

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ. И. Сәтбаев атындағы
Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Н.Ж. Сейтқалиева

МҰНАЙ ӨНІМДЕРІН БӨЛУ ЖӘНЕ ТАЛДАУ

Университеттің Ғылыми-әдістемелік кеңесі
оқу құралы ретінде ұсынған

Алматы 2016

Пікір жазғандар:

Алыбаева Ж. Т., хим. ғыл. кандидаты, аға оқытушы,

Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ

Маңғазбаева Р. А., хим. ғыл. кандидаты, доцент, әл- Фараби

атындағы ҚазҰУ

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің
2016 жылғы басылым жоспары бойынша басылды.

Сейтқалиева Н.Ж.

С31 Мұнай өнімдерін бөлу және талдау: Оқу құралы.

Н. Ж. Сейтқалиева. – Алматы: ҚазҰТЗУ, 2016. – 131 б.

Сурет 25. Кесте 21. Библиогр. – 8 атау.

ISBN 978-601-323-003-0

*Оқу құралында мұнайдың күрделі қоспаларын
ректификациялық, адсорбциялық бөлу және физика-химиялық
талдау әдістері, оның ішінде хроматографиялық, спектрлі
талдау әдістері туралы түсініктер қамтылған.*

*Оқу құралын Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық
техникалық зерттеу университетінің кәсіптік оқыту,
химиялық технология, мұнай-газ ісі мамандықтарының
студенттері пайдалана алады.*

ӘОЖ 665.6/7

ISBN 978-601-323-003-0

© Сейтқалиева Н.Ж., 2016

© ҚазҰТЗУ, 2016

КІРІСПЕ

Мұнай – құрамында көмірсутектер мен күкірт, азот және оттегінің органикалық қосылыстары бар күрделі қоспа. Жалпы мұнайды екі анықтама бойынша сипаттайды:

1) *Шикі мұнай* – құрамында еріген газ, су, минералды тұздар, механикалық қоспалары бар кең физика-химиялық құрамды табиғи қазба көмірсутектерінің қоспасы және ол сұйық энергия тасымалдағыш (бензин, керосин, дизельдік отын, мазут), майлағыш майларын, битум алу үшін және кокс өндірістері үшін негізгі шикізат.

2) *Тауарлық мұнай* – нормативтік және техникалық құжаттардың талаптарына сәйкес тұтынушыға жіберуге дайындалған мұнай.

Қазіргі кезде мұнай дүниежүзі елдерінде энергияның негізгі көзі ретінде кеңінен пайдаланылады. Жер, су, ауа транспорттарында, космосқа ұшатын ракеталарда, электр энергиясын өндіретін жылу электр станцияларында мұнайдан алынатын түрлі отын қолданылады.

Сонымен қатар мұнайды пайдаланудың ең тиімді және маңызды жолы – оны шикізат ретінде химия өндірістерінде – пластикалық массалар, каучук, жасанды талшықтар, беттік-активті заттар, тыңайтқыштар, бояулар, жарылғыш заттар, т.б. адам өміріне қажетті бағалы заттар өндірістерінде қолдану болып табылады. Бірақ, мұнай мен газ қоры шектеулі екенін естен шығаруға болмайды.

Мұнайдың органикалық синтез үшін өте бағалы шикізат көзі болуы оның құрамын, қасиеттерін тереңірек зерттеуге және мұнай өңдеу технологиясын жетілдіру мәселелеріне қызығушылық тудырды. Бұл проблемалармен көрнекті ғалымдар – Менделеев, Бейльштейн, Марковников, Коновалов, Наметкин, Губкин және т.б. ғалымдар шұғылданып, үлкен жетістіктерге қол жеткізді.

Әртүрлі кен орындарының мұнайлары құрамы мен қасиеті жағынан бір-бірінен айырмашылығы болатындықтан, мұнай

өңдеу процестерінде дұрыс шешім қабылдау үшін мұнайдың химиялық және фракциялық құрамын анықтаумен қатар физика-химиялық әдістерді және олардың мүмкіндіктерін орынды қолдана білу қажет.

Қазіргі кезде мұнайдың күрделі қоспаларын бөлу және талдаудың физика-химиялық әдістері кең дамығандықтан, мұнайдың жалпы элементтік құрамын зерттеп және фракцияларға бөлумен қатар мұнай фракцияларының жеке құрамдарын да анықтау мүмкін болды.

Ұсынылып отырған оқу құралында мұнай компоненттерін хроматографиялық, спектрлік талдауға толығырақ көңіл бөлінді. Сонымен қатар мұнай және мұнай өнімдерін талдау процестерінің қажетті құрылғылары және олардың жалпы жұмыс істеу принциптері қарастырылды.

1. МҰНАЙ КЕН ОРЫНДАРЫ ТУРАЛЫ ЖАЛПЫ МАҒЛҰМАТТАР

Әлемдегі мұнай қоры 300 млрд.т құрайды, оның ішіндегі барлау жасалынғаны 140 млрд т. Мұнайға бай өлкелерге Жақын және Орта Шығыс, Солтүстік Америка, Оңтүстік Шығыс Азия елдері жатады. Әлемде 30 мың мұнай кен орны белгілі, оның тек 15% ғана ірі кен орындары қатарына жатады. Ең ірі мұнай кен орындары: Сауда Арабиясындағы – Гавар (10 млрд т) және Сафания (2,9 млрд т), Кувейтте – Бурган (9,9 млрд.т), Иракта – Эр-Румайла (2,7 млрд.т), Венесуэлада – Лагунильяс (1,5млрд.т), Алжирде – Хасси-Мессауд, АҚШ-та - Аляска және т.б.

Ресейде маңызды мұнай кен орындары Батыс Сібір, Поволжье, Урал, Сахалин, Солтүстік Кавказ және Коми республикасы аймақтарында орналасқан. Қазіргі кезде Ресей мұнайының 70% мөлшері Батыс Сібірде игеріледі. Жыл сайын мұнайды игеру мөлшері үздіксіз өсуде, әрбір 10 жылда екі еселеніп отырады.

Қазақстан Республикасы дүниежүзілік мұнай қорының 3% мөлшеріне ие, әлемдегі мұнайға бай 15 елдің қатарына кіреді. Республиканың 172 мұнай және 42 газ конденсат кен орны бар. Мұнай қорларының 90%-дан астамы – Теңіз, Қашаған, Қарашығанақ, Өзен, Жетібай, Жаңажол, Қаламқас, Кенкияқ, Қаражанбас, Құмкөл, Солтүстік Бозашы, Өлібекмола, Орталық және Шығыс Прорва, Кенбай, Королевское ірі кен орындарына шоғырланған. Бұл кен орындары Қазақстанның Ақтөбе, Атырау, Батыс Қазақстан, Қызылорда және Маңғыстау облыстарында орналасқан.

1.1. Қазақстанның мұнай-газ саласының жағдайы және дамуы

Қазақстан Республикасының мұнай өнеркәсібі экономиканың жетекші саласы болып табылады. Тәуелсіздік жылдары мұнай-газ саласы елде жүргізілген әлеуметтік-экономикалық реформаларды қолдаудың бірден-бір факторы болғаны айқын. Бүгінде жалпы ішкі өнімнің төрттен бір бөлігі және мемлекеттік бюджетке түсетін табыстың жартысынан

астамы осы саланың үлесінде. Қазіргі кезде еліміз дүние жүзіндегі ірі мұнай өндіруші елдердің қатарына қосылып, әлемдік экономика үшін негізгі көмірсутегі шикізатын өндіретін елдердің біріне айналды. 2013 жылғы мәліметтер бойынша, Қазақстан мұнай мен газ конденсатының дәлелденген қорларының көлемі бойынша әлемде 12-орында болса, ал ТМД елдерінің арасында мұнай бойынша екінші, ал газ бен конденсаттың қоры бойынша – төртінші орында болды.

Соңғы жиырма жылдың ішінде мұнай өндіру көлемі үш есе артты. Салыстыру үшін айтсақ, 1992 жылы 25,8 млн. тонна мұнай өндірілсе, 2012 жылы ол 80 млн. тоннаны құрады. Сондай-ақ газ өндіру көлемі бес есеге өсіп, жылына 40 млрд текше метрге жетті. Тәуелсіздік жылдары мұнай-газ саласына 60 млрд доллар инвестиция тартылса, оның 20 миллионы соңғы бес жылда құйылған екен. Осы салада іске қосылуға тиісті ең ірі жоба – **Қашаған жобасы**, ол соңғы 40 жылдың ішіндегі әлемдегі ең қымбат энергетикалық жоба болып саналады. Қашаған кен орнының геологиялық қоры 4,8 млрд тонна деп бағаланған. Алдағы уақытта бұл кеніштен мұнай өндіру көлемі жылына 13 млн тоннаны құрайды деп жоспарланған.

Еліміздің территориясында 270-тен астам мұнай, газ және газдыконденсатты кен орындары анықталса, соның 80-ге жуығы игерілуде. Өнеркәсіптік категориядағы мұнай қоры Қазақстанның алты әкімшілік облысында орналасқан. Еліміздің батыс аймағының төрт облысында алынатын мұнай қорының 90%-ы шоғырланған. Атап айтқанда: Қашаған, Теңіз, Королев, Кенбай, Қарашығанақ, Өзен, Қаламқас, Қаражанбас, Жаңажол, Кеңқияқ сияқты және мұнай-газ қоры 100 млн. тоннадан асатын ірі кен орындары.

Табиғи газдың негізгі қоры екі облыста, Батыс Қазақстанда – Қарашығанақ және Ақтөбеде облысында – Жаңажол кен орындарымен қатар орналасқан.

Қазақстан Республикасындағы шикізаттардың дәлелденген мол қорымен қатар болжамды ресурстар көлемі де баршылық: мұнайдың құрлықтағы болжамды алынатын қоры 8 млрд. тонна және оның 2/3 бөлігі Батыс Қазақстанда шоғырланған, ал табиғи газдың болжамды қоры 7,1 трил.м³ болып табылады.

Каспий теңізінің Қазақстандық секторындағы мұнай газ қоры да мол. Каспий теңізінің солтүстік-шығыс бөлігіндегі Шығыс Қашаған құрылымында бұрғыланған барлау ұңғыларының нәтижесінде мұнай мен газдың өнеркәсіптік мол қоры анықталған.

Қазіргі кезде Каспий маңы ойпатында, Солтүстік Үстіртте, Маңғышлақ пен Оңтүстік Торғай ойпатында орналасқан 80-ге жуық кен орны игерілуде. Қазақстан Республикасында мұнай және конденсатты өндіру көлемі 2013 жылы 80 млн. тонна, ал газ өндіру көлемі 35 млрд. м³ құрады.

Қазақстан Республикасы әлемдік экономика үшін негізгі көмірсутегі шикізаты көздерінің бірі болып табылады. 2013 жылғы мәліметтерге қарасақ, Қазақстан мұнай мен газ конденсатының барланған қорларының көлемдері бойынша әлемде 12-орында (1.1-кесте).

Мұнай-газ саласына шетелдік инвестицияларды тарту соңғы жылдары мұнай өндіру деңгейінің өсуіне әкелді. 2012 жылы Қазақстан 79,2 млн. тонна өндіру көлемімен әлемде 17-орынды иеленді. Өндіріліп жатқан мұнайдың негізгі үлесі (шамамен 85%) экспортқа шығарылады. Қазақстанның шикі мұнай нарығындағы негізгі сыртқы әріптестері Еуропа елдері – Италия, Нидерланды, Франция, Австрия, Швейцария және Қытай болып табылады.

Елімізде өндіріліп жатқан мұнай шикізаты магистралды мұнай құбырларымен де, Ақтау портынан теңіз арқылы мұнай танкерлерімен де, сондай-ақ теміржол көлігімен экспортқа тасымалданады. Өндірілген мұнайдың негізгі көлемі тасымалданатын (жылына 32 млн тонна) **Каспий құбыр арнасы консорциумына (КҚК)** қарайтын мұнай құбырының жалпы ұзындығы 1510 км (оның ішінде, 452км – қазақстандық учаске), – ол Атыраудағы «Теңіз» мұнай кен орны мен Қара теңіздегі «Оңтүстік Озереевка» мұнай терминалын (Ресей) біріктіретін магистралды мұнай құбыры.

Атырау-Самара мұнай құбырының (жылына 18 млн. тонна) жалпы ұзындығы 697 км (оның ішінде 535 км – қазақстандық учаске), ол Ресейдің аумағы арқылы Балтық құбыр жүйесі, «Дружба» мұнай құбыры жүйесі бойынша Еуропа нарықтарына жол тартады.

Мұнай мен газ конденсатының дәлелденген
қорларының көлемдері

Ел	Дәлелденген қорлар көлемі, млрд. тонна	Жалпы әлемдік қорлардағы үлес, %	Қорлардың қамтамасыз етілуі, жыл
1 Венесуела	46,6	17,7	>100 жыл
2 Сауд Арабиясы	36,5	15,8	63,2
3 Канада	28,1	10,3	>100 жыл
4 Иран	21,6	9,3	>100 жыл
5 Ирак	20,2	8,9	>100 жыл
6 Кувейт	14	6,0	89
7 Біріккен Араб Әмірлігі	13	5,8	73,5
8 Ресей	12,7	5,5	23,6
9 Ливия	6,3	2,9	>100 жыл
10 АҚШ	5,4	2,6	12,1
11 Нигерия	5	2,2	43,8
12 Қазақстан	3,9	1,8	46,0

Атасу-Алашанкоу мұнай құбырының (жылына 12 млн тонна) ұзындығы 965 км, ол Қытайдың нарығына қол жеткізуге мүмкіндік береді. Мұнай құбыры 2006 жылы «Қазақстан-Қытай» мұнай құбыры жобасының бірінші кезеңін іске асыру шеңберінде пайдалануға енгізілді.

1.2. Қазақстан Республикасындағы мұнай өңдеу зауыттары

Қазіргі кезде еліміздің ішкі нарығын мұнай өнімдерімен қамтамасыз ету үшін мұнай өңдейтін үш зауыт жұмыс істеп тұр: Атырау, Шымкент және Павлодар мұнай өңдеу зауыттары.

Атырау мұнай өңдеу зауыты (АМӨЗ) 1945 жылы пайдалануға берілді.

2006 ж. Атырау мұнай өңдеу зауытын қайта жаңартудың бірінші кезеңі аяқталды, бұл әбден тозған жабдықты ауыстыруға, құрамындағы күкірт деңгейі бойынша бензиндер мен дизельдік отынның сапасын жақсартуға, авиаотын шығаруды ұлғайтуға және қоршаған ортаға тиетін зиян әсерді азайтуға мүмкіндік берді.

Батыс Қазақстан кен орындары мұнайының маркаларына жобаланған жалғыз мұнай өңдеу зауыты; өңдеу қуаты жылына 5,0 млн. тонна, өңдеу тереңдігі – 58%. Қазіргі кезде АМӨЗ-де ароматты көмірсутектерді өндіру үшін кешенді құрылыс қарқынмен жүріп жатыр. Мұнда жылына 133 мың тонна бензол және 496 мың тонна параксилол шығарылады. Мұнай химиялық кешенінде бензол мен параксилол жылына 1 млн. 250 мың тонна полиэтилен және полипропилен өндірісі үшін шикізат болады, ал олар өз кезегінде тұрмыста пайдаланатын пакеттер мен қаламдардан бастап автомобильдік және авиациялық өнеркәсіп бұйымдарына дейін мыңдаған өнім атауларын шығаратын шикізат болып табылады. Бұл өндіріс іске қосылған соң, Қазақстанда жоғары қосымша құнмен өнім шығаратын мұнай химия өндірістерінің бірыңғай тізбегі (кластері) құрылатын болады. АМӨЗ-дің тағы бір ірі жобасы – Мұнайды тереңдетіп өңдеу кешенінің құрылысы. Құрылысты аяқтау 2016 жылдың басына жоспарланған. Аталған кешен жылына 2 миллион 400 мың тонна шикізатты (мазут, вакуумды газойл) өңдеуге есептелген. Жетілдірілген мұнайды тереңдетіп өңдеу кешені жоғары октанды жанармай, авиациялық және дизельдік отын өндірісін арттыруға мүмкіндік береді. Жылына 5,5 млн. тонна мұнайды өңдеу нәтижесінде АМӨЗ жыл сайын 1 млн. 745 мың тонна автомобиль жанармайын, 1 млн. 640 мың тонна дизель отынын, 244 мың тонна авиакеросин шығарады. Мазут шығару 193 мың тоннаға дейін қысқарады және барлық моторлы жанармайлар Еуро-5 деңгейіне сәйкес болады деп жоспарланған. 2013 жылы АМӨЗ-дің Қазақстанда мұнай өңдеудің жалпы көлеміндегі үлесі 37,3 пайызды құрады (1.2-кесте).

