озон - 2М" (өнімділігі 03-ден 35 г /сағ-ға дейін) генераторымен өндірілетін озон-ауа қоспасы енгізілді; сол секцияға дозалаушы сорғымен сусыздандырылған және тұзсыздандырылған мұнайдың есептік мөлшері берілді.

Озонның меншікті шығыны АДС-4 аспабында алдын ала талдау арқылы орнатылды. Реактордың газдан өту уақыты - шамамен 2 с, мұнаймен-шамамен 10 мин., озонның байланыстыру дәрежесі - 100 %. Реактордан шығатын екі фазалы қоспаны Сепараторда бөліп, ауаны атмосфераға лақтырды, ал мұнайды жинақтау сыйымдылығына жинады.

Айдау және дистиллятты фракциялардың шығуының жоғарылауы жағдайында мұнайдың ауыр компоненттерінің термодеструкциясын бастамалаудың ең үлкен әсері озондаудың салыстырмалы аз тереңдігінде байқалып отыр (шығысы 03-ден 10 г/кг-ға дейін). Озонның үлес шығысының 20 - дан 50 г/кг-ға дейін артуы нк-480° С жиынтық дистиллят шығуының аз ғана қосымша өсуіне әкеледі (94,6-дан 96,0 мамырға дейін. мұнайды озондау процесін одан әрі тереңдету, анық, орынсыз болады [53].

Осылайша, мұнайды ректификациялау алдында озондау дистиллятты фракциялардың, әсіресе отын фракцияларының шығуын едәуір ұлғайтуды және ауыр қалдықтардың (гудрондардың) шығуын бастапқы шикізат массасының бірнеше пайызына дейін қысқартуды камтамасыз етеді.

Мұнайды қайта өңдеуде каталикалық процестер өте кең таралған, бірақ осы уақытқа дейін бастапқы мұнайға каталикалық әсермен айдау әрекеті іс жүзінде болған жоқ. Бұған қоса, РФ ға мұнай химия институтының озондалған мұнайды айдау жөніндегі жұмыстары да кірмейді. [54, 55]

Бірақ жанғыш қазбалар институтында белсенді каталикалық композицияны қолдану арқылы көмірді күйдіру процесі әзірленді.

Молибден сульфидтері [56, 57]. Молибденді катализаторлар, олардың сульфидтері зертханалық тәжірибеде 1910-1911 жылдары пайда болды. Әртүрлі шикізатты гидрогенизациялау барысында Молибден ди- және трисульфидін сынау бойынша алғашқы жарияланымдар 30-шы жылға жатады [58-60].

Қазіргі уақытта жүздеген Молибден катализаторлары сипатталған және олар өнеркәсіптік практикаға берік кірді. 1976 жылы табылған оңтайлы арақатынасын, жалпы сомасын есептеп шығару да промоторами [61].

[62] катализатормен де, онсыз да тетралиннің концентрациясының артуымен көмір конверсиясының өсуі көрсетілген. Бұрын [63] құрамында дисульфид молибден бар катализатордың пайда болу мүмкіндігі көрсетілді; *in situ* каталикалық жүйені қалыптастырудағы реакциялық массаның белсенді рөлі белгіленді.

Тағы бір жаңа процесс Эксон фирмасының каталикалық гидроконверсия процесі болып табылады (Микрокат-РС). Процесс салыстырмалы қалыпты қысым мен температураларда жүргізіледі. Процесс барысында қалыптасатын карбонатты матрицасы бар металл сульфиді бар катализатордың жаңа бөлшектері шикізат бойынша біркелкі бөлінеді. Олардың аса ұсақ өлшемдеріне байланысты (диаметрде 1 мкм), әдетте, микрокатализатордың осы бөлшектері мұнайының әрбір текше сантиметрінде катализатордың әдеттегі бөлшектерін пайдаланатын гидроконверсия реакторларының басқа түрлерінде мүмкін болатындықтан бірнеше рет көп болады. Эго белсенді катализаторды табу үшін реагент немесе аралық заттың молекуласы қажетті бөлшектер мен аз уақыт арасындағы аз қашықтықтың пайда болуына әкеледі. Сонымен қатар, өзінің физикалық құрылымына байланысты микрокатализаторлар ауыр шикізатпен жұмыс істейтін қарапайым катализаторларды іздеп алатын бірде-бір проблеманы ұмытуға ұшырамайды. Нәтижесінде шикізаттың конверсиясы 95 мамырға жетеді. %. Микрокатализаторлар ауыр мұнай шикізатының, мұнай құламасынан жасалған битумның сапасын арттыру мақсатында гидроконверсия кезінде, сондай-ақ көмірді күйдіру кезінде өзінің тиімділігін дәлелдеді. Мұндай катализаторлар дайындау оңай, олар құрамында жоғары металдар бар шикізатты өңдеу үшін тиімді, бұл оларды бір рет пайдалануды экономикалық мақсатқа сай етеді. Сонымен микрокатализаторлар өндірісі үшін шикізатқа қажеттілік ең аз, бұл әсіресе алыстағы орындар үшін маңызды [65, 66].

Микрокат-РС процесінде вакуумдық қалдықтар, микрокатализатор және сутегі реакторға беріледі. Бұдан әрі ағын нафтаны, дистиллятты және жеңіл газойльдің кейбір мөлшерін

камтитын сутегін, жеңіл газдарды және сұйық өнімдерді алу үшін жылдам айыру аймақтарына жіберіледі. Жылдам сепарация сатысынан алынған сұйық қалдық құрамында өңделмеген шикізат, микрокатализатор және шикізаттан алынған Барлық металдар бар  $565^{\circ}\text{C}$  дейін және  $565^{\circ}\text{C}$  астам фракцияларды алу үшін вакуумдық Дистилляция колоннасына беріледі. Микрокатализатор концентрациясының өте төмен болуына және кокстың түзілуіне ықпал ететін жағдайларды тиімді басуға байланысты Дистилляция процесі тіпті өте жоғары конверсия кезінде де вакуумдық қалдықта олардың болуы қиындатпайды. Микрокатализаторды қоса алғанда, қайтарылмаған шикізаттың шағын көлемі технологиялық мақсатта жағылуы мүмкін, не сутегіні өндіру үшін пайдаланылуы мүмкін ,ал катализатор күлден қайта өңделеді. [67].

## **1.6. Ауыр мұнайды терең өңдеу жөніндегі қазіргі заманғы және перспективалы мұнай өңдеу зауыттарының құрылымы**

Мұнайды қайта өңдеу тереңдігінің жоғары дәрежесіне және экономиканың жақсаруына қайта өңдеу процестерін және сапаны арттыру процестерін біріктіру жолымен қол жеткізілуі мүмкін. Терең өңдеу битум, ауыр мазут немесе кокс сияқты қалдықтардың мөлшерін азайтады.

Ашық түсті мұнай өнімдерінің шығуын арттыру үшін деструктивті процестердің бірін немесе олардың комбинациясын пайдалануға болады. Әлемде ашық түсті мұнай өнімдерінің шығуын арттыруға бағытталған мұнай өңдеудің түрлі схемаларын әзірлеп, іске асырады. Мұнай өңдеу процесі мен схемасын таңдау әртүрлі технологиялық және экономикалық факторлармен анықталады. Олардың ішіндегі ең маңыздысына шикізаттың сипаты, өнімдердің қажетті ассортименті мен сапасы, процестің икемділігі, қоршаған ортаға әсері, қондырғыны салу мерзімі, капитал салу, пайдалану шығындары мен рентабельділігі жатады.

Әр түрлі деструктивті қайта өңдеу процестерінің экономикалық тиімділігін салыстыру кезінде ККФ және ГК өнімдерін тікелей тауар өнімдерінің компоненттері ретінде пайдалануға болатынын ескеру қажет, ал термиялық процестердің дистилляттарын алдын ала гидротазалау керек, оған жұмсалатын шығындарды МӨЗ нақты схемасынан тыс бағалау қиын [69].

Жоғары сапалы ақшыл мұнай өнімдерінің (оның ішінде реактивті және төмен өсетін дизель отынының) ең жоғары шығуы МК кезінде алынуы мүмкін. Бірақ бұл жағдайда ең көп күрделі салымдар мен пайдалану шығыстары қажет. ККФ процесі сондай-ақ ашық өнімдердің, әсіресе жоғары сапалы бензиннің жоғары шығуын алуға мүмкіндік береді, және де айтарлықтай аз шығынмен.

Жаңа құрылыс қолданыстағы МӨЗ-ді қайта құрудан әрқашан қымбат екені белгілі. Дегенмен, жаңа МӨЗ-ді жобалауда. ХХІ ғасырдың МӨЗ (11EP-21) жобасы ретінде Жапонияда әзірленген, төменде сипатталған "Болашақ зауытының" негізіне салынған идеялар қызығушылық танытады.

Бұл жобада мұнай өңдеу және қоршаған ортаны қорғау технологиясы саласындағы негізгі ғылыми-техникалық жетістіктер ескерілген, бұл мұнайды қайта өңдеуді, мұнай-химия өнімдерін шығаруды, электр энергиясын өндіруді, сондай-ақ энергия үнемдеу принципін жүзеге асыруға мүмкіндік береді. МӨЗ схемасына Таяу

шығыс аймақтарынан жоғары күкіртті ауыр мұнайды жылына 7,5 млн тонна өңдеуге есептелген дәстүрлі және жаңа технологиялық қондырғылар енгізілген.

МӨЗ - дің дәстүрлі схемасына 30%-дан астам күкіртті шикізаттан алып тастайтын аэробтық каталикалық Ферер-ментацияға негізделген биокаталикалық қамтамасыз ету қондырғысы қосылды. Мұндай тұзсыздандыру тәсілі кезінде сутегі талап етілмейді, соның салдарынан гидрогенизациялық процестер үшін оны жиынтық тұтыну төмендейді. Алайда, оттегі тұтыну біршама артады.

Жоғары сапалы мұнай өнімдері, мұнай-химия өнімдері, сутегі, электр энергиясы өндірісінің үйлесімі синергиялық әсер береді, сондай-ақ жоғары күкіртті ауыр мұнайды ұтымды өңдеуге мүмкіндік береді [71].

Сапалы отындарды алудың нақты технологиялық сұлбасын таңдау әр ел үшін ерекше және мотор отындары нарығының қанығуына, баға құрылымына, қолданыстағы қондырғыларды қайта жаңартуға және жаңа қондырғыларды салуға талап етілетін капитал салымдарына байланысты. Перспективалы МӨЗ құрудың елеулі тәжірибесі шетелде жинақталған, мұнда Гигант-зауыттармен қатар перспективалы қондырғылар жиынтығымен және өнімнің шектеулі номенклатурасымен шағын және орташа қуатты әртүрлі зауыттар жобаланады. Мәселені шешудің түбегейлі жолы-орташа қуатты принципті жаңа МӨЗ құру:

- экологиялық таза отын шығаруға бағытталған жаңа технологиялық процестермен;

- энер-мемлекеттік сақтауға ықпал ететін аралас энергетикалық циклдармен;

- МӨЗ тиімділігін арттыруды қамтамасыз ететін мұнай-химия өнімдерін өндіру дамыған.

