



МУНАЙДЫ ӨНДЕУДІН ХИМИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРІНІН ТЕОРИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

Жоспары:

- 1) Крекинг
- 2) Өңдеудің термиялық процестері туралы түсінік
- 3) Термиялық крекинг, висбкрекинг
- 4) Процестің негізгі аппараты және қондырғысы
- 5) Кокстеу процесі
- 6) Пиролиз және пиролиз қондырғысы
- 7) Пиролиз өнімдерінің құрылысы мен қасиеттері

1) Көмірсутекердің үлкен молекулалары жоғары температураның және қысымның әсерінен бөлшектенеді. Бұндай процестерді крекинг деп те атайды. **Крекинг ағылш.- «Cracking»**ыдырату, «to crack» - ажырату, бөлшектеу, үзілу дегенді білдіреді.

Крекинг-мұнай көмірсутектерінің ұшқыш заттарға айналу процесі мұнайды айдап, оның жеңіл фракциялары – молекулалық массасы төменірек өнімдерді, мотор отындарын, олефиндерді, сондай-ақ химия және мұнай-химия өнеркәсібіне арналған шикізатты алу мақсатында мұнай фракцияларын жоғары температурада қайта өңдеу процесі. Нәтижесінде құрамында кіші молекулалы көмірсутектері бар крекинг-бензин алынады.

Крекинг мұнайдан шығатын бензин мөлшерін едәуір арттыруға мүмкіндік береді, 50-60 %-ға дейін. Крекинг мұнай өңдеудің екінші реттік процесіне жатады, яғни мұнда мұнайдың өзі өңделмейді, оны біріншілік өңдеу нәтижесінде алынған фракциялар өңделеді.

Өнеркәсіптік крекинг процесін ең алғаш 1891 жылы орыс инженері, кейіннен академик В.Г.Шухов ұсынды. Крекинг процесінде, шикізат ретінде мазуттан басқа мұнайдың фракциялары қолданылады. Крекинг өнімдері-бензин, газдар, крекинг қалдығы.

Крекинг процесіне әсер етуші факторлар: температура, қысым және әрекеттесуші заттардың реакция аймағында болу уақыты.

Температураның әсері.

Парафин көмірсутектерінің жылуға беріктігі олардың молекулалық массалары өскен сайын төмендейді, демек қыздырғанда, ең алдымен көмірсутектерінің ең ұзын тізбегі үзіледі. С-С байланыстың үзілуі температура жоғарылаған сайын тізбектің шегіне жылжиды. Жоғары молекуланың жіктелуі нәтижесінде берік, қысқа тізбекті көмірсутектер түзіледі. Егер ең соңғы тізбектегі байланыс үзілсе, метан түзіледі.

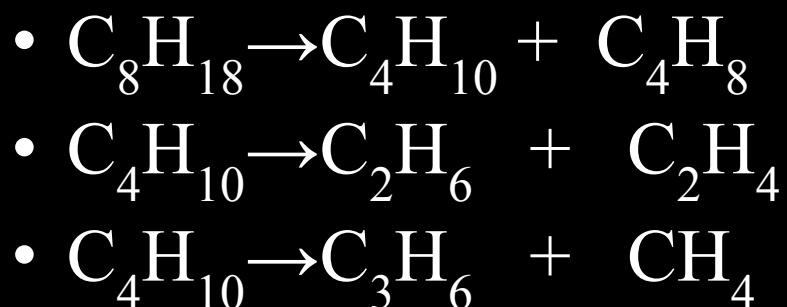
Метан 820°K жоғары температурада көміртекке және сутекке ыдырайды. Метан және нафтен көмірсутектері 500°K төмен температурада берік болса, жоғары температурада ароматты және олефин көмірсутектерінің беріктілігі басым келеді. Температура жоғарылаған сайын крекингтің жалпы жылдамдығы өседі. Жеке көмірсутектер топтарының өзгеру жылдамдығы мынадай қатарға орналастырылады:

Парафиндер → нафтендер → арендер

Тәжірибенің қорытындысы көрсеткендей, қыздыру кезінде көмірсутектер айырылады және төмендегідей реакциялар жүреді:



• Молекулалық массасы кіші, өздері бензинге сәйкес келетін қаныққан және қанықпаған көмірсутектердің қоспасы түзіледі. Алынған заттар әрі қарай айырылады. Мұндай реакциялардың нәтижесінде газ тәрізді заттардың түзілетіні тәжірибе арқылы анықталған. Мысалы:



- Крекинг процесі радикалдық механизммен жүретін төмендегідей топтарға бөлінеді:
- -C-C байланысы үзілуінен жоғары молекулалардың жіктелуі;
- -дегидрлеу процесінің әсерінен C-H байланыстың үзілуі;
- -измерлену;
- -синтездеу реакциялары (полимерлену, циклдену, конденсациялану).