Шымкент мұнай өңдеу зауыты (ШМӨЗ) 1985 жылдың қаңтарында іске қосылған. ШМӨЗ-ның жобалық қуаттылығы жылына 5,25 млн. тонна немесе шамамен 40,65 млн. баррель мұнайды құрайды. Қазіргі кезде кәсіпорын «ПетроҚазақстан»

холдингіне қарасты бірқатар кен орындарының: Құмкөл, Қызылқия, Майбұлақ және т.б. мұнайларын өңдейді. Қазақстандағы мұнай өнімдері өндірісінің жалпы көлемінің үштен бірінен астамы Шымкент мұнай өңдеу зауытының еншісінде. Бензин мен дизельдік отынның бірнеше маркасын, мазут, реактивтік отын және сұйылтылған газ шығарады. Жыл сайын Шымкент мұнай өңдеу зауытынан ішкі, сондай-ақ сыртқы нарықтарға 4 млн тоннаға жуық мұнай өнімдері тиеп жөнелтіледі. Сұйытылған көмірсутек газдары мұнай өңдеу зауытынан және «Ақшабұлақ» кен орнынан Орталық Азия, Шығыс және Батыс Еуропа елдеріне, сондай-ақ ішкі нарыққа жеткізіледі.

Павлодар мұнай өңдеу зауыты (ПМӨЗ) – Қазақстанның айтарлықтай ірі және технологиялық мұнай өңдеу зауыты. Өңдеу қуаты жылына 6,0 млн тоннаны, өңдеу тереңдігі – 72%-ды құрайды. Бұл зауыт Батыс Сібір (Ресей) мұнайының ерекшелігіне арналып жобаланған және Омск-Павлодар мұнай құбырына қосылған, сондықтан тұтынудың 100%-ын Ресейлік мұнай құрайды.

2013 жылдың мәліметі бойынша үш мұнай өңдеу зауытында 14,3 млн тонна шикі мұнай өңделген. Өңделген мұнайдан:

- 2 660,4 мың тонна бензин;
- 4 070 мың тонна дизельдік отын;
- 3 243 мың тонна мазут;
- 402,7 мың тонна авиакеросин өндірілген.

1.2-кесте

"ҚазМұнайГаз" Ұлттық компаниясына қарайтын зауыттардағы мұнай өңдеу көлемі

Мұнай өңдеу зауыттары	2013ж.	2012ж.	2011ж.	2010ж.
Атырау	4 430	4 423	4 471	4 300
Шымкент	2 429	2 377	2 302	2 292
Петромидия	3 781	3 806	3 730	3 367
МПХЗ АҚ	5 010	5 037	4 649	4 807
Жалпы	15 650	15 643	15 152	14 766

1.3. Мұнай түзілуінің болжамдары

Мұнайдың шығу тарихы және оның шөгінділерінің қалыптасуы көптеген жылдар бойғы гипотезалар мен болжамдардың ғылыми аргументтермен негізделген мұнай түзілуінің табиғаты туралы теориясы ретінде дамыды. Мұнайдың қалай пайда болатынын білудің мұнай кен орындарын іздеп, барлауға, олардың қорын анықтауға және өндіруді дұрыс ұйымдастыруда маңызы зор.

Ең көп тарағаны, ол көмір сияқты мұнай да органикалық жолмен пайда болған деген көзқарас.

Мұнайдың пайда болуы туралы үш гипотеза қалыптасқан:

1. Мұнайдың бейорганикалық жолмен пайда болу гипотезасы – ол *карбидті*. Алғаш рет Д. И. Менделеев (1877 ж.) (Д.И. Менделеев, А. Гумбольдт, М. Бертло, П.Н. Кропоткин және т.б.), жоғары қысым мен температура әсерінен болатын жер бетіндегі процестер жағдайында мұнайды металдар карбидтерінен және су буынан түзілген деп тұжырымдаған. Нәтижесінде метан, этилен, ацетилен түзіліп, табиғи радиацияның әсерінен мұнайдың жоғары көмірсутектеріне полимерленген делінеді.

2. Космостық теория бойынша мұнай көміртегі мен сутегіден Жер пайда болған кезде түзілген. Планетаның температурасы төмендеген сайын көмірсутектер жұтылып, жер қыртысында конденсацияланған деп тұжырымдалған.

3. Мұнайдың пайда болуының органикалық теориясы бойынша (К. Энглер, Н.Д. Зелинский, В.И. Вернадский, И.М. Губкин, А.А. Трофимук және т.б.) табиғи алюмосиликаттар (сазбалшықты жыныстар) жиналған жыныстардың органикалық заттарының мұнай түзу химиялық реакцияларындағы катализаторы болып есептеледі.

Мұнайдың пайда болуының органикалық теориясының дәлелдері:

- мұнайдың топтық компоненттерінің және бастапқы биологиялық заттардың арасындағы генетикалық байланыс;
- мұнайдың құрамынан бастапқы түзілу заты – порфириндер (жануарлардың гемоглобиндері мен хлорофилдің структуралық көріністері), изопреноидты көмірсутектер,

мысалы, $C_{20}H_{42}$, гоманоидты – жасыл-көк планктонды балдырларға сәйкес, н-парафиндер C_{17} және одан жоғары көміртектің тақ атом сандарына сәйкес, өзіндік құрамы бар битумдық заттар, күкірторганикалық қосылыстардың құрамына ұқсас заттар табылды;

- тек қана биологиялық объектілерге тән мұнайдың оптикалық активтілігі;

- мұнай кен орындарының көпшілігі Жердің шөгінді жыныстарында орналасқан.

Сонымен, айтып отырғанымыздай мұнайдың түзілуі көмірдің түзілуімен көп ұқсас. Ұзақ және биохимиялық көп сатылы, термокаталитикалық, геологиялық процесс, бастапқы органикалық заттың парафинді, нафтенді, ароматты және аралас құрылысты көмірсутектердің көп компонентті қоспасына айналады. Қатты жанғыш қазбалардың генезисінен айырмашылығы мұнайдың түзілуі қосымша шөгінділердің көшпелі сатыларынан тұрады.

1932 жылы И.М. Губкин мұнай мен газдың органикалық материалдардан түзілуінің негізгі этаптарын тұжырымдады. Кейінірек А.А. Трофимук оны толықтырып, шөгіндінің жинақталуы мен органикалық заттардың мұнайға айналуының 5 негізгі сатыларын ұсынды.

Бірінші сатысы – шөгіндінің жиналуы: өсімдіктер мен жануарлардың өлгеннен кейінгі қалдықтары теңіз және көлдердің түбіне шөгіп, тұнбаларда жиналады;

Екінші сатысы – биохимиялық: бассейндер түбінде жинақталған органикалық шөгінді түрленіп, нығыздалып, оттегінің әсерінен жүретін биохимиялық процестердің нәтижесінде біртіндеп сусызданады.

Үшінші саты – протокатагенез: органикалық шөгінділердің қаттамасы 1,5 -2 шақырым тереңдікке дейін жәймен түсе береді, төмен батқан сайын оның температурасы 50 -70⁰С дейін көтеріледі және қысымы да жоғарылайды, соған байланысты микроорганизмдердің толықтай жойылуымен биохимиялық процестер де аяқталады.

Төртінші саты – мезокатагенез: қаттама 3-4 шақырым төмендегенде, температура 150⁰С-қа жоғарылайды да органикалық заттар каталитикалық деструкцияға ұшырап,

мұнай қатарындағы барлық көмірсутектері бар битумдық заттар (мұнай және мұнай өнімдерін) түзеді.

Бесінші саты – апокатагенез: 4,5 шақырым тереңдікте жүреді. Температура 180-250⁰С жетеді, шөгінді жыныс тереңдеген сайын, мұнай қайнау температурасы төмен көмірсутектермен байып, жеңіл бола түседі. Мұнай кендері газды конденсаттармен ығыстырылады, одан кейін газды конденсаттар негізі метаннан тұратын табиғи газдармен алмастырылады.

Мұнай жер бетіне ауған кезде жеңіл фракцияларынан айрылады. Тотығып, ауырлайды оны жоғары тығыздығымен, бензинді фракцияларының төмен және ауыр жоғары молекулалық заттардың артуымен түсіндіруге болады.

Мұнай туралы ғылымның әлемдік жетістіктеріне байланысты И.М. Губкин мен А.А. Трофимуктің гипотезалары шындыққа көп жанасады.

Табиғи алюмосиликаттардың (сазды жыныстар) – шөгінді жыныстардан мұнай түзілуі кезіндегі химиялық реакциядағы катализатор екенін айта кету керек.

Жаттығулар

1. Әлемдегі мұнай қоры және ең ірі мұнай кен орындары.
2. Қазақстандағы ірі мұнай кен орындары.
3. Қазақстанның мұнай өңдеу зауыттары.
4. Мұнай түзілуінің органикалық тұжырымдамасы.

2. МҰНАЙДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Мұнай және мұнай өнімдері – көмірсутектердің күрделі қоспалары және олардың гетеротуындылары. Мұндай қоспаларды жеке қосылыстарға бөліп алып, талдау ұзақ уақытты қажет етеді. Сондықтан көп жағдайда шикізаттың, мұнай өңдеу өнімдерінің сапасын анықтау кезінде технологиялық есептеулер жүргізгенде техникалық талдау жасайды. Техникалық талдау мұнайдың кейбір физика-химиялық және эксплуатациялық қасиеттерін анықтаудан тұрады. Осы мақсатта әртүрлі эксплуатациялық жағдайдағы мұнай өнімдерінің тауарлық қасиетін сипаттауға мүмкіндік беретін, оны талданатын өніммен байланыстырып, рационалды пайдалануға бағыт беретін келесі әдістерді қолданады:

1) аналитикалық химияның классикалық әдістерін қолданатын химиялық әдіс;

2) физикалық – тығыздық, тұтқырлық, балқу, қату және қайнау температуралары, жану жылуы, молекулалық массаларды анықтау және т.б.

3) физика-химиялық – калориметрия, потенциометрлік титрлеу, нефелометрия, рефрактометрия, спектроскопия, хроматография әдістері;

4) талданатын өнімдердің құрамы мен эксплуатациялық қасиеттеріне арнайы сынақ жүргізу (моторлық отындардың октандық және цетандық сандарын, отындар мен майлардың химиялық тұрақтылығын, коррозиялық активтілігін анықтау).

Мұнай көмірсутектердің жеке қосылыстарының күрделі қоспаларынан тұратындықтан, оған нақты физикалық тұрақтылар тән емес. Соған қарамастан, мұнайдың тығыздық, тұтқырлық, балқу, қату және қайнау температураларын және т.б. қасиеттерін анықтау мұнайдың және оның тауарлық сапасын сипаттайтын алғашқы мәліметтерді береді.

Мұнай өткір иісті қоймалжың, майлы сұйықтық. Оның түсі құрамындағы еріген шайырларға байланысты: қара қоңыр, қоңыр-жасыл, кейде ашық, тіпті түссіз де болады. Мұнай жарыққа флуоресцияланады (түсі айнымалы). Ультракүлгін жарықтың әсерінен мұнай көгілдір немесе сары-қоңыр түске енеді, мұндай қасиетінің мұнайды іздегенде маңызы зор.

Мұнай суда ерімейді, себебі судан жеңіл. Судың бетінде жылжымалы дақтар түседі, ал жақсы араластырса, эмульсиялар түседі. Мұнайдың құрамына шамамен 425 көмірсутектер және 320 гетероқосылыстар болады. Мұнай жеке көмірсутектердің күрделі қоспасы болғандықтан, оның қайнау температурасы, кату температурасы және т.б. сияқты белгілі бір физикалық тұрақтылары болмайды.

2.1. Тығыздық

Тығыздық – деп көлем бірлігіндегі зат массасын атайды. Халықаралық бірліктер жүйесі бойынша тығыздықтың өлшем бірлігі – кг/м³.

Практикада көбінесе өлшемсіз шамалар қолданылады, яғни заттың тығыздығының +4°C температурадағы судың тығыздығына қатынасы арқылы. Салыстырмалы тығыздық екі индексті символ арқылы белгіленеді: жоғарғысына заттың температурасы, төменгісіне судың температурасы жазылады, ρ_4^{20} . Тығыздық температураға байланысты: температураның жоғарылауымен бұл шама төмендейді.

Тығыздықты белгілі температурада ареометр және пикнометр деп аталатын белгілері бар кішкентай колбаларда анықтайды.

Егер тығыздықты стандартты емес температурада (+20°C) анықтаған болса, онда міндетті түрде бұл шаманы стандартты түрге келтіру керек. Ол үшін төмендегі формула бойынша есептелген түзету кестесі бар:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma (t-20), \quad (2.1)$$

мұндағы, γ – температураны 1°C өзгерткен кездегі тығыздықтың түзетуі;

t – тәжірибе температурасы, °C.

Бірақ мұнай өнімдерінің көпшілігі үшін мұндай сызықтық тәуелділік 0-50°C температуралар интервалында ғана шынайы, және бұл жағдайда да ауытқулар болуы мүмкін, әсіресе, ароматты мұнайларға қатысты. Сондықтан тығыздықты тек стандартты жағдайда ғана анықтағанда дәл мәндерді алуға болады.

Көптеген мұнайлар үшін салыстырмалы меншікті салмағы мен салыстырмалы тығыздығының мәні 0,750-1,000 аралығында болады. Дегенмен, тығыздығы 0,750-ден төмен мұнайлар және 1,000-ден жоғары қою асфальт тәрізді мұнайлар да кездеседі. Әлемдік мұнай қорының 80%-ы тығыздығы жоғары, құрамында асфальтендер, металдар және күкірті бар ауыр типті мұнайлар екені дәлелденген.

Әрбір кен орындарында жеңіл әрі ауыр мұнайларды кездестіруге болады.

Мұнайлардың тығыздықтарының әртүрлілігі көмірсутектердің сандық қатынастарының өзгешелігіне байланысты, мысалы, метан көмірсутектері көп мұнайлар ароматты көмірсутектері көп мұнайларға қарағанда жеңіл. Шайырлы мұнайдың тығыздығы 1,000-ден жоғары, сондықтан оның мөлшері көп болған сайын, тығыздығы да жоғары болады.

Екінші жағынан мұнайдың құрамында еріген газдар көп болса, ол жеңілірек болады. Құрамында еріген газы бар мұнайдың тығыздығын мына формула бойынша анықтайды:

$$\rho_{\text{см}} = \frac{1}{b(\rho_{\text{м}} + \rho_{\text{г}} \Gamma_0)}]; \quad (2.2)$$

мұнда b – мұнайдың көлемдік коэффициенті;

$\rho_{\text{м}}$, $\rho_{\text{г}}$ – айырылған мұнай тығыздығы мен стандарттық жағдайдағы мұнай газының тығыздығы, кг/м^3 ;

Γ_0 – стандарттық жағдайдағы газ факторы, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Мұнайды фракциялық айдау кезінде жеке фракциялардың тығыздықтары осы фракциялардың қайнау температураларының жоғарылауымен бірге артады. Мұнайдың жалпы тығыздығы жеңіл және ауыр фракциялардың мөлшерлерінің қатынастарына байланысты. Сондықтан мұнайдың тығыздығы олардың құрамы туралы алғашқы көріністі береді.

Бензин фракциялары үшін бензол мен оның гомологтарының мөлшері ұлғайған сайын тығыздық та жоғарылайды. Мұнайдың және мұнай өнімдерінің тығыздықтарын білу әртүрлі есептеулер үшін қажет. Кейбір мұнай өнімдері үшін тығыздық нормалық көрсеткіш. Егер қысым мен температура өзгереді болса,

$$\rho_z = \rho_t \cdot \frac{273}{t + 273} P, \quad \rho_z = \frac{273}{22,4} \cdot \frac{MP}{T}. \quad (2.3)$$

Егер массалық үлесі, көлемдік үлесі, компоненттердің массасы белгілі болса, тығыздықты төмендегідей анықтауға болады.

$$\frac{100}{\rho} = \sum_1^n \frac{x_i}{\rho_4^{20}}, \quad 100 \rho = \sum_1^n (V \rho_4^{20})_i$$

$$\frac{G}{\rho} = \sum_1^n \frac{G_i}{\rho_4^{20} i} \quad (2.4)$$

Мысал есеп:

Орташа молекулалық массасы 64 тең, 60°C және қысымы 3 атм. кезіндегі газдың тығыздығын есептеңіз.