Әлемдегі көптеген МӨЗ-ді қайта жаңартудың стратегиялық бағыты мұнай өңдеуді электр энергетикасымен ықпалдастыру болып табылады. АҚШ-тың, Батыс Еуропаның және басқа да елдердің бірқатар зауыттарында қазандық отынының сапасын жақсарту және энергияны үнемдеу үшін құрамдастырылған энергетикалық циклдарды қолдана бастады, бұл МӨЗ отындардың сапасын жақсарту проблемасын шешуге ғана емес, сонымен қатар электр энергиясын сатушылар болуға мүмкіндік береді.

АҚШ-та "Техасо Inc" зауытында."(Эльдорадо қ., Канзас штаты) құрамдастырылған энергетикалық циклдар ауыр қалдықтарды газдандырумен ұштасатын қондырғы құрылды. Оны пайдалану кезінде күкірттің жоғары құрамы бар қазандық отынының шығуы азаяды, жеңіл

мұнай өнімдерінің шығуы артады, МӨЗ ішкі тұтыну үшін де, басқа жаққа жіберу үшін де электр энергиясы өндіріледі.

АҚШ-та МӨЗ үшін ауыр қалдықтарды газдандыру үдерістерімен үйлескен құрамдастырылған энергетикалық циклдердің кемінде 80 жобасы әзірленеді.

Құны 34 млн. "Lindsey" МӨЗ - де - "Fina Pie" компаниясының бірлескен кәсіпорнында жұмыс істей бастады."и 'Total Oil G. B. Ltd."(өнімділігі жылына 9,6 млн тонна тікелей айдау қондырғысымен).

Бұл қондырғы 38 МВт электр энергиясын және 140 т/сағ су буын шығаруға қабілетті. Бұл ретте газ турбиналық генератор МӨЗ қажеттілігінен асатын мөлшерде электр энергиясын өндіре алады. Электр энергиясының артық болуы ұлттық энергия желісіне түсетін болады. Электр энергиясын және буды алу кезінде отын ретінде ауыр мұнай қалдықтарын пайдаланады. Бұл іс - шара-төмен инвестициялы, энергия үнемдейтін және МӨЗ-дегі экологиялық жағдайды жақсартушы [73,74].

Каталитикалық крекингтің, каталитикалық гидрокрекингтің және изомеризацияның дәстүрлі процестерінен басқа, АҚШ-та бірқатар белгілі процестердің функцияларын біріктіретін принципті жаңа процесс қолданылады. Атап айтқанда, "Coastal Refining and Marketing" фирмасының зауытында (Корпус-Кристи, Техас штаты) каталитикалық крекинг, изомеризация, қамтамасыз ету және циклизация процестерін біріктіретін darsy (дерси) жаңа процесі пысықталатын демонстрациялық қондырғы іске қосылды. Darsy процесінің ерекшелігі-оны қолданыстағы жабдықта жүзеге асыру мүмкіндігі [75].

Ұсынылған схема құрамына барлық түзілетін термодасфальтазат (9,2%) және гидрообессенсерлеу-гидрокрекинг процесі  $>350^{\circ}\text{C}$  аз күкіртті дистиллят (18,4%) кіретін аз күкіртті қазандық отын туралы шамамен 27,6% ала отырып күкіртті мазутты өңдеуге мүмкіндік береді.

Термодасфальтизатты тауарлық азольды коксты алу үшін баяу кокстеу шикізатының компоненті ретінде пайдалануға болады, оның шығуы мазутқа 7,2% дейін жеткізілуі мүмкін. Бұл жағдайда қазандық отын алынбайды, ал мотор отындарының максималды шығуы мазутқа 72% жетеді. Дистилляттарды гидрокрекинг - каталитикалық крекинг схемасы бойынша өңдеген кезде дизельді және бензинді фракциялардың шығуларын бір немесе екінші шығысын көбейту жолымен өзгертуге болады[75].

## 1.7. Қорытынды

Қазіргі заманғы өнеркәсіптік мұнай өңдеудің бастапқы сатысы отын (ашық) фракциялары мен мазуттарды ала отырып, кейіннен соңғыларын вакуумдық айдау және майлы дистилляттарды (газойльдерді) іріктеу арқылы атмосфералық қысым кезінде мұнайды ректификациялаудан тұрады. Бұл үдерістерді АВТ зауыттық қондырғыларында жүргізу кезінде отын фракцияларының шығысы н. к.- 350° С екі немесе үш есе буланып, әдетте 45-50 Мамырда аспайды. майлы дистилляттар-20-25 мамыр. шикізат массасынан%. Мазуттарды және ауыр газойльдерді деструктивті қайта өңдеудің қосымша процестерінің (термиялық және термокаталитикалық крекинг, гидрокрекинг және т.б.) көмегімен дистиллятты фракциялардың жиынтық шығымын 65-76 мамырға дейін жеткізуге болады. % , бастапқы шикі мұнай массасының төрттен үш бөлігіне дейін ауыр қалдықтар - гудрон түрінде алынады. Мұнайды алғашқы айдағанда тікелей-қуысты отындардың төмен шығуларында, крекингтің қайталама деструктивті процестерін жүргізуге жұмсалатын көп шығындар қажет болғанда, ұтымды химиялық кәдеге жаратуға жатпайтын қалдықтардың көп мөлшерін құруда зауыттық мұнай өңдеудің көрсетілген дәстүрлі схемасының негізгі кемшіліктері болып табылады.

Мұнайды бастапқы айдау интенсификациясының жоғарыда қарастырылған әдістері бізге келесі қорытынды жасауға мүмкіндік береді:

- Қазақстанның әлемдік экономикалық нарыққа кіруі, мұнай компанияларының мұнай өңдеудің шикізат базасын кеңейту экономикалық тиімді дистиллятты тауар өнімдерін өндіруді ұлғайту мақсатында мұнай өнімдерінің күрделі дисперсиялық құрамына, масса алмасу процестерінде де, химиялық процестерде де әсер ету жолдарын іздестіру қажеттілігін анықтайды;

- жоғары сапалы айдау өнімдерін, әсіресе тікелей айдау отындарын алу мақсатында мұнайды айдау процесінің қандай да бір технологиялық параметрлерін өзгерту тиісті нәтиже бермейді. Ал мұнай өңдеудің технологиялық сұлбасының өзгеруі мен күрделенуі экономикалық шығындардың артуына алып келеді. Бұл ретте алынатын өнімдердің саны шамалы өзгереді;

- мұнай айдау кезінде көптеген белгілі активтендіруші қоспаларды пайдалану 3-5 мамыр аралығында Артық өзгертуге мүмкіндік бермейді. бастапқы шикізаттан % жеңіл фракциялардың шығуы.



- қазіргі уақытта әдебиеттің шолуынан көрініп тұрғандай, ашық дистилляттардың шығуын арттыруға және қайталама процестердегі ауыр қалдықтарға тиімді әсер етуге мүмкіндік беретін атмосфералық айдау сатысында Қайта өңделетін мұнайға химиялық әсер ету перспективалы болып табылады. Осылайша, біздің жұмысымыздың мақсаты тиімді катализаторды қолдана отырып, бірінші сатыда шикі мұнай өңдеу қарқынының жаңа жолдарын іздеу және дистилляттардың шығуы мен сапасын арттыру мақсатында қатардағы және ауыр мұнай өңдеу өндірісінің құрылымын сақтау болып табылады.

## 2-тарау.

### Шикізаттың сипаттамасы. Эксперимент және талдау әдістері

#### 2.1. Жұмыста пайдаланылатын шикізат пен Реактивтердің сипаттамасы

Жұмыста Окарем (Түркмения) кен орнының мұнайы және Мәскеу МӨЗ тауар паркінен Батыс Сібір мұнайының қоспасы, сондай-ақ осы мұнай мазуттары пайдаланылды. Қолданылатын шикізаттың сипаттамасы (кесте. 2.1).

2.1-кесте.

#### Шикізат сипаттамасы

Мұнай. Қолданылатын шикізаттың сипаттамасы (кесте. 2.1).

№ п.п.	шикі зат	с, % мае.	н, % мае.	S % мае.	P <sub>т</sub> з кг/м <sup>3</sup>	ВУ°	t <sup>о</sup> <sub>1</sub> қатуы °С		

Сондай-ақ жұмыста "чда"біліктілігі тетрагидраты (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo7O24·4H<sub>2</sub>O)аммоний парамолибдат (ПМА) пайдаланылды. Сату коллоидты күкірт біліктілігі "ч" және "МЕРК" фирмасының "Лапрол"ионогенді емес ПБЗ. "МЕРК"фирмасының 99,5% тазалығының Аце - тирацетонаты Молибден, тетралин, дибензил, бензотиофен. Тазартылған су. Аhm гидрокрекингінің өнеркәсіптік катализаторы, ол 0,91 мамыр. % Мұ, 1,82 мамыр. % Ni.

#### 2.3. Қоспа ерітіндісін дайындау және оны мұнайға енгізу әдістемесі

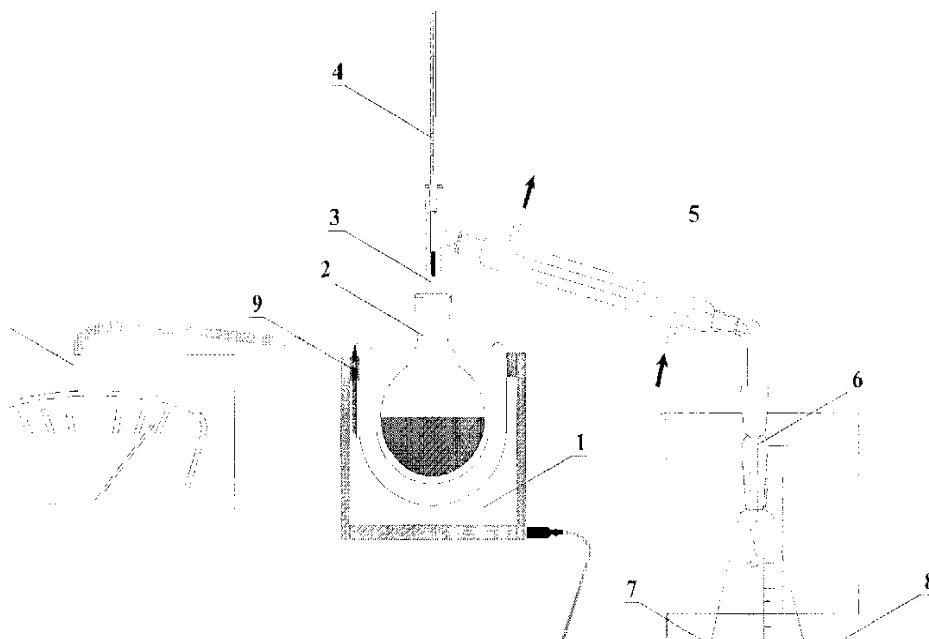
Шикізат ретінде түрікмен және Батыс Сібір мұнайы қолданылды. Қоспа оның су ерітіндісін мұнайға диспергирлеу жолымен енгізіледі. Жақсы диспергирлеу үшін ПБЗ пайдаланылды. Қажетті концентрация қоспасының ерітіндісі құрамында 10 мамыр бар ПМА эталондық ерітіндісін араластыру жолымен алынады. % (молибден бойынша). Жұмыста "UNIVERSAL LABORATORY AID type MPW"зертханалық диспергатор қолданылды. Керамикалық стаканға бастапқы мұнай құйылды. 1/3 қуатқа диспергатор қосылды және мұнай 3 минут бойы араластырылды, содан кейін шыны шприцтен жасалған стаканның ортасына 1г қоспа ерітіндісі енгізілді және диспергтің айналымдарының саны біртіндеп ең жоғары (10000 об/мин.) дейін артты. Ең жоғары айналымдарда процесс 10 минут ішінде жүргізілді,бірқалыпты қуат барынша мүмкіндігінен 1/3 дейін төмендеді және процесс 3 минут

жүргізілді, содан кейін айналым диспергатор толық тоқтағанға дейін азайды.