Реакциялардың алғашқы түрлері-эндотермиялық бірінші кезекте жүретін процесстер (көмірсу-тектері жіктеледі немесе крекингіленеді), соңғы екеулері –экзотермиялық және екінші процестер, бұл реакциялардың бастапқысы бірінші кезекте жүретін реакциялардың өнімі болып табылады.

Парафинді көмірсутектердегі С-С байланысының белсенділік энергиясы орта есеппен 297277 Дж/моль, ал С-Н байланысының үзілуі басым болады.Жалпы түрде көрсеткенде бір молекуладан екі жаңа кіші молекула түзіледі:



- Біреуі қаныққан, екіншісі қанықпаған көмірсутектер. Теңдеудегі $m+m^1=n$ крекинг процесі бос радикалды механизммен жүреді. Молекулалардың шетіндегі С-С байланыстың ортасындағы байланысы үзіліп, екі радикал түзіледі. Түзілген радикалдар сутек атомдарын бірінен екіншісіне ауыстырып, екі түрлі молекулалар қаныққан және қанықпаған көмірсутектер түзеді:
- $C_4H_{10} \rightarrow CH_3\cdot + C_3H_7\cdot$
- $CH_3\cdot + C_3H_7\cdot \rightarrow CH_4 + C_3H_6$
- Қазіргі кезде мұнайды және мұнай өнімдерін терең деструкциялаудың екі түрлі әдісі бар: крекинг, риформинг.

- **Риформинг-крекингтің** бір түрі, айырмашылығы- бастапқы шикізаттарда ғана болады. Крекинг процесінде шикізат ретінде мазуттан басқа мұнайдың фракциялары қолданылады. Крекинг өнімдері: бензин, газдар, крекинг қал-дығы.
- **Рифоминг процесінің** шикізаты: октандық саны төмен бензин дер немесе лигориндар, осылардан октан саны жоғары бензиндер немесе химиялық синтезде қолданылатын шикізаттар өндіріледі.

- Жоғары температурада мұнайдағы органикалық қосылыстар химиялық түрін өзгертеді, айырылады және өзара әртүрлі екіншілік реакцияға түседі. Осы арқылы мұнайды өңдеудің термиялық процесі құрылады. Одан қосымша көмірстек газдарын және мұнай коксін, т.б. мұнайда болмаған жаңа заттарды алуға болады.
- Мұнай шикізатын өңдеудің термиялық процестері жағдайларға байланысты крекинг, кокстеу, пиролиз деген атқа ие болады.

- **Термиялық крекинг** барысында бензиннің шығымы 30–35%, газдың шығымы 10–15%. Термиялық крекинг процесін–пиролиз деп театайды. Пиролиз 670-720⁰С температурада және атмосфералық қысымда жүргізіледі. Пиролиз нәтижесінде бензин алынбайды, тек газ және смола алынады. Смоладан бензол, толуол, ксилол алынады.

Каталитикалық крекинг 450 – 500⁰Стемпературада, атмосфералық қысымда, катализатор қатысындажүргізіледі. Катализатор ретінде– алюмосиликаттар қолданылады. Катализатор - қатты, кеуектідене, негізгі құрамыAl₂O₃–тентұрады. Осы катализаторды қолданғандабензин шығымы-70%, газ шығымы-12-15%. Осы әдіспен алынған бензиннің октан саны 78-82 дейін барады және сақтау барысында қасиетін өзгертпейді.

Висбрекинг (немесе жайлап крекингілеу)
дегеніміз - қалдықтар гудрон және жартылай
гудроннан бастапқы шикізатқа қарағанда
тұтқырлығы және суу температурасы төмен
қазандық отындарын алуға арналған термиялық
крекинг процесінің бір формасы.