Шешуі: (2.3) – те теңдеуді пайдаланып есепті шығарамыз. Температураны Кельвинге, қысымды Паскальға айналдыру керек.

$$\rho_z = \frac{273}{22,4} \cdot \frac{64 \cdot 3 \cdot 039 \cdot 10^5 \cdot 10^{-5}}{333} = 7.12 \text{ кг / м}^3$$

2.2. Тұтқырлық

Мұнайдың маңызды қасиетінің бірі, оның тұтқырлығы. **Тұтқырлық** дегеніміз – сұйық бөлшектерінің қозғалыс кезінде бір-біріне қатысты орын ауыстыруындағы көрсеткен кедергілерін сипаттайтын сұйықтың қасиеті. Ол вискозиметр аспабының көмегімен анықталады. Мұнайдың тұтқырлығы мұнай құрамына, мұнайда еріген газ мөлшеріне, қысымға, температураға байланысты болады. Құрамында шайырлардың, асфальтендердің және парафиндердің болуы мұнай тұтқырлығына үлкен әсер етеді. Мұнайдың тұтқырлығы, оны өндіру, жинау және құбырлар арқылы тасымалдау кезінде қосымша энергия шығынын талап етеді.

Ньютон тұтқырлығының жалпы заңы (2.5) формуласымен өрнектеледі. Мұнайдың тұтқырлығы *динамикалық тұтқырлық* коэффициентімен – μ сипатталады.

Егерде мұнай ішінен бірдей S – аудандарға ие және бір-бірінен h – қашықтықта орналасқан екі параллельді жазықтықты ойша бөліп қарастырсақ, онда олар w – салыстырмалы жылдамдықпен өзара орын ауыстырған кезде ішкі үйкеліс күшін жоюы қажет:

$$F = \mu S \frac{dw}{dh} ; \quad (2.5)$$

мұндағы, μ – *динамикалық тұтқырлық* коэффициенті, оның өлшем бірлігі Па·с.

Тазартылған судың тұтқырлығы 20 °С кезінде 1 мПа·с (10^{-3} Па·с).

Жоғары құрамды парафині бар мұнайлар аномалды тұтқырлық қасиетіне ие, сондықтан ньютондық сұйықтарға жатпайды.

Динамикалық тұтқырлықтың кері шамасын *аққыштық* деп атайды және былай белгілейді:

$$\varphi = \frac{1}{\mu}$$

Мұнай тұтқырлығын сипаттау үшін *кинематикалық тұтқырлық* кең түрде қолданылады, бұл μ – динамикалық тұтқырлықтың ρ – тығыздыққа қатынасымен сипатталады:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}, \text{ оның өлшем бірлігі – м}^2/\text{с}. \quad (2.6)$$

Тұтқырлығы жоғары мұнай және мұнай өнімдерін сипаттау үшін қолданылатын *шартты тұтқырлық* (ШТ) – бұл 20°С кезінде 200см³ судың ағын уақыты мен берілген шарттағы сондай мұнай көлеміне қатынасымен өрнектеледі. Шартты тұтқырлық Сейболт секунды және Редвуд секундтарымен өрнектеледі (Сейболт пен Редвуд вискозиметрлерінде өлшенеді).

Тұтқырлық температураға тікелей байланысты (тәуелді) болғандықтан, әрқашан оны анықтау температурасы көрсетіледі (көбінесе 20°C және 50°C).

Қазақстанның бірқатар кен орындарындағы мұнайдың физика-химиялық қасиеттері 2.1-кестеде келтірілген.

2.1-кесте

Қазақстанның бірқатар кен орындарындағы газсыздандырылған мұнайдың құрамы мен қасиеті

Кен орны, қабат	Тығыздық кг/м ³	Тұтқырлық мПа·с	Күкірт %	Парафин %	Шайыр, асфальтендер, %
Жетібай					
III	863	47,2	0,23	19,1	16,95
V	870	58,6	0,13	22	15,7
VI	864	60,5	0,17	20,2	15,12
VIII	849	19,8	0,13	21,3	14,53
IX	848	21,4	0,09	18,6	10,2
X	841	14,1	0,23	21,2	9,15
XI	843	14,5	0,12	24,2	8,5
XII	839	11,5	0,31	19,4	8,78
XIII	832	10,3	0,28	20,5	7,31
тауарлы мұнай	850	12	0,18	21	13,8
Құмкөл					
Ю-I+Ю-II	821	11,7	0,11	11,7	5,9
Ю-III	823,4	14,2	0,2	11,9	6,1
Ю-IV	817,3	8,5	0,06	12,7	5,9
Борлық	820	22,4	0,68	16,5	7,02
Теңіз	810	1,5	0,6	4,5	0,1
Қарамандыбас					
IX	842	10,4	0,23	20,7	14,7
X	870	16,5	0,2	18,4	18,3
XII	874	30,5	0,17	20,3	16,39
Доссор, юралық	860	13,41	0,134	0,61	5

2.1-кестенің жалғасы

Құлсары, юралық пермотриастық	815 782	2,61 1,76	0,1 0,1	3,42 5,5	3,04 1,81
Прорва, юралық	870	7,46	1,25	3,16	24,19
Тереңөзек, Альб-сеноман Неоком	939 935	25,88 215,5	1,44 1,22	0,92 0,46	37,09 35,9
Мартыши, апт-неоком	889	100,812	0,37	2,6	27,35
Камышитовый, Аптский	836	11,27	0,08	1,2	9,98
Шұбарқұдық, Пермотриастық	878	56,71	0,47	2,14	36,9
Кенкияқ, юралық пермотриастық төменгі триастық	908 865 900	170,7 18,18 145	0,63 0,4 0,45	0 2,98 4,48	37,72 26,32 73,43
Жаңажол, К-II Тауарлы мұнай	870 825	8 6,9	0,6 0,67	6,7 3,3	8,5 5,7
Қаламқас, тауарлы мұнай	912	28	1,62	3,15	14,18
Өзен, XIII	847	13,37	0,17	24	12,64
XIV	841	9,72	0,13	29,4	10,7
XV	845	9,48	0,16	28,6	11,51
XVI	858	23,5	0,19	19,3	16,88

Барлық кен орындары үшін газсыздандырылған мұнайдың тұтқырлығы 20°C температураға, ал Өзен мен Қарамандыбас кен орындары үшін 50°C температураға арнап келтірілген.

2.3. Оптикалық қасиеттері

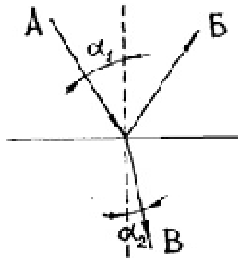
Мұнайдың бірінші сапалық сипаттамаларының бірі – оның түсі. Құрамына байланысты, қара түстен қоңыр қарадан қызғылтқа, сары және ақшыл сарыға дейін өзгереді. Мұнайдың көмірсутектері түссіз, мұнайдың түсі негізінен шайырлы-асфальтты қосылыстарға байланысты. Сондықтан құрамында шайырлы қосылыстардың мөлшері көп болған сайын және тығыздығы жоғары болған сайын мұнайдың түсі де қошқыл болады.

Көптеген мұнайлар флюоресценциялық қасиет көрсетеді – жарық сәулесінде бетте құбылмалы түстер пайда болады.

Мұнайдың және мұнай өнімдерінің оптикалық сипаттамаларының бірі – *сыну көрсеткіші*.

Сыну көрсеткіші мұнай өнімдерінің оларға түскен жарық сәулесін сындыру қабілетін сипаттайды. Әрбір мұнай өнімдері үшін түскен сәуле бұрышы синусының сәуленің сыну бұрышы синусына қатынасы тұрақты және бұл шама *сыну көрсеткіші*

деп аталады:
$$n = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2}$$



2.1-сурет. Фазалардың бөлу бетіне түскен жарық сәулесі

Сыну көрсеткішін рефрактометр деп аталатын құрал көмегімен анықтайды. Сыну көрсеткіші температура мен жарықтың толқын ұзындығына тәуелді. Жарық сәулесінің толқын ұзындығы неғұрлым үлкен болса, соғұрлым сыну көрсеткіші аз болады.

Мұнай өнімдерінің сыну көрсеткішін 20⁰С температурада $\lambda = 589$ нм толқын ұзындығында натрийдің сары сызықтары үшін анықтап, былай белгілейді: n_D^{20} . Сыну көрсеткішінің температураға тәуелділігі мына формуламен өрнектеледі:

$$n_D^{20} = n'_D + 0.00045 (t - 20) \quad (2.7)$$

мұндағы n'_D – тәжірибе температурасындағы сыну көрсеткіші; t – тәжірибе температурасы.

Мұнай өнімінің сыну көрсеткіші температураны жоғарылатқан сайын азаяды. Сыну көрсеткіші бойынша жеке көмірсутектердің, мұнай фракцияларының көмірсутектік құрамын бағалауға болады. Мұнай фракцияларының фракциялық құрамы ауырлаған сайын сыну көрсеткіші артады. Парафинді-нафтенді көмірсутектерге сыну көрсеткіші 1,49-дан артық емес фракциялар жатады. Сыну көрсеткішінің өзгерісі бойынша қатты көмірсутектердегі фазалық өзгерістерді бақылауға болады. Көмірсутектер мен олардың фракцияларын сандық және сапалық жағынан сипаттау үшін меншікті рефракция, меншікті дисперсия, рефрактометриялық айырымдарды анықтайды.

Меншікті рефракцияны анықтау үшін Л. Лоренц және Г. Лоренцтің формуласын қолданады:

$$r = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (2.8)$$

Меншікті рефракцияның молекулалық массаға көбейтіндісі молекулалық рефракция деп аталады:

$$R = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} V \quad (2.9)$$

мұндағы M – молекулалық масса; V – зерттеліп отырған заттың молекулалық көлемі.

Молекулалық рефракция заттың агрегаттық күйіне және температураға байланысты емес, оның физикалық мәні – бір моль заттың молекулаларының көлемдерінің қосындысы молекулалық рефракцияға тең. Молекулалық рефракция жеке заттар үшін аддитивті. Сонымен қатар, молекулалық рефракция атомдық рефракция мен байланыстар инкременттерінің қосындысына тең. Соңғы шаманың мәндері анықтамалық әдебиеттерде келтірілген. Көптеген тәжірибелер нәтижелеріне

қарап, молекулалардың бір метилен тобына ұзаруы молекулалық рефракцияны 4,6 бірлікке арттыратыны анықталды.

Рефрактометрлік айырымын ***R_i*** (рефракция параметрі, рефракция интерцепті) Куртц және Уор ұсынған:

$$R_i = n_D^{20} - \frac{\rho_4^{20}}{2} \quad (2.10)$$

Бұл тұрақты шама көмірсутектердің жеке кластары үшін тұрақты немесе жақын мәндерге тең (2.2- кесте).

2.2-кесте

Көмірсутектер қатарының рефрактометрлік айырымы (*R_i*)

Гомологтық қатар	<i>R_i</i>	Гомологтық қатар	<i>R_i</i>
Алкандар	1,0461	Полициклдік нафтендер	1,0285
Моноциклдік нафтендер	1,0400	Моноциклдік ароматтық	1,0627

Сыну көрсеткіштері мен тығыздықтар арқылы есептелген рефракция мәндері мұнай фракцияларының құрамын анықтауға мүмкіндік береді.

Сыну көрсеткішін мұнайдың жеке компоненттерінің тазалығын сипаттау үшін қолданады. Көмірсутектердің сыну көрсеткіштері тығыздық пен молекулалық массаға байланысты. Әртүрлі көмірсутектер үшін сыну көрсеткіштері дәл анықталған. Оларды қолдана отырып, мұнайдың жеке фракцияларының құрамын анықтауға болады. Мысалы, көмірсутектердің майлы қатары үшін (C_5H_{12} - $C_{10}H_{22}$) n_D^{20} шамасы 1,3575 - 1,4119 аралығында, ал ароматты көмірсутектердің бар екенін жоғарырақ сыну көрсеткіші (бензол үшін C_6H_6 $n_D^{20} = 1,5011$) дәлелдейді.

2.4. Температуралық және агрегаттық өзгерістер

Мұнай жеке химиялық қосылыс болмағаннан кейін, оның агрегаттық күйінің өзгеруі біртіндеп жүреді. Мысалы, сұйық күйден қатты күйге өтуі арасында қоюлану, ал қатты күйден сұйыққа өтуі арасында жұмсару болады. Осыдан, мұнайдың кату және балқу температуралары дәл шамалар емес, қандай да бір температуралар интервалын қамтитынын түсіндіруге болады.

Мұнайдың кату температурасы оның құрамына байланысты – парафині көп болса, кату температурасы да жоғары болады.

Шайырлы мұнайларда керісінше, шайыр көп болған сайын, кату температурасы төмендейді. Сонымен, мұнайдың кату температурасына байланысты оның химиялық құрамы туралы айтуға болады.

Мұнайдың булануы кезінде, басқа да күрделі қоспалар сияқты, бірінші ең жеңіл компоненттер буланады, және булану жағдайына байланысты жеңіл компоненттерге қоса кейбір ауыр бөліктері де ілесіп жатады. Сұйықтың булану жылдамдағына көптеген факторлар әсер етеді: температура, буланудың беттік шамасы, сұйық қабатының биіктігі, буларды алып өтетін ауаның ағу жылдамдығы. Сондықтан мұнайды сақтау үшін арнайы құрастырылған резервуарлар қажет.

Сұйықты қыздырған кезде бетіндегі бу қысымы біртіндеп жоғарылайды да ішкі қысымның шамасына жетеді. Бұл кезде барлық сұйық массасы бойынша буға айналады да сұйық қайнайды.

Жеке бір сұйықтың қайнауы кезінде, қайнап біткенге дейін температура тұрақты болып қалады. Егер мұнай сияқты күрделі қоспаларды алатын болсақ, онда температураны жоғарылатқан кезде қайнайды және қоспаның жеңіл бөліктері айдалады. Қайнаған сайын жеңіл бөліктер қайнау температуралары жоғары қатты компоненттермен ауыстырылады.

Сонымен, мұнайдың қайнау температурасы тұрақты шама болып есептелмейді, айдау барысында ол біртіндеп жоғарылайды, сондықтан мұнайға қатысты қайнаудың температуралық интервалы деп айтылады.

2.5. Жылулық қасиеттері

Мұнайды пайдаланудың негізгі бағыттарының бірі одан әртүрлі отын түрін өндіру. Сондықтан мұнайдың және мұнай фракцияларының маңызды сипаттамасы – 1 кг немесе 1 г отынның толықтай жануы кезінде бөлінетін жылу мөлшері (жану жылуы).

Жану жылуы калориметрлік бомбада – жоғары қысымдағы арнайы аппаратта оттегінің қатысуымен отынды жағу арқылы өте дәл анықталады. Мұнайдың жану жылуы өте жоғары болып есептеледі: 43250-45500 Дж/кг

(1 кал = 4,19 Дж) .

Мұнайдың жану жылуы оның тығыздығына байланысты: тығыздық төмен болған сайын, жану жылуы жоғары болады.

Мұнайдың элементтік құрамына байланысты да жану жылуын шамамен бағалауға болады. Ол үшін Менделеев өрнегі қолданылады:

$$Q=81 C + 300 H - 26 (O - S),$$

мұндағы, Q – жану жылуы;

C, H, O, S – көміртегі, сутегі, оттегі, күкірттің проценттің құрамы.

Келесі маңызды жылулық сипаттамасы ол – жылусыйымдылығы. Тұрақты қысымда массасы 1г мұнайды бір градусқа қыздыру үшін қажетті жылу мөлшері *меншікті массалық жылусыйымдылығы* деп аталады. Әртүрлі мұнайлардың жылусыйымдылықтары температуралары 0-ден 50⁰С аралығында аздап өзгереді, мұнайдың тығыздығы артса, жылусыйымдылығы төмендейді. Жылусыйымдылығы Дж/кг · °С өлшенеді.

Мұнай және мұнай өнімдерінің отқа күймейтіні туралы ұғымға байланысты маңызды сипаттамасы – *жарқылдау (жарқыту) температурасы*. Мұнай және мұнай өнімдерінің буларының ауамен қоспасы жалын жақындаған кезде қысқа жарқыл береді, осы кездегі температура жарқылдау температурасы.