## 2.4. Айдау әдістері

Мұнай шикізатын атмосфералық-вакуумдық айдау АРН-2 аппаратында ГОСТ 11011-85 бойынша жүзеге асырылды[77].

Алайда, жоғарыда көрсетілген айдау тәсілі өте ұзақ және көп шығынды қажет етеді. Сондықтан реультаттарды салыстыру, әр түрлі қоспалардың оңтайлы шоғырлануын белгілеу үшін, ал акустикалық өңдеу жағдайында шикізаттың оңтайлы фракциялық құрамын белгілеу үшін зерттелетін үлгілер ИТК колбасынан атмосфералық айдауға ұшырады, снабженной дефлегматором (сур. 2.1.) [78].



1-пеш; 2-250 мл-ге шалғайдағы колба; 3-жалғастырғыш; 4-өлшеу диапазоны 350° С дейін термометр; 5-Тоңазытқыш; 6-аллонж; 7-кабылдағыш; 8-салқындатқыш ванна; 9-термопара; 10-милливольтметр.

Айдау процесінде Сұйықтық пен будағы температуралардың айырымы 120° С-тан аспайтын болды, бұл бөлінудің жоғары айқындығын көрсетеді.

АТК колбасынан атмосфералық айдаудың зертханалық қондырғысы көлемі 250 мл болатын 2 колбадан тұрады, оған 100 г мөлшерінде мұнай ілгіш салынады.

Қайнайтын фракцияның температурасын анықтау үшін 3 саптаманың жоғарғы жағында 4 термометр орнатылады, пеш қабырғасының температурасы 9 термобармен өлшенеді. Шұжық лат арқылы желіге қосылған 1 пеште қызады, оның көмегімен қыздыру жылдамдығы (айдау жылдамдығы) реттеледі. Жылу өнімдерінің алынатын булары су тоңазытқышында конденсацияланады және салқындатылады. Мұнай өнімдері салқындағаннан кейін 6 алонж өтеді, ол арқылы жүйе атмосфераға қосылған және 7 қабылдағышқа түседі. Бұл қабылдағыш 8 Сулы-мұз моншасында салқындатылады. Атмосфералық айдаудың нәтижесінде мұнайдан н.к.-180° С, 180-240° с, 240-350° с фракциялары және қалдығы 350° С жоғары (колбада) бөлінді. Әрбір алынған фракцияның саны фракциясы бар және онсыз қабылдағыш салмағының 0,1 г дейінгі дәлдікпен өлшенген тәжірибеге дейінгі айырмашылығы бойынша анықталды.

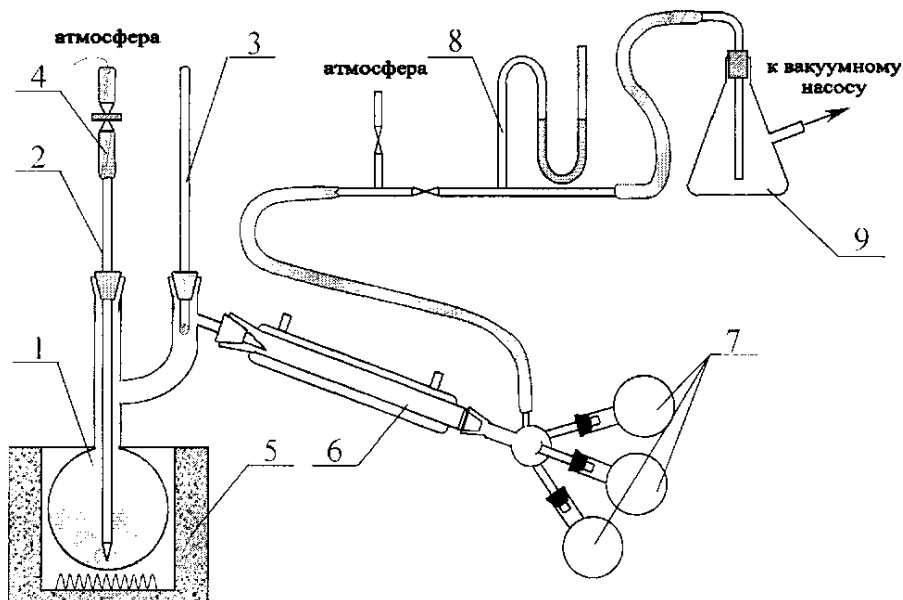
Параллельді тәжірибелердегі атмосфералық айдаудың салыстырмалы қателігі 0,3% - дан аспайды. Среднеквадратичная қателігі айдау құраған артық емес 0,1 %.

Қалдықты 350° С жоғары вакуумдық айдау зертханалық қондырғысы көлемі 250 мл Кляйзен 1 колбасынан тұрады, оның тамағына 2 капилляр және 3 термометр орналастырылады. Капиллярдың соңында қысқышы бар және ол арқылы жалғанған металл сымдары бар 4 резеңке түтігі бар, оның арқасында жүйе атмосферамен байланысты. Вакуумдық айдау процесінде осы капилляр арқылы ауаны Барбо - тиялайды, осының арқасында араластыру және, демек, қалдықты қыздырудың біркелкілігі жүзеге асырылады. Колба қызады электроплиткой 5 [79].

Вакуумдық айдау нәтижесінде 350° С артық қалдықтан 250-350° С және 350°-500° с фракциялар алынды, олар 6 әуе тоңазытқышында салқындатылып, 7 дөңгелек қабылдағыштарда жиналды. Қалдық 500°С жоғары колбада өлшенді. Жүйедегі Вакуум 9 тамшы ұстағыш арқылы жүйеге қосылған вакуум насосымен құрылды. Жүйедегі қалдық қысымның шамасы 8 сынап манометрімен өлшенді. Қалдық қысым 1 мм. С. құрады. құжат

Вакуумдағы қайнау температурасына атмосфералық қысым кезінде фракцияның қайнау температурасын қайта есептеу қысымға байланысты мұнай өнімдерінің қайнау температурасын анықтау үшін номограмма бойынша жүзеге асырылды.

Вакуумдық айдау Кляйзен колбасынан жүргізілді (күріш. 2.2.).



Сур. 2.2. Кляйзен колбасынан мазутты вакуумдық айдау зертханалық қондырғысы

1 - Кляйзен колбасы; 2 - капилляр; 3 - термометр; 4 - қысқышы және сымдары бар резеңке түтікше; 5 - электр плитасы; 6 - Тоңазытқыш; 7 - қабылдағыштар; 8 - сынап манометрі; 9-тамшылатқыш.

Екі параллельді тәжірибедегі Кляйзен колбасынан вакуумдық айдау процесінің салыстырмалы қателігі 0,3 мамырда болған жоқ. %.

Кейбір оңтайлы нүктелерде алынған деректерді растау үшін айдау нәтижелері АРН-2 аппаратында тексерілді. 2.2-кестеде бастапқы және белсендірілген Батыс Сібір мұнайын АРН - 2 аппаратында және ИТК және Кляйзен колбаларында айдау нәтижелерін салыстыру берілген.

Кесте 2.2.

АРН-2 аппаратында және ИТК мен Кляйзен колбаларында бастапқы және белсендірілген Батыс-Сібір мұнайын айдау нәтижелерін салыстыру

Фракция, °С	Мұнай				Остаток выше 85° С	
	ИТК и Кляйзена	АРН-2	ИТК и Кляйзен а	АРН - 2	ИТК и Кляйзена	АРН-2
н.к.- 180	17,1	17,8	17,1	17,6	13,6	14,0
180-240	11,9	12,3	11,7	12,1	10,4	11,0
<b>240-350</b>	13,5	13,1	17,4	17,3	19,9	19,3
I до 350	42,5	43,2	46,2	47,0	43,9	44,3
<b>350-500</b>	2,5	21,2	19.1 д;	17,8	;!\$,,: 20,9	20,4
выше 500	35,0	35,6	34,7	35,2	35,2	35,3

## **2.5. Мұнайдың модельдік қосылыстарындағы алдын ала эксперимент әдістемесі**

Жұмыста вентилі және мыс тығыздағышы бар металл газ бұру түтігі бар қақпағы бар болат автоклав қолданылды.

Автоклавы ыдыс ішіндегі 250-350° С температураға дейін қыздыруға талап етілетін уақытты анықтау және осы температурада 0-15 минут бойы ұстау үшін. Автоклав тетралиндегі модельдік қосылыстардың 1/3 ерітіндісімен құйылады және слесарлық тиктерде бұралады. Пеш 500° С-қа дейін қыздырылатын 200 В кернеудегі пеш, 5 мин ішінде автоклавтың 350 С-қа дейін қызуын қамтамасыз етеді және бұл температура 0-15 мин ішінде ұсталады. Процесс аяқталғаннан кейін пеш сөндіріледі және автоклав пештен шығарылады және 20° С дейін тез салқындатылады. Газ фазасы газометрге жиналады және ГЖХ әдісімен талданады. Сұйық фаза ГЖХ әдісімен талданады.

## **2.6. Мазут гидрокрекингі әдістемесі**

Қондырғының технологиялық сұлбасы суретте берілген. 2.3. 1 мөлшерлегішпен өлшеуіштен алынатын шикізат 2 реакторға беріледі, сондай - ақ генератордан реакторға сутегі беріледі, оның шығыны 4,8 л/сағ құрайды. Реакторды жылыту 3 пешінің көмегімен жүзеге асырылады. 2 реактордан жасалған газ өнімдері қоспасы 4 тоңазытқышқа түседі, мұнда ол салқындатылады және 6 сұйық өнімдерін қабылдағышқа түседі. Газ тәріздес бөлік 9 сіңіргіш шыны арқылы өтеді, онда күкіртті сутектен бөлініп, 10 газометрге түседі.