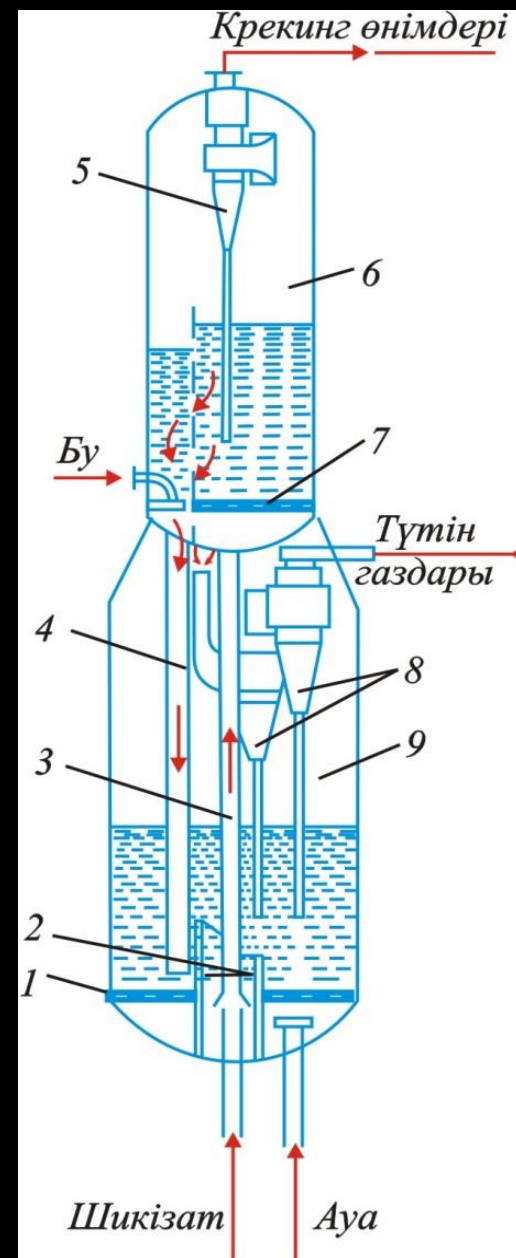
- Висбкрекинг қысымы 20 атм. Көп емес және температурасы 400-4800 °С. Висбкрекингте жеңіл фракциялар шығыны төмен. Кокстеу қондырғысына мұнайдың ауыр қалдықтарын қолданып кокс алуға қолданады, одан электродтар және анодтар массалары дайын-далады. Шикізат ретінде кокс алу үшін крекинг қалдықтары, гудрон қолданылады.

4)Процестің негізгі аппараты және қондырғысы.
Катализатордың “қайнау қабатында” жүргізілетін крекинг процесінің схемасы (12.4-суретте) көрсетілген.

Реактор және регенератор бір аппаратта бірге орналас-
тырылған. Аппараттың жоғарғы жағында (6) реактор, ал
төменгі жағында (9) регенератор орналасқан. Олар бір-
бірімен катализатор түтігі (3, 4) арқылы жалғасқан.
Құбырлы пештен шыққан шикізат цилиндрлі құдықтан (2)
тұратын регенераторға енеді де, реактордың торына (7)
келеді. Крекинг өнімдері катализатордың бөлшектерінен
циклонда (5) тазартылады, сыртқа шығарылады.

Пайдаланылған катализатор түтік (4) арқылы регенераторға келеді. Катализатордың құрамындағы коксты өртеу үшін төменгі (1) тор арқылы ыстық ауа үрленеді. Өртеу барысында түзілген түтін газдары циклонда (8) тазаланып, бу қазандығына жіберіледі, ал тазартылған катализатор реакторға қайтарылады.

12.4-сурет. "Қайнау" қабатты катализаторы бар контактылы аппараттың схемасы
1,7-торлар, 2-цилиндр тәрізді құдық, 3,4-катализатор түтігі, 5,8-циклондар, 6-реактор, 9-регенератор