Жоғары температурада осындай жағдай кезінде булар ғана емес, сұйықтың өзі жанады. Бұл кездегі температура *тұтану температурасы* деп аталады. Жарқылдау температурасы бойынша отқа күйгіштігін, құрамында жеңіл фракциялардың бар екенін анықтауға болады.

Жарқылдау температурасын анықтау үшін екі негізгі типті құрылғы кең қолданылады: ашық және жабық. Ашық құрылғы металл қойғышы бар металл табақшадан (Кливленд құрылғысы) немесе құм моншасына қойылған фарфор тигельден (Бренкен құрылғысы) тұрады.

Жабық құрылғыларда мұнай немесе мұнай өнімдерін мыс немесе жез цилиндрге құйып, кішкентай тесік жапқышы бар қақпақпен жабады. Тесік жапқышты ашқан сәтте тесікке кішкентай жанарғыдан жалын жақындатылады. Құрылғыға термометр орнатылған. Жарқылдау температурасына заттың қайнау температурасы, жеңіл қоспалардың бір бөлігі және қысым әсер етеді.

2.6. Электрлік қасиеттері

Құрғақ (сусыз) мұнай және мұнай өнімдері диэлектриктер болып келеді. Осы қасиеттеріне байланысты кейбір мұнай өнімдерін электроизоляциялық материалдар ретінде қолдануға болады. Мысалы, қатты парафиндер радиотехникада изоляциялық материал ретінде қолданылады, ал мұнай майлары (трансформаторлық, конденсаторлық және т.б.) трансформаторларды, конденсаторларды, реостаттарды майлау үшін қолданылады.

Мұнай және мұнай өнімдері үйкелген кезде электрленеді және бірнеше уақыт беткі қабатында электр зарядын ұстап тұра алады. Мұндай құбылыстар бензинді және мұнай өнімдерін құбыр бойымен айдағанда, мұнай еріткіштеріне жүн немес жібекті батырғанда байқалады. Статикалық электрленуде жинақталған зарядты бәсеңсіткенде ұшқын пайда болады және нәтижесінде мұнай өнімдерінің буларының тұтануы, жарылыс немесе өрт болуы мүмкін.

2.7. «Мұнай - газ» жүйесіндегі фазалық тепе-теңдік

Мұнай кен орнында құрамына, қысым, температураға байланысты әртүрлі агрегаттық күйде болуы мүмкін. Бір жағдайларда газ фазасы толықтай сұйық фазада ериді, ал келесі бір жағдайда сұйық мұнайдың бетіне мұнаймен фазалық тепе-теңдіктегі газдар орналасады.

Көпкомпонентті қоспаның әрбір компонентінің фазалық тепе-теңдігі келесі теңдікпен сипатталады:

$$Y = KX, \quad (2.9)$$

Мұндағы Y – берілген компоненттің газды фазадағы мольдік концентрациясы;

X – бұл компоненттің сұйық фазадағы мольдік концентрациясы;

K – тепе-теңдік константасы, яғни, қоспадағы газды және сұйық фазалардағы берілген компоненттің концентрацияларының қатынасы.

Тепе-теңдік константасы тәжірибе арқылы анықталады, себебі, компоненттердің санының көптігіне байланысты есептеу өте күрделі. Дегенмен, берілген кендегі мұнайдың негізгі компоненттерін ғана есепке ала отырып, және қысым мен температура белгілі болса, қоспа қандай фазалық күйде екенін есептеу арқылы да анықтауға болады. Және соған сәйкес, кенді пайдалану процесінде қысым мен температураның төмендеуі кезінде мұнайдың фазалық күйінің өзгерісін болжауға болады.

Жалпы түрде фазалық алмасуда температураның қысымға байланысты тәуелділігі Клаузиус – Клапейрон теңдеуімен беріледі:

$$dP / dT = Q / T \Delta V ,$$

мұндағы T және Q – фазалық алмасудағы температура мен жылулық, сәйкесінше;

dP/dT – “қысым-температура” координаттарындағы қисықтың қисайғанын көрсететін туынды;

ΔV – фазалық алмасудың нәтижесіндегі көлем өзгерісі.

Генри заңына сәйкес, әрбір газтәрізді компоненттердің ерігіштігі оның ерітінді бетіндегі қысымына тура пропорционал:

$$V_r = \alpha V_{ж} P, \quad (2.10)$$

мұндағы V_r – қалыпты қысымға келтірілген еріген газдың көлемі;

α – газдың ерігіштік коэффициенті, яғни, 10^5Па қысым кезінде 1м^3 берілген сұйықтықта еріген газдың мөлшері.

$V_{ж}$ – газ еріген сұйық фазаның көлемі;

P – ерітіндінің бетіндегі газдың қысымы.

Көмірсутектік газдар салыстырмалы төмен қысымда Генри заңынан аз ауытқиды. Жоғары қысым кезінде мұнайдың газда, газдың мұнайда өзара еруі байқалады. Көмірсутектік газдар үшін ерігіштік коэффициенті 0,3 -2,0 арасында тербелмелі болады.

Берілген газтәрізді компоненттің сұйықта еруі оның газ фазадағы парциалдық қысымы сұйықтағы парциалдық қысыммен теңескенше жүре береді (Рауль заңы).

$$P_1 = P_2 X \quad (2.11)$$

мұндағы P_1 – сұйықта еріген газтәрізді компоненттің парциалдық қысымы;

P_2 – берілген температурадағы осы компоненттің қаныққан буының қысымы;

X – сұйықтағы берілген компоненттің мольдік концентрациясы.

Жоғарыда айтылғандай, фазалардың тепе-теңдігі кезінде газдағы және сұйық фазадағы әрбір компоненттің парциалдық қысымдары тең. Тепе-теңдік константасы температура мен қысымға байланысты: температураның жоғарылауымен газдың ерігіштігі кемиді, олай болса, оның сұйық фазадағы мольдік концентрациясы азаяды.

Құрамында көмірсутектер C_4 -тен жоғары болмайтын көмірсутектік газдар (кұрғақ газдар), ауыр компоненттері бар газдарға (майлы газдар) қарағанда Генри заңына көбірек бағынады. Құрғақ газдар үшін ерігіштік коэффициенті кен қысымы шеңберінде тұрақты болып қалады, ал майлы газдар үшін ол қысымға пропорционалды өзгереді.

Газдың ерігіштігіне мұнайдың тығыздығы әсер етеді. Ауыр мұнайларда, жеңілдерге қарағанда газдың ерігіштігі төмен. Бұл газдар мен жеңіл мұнайлардың химиялық ынтықтылығымен түсіндіріледі. Ауыр көмірсутектері бар майлы газдар мұнайда жақсы ериді. Ал көмірсутекті емес газдардың ішіндегі мұнайда жақсы еритін газ – көмірқышқыл газы, нашар еритіндерге – азот, көмірсутектерге осылардың арасындағы орташа ерігіштік тән. Мұнайдан өзінде еріген газдардың бөлінуі кері ретпен жүреді: қысымның төмендеуімен бірінші азот, содан кейін құрғақ газдар, майлы газдар және соңынан көмірқышқыл газы бөлінеді.

Мұнайда газдардан бөлек аз мөлшерде қатты компоненттер (парафин, асфальтен) ериді. Және бұл компоненттер ерітіндіден температура мен қысымды төмендеткенде бөлінуі мүмкін. Маңыздысы мұнайдан парафиннің өндіру кезінде бөлінуі: құбырларда тұнып қалған парафиндер оның қызметін киындатады.

Парафиндер мен асфальтендер сұйық пропанарда да ерімейді, егер температурасы 30°C тан аспаса, мұнай кендерінен бөлінуін күтуге болады.

Жоғары қысымда мұнай газдарда ериді. Бұл құбылысты кері конденсация деп атайды. Мұнай негізінен сығылмайды, соған байланысты оның тығыздығы қысымның артуымен оншалықты өзгере қоймайды. Керісінше, газдар өте жақсы сығылады және жоғары критикалық температурада да, қысымда да, мысалы, $1 \cdot 10^5$ Па қысым кезіндегіге қарағанда, $5 \cdot 10^7$ Па қысым кезінде 500 рет кіші көлем алады. Жоғары критикалық температурада газдардың тығыздығы өте жоғары болатыны есептелген, яғни 1л пропанның массасы 1009 г, этанның массасы 1017 г. болар еді, бұл кезде орташа тығыздықтағы 1л мұнайдың массасы шамамен 850г болады. Сонда жоғары қысымда сығылған газдардың тығыздығынан аз тығыздықтығы мұнай сығылған этанда, пропанда немесе олардың қоспаларында ериді. 1л газдың массасы көп болған сайын, яғни оның тығыздығы артқан сайын, мұнай төмен қысымда сығылған газ ерітіндісіне өтеді.

Мұнай көмірқышқыл газында және аз мөлшерде пентан мен гексан қосылған болса, метанда да жақсы ериді. Ерітіндіге жеңіл көмірсутектерде де ерімейтін асфальтендерден басқа,

барлық мұнай өтуі мүмкін. Мұнайдың газдағы кері конденсациясы газ-конденсатты кендердің түзілу себебі ретінде қарастырылады. Сонымен қатар, қоспаның газ және сұйық мұнайға бөлінуі жүретін төмен қысымдағы мұнайдың алмасу немесе көшу себебі.

Ерігіштік және еріту қабілеттілігі. Сумен мұнай да, мұнай көмірсутектері де араласпайды, ал бір-бірінде еруі өте төмен. Дегенмен мұнай өнімдерінің және көмірсутектерінің суда және керісінше, судың мұнай өнімдері мен көмірсутектерінде ерігіштігін ажырата білу керек. Мұнай өнімдерінің суда ерігіштігі өте төмен және бензиннен одан да ауыр өнімдерге, керосиндерге және майлау майларына қарай төмендейді. Температураны жоғарылатсақ, ерігіштік артады. Мұнай көмірсутектерінде су өте аз мөлшерде – 40°C кезінде 0,003% - тен 0,13% -ке дейін ериді.

Қанықпаған көмірсутектерде су жақсы ериді. Еріту қасиеті жағынан ароматтық көмірсутектер де қанықпаған көмірсутектерге жақын. Метанды көмірсутектер ең аз ерітетіндерге жатады. Барлық көмірсутектердің молекулалық массалары артқан сайын суға қатысты еріту қабілеттіліктері де азаяды.

Бензиннің суда ерігіштігіне қарағанда, судың бензинде ерігіштігі біраз жоғары болады.

Мұнай өнімдерінің тығыздығы артқан сайын, оларда судың еруі төмендейді. Бірдей мұнай өнімі үшін судың ерігіштігі температураның жоғарылауымен артады.

Судың және мұнай өнімдерінің бір-бірінде ерігіштігінің практикалық маңызы зор, мысалы, мотор майынан онда еріген судың микротамшылар немесе мұз кристалдары түрінде бөлінуі қозғалтқыштың жұмысын қиындатады.

Мұнай қасиетінің маңызы көмірсутекті газдарды еріту. Мұнайдың 1м³ көлемінде 400 м³ газ еруі мүмкін, ол табиғи газдың суда ерігіштігінен шамамен 10 есе көп.

Табиғи көмірсутекті газдар құрамындағы метанның және оның гомологтарының мөлшеріне байланысты құрғақ және майлы болып бөлінеді. Құрғақ газда 98,8% метан, ал майлыда 50% - ке дейін этан, пропан, бутан және жоғары көмірсутектер болады. Майлы газ мұнайда құрғақ газға қарағанда жақсы ериді.

Белгілі бір жағдайларда сұйық көмірсутектер газдарда ериді. Егер газды фазаның көлемі мұнай көлемінен артық болса, онда қысымды 20МПа дейін көтергенде және 90–95°C температурада сұйық көмірсутектер бу тәрізді күйге өтіп, газда ериді. Сұйық көмірсутектердің мұндай қасиеттері мұнайда көмірсутек газдарының еру процесіне қарама – қарсы процесс кері немесе ретроградты булану деп аталады.

Мұндай жағдайлар Жер қыртысының терең бөліктерінде жүреді. Беткі қабатқа газды бөліп алу кезінде температура және қысым бірден төмендейді және газды қоспадан сұйық көмірсутектер түрінде конденсаттар бөлінеді. Бұл құбылыс кері конденсация деп аталады. Мұнай газтәріді жағдайда болып және бос газдармен қанығатын газ кендерін газконденсатты деп атайды. Мұндай кендердегі конденсаттың мөлшері шамамен 50 ден 300–400 см³/м³ жетеді.

Жаттығулар

1. Мұнайдың тығыздығына қандай факторлар әсер етеді?
2. Мұнай және мұнай өнімдерінің температуралық сипаттамаларын көрсетіңіз.
3. Мұнай өнімдерінің сыну көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі.
4. Жаркылдау және тұтану температураларының негізі.
5. Қысымға байланысты мұнайдың газдарда ерігіштігі.

3. МҰНАЙДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫ

Мұнайдың химиялық қасиеттерін қарастырғанда оның үш түрлі құрамын айыра білу керек: фракциялық, топтық және элементтік.

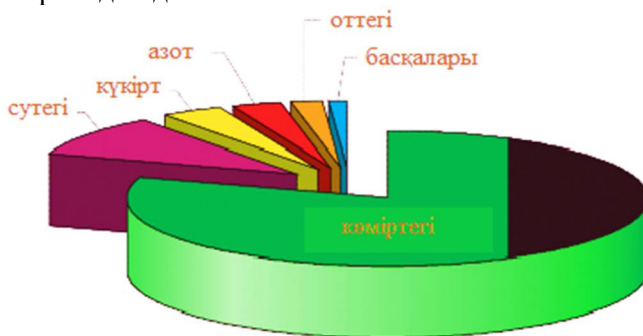
3.1. Мұнайдың элементтік құрамы

Мұнайдың құрамы мен қасиеттері кен орнына байланысты әртүрлі болады және ол біраз алшақтықты көрсетуі мүмкін.

Көптеген химиялық анализдерден кейін, мұнайдың негізінен көміртегі мен сутегіден – 79,5-87,5 және 11,0-14,5% массада, сәйкесінше, тұратыны анықталған (3.1-сурет). Сонымен қатар мұнайдың құрамында күкірт, оттегі және азот кездеседі. Олардың жалпы мөлшері 0,5-8% құрайды. Мұнайдың құрамында өте аз концентрацияда ванадий, никель, темір, алюминий, мыс, магний, барий, стронций, марганец, хром, кобальт, молибден, калий, натрий, мырыш, кальций, күміс, галлий және т.б. металдар да бар. Аталған элементтер химиялық қосылыстардың әртүрлі класын түзеді. Көмірсутектер-мұнайдағы химиялық қосылыстардың ең бастысы. Олардың мұнайдың құрамында бар екенін 1817 жылы швейцар ғалымы Н. Соссюр анықтаған.

3.1-кестеде (3.1-сурет) кейбір жанғыш қазбалардың элементтік құрамы келтірілген.

Мұнайдың құрамында көмірсутектерден басқа да химиялық қосылыстар кездеседі.



3.1-сурет. Мұнайдың элементтік құрамы

Күкірт барлық мұнайда бар. Олардағы күкіртті қосылыстардың түрлері өте көп. Кейбір мұнайларда бос күйіндегі күкірттер кездессе, басқаларында күкіртсутек және күкірторганикалық (меркаптандар, сульфидтер) қосылыстар түрінде болады.

Күкіртті қосылыстардың негізгі бөлігінің молекулалық массасы ауқымды және қайнау температурасы да жоғары. Сондықтан күкіртті қосылыстардың 70-тен 90%-ға дейін мөлшері мазуттар мен гудрондарда шоғырланған.

3.1-кесте

Кейбір жанғыш қазбалардың элементтік құрамы, %

Қазбалар	Көміртегі	Сутегі	Оттегі, күкірт және т.б.
Мұнай	79, 5- 87,5	11, 0-14,5	0, 5-8,0
Сланец	76,6	9,2	14,2
Құрғақ торф	57,7	6,1	36,2
Тас көмір	81,3	5,2	13,5
Қоңыр көмір	74,8	5,1	20,1

3.2. Мұнай және мұнай өнімдерінің топтық химиялық құрамы

Мұнайдың топтық химиялық құрамы деп, көміртегі және сутегі атомдарының қосылыстарының құрылысы мен қатынасын сипаттайтын мұнайдың құрамындағы белгілі бір химиялық топтың көмірсутектерін атайды. Көмірсутектік құрам бойынша: метан-нафтенді; нафтен-метанды; ароматты-нафтенді; нафтенді-ароматты; ароматты-метанды; метанды-ароматты; метанды-ароматты-нафтенді деп бірнеше топтарға бөлінеді. Бірінші болып мұнайдың құрамындағы көп көмірсутектің аты қойылады.