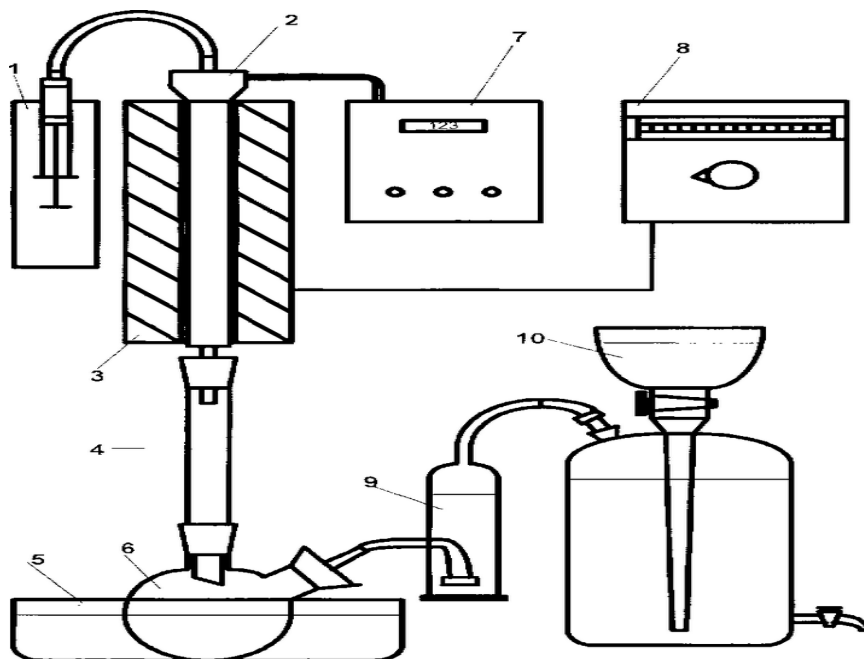
Реактор-биіктігі 160 мм және ішкі диаметрі 12 мм цилиндрлік ыдыс 10x18n9т маркалы тот баспайтын болаттан жасалған. Пеш бүкіл биіктікте орнатылған жылыту спиральдарымен жабдықталған қалың қабырғалы керамикалық цилиндр. Пештің температурасы берілетін кернеуге байланысты. Пештің қоректенуі 220 В айнымалы ток желісінен ЛАТР арқылы жүзеге асырылады.

Реакторды қосу және тығыздау орындарының жарамдылығын тексере отырып тазартады, кептіреді және тексереді. Реактордың түбіне саптама қабаты, содан кейін катализатор қабаты және катализатор бетінде шикізатты біркелкі бөлу үшін - саптама қабаты қайта себіледі.

Қондырғының барлық аппараттары қосылады. Ауаны толық шығару үшін оны сутегімен үрлейді. Сондай-ақ бақылау аспаптары мен электр жабдықтарының жарамдылығын тексереді. Реакторда термодарларды орнатады. Реактордың электр қыздыруын қамтиды. Берілген температураға жеткенде оны кемінде 1 сағат ұстайды, содан кейін шикізат беруді қамтиды.

Қондырғының электр жылытуы өнімдердің шығуы тоқтағаннан кейін ажыратылады, ал сутегін беруді реактордағы 200° С дейінгі температураға дейін жалғастырады.

Сіңіргіш сауытқа күкіртсутекті ұстау үшін кадмий ацетатының қаныққан ерітіндісі құйылады. Кадмий сульфидінің пайда болған ерітіндісі алдын ала өлшенген сүзгі арқылы сүзіледі және кептіріледі, әрі қарай процесте алынған күкіртсутегінің саны есептеледі.



Сур. 2.3. Мазут гидрокрекингінің зертханалық қондырғысының схемасы: 1-сорғы-дозатор; 2-реактор; 3-электр пеші; 4-ауа тоңазытқышы; 5 - суыту ваннасы; 6-сұйық өнімдерді қабылдағыш; 7-сутегі генераторы; 8 - температураны реттеу блогы; 9-сіңіргіш шыны; 10-газометр.

Жұмыс барысында сұйық фазаның шығуы мен құрамы, металдардың: гидрокрекингтің сұйық өнімдеріндегі және катализатордағы шөгінділердегі ванадий, никель және молибден құрамы бақыланды. Кокстың шығуы өңделген катализаторды күйдіру және термографиялық талдау арқылы бақыланды. Газометрдің көмегімен газ тәрізді бөліктің шығуы өлшенеді.

## 2.7. С-Н-N-S талдау әдістемесі.

Талдау "Хьюлет-Паккард" фирмасының мұнай өнімдерін автоматты талдауышында жүргізілді. Сыналатын ауыр мұнай өнімінің өлшеуішін катализатормен араластырады, ол ретінде тотығудың жоғары дәрежелі металл оксидтері (мысалы, MgO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) қолданылады. Өлшеуішті гелий тоқында пешке жағады CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> және SO<sub>2</sub> алады. Газдар хроматографқа, ілмедегі элементтердің құрамын есептейтін интегратормен келіп түседі. Талдаудың негізгі салыстырмалы кателігінің рұқсат етілген мәндерінің шегі ±1% аспайды [78].

## **2.8. Атомдық-абсорциялық талдау әдістемесі.**

Талдау "Perkin Elmer" фирмасының "Optima 3000" индуктивті - байланысқан плазмасы бар оптикалық спектрометрдің эмиссионында келесі жұмыс параметрлерінде жүргізілді:

- генератордың жұмыс жиілігі-40 МГц;
- шығу қуаты -1,3 кВт;
- аргонның шығыны: плазма түзуші-15 л/мин., тасымалдаушы - 0,8 л/мин., салқындатқыш - 0,5 л/мин.;
- үлгіні беру жылдамдығы-0,85 см<sup>3</sup> / мин.

Ілме 5 белгіге дейінгі дәлдікпен алынады, көмірграфикалық электродтың тостағанына салынады, ол содан кейін спектрометр ұстаушысының кронштейнінде бекітіледі. Спектр ФЭУ тіркеледі және компьютермен өңделеді, нәтижелер хаттама түрінде шығарылады.

## **2.9. Термогравиметриялық талдау әдістемесі**

Катализаторлардың термиялық талдауы "Паулик-Паулик 0-500"жүйесінің дериватографында жүзеге асырылды. Талдау платиналы тиглдерде азот және ауа атмосферасында жүргізіледі. Температура көтерілу жылдамдығы минутына 5 градус. Салмағы 0,2-0,5 грамм. Соңғы температура 600° С [80]. Типтік дериватограмма суретте көрсетілген. 2.4.

## **2.10.Мазуттардың тұтқырлығын өлшеу әдістемесі**

Тұтқырлықты анықтау "Полимер Рпэ-1м"тиейтін типті ротациялық вискозиметрде жүргізілді. Вискозиметр көрсеткіштерінің номенклатурасы тұтқыр мұнай өнімдері үшін МЕМСТ-1929-51 және МЕМСТ-6258-82 сәйкес келеді. Вискозиметр 1,8-10 " -ден 3,75-10 Па-с дейін және шартты тұтқырлыққа (ВУ) қайта есептеу. Көрсеткіштер номенклатурасы МЕМСТ 4166-85 сәйкес келеді.

Вис-козиметрдің негізгі салыстырмалы қателігінің рұқсат етілген мәндерінің шегі 4 % - дан аспайды[81].



## 2.11. Мұнай фракцияларының топтық құрамын анықтау

Мұнай фракцияларының топтық құрамы хромато-масс - спектрометрия (ХМС) әдісімен зерттелді. Хромато-масс-спектрометрия әдісімен зерттеу үшін 100 мг үлгідегі ілгіш 1 мл пентанда ерітілген. Алынған ерітінді содан кейін талданды. ХМС әдісімен зерттеу "Hewlett Packard" фирмасының 5973 моделінің массалық-селективті детекторы бар "Hewlett Packard" фирмасының 6890 моделінің газды хроматографында жүргізілді. Заттарды бөлу "Hewlett Packard" фирмасының HP-5ms бағанасында диаметрі 0.25 мм, қозғалмайтын фаза қабатының қалыңдығы 0.25 мкм, ұзындығы 30 м. болатын гелий ағынында 40 см/с жылдамдықпен жүзеге асырылды. Енгізілетін сынамааның көлемі 1 мкл. Колонкадағы Температура: изотерма 40° С 1 мин ішінде, одан әрі 25° С/мин Жылдамдығы 310° с-қа дейін бағдарламаланған қыздыру. Ион көзінің температурасы 150 ° С, интерфейс 250° С.

Зерттелетін заттарды масс-спектрлерді кітапханалық масс - спектралды мәліметтермен және стандартты үлгілермен салыстыру бойынша сәйкестендіру [82]. Типтік масс-спектр суретте көрсетілген. 2.5.

### **3-тарау.**

#### **Қоспалардың құрамын және процестің режимдік параметрлерін анықтау**

##### **3.1. Мұнайды бастапқы өңдеу кезінде қоспалар құрамын таңдау.**

###### **Алдын ала тәжірибелер**

Диссертациялық жұмыста қойылған ауырлатылған мұнай өңдеу тиімділігін арттыру мақсатында біз төмен температуралы деструкция процестеріне және шайырлы-асфальтты заттардың гидрогенолизіне әсер ететін мұнай қоспаларына каталитикалық белсенді компоненттер енгізуге тырыстық.

Әдеби шолуда көрсетілгендей, мұнайдың дисперсиялық құрылымының қалыптасуына шайырлы - асфальт қосылыстары әсер етеді; олардың әртүрлі құрылымдық түзілімдері мұнайды бастапқы өңдеудің массаалмасу процестерінде төмен молекулалық қосылыстарды ұстап қалады. Қоспаларды енгізу және диспергирлеу мұнайдың дисперсиялық құрамын өзгертеді және дистиллятты фракциялардың шығуын арттыруға мүмкіндік береді.

Мұнай құрамында донорлық-сутекті қосындылардың - гидронафталинді қатардың және т. б. көп мөлшері бар екенін атап өткен жөн, мұнай фракцияларының сутекті-сутекті қасиеттерін пайдалану идеясы табысты іске асырылды, мысалы, отандық және шетелдік авторлармен және компаниялармен мұнай тектес паста-таратушымен бірге көмірді гидрогенизациялық күйдіру тәсілдерін әзірлеуде [100].

Жараның жоғары температурасы институты мен ИЖТМ жанғыш қазбалар институты термолиз бен гидрогенолиз реакцияларын, сондай - ақ Молибден (негізінен-Молибден сульфиді) қосылыстарының каталитикалық әсеріне, белсенді және бірінші және екінші реакция типтеріне зерттеу бойынша іргелі база құрды[101-103].

Алайда, мұнай өңдеу ерекшеліктері:

- өңделетін шикізаттың үлкен көлемі,
- мұнайды бастапқы өңдеу массаалмасу процестерінің төмен температуралары мен қысымы,
- шикізаттың жоғары сызықтық жылдамдығы кезінде процестің қысқа уақыттары

әдетте жоғары температура  $>400^{\circ}\text{C}$  және 2-6 МПа сутегі қысымы кезінде катализатордың жоғары концентрациясы бар көрсетілген процестердің технологиялық тәсілдері мен параметрлерін пайдалануға мүмкіндік бермейді.

Ауыр мұнайдардағы гетероорганикалық және әсіресе күкіртті қосылыстардың жоғары құрамы қойылған міндетті шешуді қиындатады.

Әдеби деректер бойынша [102] катализаторды таңдаудағы сөзсіз басымдық - молибденнің қосылыстарын құрайды.

Алайда, молибденнің белсенді жұқа дисперсті сульфидінің қалыптасуы күкірт артығымен (1:5) және 300° С жоғары температураларда жүретінін атап өткен жөн.

РҒА ИВТ зерттеулері көрсеткендей, Молибден дисульфиді нафталинге тетралинді (сутегі доноры) дегидрлеуді өте белсенді және селективті катализдейді, бұл ретте дегидрлеу және гидрогенолиз реакциялары параллель жүреді, алайда соңғысы негізінен радикалдардың болуымен анықталады. Сонымен қатар, мо82 және Со, Мо/А1203 тетралинде ди - бензил термолизіне және оның аналогтарына әсер етпейтіні көрсетілді.