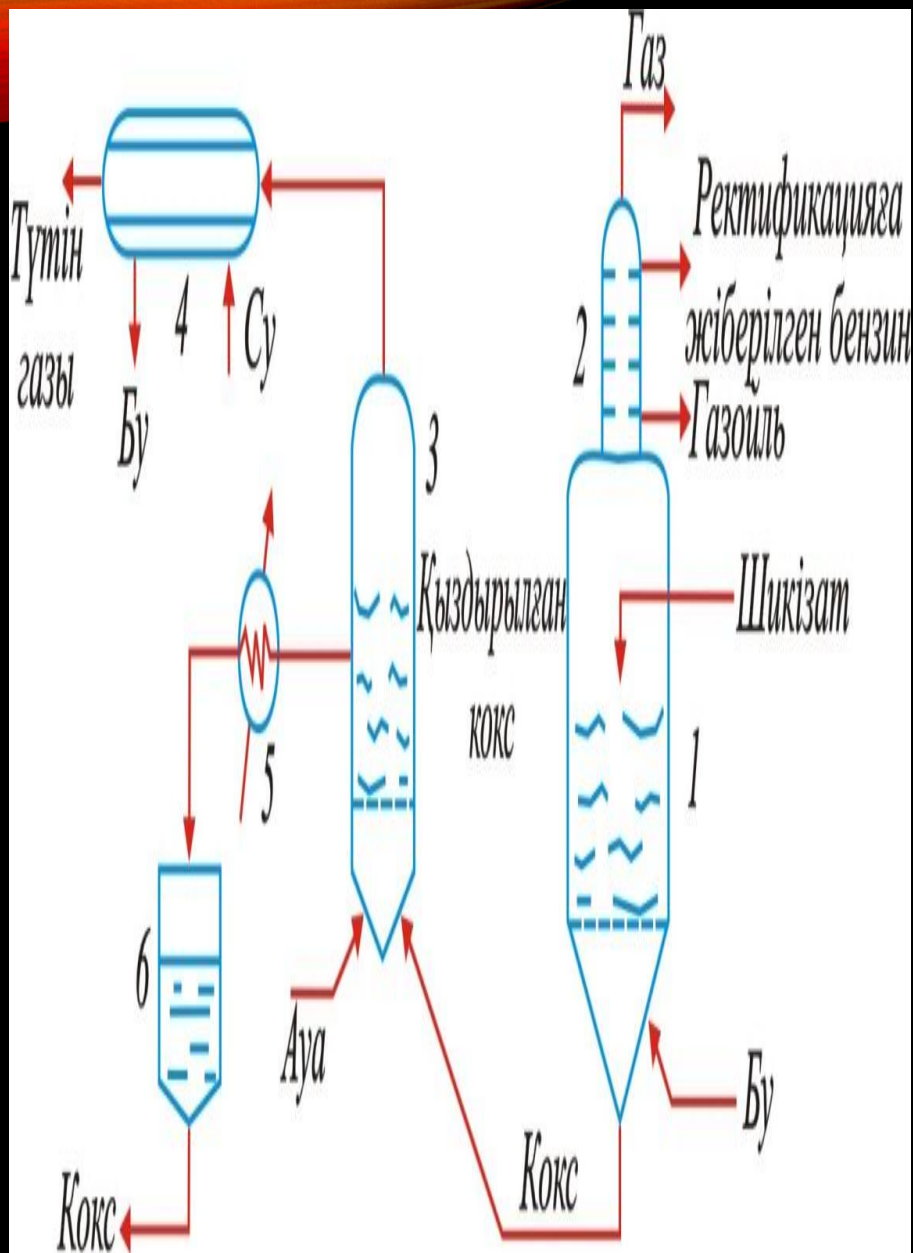


- **5) Кокстеу процесі. Мұнай қалдықтарын кокстеу.** Кокс – ауа жіберілуі толық болмаған кезде (карбондау) көмірді немесе лигнитті құрғақ айдау жолымен алынған қатты қалдықты білдіреді. Кокстың екі түрі бар: газды кокс – газ зауыттарында жасанды газды өндіру үшін қолданатын көмірді қайта өңдеу нәтижесіндегі жанама өнім және пештік кокске оған тас көмірден алынған кокстың басқа да барлық түрлері жатады.



Мұнай коксы - крекингтеу және пеште карбондау жолымен алынатын қара жылтырайтын қалдық болып табылады. Ол негізінен көміртектен (90-95%) тұрады және әдетте күлді құрамай жанады. Ол негізінен металлургиялық үдерістерде қолданылатын және оларға көмірді карбондау негізінде алынатын қатты қалдықтар жатады.

- **Кокстеу дегеніміз** -мұнай өңдеу нәтижесінде қалған ауыр қалдықтарды (гудрон, асфальт, крекинг қалдық термохимиялық процестердің көмегімен мұнай коксіне және мөлдір мұнай өнімдеріне (бензин, газоиль) айналдыру. Кокстеу әртүрлі қондырғыларда жүргізіледі:
- Оралымды жұмыс істейтін горизонтальды кубтарда;
- Жартылай үздіксіз жұмыс істейтін, қыздырылмайтын кокс камераларында.