Алкандар (парафинді көмірсутектер). Жалпы формуласы C_nH_{2n+2} . Мұнайдағы алкандардың мөлшері мұнай кен орнына байланысты және ол 25—30 % құрайды. Кейбір кенорындарында, ондағы еріген газдарды есептегенде алкандардың мөлшері 50—70% жетеді. Бір мұнайдың әртүрлі фракцияларында алкандардың мөлшері бірдей емес және фракцияның молекулалық массасы мен қайнау температурасы артқан сайын, оның мөлшері азаяды. Мысалы, 300°C дейінгі температурада қайнайтын мұнай фракциясындағы алкандардың мөлшері 88 % жетеді, ал қалған фракцияларында оның мөлшері 5—10 % дейін төмендейді.

Структурасына байланысты алкандар нормальді және изоалкандар деп бөлінеді. Алкандардың изомерлік құрылымы олардың физикалық және химиялық қасиеттеріне әсер етеді. Сұйық изоалкандардың қайнау температуралары және қатты изоалкандардың балку температуралары нормальді алкандарға қарағанда төмен болады.

Нормальді алкандар төмен және орташа температураларда, әсіресе оттегіге байланысты инертті қасиет көрсетеді. Бұл құрамында нормальді алкандары бар бензиндердің жоғары химиялық тұрақтылығына себеп болады. Изоалкандар болса, орташа температураларда төмен тұрақтылықты көрсетеді.

Температураның жоғарылауымен нормальді және изоалкандардың тұрақтылығы біртіндеп төмендейді. Тұрақтылықтың төмендеуі алғашында нормальді алкандар мен изоалкандарда бірдей қарқынмен жүреді, бірақ 250 – 300°C температурада нормальді алкандардың тотықтырғышпен әрекеттесу жылдамдығы бірден артып, тұрақтылығының төмендеуі бірдей молекулалық массасы бар изоалкандарға қарағанда жоғарылайды. Бұл изоалкандардың нормальді алкандарға қарағанда жоғары детонациялық тұрақтылығын түсіндіреді.

3.2-кесте

Алкандар

Анықтамасы	Алкандар — молекулаларында барлық көміртегі атомдары sp^3 гибридтелген күйде және бір-бірімен тек σ -байланыс арқылы байланысқан көмірсутектер			
Жалпы формуласы	C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$)			
Гомологтық қатары	Алкандар		Алкилдер (алкил радикалдары)	
	CH_4 CH_3-CH_3 $CH_3-CH_2-CH_3$ $CH_3-(CH_2)_2-CH_3$ $CH_3-(CH_2)_3-CH_3$ $CH_3-(CH_2)_4-CH_3$ $CH_3-(CH_2)_5-CH_3$ $CH_3-(CH_2)_6-CH_3$ $CH_3-(CH_2)_7-CH_3$ $CH_3-(CH_2)_8-CH_3$ $CH_3-(CH_2)_9-CH_3$ $CH_3-(CH_2)_{10}-CH_3$	метан этан пропан бутан пентан гексан гептан октан нонан декан ундекан додекан	$-CH_3$ $-CH_2-CH_3$ $-CH_2-CH_2-CH_3$ $-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$ $-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$ $-CH_2-(CH_2)_4-CH_3$ $-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$ $-CH_2-(CH_2)_6-CH_3$ $-CH_2-(CH_2)_7-CH_3$ $-CH_2-(CH_2)_8-CH_3$ $-CH_2-(CH_2)_9-CH_3$ $-CH_2-(CH_2)_{10}-CH_3$	метил этил пропил бутил пентил гексил гептил октил нонил децил ундецил додецил
Кеңістіктегі құрылысы	Метан CH_4 — тетраэдр Алкандар $n \geq 4$ болғанда — зигзаг тәрізді құрылысты			
Изомерлері мен номенклатурасы	Алкандар		Алкилдер	
	<i>Тізбектер изомері</i> ($n=4$ бастап) C_4H_{10} : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ н. бутан $CH_3-CH-CH_3$ метилпропан $\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$ (изобутан) C_5H_{12} : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ н. пентан $CH_3-CH-CH_2-CH_3$ метилбутан $\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$ (изобутан) $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$ диметил-пропан		<i>Тізбектер изомері</i> ($n=3$) C_3H_7: $-CH_2-CH_2-CH_3$ пропил $-CH-CH_3$ изопропил $\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$ C_4H_9 : $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ бутил $-CH_2-CH-CH_3$ изобутил $\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$ $CH_3-CH-CH_2-CH_3$ $\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$ екіншілік-бутил $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$ үшіншілік-бутил	

Циклоалкандар (нафтенді көмірсутектер). Өртүрлі мұнайларда циклоалкандардың мөлшері 25 – тен 75 % жетеді, ал кейбір мұнайдың жеке фракцияларында 80% жетеді. Циклоалкандар мұнайдың барлық фракцияларында кездеседі, және фракцияның молекулалық массасы мен қайнау температурасы артқан сайын, олардың мөлшері де көбейеді.

3.3-кесте

Циклоалкандар

Анықтамасы	Циклоалкандар (циклопарафиндер) – үш және одан да көп көміртегі атомдарының циклдік қосылыстарынан тұратын қаныққан көмірсутектер. Алициклді көмірсутектерге жатады.
Жалпы формуласы	C_nH_{2n} ($n \geq 3$)
Циклді қосылыстар	Тізбектер изомерлері Классаралық изомерия.

Алкандер және алкиндер – сәйкесінше, қос және үш байланысы бар, қанықпаған көмірсутектер.

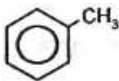
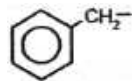
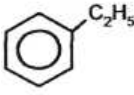
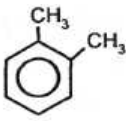
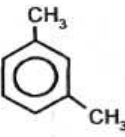
3.4-кесте

Анықтамасы	Алкендер (олефиндер) — молекулаларында екі көміртегі атомы sp^2 гибридтелген және қос байланыс арқылы байланысқан көмірсутектер. (байланыс ұзындығы $>C=C<$ 0,133 нм)	
Жалпы формуласы	C_nH_{2n} ($n \geq 2$)	
Гомологтық қатар, изомерлер, номенклатура асы	1. $CH_2 = CH_2$ этен(этилен); радикал $CH_2 = CH-$ винил 2. $CH_2 = CH - CH_3$ пропен (пропилен); радикал $CH_2 = CH - CH_2 -$ аллил 3. C_4H_8 : $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ бутен-1 (бутилен) $\begin{array}{c} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown & / \\ & C = C \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$ цис-бутен-2 $\begin{array}{c} CH_3 & & H \\ & \diagdown & / \\ & C = C \\ & / & \diagdown \\ H & & CH_3 \end{array}$ транс- бутен-2 $CH_2 = C - CH_3$ $\quad \quad$ $\quad \quad CH_3$ 2-метилпропен-1 (изобутилен) Изомерлер түрлері: а) тізбек изомері; б) қос байланыстың орналасу изомері; в) цис, транс-изомер; г) классаралық изомер («Циклоалкандар» қара).	
Анықтама	Алкиндер – молекулаларында екі атом көміртегі sp - гибридтелген және бір-бірімен үш байланыс арқылы байланысқан көмірсутектер. (байланыс ұзындығы $-C \equiv C-$ 0,120 нм).	
Жалпы формуласы	C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$)	
Гомологтық қатар, изомерлер, номенклатура асы	1. $HC \equiv CH$ этин (ацетилен); радикал $HC \equiv C-$ этинил 2. $HC \equiv C - CH_3$ пропин (метилацетилен) 3. $HC \equiv C - CH_2 - CH_3$ бутин-1(этилацетилен) $CH_3 - C \equiv C - CH_3$ бутин-2 (диметилацетилен) 4. $HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$ пентин-1 $CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$ пентин-2 $HC \equiv C - CH - CH_3$ 3-метилбутин-1 $\quad \quad$ $\quad \quad CH_3$ Изомерлер түрі: а) тізбек изомері; б) үш байланыстың орналасу изомері; в) алкиндер мен алкадиендер арасындағы изомер: $\swarrow$ C_3H_4 $\searrow$ $CH_3 - C \equiv CH$ пропин $CH_2 = C = CH_2$ пропADIEN	

Арендер. Ароматтық қатардағы қарапайым көмірсутек – бензол C_6H_6 . Оның құрылысы үш кезектескен қос және бір байланыстары бар алтыбұрышты сақиналы болып келеді. Моноциклді арендер үшін жалпы формуласы C_nH_{2n-6} . Мұнайдағы арендердің жалпы мөлшері көп емес. Бензинді фракцияларда оның мөлшері 5 – 25% аспайды және мұнай кен орнына байланысты болады. Ауыр фракцияларда 35 %-ға дейін жетіп қалады.

3.5-кесте

Арендер

Анықтама	Ароматты көмірсутектер (арендер) — молекулаларында алты атом көміртегіден тұратын ерекше циклді топтамасы бар қосылыс.
Жалпы формула	C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$) □ бензолдың гомологтық қатары үшін
Гомологтық қатар, изомерлер, номенклатурасы	 1. C_6H_6 бензол;  радикал $-C_6H_5$ фенил  2. C_7H_8 толуол;  радикал $C_6H_5CH_2-$ бензил (метилбензол, фенилметан) 2. C_8H_{10} :  этилбензол  о-ксилол (1,2-диметил-бензол)  м-ксилол (1,3-диметил-бензол)  п-ксилол (1,4-диметил-бензол)
Физикалық қасиеттері	Бензолдың гомологтық қатарының алғашқы мүшелері – өткір иісті түссіз сұйықтықтар. Олардың тығыздығы 1-ден төмен (судан жеңіл). Суда ерімейді. Бензол және оның гомологтары көптеген органикалық заттар үшін жақсы еріткіштер болып есептеледі.

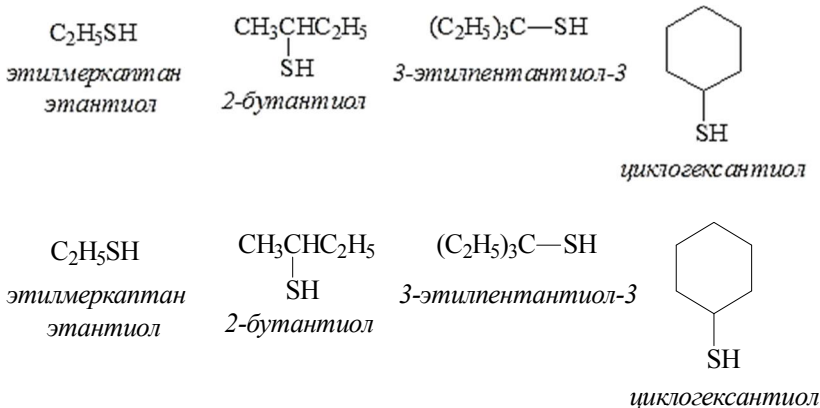
3.3. Мұнайдың гетероатомдық қосылыстары

Мұнайдың құрамында көмірсутектерден басқа органикалық гетероатомдық қосылыстар кездеседі.

Күкіртті қосылыстар. Күкірт – мұнай және мұнай өнімдеріндегі ең көп тараған гетероэлемент, оның мұнайдағы мөлшері 5-6 %-ке дейін, кейде 14 %-ке жетеді.

Күкіртті қосылыстар (меркаптандар- $R-SH$, сульфидтер- $R-S-R$, күкіртсутектер- H_2S , тиофан және тиофендер) металдарды қатты коррозияға ұшыратады және мұнайдың тауарлық сапасын төмендетеді. Еркін күкірт мұнайда сирек кездеседі және күрделі күкіртті қосылыстарға ыдырайды. Зияндық (улы) қасиеті бойынша барлық осы аталған күкіртті қосылыстардың ішінде күкіртсутегі ең қауіпті болып табылады.

Меркаптандар (тиолдар) бензинді фракцияларда кездеседі. Жағымсыз иісті болғандықтан оларды қалаларда газбен қамтамасыз ету орталықтарында газ желілерінің бұзылуларын тексеру мақсатында қолданады. Оларды тұрмыстық газдарға иіс бергіш ретінде қолданады. Мұнайдың құрамында меркаптандардың мөлшері көп болмайды. Мұнай меркаптандары өте жақсы зерттелген. Олардың бірден сегізге дейін көміртегі атомы бар біріншілік, екіншілік, үшіншілік және моноциклдік меркаптандарды қосқанда елуден аса жеке қосылыстары кездеседі. Мысалы,

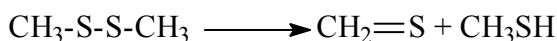
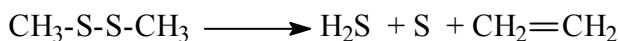
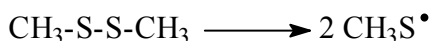


Меркаптандар тауарлық өнімдер үшін зиянды қоспа, себебі түсті металдардың коррозияға ұшырауына себепші болады, крекинг-бензиндерінің шайыр түзуіне ықпал етеді және мұнай өнімдерінің иісін жағымсыз етеді.

Сульфидтер – мұнайдың құрамында кездесетін жеті көміртегі атомына дейін болатын күкіртті қосылыстардың негізгі бөлігі. Олар мұнайды айдау кезінде бензинді дистиллятқа келіп түседі. Сульфидтердің бензиндегі, керосиндегі, дизельдік отындардағы мөлшері осы фракциялардағы күкіртті қосылыстардың қосындыларынан 50-80% аралығында болады.

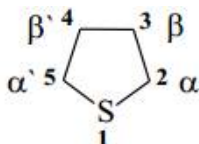
Химиялық қасиеттері бойынша сульфидтер - сілтілермен әрекеттеспейтін, күкірт қышқылында жақсы еритін бейтарап заттар.

Кейбір мұнайларда аз мөлшерде дисульфидтер (RSSR) де кездеседі. Оларды 200°C–қа дейін қыздырған кезде күкірт, күкіртсутек және меркаптандар түзеді:

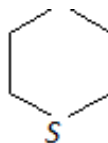


диметилдисуль-	тиоформ-
фид	альдегид,
	метантион

Мұнайдың құрамынан табылған моноциклді сульфидтер - күкірт атомы бар қаныққан бес- немесе алтымүшелі гетероциклдер.



*Тиофан немесе
тетраметиленсульфид*

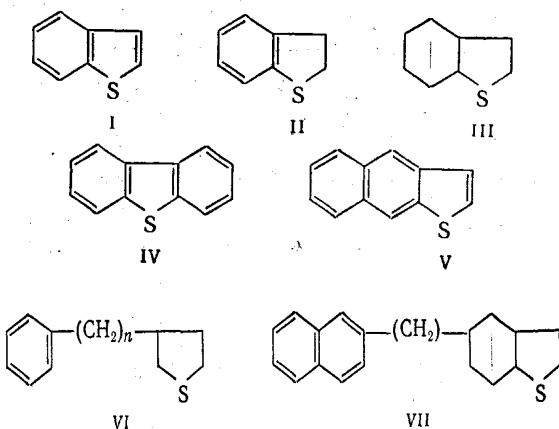


Пентаметиленсульфид

Циклді сульфидтер металдармен әрекеттеспейді, ашық тізбекті сульфидтерге қарағанда олар термиялық тұрақты болып келеді. Әртүрлі мұнайлардан моноциклді сульфидтердің 20 шақты жеке туындылары табылған.

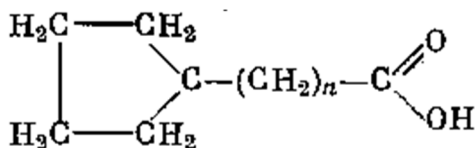
Физикалық және химиялық қасиеттері жағынан бензолға ұқсайтын - тиофен мұнайды жоғары температурада өңдеу кезінде табылған, ал қазіргі кезде біріншілік айдау кезіндегі фракциялардан да табылып жүр.