Осылайша, Молибден дисульфиді, сонымен қатар жоғары тығыздығы бар

(5,8 г/см ), әзірленетін процесте пайдалану орынсыз.

Катализатордың жоғары молекулалы және лярлы гетероорганикалық қосындылармен өзара әрекеттесуі металдың координациялық-қанықпаған кешенінде тиімді өтеді. Осының салдарынан катализаторлар жүйесін немесе шикізатқа жақсы еритін, онда молекулалық деңгейде диссоциацияланған, немесе жұқа диспергирленген, құрылымдық және координациялық-ненас

## 4-тарау.

### **Жарық дистилляттардың шығуына және құрамына енгізілетін қоспалардың әсері мұнайды алғашқы айдағанда.**

Мұнайды атмосфералық айдауда катализациялық қоспаның төмен концентрациясының әсерінің оң әсерін көрсеткен алдын ала эксперименттердің нәтижелері негізінде құрамы бойынша әртүрлі бастапқы мұнайдардағы процесті зерттеу айтарлықтай қызығушылық тудырады. Осы мақсатта құрамында нафтенді және шайырлы қосылыстар, жоғары тығыз-сти бар түрікмен мұнайының (Окарем кен орны) үлгілері және сипаттамасы 2-тарауда көрсетілген неғұрлым жеңіл парафинді құрамның Батыс-Сібір мұнайының қоспасы тандап алынды.

#### **4.1. Катализациялық қоспа концентрациясының өзгеруі.**

Зерттеудің бірінші кезеңінде 101+0,1 г мұнай сынамасына аммоний парамолибдаты, коллоидты күкірт және лапролдың есептік саны бар 1 г ерітінді енгізілді. Диспергирлеуден кейін оптикалық өлшеулердің көрсеткеніндей (2-тарауды қараңыз), дисперсиялық фаза бөлшектерінің көлемі 0,5-5 мкм құрады. Содан кейін сынама сандық туралы сыйымдылығы 200 см колбаға ауыстырылып, ГОСТ 2177-85 бойынша айдау жүргізілді.

Молибден бойынша каталитикалық қоспаның концентрациясы 0-0,05% мамыр аралығында өзгерді. бұл ретте дисперсиялық фазаның көлемі, ПБЗ қоса алғанда, тұрақты қалды.

#### **4.2. Қоспаны енгізу әдісінің өзгеруі.**

Алынатын өнімдердің құрамын егжей-тегжейлі зерттеу және олардың жұмысы үшін қоспаны енгізудің басқа әдісі қолданылды. Тәсілдің мәні қоспаның концентратын дайындау, оны мұнайға диспергирлеу, содан кейін есептелген концентраттың мөлшері мұнайға енгізілді.

Мұнайды айдаудың материалдық балансы

Ұсынылған мәліметтерден келіп тұрғандай, Жарық фракцияларының (нк-350° С) шығуының ұлғаю заңдылықтары сақталады және қоспа енгізудің осы тәсілі кезінде - түркімен мұнайы үшін - 27,7% мамыр айында. абс. ал Батыс Сібір жануарлары үшін- мамыр айында 15,1%. абс.

Атмосфералық айдау кезінде каталитикалық әсердің ең үлкен әсері 240-350° С фракциясы шыққан кезде байқалатындықтан, зерттеудің келесі кезеңі катализатордың мұнайдың жоғары молекулалық бөлігіне әсерін шоғырландыру үшін жартылай бензинденген мұнайға қоспа енгізу болып табылады. Эксперимент нәтижелері 4.3-кестеде көрсетілген.

4.3-кесте.

**Молибден концентрациясының Жарық шығуына әсері  
жартылай бензиннен жасалған дистилляттар**

Фракция, % мае.	Исходная нефть	Концентрация молибдена, % мае.					
		0	0,005	0,01	0,015	0,025	0,05
<b>Туркменская нефть</b>							
Полуотбензиненная (нк-12С нефть )							
нк-350° С	30,4	32,0	44,7	47,2	50,1	54,4	58,1
мазут	69,2	67,5	54,3	51,2	47,6	42,1	37,1
углеводородный	0,3	0,4	0,8	1,4	2,1	3,2	4,5
потери	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
ИТОГО:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
<b>Западно-сибирская нефть</b>							
нк-350° С	33,6	36,1	44,5	48,7	38,1	35,9	40,5
мазут	66,2	63,7	55,2	50,7	60,5	61,4	56,3
углеводородный	0,1	0,1	0,2	0,5	1,2	2,5	3,0
потери	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
ИТОГО	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Осылайша, қайта өңделетін мұнайдың құрамына байланысты катализациялық қоспаны енгізу бастапқы, жартылай бензинді мұнайға немесе тіпті мазутқа (к - 2 негізгі ректификациялық колоннасының төменгі жағына) түрлендірілуі мүмкін.

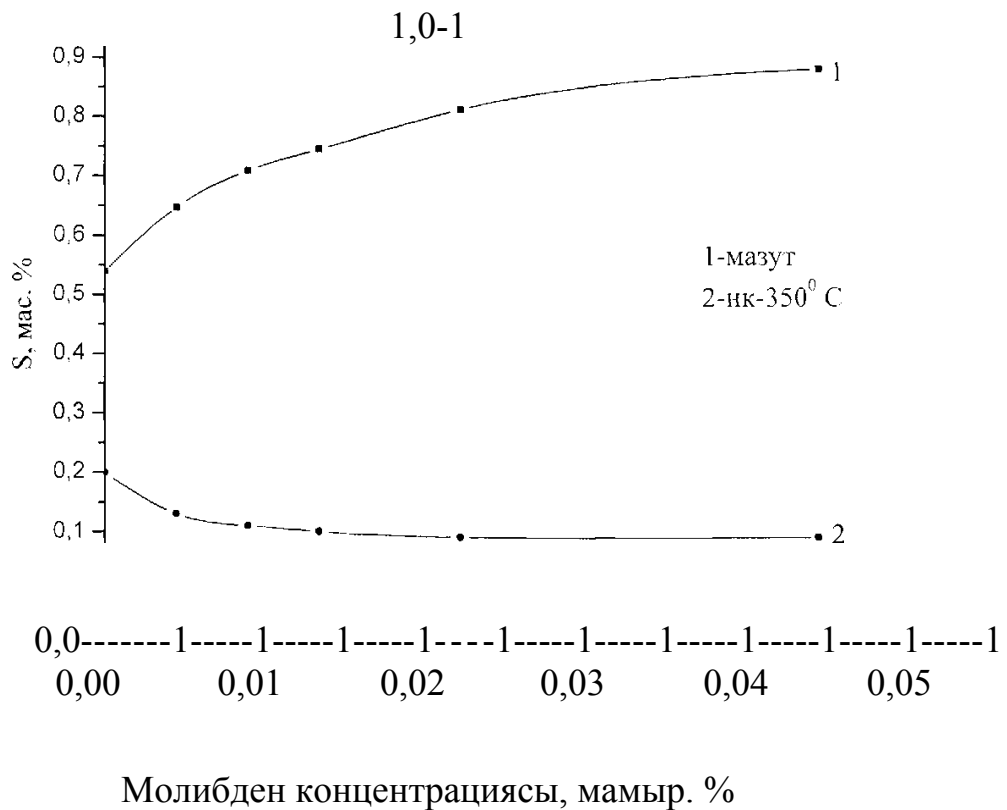
Бұл жағдайда зауыттың АВТ технологиялық схемасының ерекшеліктері және неғұрлым тұтқыр ортада біркелкі бөлінген дисперсиялық жүйені құру мүмкіндігі маңызды фактор бола алады.

### 4.3. Алынатын өнімдердің құрамына енгізілетін қоспалардың әсері.

Катализациялық қоспаны енгізумен ашық дистилляттардың шығуының өзгеруі тек массаалмасу реакцияларымен ғана емес, химиялық реакциялармен (мысалы, сутегінің деструкциясы мен тасымалдануы) байланысты болғандықтан алынатын өнімдердің құрамын өзгертуді де күту керек.

Молибден концентрациясы, мамыр. % Күріш. 4.6. Н / С атом, кең фракция және мазут Батыс-Сібір мұнайы

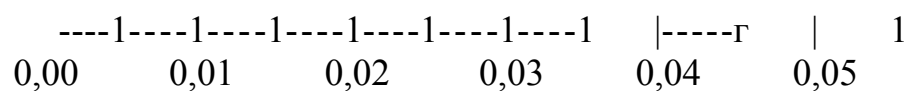
Осы мақсатта алынған өнімдердің құрамы зерттелді. С-Н-8 кең фракцияға және мазутқа талдау жүргізілді (сурет. 4.5, 4.6).



Сур. 4.7. Кең фракциядағы күкірт концентрациясының тәуелділігі

және түрікмен мұнайы

1 -мазут 2-нк-350° С

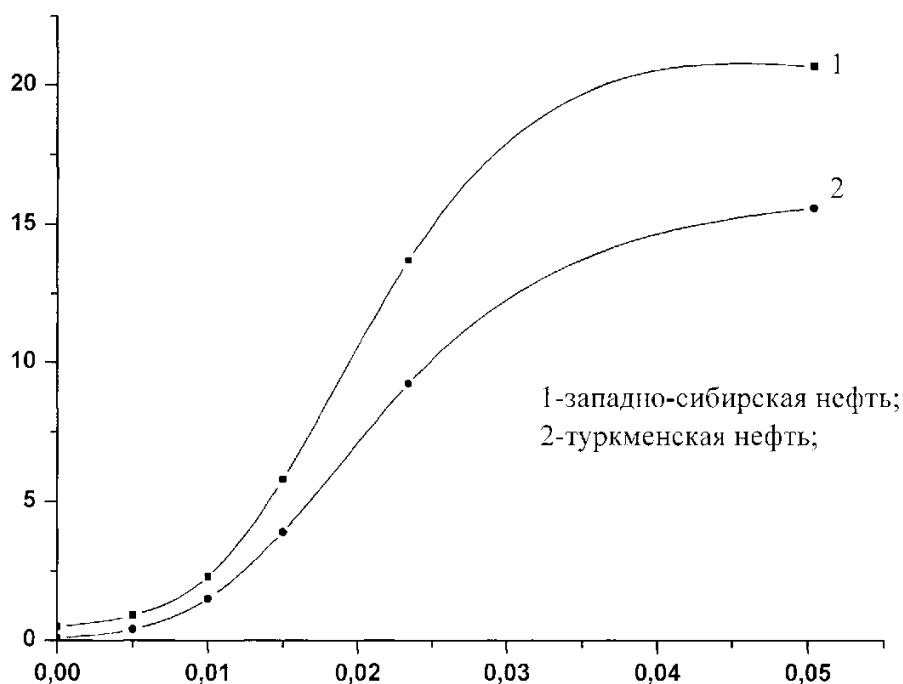


Сур. 4.8. Күкірт концентрациясының концентрациясына тәуелділігі

Молибден Батыс-Сібір мұнайының кең фракциясы мен мазуты

Атомның Н/С берген мәліметтерінен көрініп тұрғандай, мазутта тез төмендейді, бұл сутегінің қалдықтан ашық фракцияға ауысу процесін растайды. Фракцияларда күкірттің құрамы айтарлықтай төмендейді (күріш. 4.7, 4.8).