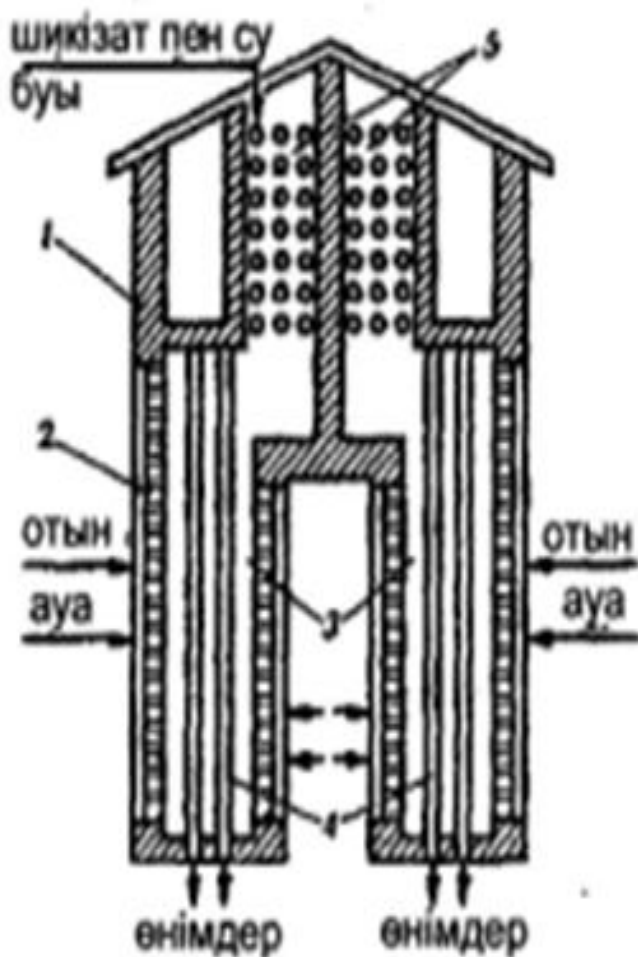
- Төмендегі 12.6-суретте мұнай қалдықтарын кокстеудің схемасы көрсетілген.

12.6-сурет. Мұнай қалдықтарын кокстеудің схемасы

- 1-қайнау қабатты реактор; 2-парциальды конденсатор;
- 3-коксыздырғыш; 4-кәдеге асыру қазандығы; 5-кокс тоңазытқышы;
- 6-кокс шанабы . Сұйық шикізат реакторға (1) беріледі.

6) Пиролиз және пиролиз қондырғысы.

- Жоғары температураның әсерімен мұнайды өңдеуді термиялық өңдеу процестері болып табылады. Оған күрделі көмірсутектерді жоғары температурада әсерімен қарапайым көмірсутектерге ыдырату (термиялық крекинг), ауыр мұнай қалдықтарын кокстеу (қорытқылау), құрамында қанықпағын көмірсутектер көп болып келетін газдар қоспасын алу үшін жүргізілетін **пиролиз процесі** жатады.
- **Пиролиз** - жоғары бағалы олефинді көмірсутектерді алуға негізделген жоғары температуралық процесс. Мұнай өңдеудің термиялық жүйесінің ең қатаңы болып табылады. Бастапқыда пиролиз этилен өндіру үшін ғана қолданылған, қазіргі кезде пропилен, бутадиен, бензол және басқа да көмірсутектерді шығаруды кеңінен ұсынылды.



Пиролиз пешінің
нұсқауы:

1. Корпус жанғыштар
2. Панельді камералар
3. Радиантты камералар
4. Тік құбырлар
5. Конвективті камера.

- Пиролиз кезінде пиролизі газ және пиролиздің сұйық өнімдері түзіледі. Пиролиз газында әртүрлі компоненттер болады. Газды көмірсутектер пиролизінде бензинді шикізат пиролизіне қарағанда процесс температурасын жоғары ұстауы керек.
- Сұйық өнімдер- шайыр және пироконденсат-пиролиз газын фракциялауда және таза-лауда бөлінеді.
- Поликонденсат пиролиз газын сыққанда және соңынан сығылған газды салқындата түзіледі.
- Сұйық өнімдер шығымы шикізатқа және процестер режиміне тәуелді.
- Шикізаттың молекулалық салмағы өсуімен және процесс температурасының төмендеуімен сұйық өнімдер мөлшері көбейеді.