Полициклді күкіртті қосылыстар айдау кезінде керосинді және майлы фракцияларға түседі. Мұнайдан жеке жоғары молекулалық күкіртті қосылыстарды бөліп алу күрделі процесске жатады. Көптеген зерттеушілердің тұжырымдары бойынша жоғарымолекулалық күкіртті қосылыстардың түрлеріне: бензтиофен (I), бензтиофан (II), тионафтен (III), дибензтиофен (IV), нафтотиофен (V), конденсацияланбаған жүйелер (VI, VII):



Оттекті қосылыстар мұнайдың құрамында 10%-дан көп емес. Оттекті қосылыстарға: нафтен қышқылдары, май қышқылдары, фенолдар жатады. Мұнай фракцияларында оттегінің мөлшері қайнау температурасының жоғарылауымен артады. Көптеген оттекті қосылыстар қышқылдар болғандықтан оларды мұнай немесе мұнай фракцияларынан сілтілер арқылы бөліп алуға болады.

Нафтен қышқылдары бес мүшелі нафтен сақинасынан тұрады:



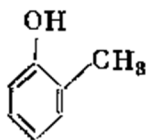
Нафтен қышқылдары карбон қышқылдарының барлық қасиеттеріне ие. Мұнай өнімдерінде нафтен қышқылдары болса, металдарды коррозияға ұшырату қасиеті артады.

Әртүрлі мұнайларда аз мөлшерде болса да, көміртегі атомының саны бірден он бірге дейінгі нормальді және тармақталған тізбекті барлық қаныққан алифатты қышқылдар табылған. Олардың физикалық және химиялық қасиеттерінде нафтендерден көп айырмашылық жоқ.

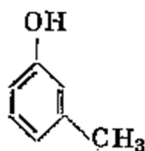
Мұнайдың құрамында аз мөлшерде ароматты спирттер – фенолдар кездеседі:



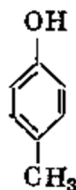
фенол



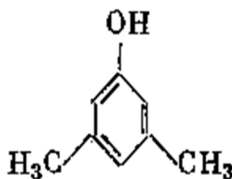
ортокрезол



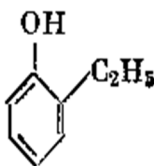
м-крезол



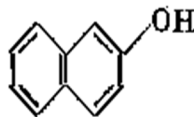
п-крезол



ксиленол



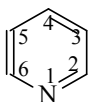
этилфенол



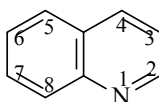
β-нафтол

Фенолдар қышқылдар сияқты сілтілермен әрекеттесіп, тұз түзеді. Осының себебінен фенолдар мұнайдан немесе мұнай фракцияларынан нафтенді және алифатты қышқылдармен бірге бөлінеді.

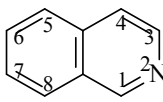
Азотты қосылыстар мұнайдың жоғары қайнау фракцияларында және мұнайды айдаудың қалдықтарында кездеседі (1%-дан аспайды). Мұнайдың азотты қосылыстарын негізді және бейтарап деп бөледі. Азотты негіздердің мөлшері барлық азотты қосылыстардың суммасынан шамамен 30%-ды құрайды. Азотты негіздер мұнайдан әлсіз қышқылдармен әрекеттесу арқылы бөлінеді. Азотты негіздерге пиридиннің, хиолиннің гомологтары жатады.



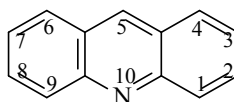
Пиридин



Хиолин



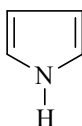
Изохиолин



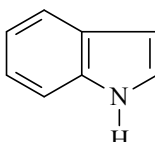
Акридин

Бейтарап заттар мұнайдағы азотты қосылыстардың көп бөлігін құрайды және мұнайдың жоғарымолекулалық бөлігінде кездеседі.

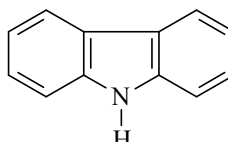
Олардың құрылысы мен қасиеттері аз зерттелген. Дегенмен, кейбір мұнайларда пиррол, индол, карбозолдың гомологтары табылған:



Пиррол



Индол



Карбазол

Азотты қосылыстар термиялық тұрақты және мұнай өнімдерінің эксплуатациялық сапасына аса көп әсер етпейді. Азотты негіздер дезинфекциялағыш заттар, коррозия ингибиторы, күшті еріткіштер, майлағыштар мен битумдарға қосымшалар ретінде қолданылады. Бірақ мұнайды өңдеу кезінде мұнай өнімдерін шайырлануға және түстерін қарайтуға әсер етеді.

Асфальтты-шайырлы бөлігі органикалық қосылыстардың белгілі кластарына жатпайды, құрамына гибриді құрылымды азот, күкірт, оттегі, ванадий, никель, темірі бар жоғары молекулалық қосылыстар кіреді.

Шайырлар молекулалық массасы 600 –1000 г/моль қатты аморфты заттар немесе қара қоңырдан қоңыр түске дейінгі қою сұйықтықтар. Шайырлар тұрақсыз заттар. Олар қалыпты температурада да ауадағы оттегімен жеңіл тотығады да асфальтендер түзеді. Ал ауасыз кезде 260 – 300°C температурада асфальтендерге айналады. Шайырлар күкірт қышқылы ерітіндісіне өтіп, жеңіл сульфаттанады, отындар мен майларды тазалау әдісі осыған негізделген.

Асфальтендер молекулалық массасы 2000–4000 г/ моль, құрамы жағынан шайырларға ұқсас қара қатты зат.

Күлді бөлігі – мұнайды жаққаннан кейінгі темір, никель, ванадийден тұратын минералды қосылыстар. Шайырларда никель негізінен порфиринді комплекстер түрінде, ал ванадий мұнайдың шайырлы-асфальтті бөлігіне кіретін ароматты қосылыстармен комплекстер түзеді.

Жаттығулар

1. Сол және оң жақтағы қатардағы түсініктерді бір-бірімен сәйкестендіріп жазу керек:

Парафиндер	Бензол, ксилол, толуол
Олефиндер	Парафиндер
Ароматты көмірсутектер	Орто-, пара-, мета-ксилолдар
Қаныққан қосылыстар	C_nH_{2n+2}
Қанықпаған көмірсутектер	C_nH_{2n-6}
Изомерлер	C_nH_{2n}
Циклдік қосылыстар	Бутендер

2. Мұнайдың құрамында көмірсутектерден басқа тағы қандай элементтер бар?

3. Мұнайдың жеңіл фракциялары қандай температура аралықтарында бөлінеді?

4. Күкіртті қосылыстар мұнайдың сапасына қалай әсер етеді?

5. Оттекті қосылыстарға нелер жатады?

6. Азотты қосылыстардың мұнай және мұнай өнімдеріне әсері?

3.4. Мұнайдың жіктелуі

Әртүрлі кен орындарының мұнайлары және бір кен орны, бірақ әртүрлі ұңғымалардан алынған мұнайлар физикалық және химиялық қасиеттері жағынан бір бірінен ерекшеленіп тұрады. Мұнайды өңдеуге жіберуді қасиеті арқылы анықтайтын болғандықтан оның химиялық табиғатын сипаттайтын мұнайдың жіктелуін білу қажет.

Мұнайдың химиялық жіктелуі.

Химиялық жіктелу мұнайдың құрамында көмірсутектердің бір немесе бірнеше кластарының болуымен негізделеді. Топтық химиялық құрамы бойынша мұнай кластары оның барлық сынамасы бойынша емес, тек 300⁰С температураға дейін қайнайтын фракцияларымен анықталады. Осы фракцияға жататын бір класс көмірсутектерінің мұнайын үш типке бөледі: 1) метанды (М); 2) нафтенді (Н); 3) ароматты (А).

Егер 300⁰С дейін қайнайтын фракцияларда 25%-дан жоғары басқа кластардың көмірсутектері болса, онда мұндай мұнайларды аралас типті мұнайларға жатқызады: 1) метанды-нафтенді (НМ); 2) нафтенді-метанды (НМ); 3) ароматты-нафтенді (АН); 4) нафтенді-ароматты (НА); 5) метанды-ароматты (МА); 6) ароматты – метанды (АМ).

Мұнай – парафинді, парафинді-нафтенді, нафтенді, парафинді-нафтенді-ароматты, нафтенді-ароматты, ароматты болып бөлінеді.

Парафинді мұнайлардың барлық фракцияларының құрамында көп мөлшерде алкандар болады: 50%-дан кем емес – бензинді, 20% - майлы және одан да көп. Парафинді мұнайларға Маңғышлақ (Өзен, Жетібай) мұнайлары жатады. Парафинді-нафтенді мұнайлардың құрамында алкандармен қатар, циклоалкандар және аз мөлшерде арендер кездеседі. Таза парафинді мұнайлардағыдай, бұларда да шайырлар мен асфальтендер аз мөлшерде болады. Парафинді-нафтенді топқа Волга-Урал бассейні мен Батыс Сібір кен орындарының мұнайлары жатады. Нафтенді мұнайлар үшін барлық фракцияларында да циклоалкандардың мөлшері (60% және одан да жоғары) көп, ал алкандар аз мөлшерде, шайырлар мен асфальтендер де шектеулі мөлшерде. Мұнайдың бұл тобына

Баку (Балахан және Сурахан), Ембі (Доссор және Мақат) кен орындарының мұнайлары жатады. Парафинді-нафтенді-ароматты мұнайларда көмірсутектердің үш класы да бірдей мөлшерде кездеседі, қатты парафиндер аз (1,5% көп емес), ал шайырлар мен асфальтендердің мөлшері 10% жетеді.

Нафтенді-ароматты мұнайлар құрамындағы циклоалкандар мен арендердің мөлшерінің көп болуымен сипатталады. Алкандар тек жеңіл фракцияларында аз мөлшерде болады. Мұнайдағы қатты парафиннің мөлшері 0,3% аспайды, ал шайырлар мен асфальтендер – 15-20 %.

Ароматты мұнайлар жоғары тығыздықты, олардың барлық фракцияларында көп мөлшерде арендер болады.

С. С. Наметкин және И. Ф. Добрянский мұнайдың жіктелуіне өз ұсыныстарын айтты. Ал К.А. Канторович мұнайдың негізгі төрт типін көрсетті: А: алканды-парафинді, В – алканды-аз парафинді; С – циклоалканды; Д – цикланды.

Мұнайдың технологиялық жіктелуі

Мұнайдың технологиялық жіктелуі 1967 жылдан басталады. Кластарға күкірттің мөлшеріне байланысты: I класс – аз күкіртті ($\leq 0,5$ S); II класс – күкіртті (0,51-2,0 S); III класс жоғары күкіртті ($> 2,0$ S) болып бөлінеді.

3.6-кесте

Мұнайдың технологиялық жіктелуі

Класс	Күкірттің мөлшері, %	Типі	350 ⁰ С дейінгі фракцияның шығымы, %	Тобы	Майдың мөлшері, %	Түрі	Парафиндердің мөлшері, %
I	$\leq 0,5$	T1	≥ 45	M1	> 25	П1	$\leq 1,5$
II	0,51-2,0	T2	30-44,9	M2	15-25		
				M3	15-25	П2	1,5-6
III	$> 2,0$	T3	< 30	M4	< 15	П3	> 6

Одан кейін 350°C температураға дейін қайнайтын фракциялардың мөлшеріне байланысты – типтерге бөлінеді: Т1 (>45%); Т2 (30–44,9%); Т3 (<25%).

Мұнайдың құрамындағы майларға байланысты топтарға бөліну: М1 (>25%); М2 (15–25%); М3 (<15%).

Парафиндердің мөлшеріне байланысты бірнеше түрге бөлінуі: П1 (<1,5%); П2 (1,5–6%); П3 (>6%).

Кластар, типтер, топтары және түрлеріне байланысты мұнайдың технологиялық жіктелуінің шифрын құрады (3.7-кесте).

Шайыр мөлшері бойынша: аз шайырлы – 18%-дан төмен; шайырлы – 18-35% аралығында; жоғары шайырлы – 35%-дан жоғары.

3.7-кесте

Кейбір Ресей мұнайларының жіктелуі және олардың технологиялық жіктелуі бойынша белгіленуі

Мұнай	Күкірт тің мөлшері, % (масс)	350°C дейінгі фракцияның шығымы, % (масс)	Майдың мөлшері, % (масс)	Алкандар дың мөлшері, % (масс)	Мұнайдың белгіленуі
Туймазы	1,44	53,4	15,0	4,1	ШТ1МЗИ1П2
Жирнов	0,29	50,8	19,3	5,1	1Т1М2И1П2
Жетыбай	0,10	41,8	20,51	23,4	1Т2М2И1П3
Самотлор	0,96	58,2	27,6	2,3	ПТ1М2И1П2
Троицк- анастасиев	0,22	48,3	28,2	1,0	1Т1МЗИ2П2

Мысалы, Өзен кен орнының XVI қабатының мұнайының құрамында 19,3% парафин, 0,2% күкірт, 16,8% шайыр, 31,3% ашық түсті фракция бар десек, онда I-класты аз күкіртті, II-түрге жататын ашық фракциялы, жоғары парафинді және аз шайырлы болып жіктеледі.

Жаттығулар

1. Мұнай қалай жіктеледі?
2. Құрамындағы күкірттің мөлшеріне байланысты неше класқа бөлінеді?
3. Типтерге жіктеу үшін қандай параметрлердің өзгерісін білу керек?
4. 3.7-кестедегі Жетібай кенінің мұнайы қалай жіктеледі?
5. Мұнайдың химиялық жіктелуі.

4. МҰНАЙ КОМПОНЕНТТЕРІН БӨЛУ ӘДІСТЕРІ

Алдыңғы тарауларда айтылып кеткендей әртүрлі кен орындарының мұнайлары құрамы және қасиеттері бойынша әртүрлі болуы мүмкін. Мұнайдың химиялық және фракциялық құрамын білу өте маңызды; ол мұнай өнімдерін өндеудің рационалдық комплексін таңдау үшін және құрылғылардың күшін негіздеу үшін қажет.

Мұнайдың және оны өндеу өнімдерінің анализін жеңілдету үшін алдын-ала көмірсутекті және гетероатомды қосылыстарын молекулалық массалары және молекулаларының типтері бойынша бөлу үшін әртүрлі әдістер қолданады.

Компоненттерді бөлу үшін химиялық және физикалық әдістерін қолданады. Химиялық әдістер бөлінетін компоненттердің реакциялық қабілетінің әртүрлілігіне негізделсе, ал физикалық әдістер тепе-теңдіктегі фазалардың концентрацияларының әртүрлілігіне негізделген (4.1-кесте).

4.1-кесте.

Мұнай және мұнай өндеу өнімдерінің
компоненттерін бөлудің физикалық әдістері

Фазалық күйі	Бөлу әдістері
Газ-газ	Мембрана арқылы диффузия
Газ-сұйықтық	Айдау және ректификация
Газ-қатты зат	Булану
Сұйықтық-сұйықтық	Термиялық диффузия, мембрана арқылы диффузия
Сұйықтық- қатты зат	Кристалдану

Физикалық бөлу әдістеріне хроматографиялық анализдің әртүрлі варианттары жатады.

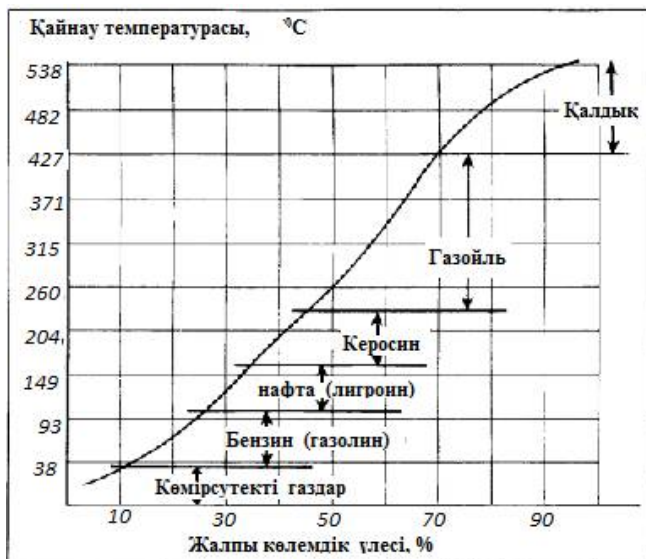
4.1. Мұнайды айдау арқылы бөлу

4.1.1. Мұнайдың фракциялық құрамы

Мұнай және мұнай өнімдері құрамы жағынан бір-біріне өте жақын көмірсутектердің және гетероатомдық қосылыстардың қоспасы болғандықтан, оларды әдеттегідей айдау (перегонка) арқылы физикалық константаларын дәл анықтаған, атап

айтқанда, берілген қысымда қайнау температурасы белгілі жеке индивидуалдық қосылыстарға бөлу мүмкін емес. Мұнай және мұнай өнімдерін айдау арқылы жеке компоненттерге бөледі, бұл жеке компоненттер өз кезегінде күрделілігі азырақ қоспа болады. Мұндай компоненттерді **фракция** немесе **дистиллят** деп атау келісілген. Зертханалық немесе өндірістік айдауда мұнайдың жеке фракциялары қайнау температуралары біртіндеп жоғарылағанда айдалады. Сол себепті мұнай және оның фракциялары қайнау температурасымен емес, қайнау басталғандағы мен қайнау аяқталғандағы температура аралықтарымен сипатталады. 200 °C температураға дейін фракцияларды бөлу атмосфералық қысымда жүргізіледі, одан жоғары қайнайтындарды, термиялық ыдырауды болдырмау үшін, вакуумде айдайды.