Айдау газын хроматографиялық талдау көрсеткендей, онда күтпеген көмірсутектердің құрамы өсуде, бұл күріш молибденінің жоғары концентрациясы кезінде карталитикалық крекинг процесінің өтуі туралы айтады. 4.9.



Сур. 4.9. Мұнай айдау газында күтпеген көмірсутектердің болуы

Хром-масс-спектрометриялық талдау әдісімен дистилляттардың топтық құрамы анықталды. Ең үлкен өзгерістер 240-350° С фракциясы құрамында, Окарем кен орнының мұнайы, (сурет. 4.10) - изо-алкандардың мөлшері айтарлықтай артады, ароматиканың құрамы өседі, сызықтық алкандар мен нафтендердің құрамы төмендейді.

Қосымша енгізу Батыс-Сібір мұнайының фракцияларындағы хош иісті көмірсутектердің құрамына аз әсер етеді. Бірақ Мұ ең жоғары концентрациясы бензинді фракциядағы, әсіресе Батыс-Сібір мұнайы үшін күтпеген көмірсутектердің құрамы артады. Масс-спектрлерде 95% - дан, 80% - дан аса ықтималдықпен сәйкестендірілген, бұл талдаудың өкілдігін көрсетеді. Сәйкестендірілмеген пики есептеу кезінде сәйкестендірілген заттардың изомерлері ретінде ескерілген.

Хош иісті

туралы

Катализаторсыз

Нафтендік

Изоалкандар

Сызықтық алкандар

Молибден концентрациясы мамыр 0,01%.

Сур. 4.10. Фракцияның топтық құрамы 240-350 С, түркімен мұнайы.

Атомдық-абсорбциялық талдау әдісімен ақшыл дистилляттарда Мұ болмауы анықталды; енгізілетін қоспа атмосфералық мұнай айдау қалдықтарында шоғырланады табл. 4.4.

Осылайша, осы тараудың эксперименттерінің нәтижелері кең фракциялардағы күкірттің құрамын төмендететін және олардың құрамын өзгертетін ашық дистилляттардың шығуын арттыратын, Мұ қоспаларының төмен концентрацияларындағы мұнайға енгізілетін оң каталитикалық әсері туралы сенімді айғақтармен.

4.4-кесте

Шикізат	$S_{Mo}$ , мае. %	$Mo$ , мае. %, $п*10^4$	$V$ , мае. %, $п*10^4$	$N_2$ мае. %, $п*10^4$
Мұнай	0	2,02±0,03	53,0±0,5	6,4±0,1
нк-350° С	0	1,00±0,01	0,15±0,02	0,11±0,05
Мазут	0	2,7±0,1	96,0±0,5	10,9±0,1
Мұнай	0,05	520,0±2,0	54,1±0,5	6,1±0,1
нк-350° С	0,05	1,2±0,1	0,15±0,02	0,12±0,05
Мазут	0,05	851.0=3,0	115,0±1,0	11,8±0,2

Дистилляттарда хош иіс пен изоалкандардың құрамы артады, нафтендік көмірсутектердің құрамы төмендейді. Бензинді фракциядағы ароматика мен изоалкандардың мөлшерін арттыру октанды санын арттырады. Керосин (реактивті отын) және газойль фракцияларындағы (дизель отыны) осы көмірсутектер құрамының ұлғаюы олардың тұтынушылық қасиеттерін нашарлатады. Бірақ, бұл фракциялар міндетті түрде гидротазалау сатысынан өтеді, ол олардың құрамын осы өнімдерге МЕМСТ талаптарына әкеледі. Газда олефиндердің құрамы өсуде, бұл оны алкилдеу қондырғылары үшін әлеуетті шикізат етеді.

## 5 тарау



## Ауыр мұнай қалдықтарын каталитикалық гидрирлеу.

### 5.1. Гидрокрекинг процесіне қоспа концентрациясының әсері

Атмосфералық айдаудың қалдығын ауырлатудың ашық дистилляттарының шығуының ұлғаюына және оған қоспаларды шоғырландыру біздің назарымызды оны одан әрі өңдеу проблемаларына шоғырландырды.

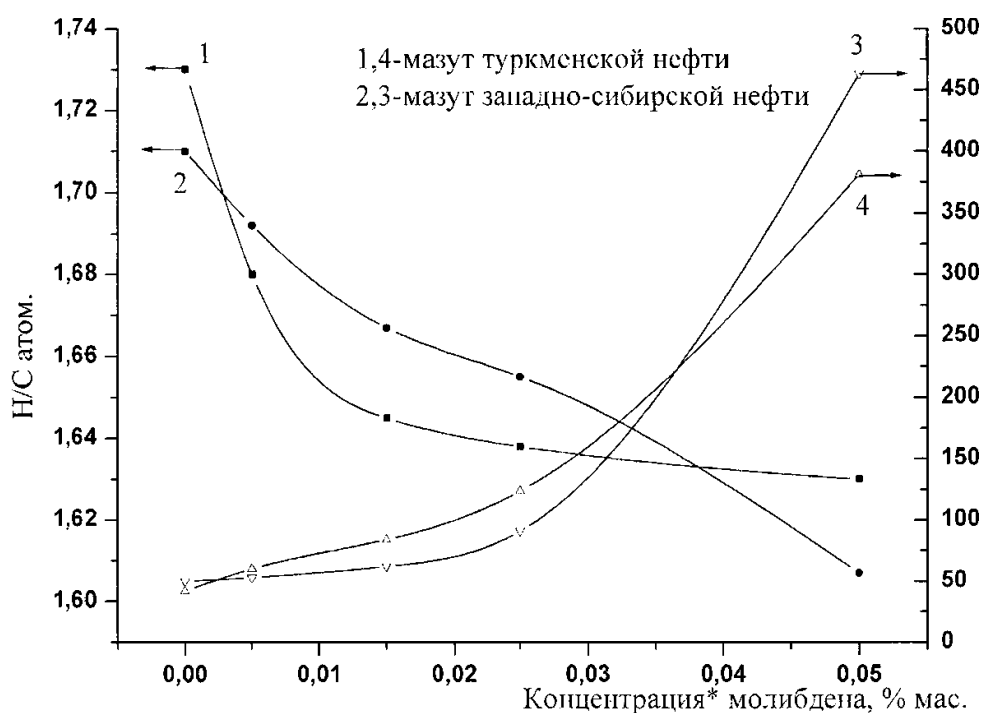
Мазут қасиеттері

Мұнайдың шайырлы ауыр бөлігінің сутегі-донорлық қасиеттері қалдық н/С арақатынасын өзгертті, осыған байланысты одан әрі зерттеудің бірінші міндеті гидрирлеу әрекеті болды (кесте. 5.1.) ауыр қалдық. Қалдықта молибдендік қоспа концентратының болуы оның каталитикалық гидрирлеу процесіне қатысуын болжауға мүмкіндік береді. Артықшылық байланысты берілген зерттеу процесінің гидрокрекингі [108].

Зертханалық қондырғыда жұмыстың режимдік параметрлері:  $H_2$ /шикізат арақатынасы, температура, шикізат берудің желілік жылдамдығы типтік процестердің параметрлеріне барынша жақын болды [109]. Басқа яви

процестің жоғары қысымының зертханалық жағдайында пайдаланудың мүмкін еместігі. Стационарлық катализатор ретінде типтік алюмоникельмолибденді (АНМ) катализатор қолданылды.

Алдыңғы тәжірибе серияларының мазуттары шикізат болды. Күріш ұсынылған. 5.1 деректер ашық дистилляттарды іріктеудің тереңдігін арттыра отырып, Н/С қатынасы азаяды, қалдықтың тұтқырлығы артады. Гидрокрекинг барысында күкірттің, молибденнің, ванадий мен никельдің ауыр металдарының құрамын, сондай - ақ гидроге-низаттың фракциялық құрамын анықтау міндеттері қойылды.



Сур. 5.1. Н/С атомның тәуелділігі және мазуттардың шартты тұтқырлығы молибден концентрациясына. (\*бастапқы мұнай концентрациясы)

Күкіртті мұнай өңдеу проблемасы өндірілетін мұнайдардағы күкірт құрамының өсуіне және өндірілетін өнімнің сапасына қойылатын талаптардың артуына қарай күрделенді [110].

Мұнайда күкірттің аз мөлшерде болуы кезінде мұнайды өңдеудің қарапайым процестеріне және одан алынатын өнімдердің сапасына елеулі әсер етпейді.

Күкірттің жоғары құрамы және температуралық деструкция мен катализ процестерін қоса алғанда, мұнайды қайта өңдеу схемасының күрделенуі, сондай-ақ зауыттарды жоғары өнімді жабдықпен жарақтандыру кезінде күкірттің қайта өңдеуге әсері неғұрлым елеулі болады. Күкірт құрамының мұнайдың басқа сапалық көрсеткіштеріне әсері де маңызды болып табылады: фракциялық құрамы, тығыздығы, тұтқырлығы, шайырлар мен минералды қоспалардың, металдар мен т. б. Мұнай сапасының көрсеткіштерін және олардағы күкірттің құрамын салыстыра отырып, мұнайдың күкірттілігі мен шайырдың құрамы, мұнайдың тұтқырлығы, оның кокстануы мен тығыздығы, сондай-ақ ауыр металдардың, азот қосындыларының және басқа да қоспалардың құрамы арасындағы белгілі бір байланысты байқауға болады. Қоршаған ортаны өнеркәсіптік шығарындылармен ластанудан қорғау мәселелері өткір болып отыр. Қазіргі уақытта бұл проблеманы күкіртті мұнай өнімдерін өндірудің асқынуы тұрғысынан ғана қарауға болмайды және тек мұнайдан күкіртті алып тастау әдістерін зерттеумен және әзірлеумен шектелмейді, бірақ қоршаған ортаны қорғауға бағытталған басқа да іс-шаралар қажет [111-115]. Патенттік әдебиетте, әрине, ауыр мұнай қалдықтарын өңдеу процесіне каталитикалық әсер ету тәсілдері бар. Алайда, әдетте, олар технологиялық схеманың едәуір күрделенуіне, катализаторды тұтқыр мақсатты шикізатта суспендиялауға, катализатор компоненттерін қыздыру кезінде ыдырайтын катализаторды енгізуге негізделген. Бұл тәсілдердің кемшіліктері шикізаттың төмен конверсиясы және регенерация кезінде каталитикалық металдардың едәуір шығыны және соның салдарынан жоғары күрделі шығындар, өзіндік құнның өсуі болып табылады [116120].

Ауыр күкіртті мұнай мен мұнай қалдықтарын қайта өңдеу проблемаларын кешенді шешу идеологиясы Молибден негізінде бастапқы мұнайға фазааралық катализаторларды енгізу арқылы төмен концентрацияларда ауыр мұнай қалдықтарын қайта өңдеу және ашық фракциялар санын қосымша алу, мұнай өңдеу зауытының типтік химия-технологиялық жүйелерін сақтай отырып, күкіртті, ауыр металдарды жою мәселесін шешеді[121].

Ауыр мұнай қалдықтарын қайта өңдеуді белсенді мұнайды бастапқы өңдеу процесінде пайда болатын молибденсі бар кешен. Молибден бастапқы шикізатқа 20-80° С температурада және қалыпты қысым кезінде су-, май - еритін тұздар ерітіндісі түрінде енгізіледі.