- **7) Пиролиз өнімдерінің құрылысы мен қасиеттері.** Пиролиз кезінде газы және пиролиздің сұйық өнімдері –пиролиз шайыры түзіледі.
- Пиролиз газында түрлі құрамдастардың көп мөлшері болады. Оның құрамында пиролиз температурасына, реакциялық аймақта болу уақытына (жанасу уақытына) және бастапқы шикізат сапасына байланысты болады.Жанасу уақыты ұзақ болғанда (2-3 сағат ұзақ), шикізат сипаты пиролиз газының құрамына айтарлықтай әсер етпейді.Процесс режимі қандай өнімнің пиролиздің мақсаты өнімі екендігіне байланысты таңдалады.

- Газ тәрізді көмірсутектерді пиролиздеу кезіндегі процесс температурасын, бензиндік шикізатты пиролиздеу кезіндегі аса жоғары ұстап тұру қажет. Пиролиз газы пиролиз қондырғыларының газдарды бөлу блоктарына сутекке, метанға, этанға, пропиленге, пропанға, бутилен-бутадиендік фракциядан синтетикалық каучук өндірісінің шикізаты –бутадиен-1,3 бөлінеді. Пиролиз шайыры деп процесте аталатын C_5
- Және одан жоғары сұйық көмірсутектерді айтады.

- Шайырдың шығымы пиролиз температурасы төмендегенде артады. Мысалы, төмендеу температуралық (740°C) пиролиз кезінде шайыр шығымы 30-45 % құрайды, ал жоғары температуралық (800°C) пиролиз процесінде ол 5-20% дейін төмендейді. Пиролиз шайыры 10-15 % құрамында диенді көмірсутектер, 10-15% олефиндер,
- 10-15% толуол, сонымен қатар стирол және инден, қанықпаған қосылыстар, циклоолефиндер-циклопентадиен сияқты көмірсутектердің шектеусіз қоспасы және т.б. болады. Пиролиз шайырын өңдеу екі нұсқа бойынша жүзеге асырылады. Олар-отындық және химиялық нұсқалар.

- Пиролиз процесін жүргізіудің негізгі шарттары:
- 1) ұлғайтылған жылу мөлшерін жылдам енгізу;
- 2) көмірсутектердің парциалды қысыммен төмендету;
- 3) әрекеттесу уақытын қысқарту;
- 4) олефиндердің қажетсіз полимерленуін болдырмау үшін реактордан шығытан пиролиз газдарын неғұрлым аз уақытта салқындату.

- Пиролиз өнімдері- этилен мен пропилен бастапқы шикізаттан да және оның біріншілікті ыдырауға ұшырайтын тізбектелген реакциялардың жиынтығы. Сондықтан өнімдердің жоғары шығымына сәйкес келетін реакция уақытын қамтамасыз ету маңызды болып табылады.
- Түзілген этилен бір мезгілде радикалды-тізбекті реакцияның нәтижесінде шығындалады:
- $$R \cdot (H : CH_3 \cdot) + C_2H_4 \rightarrow RH (H_2, CH_4) + C_2H_3 \cdot$$
- $$C_2H_3 \cdot + CH_2CHR^1 \rightarrow CH_2CHCH_2CH \cdot R^1$$
- $$CH_2CHCH_2CH \cdot R^1 \rightarrow CH_2CHCHR^1 + H \cdot$$
- Винил радикалы төменгі реакция бойынша этиленге айналады:
- $$C_2H_3 \cdot + RH \rightarrow C_2H_4 + R \cdot$$
- Мұндағы: RH - кез-келген көмірсутек немесе молекулалық сутек.

- Пропен пиролиз процесінде келесі реакция нәтижесінде шығындалуы мүмкін:
- $\text{H} \cdot \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \cdot$
- $\text{R} \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 \cdot \rightarrow \text{өнімдер}$
- Молекулалық көміртек атомының саны төрт және одан да көп алкендердің концентрациясы жүйеде айтарлықтай болса, аллил радикалы төменгі реакция бойынша пропенге регенерациялануы мүмкін:
- $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{R} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{CHCH} \cdot \text{R}$



**НАЗАРЛАРЫҢ
ЫЗҒА РАХМЕТ!**