Келісілген методика бойынша қайнау басталғаннан 300 °C дейін 10-градустық, сосын 50-градустық фракцияларды қайнау температурасы аяқталатын 475-550 °C дейін алып отырады. Фракциялау нәтижесі бойынша «температура-фракция шығымы, масс %» координатасында шынайы қайнау температурасының (ШКТ) қисығын тұрғызады (4.1-сурет).



4.1-сурет. Шикі мұнайды айыру және фракцияларды алу қисығы

Осылайша, мұнайдың фракциялық құрамы (ШҚТ қисығы) онда жеке мұнай фракцияларының потенциалдық мөлшерін көрсетеді және бұл көрсеткіш тауарлық мұнай өнімдерін (автобензин, реактивті және дизельдік отын, майлағыш майлар) алу үшін негіз болады. Барлық мұнай өнімдері үшін сәйкес белгілі фракциялық құрам тағайындалады (МЕСТ).

Әртүрлі кен орындарының мұнайлары фракциялық құрамы бойынша әртүрлі болады. Көпшілік мұнайлар 180°C дейін қайнап бітетін 15-25 % бензиндік фракция мен $300-350^{\circ}\text{C}$ дейін айдалатын 45-55% фракциялардан тұрады. Жеңіл мұнайларда бензин, нафта және керосин көбірек, ал ауырларында – газойль және мазут болады. Қосылыстар ауыр болған сайын олардың қайнау температуралары жоғары. Керісінше, фракциялардың қайнау шекаралары жоғары болса, фракция ауырлау болады.

350°C -ға дейін қайнап бітетін фракцияларды атмосфералық қысымда жинайды; оларды **мөлдір дистилляттар** (фракциялар) деп атайды. Әдетте атмосфералық қысымда айдалатын фракцияларға оларды қолданылу бағыттарына байланысты атау береді, мысалы, бензиндік, керосиндік, дизельдік фракциялар.

4.1.2. Шикі мұнайды фракциялау

Жоғарыда қайнау қисығы бойынша айтылғандарды бір жүйеге келтіру үшін арифметикалық амалдарды қарастырайық. 4.2-суретте келтірілген екі шикі мұнайдың қисықтарын алып, айдалу сатыларының негізінде қай мұнайдың құрамында керосиндік фракцияның көбірек болатынын анықтайық.

Керосин $160-230^{\circ}\text{C}$ аралықта қайнайды. 4.2-суретті пайдаланып, мынадай есептеулер жүргізейік:

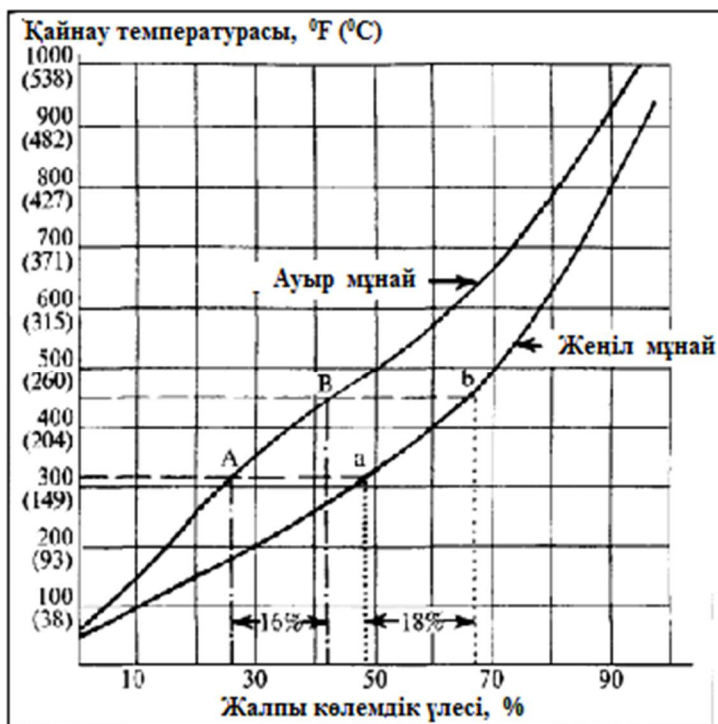
1. Ауырлау мұнай үшін ординаталар өсінде 160°C нүктеден бастап оңға қарай айдалу қисығымен қиылысқанша қозғалайық. Қиылысу қисығын А нүктесі деп белгілейік. А нүктесі абсцисса өсінде 26%-ке сәйкес келеді.

2. Енді 230°C -дан бастап оңға қарай айдалу қисығымен қиылысқанша қозғалып, В нүктесін алайық. В нүктесі абсцисса өсінде 42%-ке сәйкес келеді.

3. Бастапқыдан керосиннің соңғы қайнау нүктесіне дейінгі аралықта оның көлемдік үлесінің өзгерісін есептейік: $42 - 26 = 16\%$. Осылайша, ауырлау мұнай құрамында 16% керосин болатыны табылады.

4. Жоғарыдағы есептеулерді жеңіл мұнай үшін жүргізгенде $66,5 - 48,5 = 18\%$.

Демек, жеңіл мұнай құрамында, ауыр мұнайға қарағанда, керосин көбірек болатыны анықталды.



4.2-сурет. Екі шикі мұнайдың керосиндік фракциясы

Мұнай құрамындағы көмірсутектердің әрқайсысының өзіне ғана тән қайнау температурасымен сипатталуы мұнай өңдеудегі мұнайдың өте пайдалы және маңызды физикалық қасиеті.

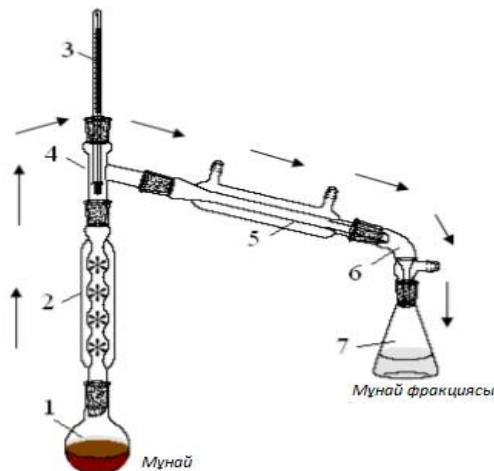
Шикі мұнайдың негізгі фракциялары төмендегі 4.2-кестеде берілген. Көмірсутектердің молекулалық массасы өскен сайын қайнау температуралары өсетіні кестеден көрінеді.

4.2- кесте

Көмірсутектердің қайнау температуралары

Қосылыс	Формула	$T_{\text{қай}}, ^\circ\text{C}$	Тығыздығы, г/см ³
Пропан	C_3H_8	-42,0	0,50
Бутан	C_4H_{10}	-0,5	0,59
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	174,0	0,73

Қайнау температуралары жақын компоненттерді дәлірек бөлу үшін ректификациялық процесті қолданады. Ректификацияның мәні ол – сұйық және бу фазалары жылулық тепе-теңдікке ұмтылу барысында жылу алмастырады. Колбадағы сұйықтың булары дефлегматор-конденсаторға келіп түседі де конденсацияланады, ал конденсаттың бір бөлігі дефлегматор бойымен колбаға қайтып келеді (4.3-сурет).



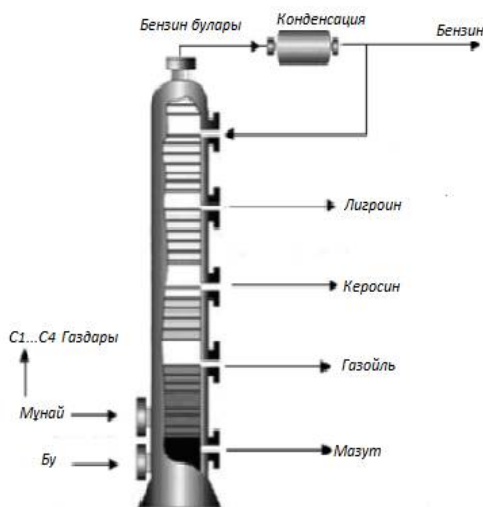
4.3-сурет. Мұнайды дефлегматор арқылы айдаудың зертханалық құрылғысы

1 – колба, 2 – дефлегматор, 3 – термометр, 4 – Вюрц жалғағышы, 5 – суытқыш, 6 – алонж, 7 – мұнай фракциясын жинайтын колба.

Конденсаттың бұл бөлігін *флегма* деп атайды. Қыздырылған булар мен сұйық фазадан алынған флегмамен жылу алмасу нәтижесінде ең ұшқыш компоненттер буланады, ал булардан ұшқыштығы төмен компоненттер конденсацияланады. Осылай булану және конденсациялану процестері дефлегматордың жоғарғы беттік бөлігінде бірнеше рет қайталанады да, бастапқы қоспаның компоненттерін бөлуді қамтамасыз етеді.

Өндірісте мұнайды бөлу үздіксіз жұмыс жасайтын ректификациялық колоннада жүргізіледі. Ректификациялық колонна – биіктігі 50-60 м, диаметрі 3м дейін болатын болаттан жасалған цилиндр (4.4а-сурет).

Ректификациялық колоннада жүретін процесс схемалық түрде 4.4б-суретте көрсетілген.



а)

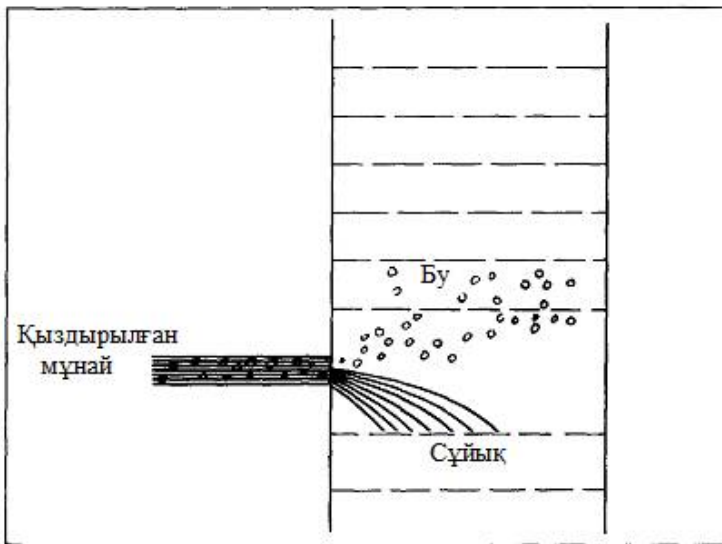


б)

*а – ректификациялық колоннаның жалпы схемасы,
б – өндірістік ректификациялық колоннаның сыртқы көрінісі.*

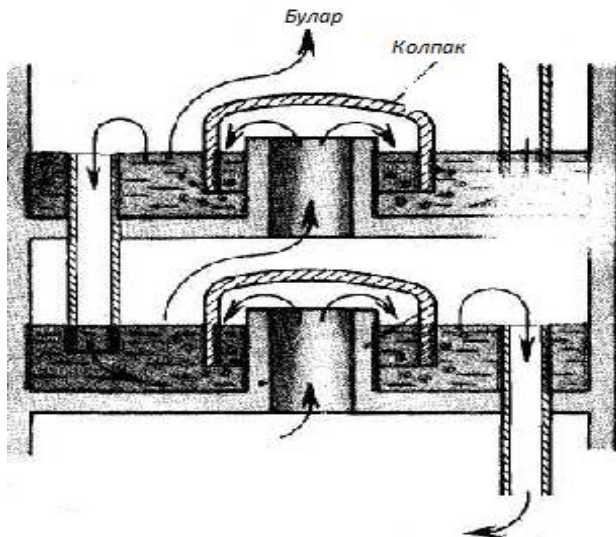
4.4-сурет. Ректификациялық колонна

Шикі мұнай қойма резервуарынан системаға насоспен айдап кіргізіледі. Алдымен мұнай пеш арқылы өтіп, 385°C -ға дейін қыздырылады. Бұл температурада мұнайдың жартысынан көбі буға айналады. Алынған сұйықтық пен бу қоспасы ректификациялық колоннаға төменнен беріледі. Ректификациялық колоннаның ішінде тесіктері бар тарелкалар жиынтығы орнатылған. Осы тесіктер арқылы мұнай буы жоғары көтеріле алады. Сұйықтық пен бу қоспасы колонна бойынша жоғары көтерілгенде тығыз және ауыр бөлігі бөлініп түбіне шөгеді, ал жеңіл булары тарелкалар арқылы жоғары көтеріледі (4.5-сурет).



4.5-сурет. Ректификациялық колоннаға мұнайдың берілуі

Тарелка тесіктері барботаждық колпактар деп аталатын қондырғылармен жабдықталған (4.6-сурет). Олар тарелкалар арқылы көтерілетін будың тарелка үстіндегі қалыңдығы 10 см сұйықтықтың үсті арқылы көпіршіктеніп бүлкілдеуі (барботирование) үшін қажет.



4.6-сурет. Ректификациялық колоннаның тарелкесінің схемасы

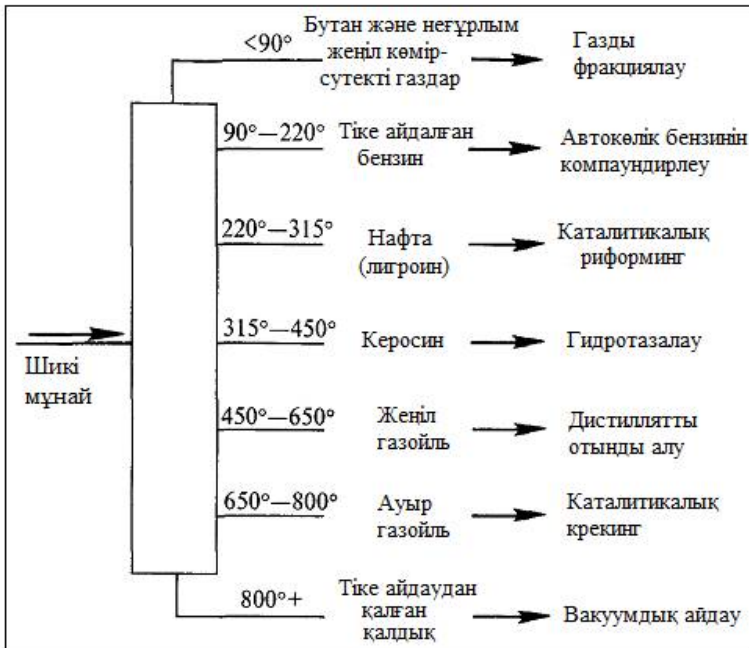
Газдың сұйықтың қабаты арқылы осылай көпіршіктеніп бүлкілдеуі ректификацияның мәні болып табылады: ыстық булар (400°C -дан кем емес) сұйықтық арқылы өткенде жылу будан сұйықтыққа беріледі, соған сәйкес бу көпіршіктері салқындайды және будағы көмірсутектердің бір бөлігі сұйықтыққа айналады. Бу сұйықтық қабаты арқылы өтіп, ауыр көмірсутектерін жоғалтқаннан кейін олар келесі тарелкаға көтеріледі; онда да сол процесс қайталанады.

Будың конденсациясы нәтижесінде әр тарелкадағы сұйықтықтың мөлшері көбейеді. Сондықтан колоннада *ағызатын стакан* қойылады және ол сұйықтықтың артығының төменгі тарелкаға ағып кетуін оңайлатады. Тарелкалардың саны ректификациялық колоннадан шығатын өнімнің жалпы мөлшері системаға берілетін шикі мұнайдың мөлшеріне тең болатындай болуы қажет.