Гидрогенизация нәтижесінде төменде келтірілген деректерден көрініп тұрғандай, н/С атомдық күріш қатынасы ұлғаяды. 5.2, күкірттің тұтқырлығы мен құрамы төмендейді, кату температурасы төмендейді, ашық және майлы дистилляттардың шығуы артады. Ауыр қалдықтардағы молибден реактордың қондырмасында, Ahm катализаторында немесе керамикалық сақиналарда тұрады және катализаторлық фабрикада белгілі әдістермен алынады, осылайша молибденді кәдеге жарату мәселесі шешіледі.

#### Гидрокрекинг өнімдерінің сипаттамасы

Гидрогенолиз процесінде келтірілген мәліметтерден көрінгендей, гидрогенизаттардағы Н/С қатынасы айтарлықтай артады, бұл гидрогенолиз процесіне дисперсиялық катализатордың тиімді әсерін көрсетеді. Молибденнің концентрациясының орнығуымен гидрирлеу процесі неғұрлым тиімді жүріп жатыр. Бұл ауыр қалдық мұнай өнімдерін өңдеу кезінде тұрақты каталитикалық жүйелердің тиімсіздігі туралы әдеби деректерді растайды[122-124]. Алынған мәліметтер әдеби деректермен расталады, оның ішінде қазіргі уақытта шикізатқа ыдыратылған каталитикалық жүйелерді әзірлеуге басты назар аударылады [125-130]. Мазут гидрокрекингінің материалдық балансы

Зерттеу барысында біз бал гидрокрекинг өнімдері бойынша және табл элементтері бойынша материалдық балансты жинақтадық. 5.3. Кейінге қалдыру кокс катализаторе бақыланып отырған термогравиметрическим талдау сур. 5.8, 5.9.

Ұсынылған материалдық балансын көруге болады, бұл өкілді және анық. Балансты таңу газ құрамын хроматографиялық анықтау қатесімен түсіндіріледі.

## **6-тарау.**

### **Ұсынылатын технологияны технологиялық ресімдеу және экономикалық бағалау**

#### **6.1. Ауыр мұнайды қайта өңдеудің қолданыстағы технологиялары**

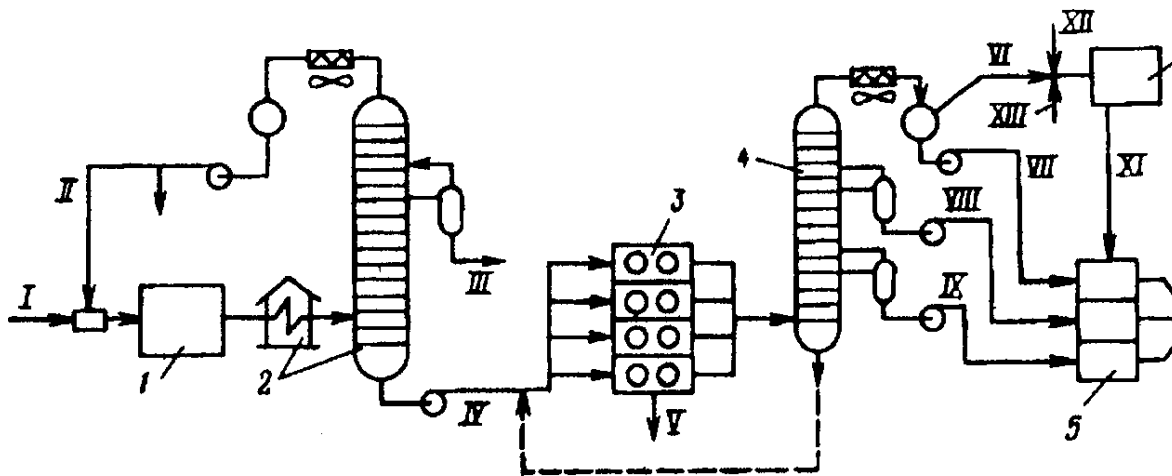
Қазіргі уақытта ауыр мұнай өңдеу екі жолмен жүргізіледі - оларды жеңіл немесе орташа Мұнайдармен араластыру (20% - ға дейін) және одан әрі АВТ әдеттегі схемасы бойынша айдау немесе екінші процестермен біріктірілген схема бойынша дербес өңдеу.

Осы жолдардың біріншісі жалпы массадағы ауыр мұнай көлемінің аз болуына байланысты әлі де көп қолданылуда. Атап айтқанда, Ресейде Татарстанның мұнайы және Сібірдің бірқатар ауыр мұнайы, Қазақстанда Маңғышлақ түбегінің мұнайы осылай өңделеді. Перспективада, энергия тасымалдағыштардың жалпы өндірісіндегі ауыр мұнай үлесі өсе бастаған кезде, аталған жолдардың екіншісі негізгісі болуы мүмкін.

Мұндай мұнай мен битумдарды өндеуде Пионер Канада болып табылады, онда 1967 жылдан бастап соңғы өнім - синтетикалық мұнай бойынша қуаты 2,2 млн.т/жыл "Санкор" фирмасының екі зауыты жұмыс істеді. Қазіргі уақытта Канадада осындай қондырғылардың жиынтық қуаты соңғы өнім бойынша 18 млн. т/жылға жетеді.

- Сур. 6.1 және 6.2 ауыр мұнай өңдеу бойынша екі өнеркәсіптік құрамдастырылған қондырғылардың сұлбалары көрсетілген. Алғашқысынан бастап бастапқы мұнай бойынша қуаты жылына 4 млн.т мұнай ат блогынан жылына 1,2 млн. т дистилляттарды 260 С-қа дейін алады, ал 2,8 млн. т/жыл қалдық 260 С-тан жоғары кокстеуге жіберіледі. Кокстеу өнімдері гидротазалауға ұшырайды, содан кейін "синтетикалық мұнай"деп аталатын бір ағынға араласады. Оның бастапқы мұнайдан шығуы шамамен 50 мамыр. %.

Өзінің сапасы бойынша синтетикалық мұнай бастапқы мұнайдан фракциялық құрамы (кокстеу салдарынан) және зиянды қоспалар - күкірт, азот және металдар (гидротазалау есебінен) бойынша айтарлықтай ерекшеленеді. Мұндай технология бойынша алынған синтетикалық мұнай 15 мамырға дейін бірінші мөлшерде қоса отырып, мотор отындары мен майды кәдімгі мұнаймен қоспасына өңдейді. % , себебі көп үлес кезінде реактивті отын сапасының көрсеткіштері нашарлайды.



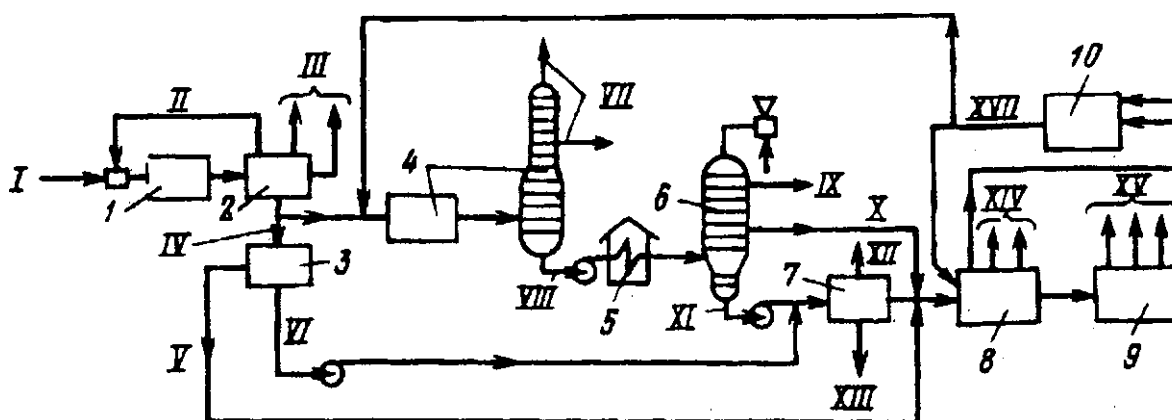
Сур. 6.1. ВВН қайта өңдеу схемасы ("Петровен" және "Юнион ойл" фирмалары):

-ЭЛОУ; 2-АТ блогы; 3-кокстеу қондырғысы; 4-кокстеу өнімдерін бөлу бағанасы; 5-кокстеу өнімдерін гидротазалау блогы; 6-ВСГ алу блогы; 1-Мұнай; п-бензин фракциясы; Ш-150-260° С фракциясы; 1У-жеңілдетілген мазут (260° С жоғары); У-кокс; У1-1Х - кокстеу өнімдері - газ, бензин, дизель фракциясы және ауыр газойль; Х-синтетикалық мұнай; Х1-ВСГ; ХІІ-табиғи газ; ХІІІ - су буы

Суретте көрсетілген ауыр мұнайды қайта өңдеу схемасы бірнеше өзгеше салынған.6.2. Мұнда ЭЛОУ-АТ мазут блогынан кейін (фр. > 350°

С) Екі ағынға бөлінеді. Бір ағын ВТ блогына, ал екіншісі - гидротазалау (3-ағындық қондырғы) арқылы өтеді. Су тазаланған мазут ВТ екінші блогына түседі (6-баған), гудрон ВТ бірінші блогының гудронымен араластырылады және кокстеуге ұшырайды. Бұл схеманың алдыңғы Схемадан айтарлықтай айырмашылығы, өйткені кокстеуге  $>260^{\circ}\text{C}$  кең фракциясы емес, ауыр қалдық  $>540^{\circ}$

Сонымен қатар, кокстеуге дейін бөлінген ат және ВТ дистилляттары (сурет V ағыны). 6.1) және мазутты гидротазалау блогы (сурет X ағыны) 6.2) кокстеу блогына өтіп, 8 және 9 моторлы отындарды алу үшін тікелей пайдаланылады 7 кокстеуден кейін моторлы отындарды алу блогы ауыр газойлдарды (тік айдалатын және кокстеу) гидротазалаудан кейін гидротазалауды және осы газойлдардың каталитикалық крекингін қамтиды.



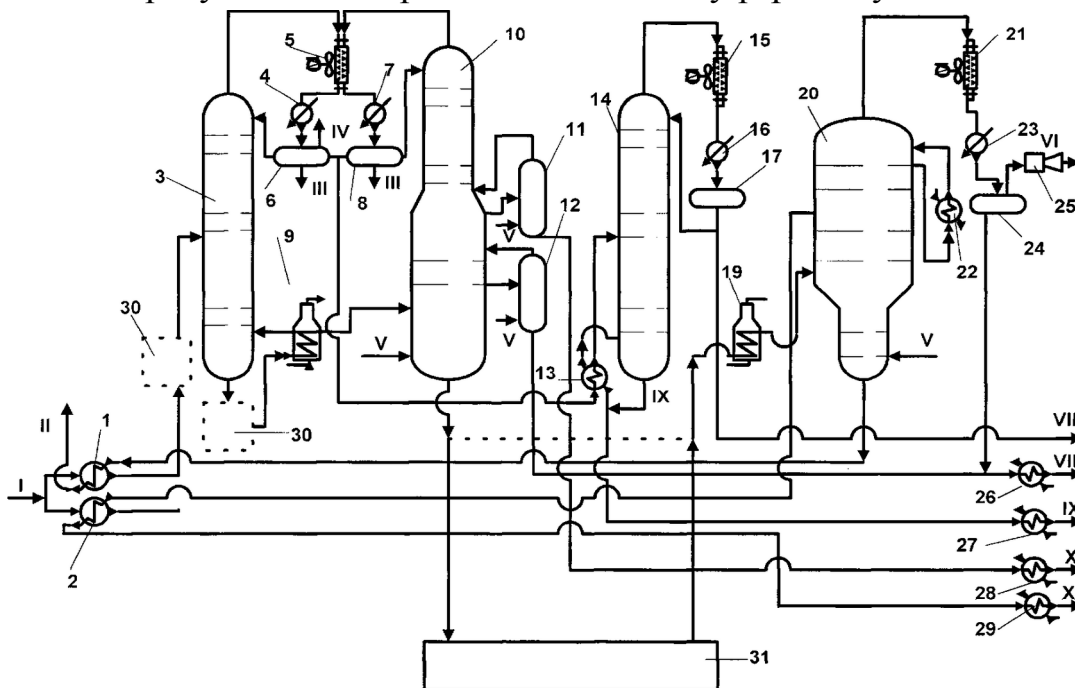
Сур. 6.2. Паскагулдағы МӨЗ-де ВВН өңдеу схемасы:

I, 2, 3-ЭЛОУ, АТ және ВТ блоктары; 4, 8-гидротазалау блоктары; 5-пеш; 6-вакуумдық колонна; 7-кокстеу қондырғысы; 9-каталитикалық крекинг қондырғысы; 10-ВСГ - ның өндірісі; I-мұнай; п-бензиндік фракция; Ш-ат дистилляттары; IV-мазут; V - ауырлатылған вакуумдық газойль ( $350-540^{\circ}\text{C}$ ); VI- $540^{\circ}\text{C}$ -тан жоғары ауырлатылған гудрон; VII және XIV-н. к. фракциялары;  $200^{\circ}\text{C}$  және  $200-350^{\circ}\text{C}$  жоғары қалдық; VIII- $350^{\circ}\text{C}$  жоғары қалдық; IX және X - жеңіл және ауыр вакуум газойльдер; XI- $550^{\circ}\text{C}$  жоғары гудрон; XII-кокстеудің дистилляттары; XIII-Кокс; XV-крекинг ДИСТИЛЛЯТТАРЫ;

Мұнай бойынша бұл қондырғының қуаты-жылына 7 млн. т, оның 4,5 - і 4-ті гидротазарту үшін мазут түрінде, ал 1,5 млн.т/жыл-ВТ блогына жіберіледі. VIII гидротазылған мазуттың шығуы жылына 4,0 млн.т, ал шикізатпен кокстеу блогының қосынды жүктемесі жылына 1,0 млн. т. құрайды.

Ауыр қалдықтарды кокстеу кезінде кокстегі ванадий мөлшері 2600 мг/кг (0,26%) дейін өседі, ал күлдегі Кокс жағылғаннан кейін ванадий концентрациясы 50000 мг/кг (5% о) жетеді.

Бағалы металдардың жоғары мөлшеріне байланысты проблемалар ванадий мен никель, ауыр мұнай мен мұнай битумында екі сипат бар. Бір жағынан, бұл металдардың ауыр газойльдер мен мазуттарда болуы осы дистилляттардың каталитикалық өңдеуін айтарлықтай қиындатады, өйткені ванадий мен никель өте тез және қайтымсыз дезактивациялайды гидротазалау және крекинг катализаторлары (катализаторлар бойынша қозғала отырып, бұл металдар катализаторлардың белсенді орталықтарын экрандайды). Алайда, мазут габариттерін толық деметализациялау әдістері әлі жоқ, сондықтан көп жағдайда қымбат металлға төзімді катализаторларды әзірлеу немесе олардың шығысын едәуір ұлғайту жолымен жүріп жатыр.



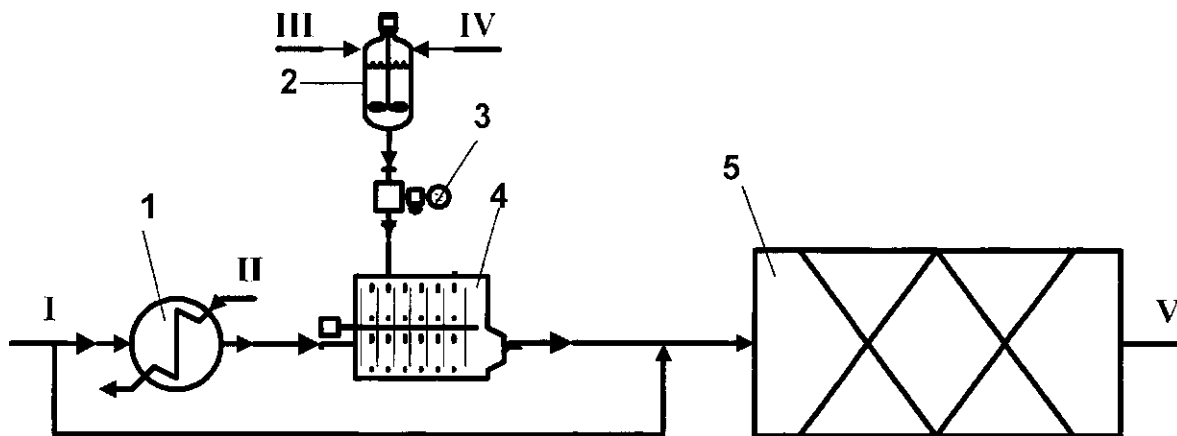
Сур.6.4. Мұнайды атмосфералық-вакуумдық айдау қондырғысының схемасы:

1, 2, 13, 6, 22-жылу алмастырғыштар; 3-бензинсіздендіретін баған; 4, 7, 16, 23-тоңазытқыштар-конденсаторлар; 5, 15, 21-ауа тоңазытқыштары; 6, 8, 17, 24-рефлюксті сыйымдылықтар; 9, 19-шикізатты қыздыру пештері; 10-атмосфералық бағаналар; 11, 12-буландырғыш колонналар; 14-тұрақтандырғыш; 20-вакуумдық ко-лонна; 25-бу эжекторлы сорғы; 26-29-тоңазытқыштар-рекуператорлар; 30-қоспаларды енгізу блогы; 31-гидркрекинг блогы; 1-Мұнай; H-гудрон; III - канализацияға су жіберу; IV - ГФ - ға газ; V - су буы; VI - кәдеге жаратуға Эжекция газдары; VII-ГФУ тұрақтандырудың бас фракциясы; уш-дизель фракциясы; IX-бензин; X-керосин; XI-вакуум-дистиллят

Пунктирмен белгіленген трансферттік желі айдау үшін қажетті мазут құрамын ұстап тұруға арналған. Гудрон әрі қарай конверсияға немесе кокстеу блогына барады. Су құрамдас газ пайдаланылады блогында гидрокрекинг [136]. Кокс газдандыруға ұшырайды, синтез-газ

спирттерді өндіру үшін қолданылады немесе СЖТ [137]. Күл металдарды бөліп алу үшін қолданылады [138].

Сонымен қатар, біз күріш қоспасын дайындау және мұнайға ерітінді енгізу торабының принципті схемасын ұсындық. 6.5. Блок типтік жабдықтан тұрады. Қажетті өнімділік жабдығы болмаған жағдайда блоктар параллель орнатылуы мүмкін. Шикізат қажетті қатынаста екі ағынға бөлінеді (мұнайдың тұтқырлығына байланысты). Бұдан әрі ағынның бөлігі тоназытқыштан өтеді, онда шикізаттың қажетті тұтқырлығын қамтамасыз ететін температураға дейін салқындатылады (немесе қыздырылады). Бұдан әрі шикізат ағынды диспергаторға түседі, оған араластырғыш сорғы-дозаторы бар реактордан қоспа ерітіндісін береді. Содан кейін екі ағын 5 араластырғышта араластырылады және қоспа өңдеуге беріледі. 5 араластырғыштың жылжымалы бөліктері жоқ, араластыру шикізат ағынының қозғалысы есебінен қамтамасыз етіледі.



Сур. 6.5. Катализатордың мұнаймен араласу торабының схемасы:



### Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Капустин В.М., Кукес С.Г., Бертолусини Р.Г. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. -М.: Химия, -1995. - 304с.
2. Каминский Э.Ф. Основные направления развития нефтеперерабатывающей промышленности России. /Материалы 1-го междунар. симпоз. «Наука и технология углеводородных дисперсных систем». - М. - 1997. - С. 38.
3. Каминский Э.Ф., Козлов И.Т., Ашитко С.Г. Нефтеперерабатывающая промышленность России: сегодня и завтра. // Химия и технология топлив и масел. - 1993. -№9.-С. 4-6.
4. Proceedings of 7th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar World Petroleum Congress, CALGARY, 11-15 June 2000.
5. Proceedings of 7th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands. Beijing, China, October 27-30 1998.
6. Злотников Л.Е. Нефтеперерабатывающая промышленность России: сегодня и завтра. // Химия и технология топлив и масел. - 1997. - № 1. - С. 3 - 6.. Авторское свидетельство СССР по заявке №610856, кл. С 10G/00, 1978г.
7. Нефти СССР. Справочник, под ред. Дриацкой З.В., Мхчян М.А., Жмыховой Н.М., т. 1-4, М. 1971-74.
8. Нефти и газы зарубежных стран. Справочник, под ред. Высоцкого В.И., Гусевой А.Н. М., 1982.
9. Авторское свидетельство СССР по заявке №825584, кл. С 10G/00, 1981г.
10. Авторское свидетельство по заявке №1616950А<sub>б</sub> кл. С 10G/00, 1981г.
11. Авторское свидетельство по заявке №1616951А<sub>б</sub> кл. С 10G/00, 7/06,1981г.
12. Авторское свидетельство по заявке №1754762А<sub>б</sub> кл. С 10G/00, С 07 С 4/40,1992г.
13. Авторское свидетельство по заявке №1765164А<sub>б</sub> кл. С 10G/00, 7/06 1993г.
14. Авторское свидетельство РФ по заявке №2002791от 15.11.93.



## 2-қосымша.

Қоспаларды енгізуді ескере отырып, мұнайды атмосфералық айдаудың негізгі жабдығын есептеу

Мұнайды қайта өңдеудің қабылданған нұсқасына сәйкес мұнай дистилляциясының жалпы және келіп түскен материалдық балансы жасалады. Бұл үшін бастапқы ақпарат ИТҚ бойынша мұнайдың фракциялық құрамы болып табылады.

АВТ жалпы материалдық балансындағы соңғы өнімдердің шығуы ИТҚ бойынша тиісті фракциялардың шығуына тең болып қабылданады. Өнімде қабылданған шығулар Мұнай бойынша АВТ берілген қуатына байланысты жаппай мөлшерде (кг/сағ және мың т/г) қайта есептеледі.

Келіп түскен теңгерім негізінде қондырғының жалпы (жиынтық) материалдық балансы жасалады.

Әрбір саты бойынша жасалған материалдық баланс негізінде осы сатылардың технологиялық есебін орындайды, оның принциптері төменде баяндалады (суретте көрсетілген АВТ схемасына қатысты). 6.4).