Іс жүзінде кейбір молекулалар жоғары және төмен бірнеше рет сапар шегіп жүреді: бу күйінде бірнеше тарелкаларға жоғары көтеріліп, сосын конденсирленеді және сұйықтық күйінде *ағызатын стакандар* арқылы бірнеше тарелкалардан

өтіп төмен ағады. Бұдың кері ағатын сұйықтықпен осылай жуылуы фракциялардың айқын бөлінуін қамтамасыз етеді. Колоннаның әртүрлі деңгейлері бөлінген фракцияларды жинап алып шығаратын бүйірлік түтікпен жабдықталған; жеңіл өнімдер колоннаның жоғарғы бөлігінде, ауыр сұйықтық төменнен шығарылады.

Шикі мұнайдың негізгі фракциялары және олардың жөнелтілетін аймақтары төмендегі 4.7-суретте берілген. Колоннаның жоғарғы жағынан шығатын жеңіл газ фракциялау қондырғысына түседі. Бензин автомобиль бензинін алу үшін араластыру сатысына кетеді. Нафта (лигроин) – риформинг қондырғысына, керосин – гидротазалау қондырғысына, жеңіл газойль (180-350⁰С, солярлық дистиллят) – дизельдік отын алу үшін араластыруға, ауыр газойль – каталитикалық крекинг шикізаты, және қалдық (мазут) вакуумдық айдауға жіберіледі.



4.7-сурет. Шикі мұнайдың негізгі фракциялары және олардың жөнелтілетін аймақтары

Фракциялардың қайнау шекаралары

Мұнай айдау процесінің анализінде *фракциялардың қайнау шекаралары* өте маңызды сипаттама болып саналады. Айдау өнімдерінің бір-бірінен бөлінетін температураларын осылай атайды. Атап айтқанда, фракцияның (погон) қайнай бастаған температурасын *бастапқы қайнау нүктесі* (БҚН) деп атайды.

Берілген фракцияның 100% буланып кететін температурасын осы фракцияның *соңғы қайнау нүктесі* деп атайды (СҚН). Осылайша әр фракцияның екі шекаралық қайнау температурасы белгіленеді – БҚН және СҚН.

4.7-суреттен көретініміздей, нафтаның (лигроиннің) соңғы қайнау температурасы (СҚН) керосин фракциясы үшін бастапқы қайнау нүктесі (БҚН) болады, яғни екі көрші фракциялардың СҚН және БҚН мәндері бірдей. Бірақ, ол әрқашан бірдей болмауы мүмкін; СҚН және БҚН мәндері тең болуы ректификация процесі фракцияларды қаншалықты жақсы бөлуіне байланысты болады.

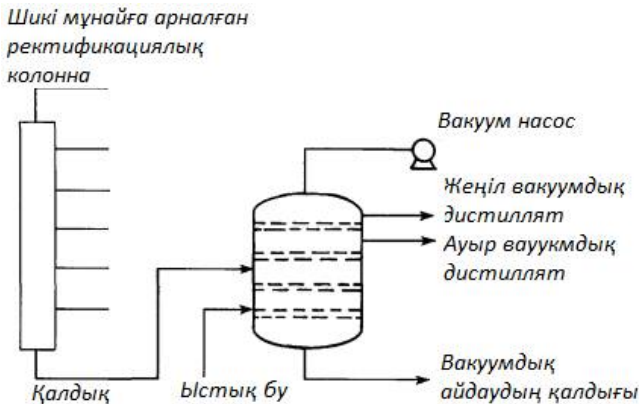
Бірақ, бұдан БҚН және СҚН мәндері әр фракция үшін дәл анықталған шамалар деп айтуға болмайды. Іс жүзінде нақты ректификациялық колоннаға қолданғанда бұл шекаралық температуралар ығысуы мүмкін. Бұл біріншіден, ректификация өнімдерінің көлемдері өзгеруімен байланысты болады.

480°C және одан жоғары температурада крекинг деген құбылыс орын алады. Бұл құбылысты дұрыс пайдалана білу және оның пайдасыз жақтарынан құтылу үшін *вакуумдық айдау* процесі қолданылады.

480°C–ға дейін буға айналмаған күрделі көмірсутек молекулаларын одан да жоғарырақ температурада қыздырған кезде, энергия үлкен молекуланы екі немесе одан көп кіші молекулаларға бөліп жіберуге жеткілікті болады. Мысалы $C_{16}H_{34}$ молекуласы үш бөлікке бөлінуі мүмкін: C_8H_{18} , C_6H_{12} және C_2H_4 .

Басқара алатын жағдайда крекинг – өте қызықты және тиімді процесс. Ректификациялық колоннада бұл процесті басқару мүмкін емес, сондықтан айдау кезінде крекинг жүретін температураға дейін айдамайды. Ең жоғарғы температура 400°C маңында болады. Бірақ, тура айдау қалдығының құрамында да фракцияларға бөлінетін көптеген көмірсутектер бар. Осы мақсатта вакуумдық айдау әдісі қолданылады (4.8 -сурет).

Вакуумдық ректификациялық колоннадан алынатын вакуумдық дистиллятты майлағыш майлар алу үшін пайдаланады. Қалдық, қысымы вакуумдық насос арқылы азайтылған (0,32-0,40 атм), вакуумдық колоннаға келіп түседі (атмосфералық қысым 1,03 атм). Азайтылған қысымда қалдықтың жеңіл фракциясы тез қайнап буланады. Булану салқындату туғызады, сондықтан жоғары температураны ұстап тұру үшін колоннаға 400°С-ға дейін аса қыздырылған бу қысыммен жіберіліп тұрады.



4.8-сурет. Вакуумдық айдау

Азеотропты ректификация. Мұнай фракцияларын олардың молекулаларының түрі бойынша бөліп алу, мұнай өңдеу өнімдерінен арен, алкиндерді және алкадиендерді жәй ректификация арқылы бөлу тиімді емес, әсіресе, компоненттердің қайнау температураларының жақын болуынан және азеотроптардың түзілуінің әсерінен мүмкін емес болады. Мысалы, бензол циклогексанмен, циклогексенмен, метилциклопентанмен және изогептанмен азеотроптар түзеді. Мұндай көмірсутек қоспаларын бөлу кезінде экстракция, абсорбция, экстрактивті және азеотропты ректификация кеңінен қолданылады. Бұл процестердің барлығы үшін жалпы бөлініп алынатын көмірсутектермен әртүрлі энергияда әрекеттесетін селективті еріткіштер қолданылады.

Азеотропты ректификация әдісі арқылы компоненттерді бөлу кезінде бөлуші агент (азеотроп түзуші компонент) компоненттердің бірімен немесе құрылымы жақын топтық компоненттермен оң азеотроп түзуі және басқа топпен, мысалы, ароматты көмірсутектермен азеотроп түзбеуі керек. Анықтамаларда қайнау температуралары мен құрамдары көрсетілген көпшілік азеотропты қоспалар берілген.

Азеотропты қоспалар деп берілген қысымда айдау кезінде компоненттерге бөлінбейтін сұйықтықты атайды. Мысалы, 96%-тік этил спиртінің судағы ерітіндісін қалыпты қысымда айдау арқылы 100%-тік абсолютті спирт пен суға бөлу мүмкін емес. Азеотропты қоспа үшін қайнау температурасы компоненттің қайнау температурасынан жоғары да төмен де болуы мүмкін. Мысалы, 95,57% этил спирті ($t_k = 78,5^\circ\text{C}$) мен 4,43% судан ($t_k = 100^\circ\text{C}$) тұратын қоспа $78,15^\circ\text{C}$ температурада қайнайтын азеотропты қоспа түзеді.

Қысым өзгерген кезде азеотропты қоспаның қайнау температурасы да, құрамы да өзгереді.

Азеотропты айдаудың мәні – бөлінетін қоспаға суда еритін көмірсутексіз компонентті қосады. Осы заттың қатысуымен азеотроптың алғашқы компоненттері қыздырған кезде буларының серпінділігін әртүрлі өзгертеді, яғни әртүрлі температурада қайнайды. Егер үшінші компонент бөлінетін қоспаға жақындаса, онда ол қоспаның бір компонентімен азеотроп түзеді (азеотропты айдау). Үшінші компоненттің ұшқыштығы аз болса, онда ол сұйық фазада қалып, бөлінетін заттардың бірін ұстап қалады (экстрактивті айдау).

Азеотропия құбылысы химиялық қосылысқа жатпайды, ол жүйе белгілі бір дәрежеде идеалды емес болған кезде пайда болады. Азеотропты қоспаның түзілу мүмкіндігі компоненттердің активтілік коэффициенттерінің – шекті активтілік коэффициенттерінің мәндеріне байланысты анықталады.

Көмірсутек қоспасына полярлы еріткішті қосқан кезде жүйе бұзылады, ал бөлуші агенттің α_6 қатысында бөлініп алынатын компоненттердің салыстырмалы ұшқыштық коэффициентінің мәні келесі түрде өрнектеледі:

$$\alpha_6 = \gamma_1 P_1^0 / \gamma_2 P_2^0, \quad (4.1)$$

мұндағы γ_1 және γ_2 – компоненттердің активтілік коэффициенттері.

Компоненттердің салыстырмалы ұшқыштығының өзгерісі еріткіштің селективтілігі немесе таңдалмалылығымен S анықталады:

$$S = \alpha_p / \alpha = \gamma_1 / \gamma_2 . \quad (4.2)$$

Активтілік коэффициентінің мәні негізінен молекулааралық әрекеттесу энергиясына байланысты:

$$\lg \gamma_A = K(E_{AA} + E_{CC} - 2E_{AC}) ,$$

мұндағы γ_A – C еріткішіндегі A көмірсутегінің активтілік коэффициенті;

K – көмірсутегі мен еріткіш молекулаларының көлемдерінің қатынасына байланысты тұрақты;

E_{AA} , E_{CC} , E_{AC} – көмірсутек молекуласы және еріткіштің және көмірсутек молекулаларымен еріткіш молекулаларының әрекеттесу энергиясы.

Өртүрлі гомологтық қатардағы көмірсутектердің активтілік коэффициенттерінің мәндері полюсті еріткіштерде төмендегідей кезекпен өзгереді:

алкандар > циклоалкандар > алкендер > алкадиендер >
алкиндер > арендер.

Көмірсутектердің табиғатына қарай коэффициенттердің өзгеру сипаты көмірсутек молекулалары мен еріткіштің арасындағы тартылыс күші дәл осы кезек бойынша жоғарылайтынына сәйкес түсіндіріледі.

Бөлінетін көмірсутектердің еріткіштердің молекулаларымен әрекеттесу энергиялары алшақ болған сайын, еріткіштің селективтілігі жоғары болады. Температура төмендегенде және жүйедегі еріткіштің концентрациясы артқан кезде селективтілік те жоғарылайды. Бұл температурада көмірсутектерді шексіз сұйылтқанда селективтілік жоғары мәнге жетеді:

$$S_{\max} = \gamma_1^0 / \gamma_2^0 , \quad (4.3)$$

мұндағы, γ_1^0 және γ_2^0 – еріткішпен шексіз сұйылтқандағы көмірсутектердің активтілік коэффициенті.

$S_{\max}$ шамасын экстракция, абсорбция, экстрактивті және азеотропты ректификация процестерінде әртүрлі еріткіштердің селективтіліктерін салыстыру үшін қолданған тиімді (4.3-кесте).

«Гексан — бензол» жүйесі бойынша өндірісте қолданылатын тиімді бөлуші агенттердің селективтілік мәндері берілген.

Азеотропты ректификация процесінде, мысалы, қаныққан көмірсутектері бар қоспаларынан арендерді бөліп алу және тазалау кезінде қайнау температуралары төмен еріткіштер – ацетон, метил спирті, ацетонитрил қолданылады.

Азеотроп түзілу жағдайына сәйкес, егер еріткіштегі көмірсутектің шекті активтілік коэффициенті еріткіш пен көмірсутектің қаныққан бу қысымының қатынасынан көп болса, онда жүйе азеотропты болады:

$$\gamma_1^0 > P_C^0/P_1^0. \quad (4.4)$$

Бұл келесі салдармен түсіндіріледі: көмірсутек – еріткіш системасы идеалды емес болған сайын және компоненттердің қаныққан бу қысымдары жақын болған сайын азеотроптың түзілуі айқынырақ.

Жоғарыда айтылған еріткіштердің қайнау температуралары бөлінетін көмірсутектердің қайнау температураларына жақын және тек C_6-C_8 қаныққан көмірсутектерімен азеотропты қоспалар түзеді.

4.3-кесте

Гексанның ($\gamma_Г^0$), бензолдың активтілік коэффициенттері ($\gamma_Б^0$) және 60°C кезіндегі еріткіштердің селективтілігі.

Еріткіш	$\gamma_Г^0$	$\gamma_Б^0$	$S = \gamma_Г^0 / \gamma_Б^0$
Ацетон	5,1	1,6	3,2
Метил спирті	19	5,8	3,3
Ацетонитрил	15,8	2,6	6
Фенол	12	2,5	4,8
Фурфурол	18	2,6	6,9
Диметилформамид	11,5	1,4	8,3
N- Метил-2-пирролидон	8,6	1	8,6
N-Формилморфолин	37,8	1,95	19,4
Этиленгликоль	300	20	15
Диэтиленгликоль	64	6,5	9,8
Триэтиленгликоль	40,5	4,2	9,6
Диметилсульфоксид	39	3,05	12,8
Сульфолан	48	2,45	19,6

Кейде еріткіш ароматты көмірсутектермен азеотроптар түзеді, бірақ бұл жағдайда система идеалдыға жақын. Сондықтан компоненттердің парциалды қысымдарынан құралған жалпы қысым төмен болады:

$$P = p_1 + p_c = \gamma_1 P_1^0 X_i + \gamma_c P_c^0 (1 - X_i), \quad (4.5)$$

соған сәйкес азеотроптың қайнау температурасы қаныққан көмірсутек қоспаларының қайнау температураларына қарағанда жоғары.

Мысалы, ацетонитрил қайнау температурасы жақын циклогексан және бензолмен азеотроп түзеді. Дегенмен, циклогексан – ацетонитрил азеотропының қайнау температурасы 62°C , ал бензол-ацетонитрил азеотропының температурасы 74°C . Азеотроптардың қайнау температураларының айырмашылығы $\Delta t = 12^{\circ}\text{C}$, бензол-циклогексан қоспасын азеотропты ректификация әдісі арқылы бөліп алуға мүмкіндік туғызады.

Азеотропты ректификация кейбір кемшіліктеріне байланысты қазіргі кезде көп қолданылмайды. Олар: азеотроп түзетін еріткіштердің аздығы; еріткіштің булануына қосымша жылу шығыны және салыстырмалы түрде процестің технологиялық сызбасының күрделілігі. Соған қарамастан экономикалық жағынан тиімді процесс болып есептеледі.

Экстрактивті ректификация кезінде салыстырмалы түрде қайнау температурасы жоғары еріткіштер қолданылады. Ол кезде бөлінетін көмірсутектермен азеотроптар түзілмейді. Еріткіштердің қайнау температуралары қоспадағы компоненттердің қайнау температураларынан 50°C – ға және одан да біраз артығырақ болуы керек.

Экстрактивті ректификация бөлуші агенттердің шектеусіз сандарына байланысты, азеотроптыға қарағанда көп қолданыс тапты. Оның принципі бөлуші агенттің негізінде тепе-теңдіктегі булану кезінде бу мен сұйықтың арасындағы концентрацияның айырмашылығы артады.

Жоғары температурасы бар бөлуші агентті компоненттердің салыстырмалы ұшқыштығы артатындай етіп таңдайды. Агентті колоннаның барлық бойында сұйық фазада тұрақты болуы үшін колоннаның жоғарғы жағынан жібереді.

Бөлуші агент келесі талаптарға сәйкес келуі керек: бөлінетін қоспаның компоненттерімен азеотроп түзбеуі тиіс; бөлінетін қоспаның компоненттерінен жеңіл ажырау керек; бөлінетін компоненттердің біреуімен Рауль заңынан көбірек оң ауытқу және басқа біреуімен теріс ауытқуда болу; бастапқы заттардың салыстырмалы ұшқыштығының артуын қамтамасыз етуі қажет.

Циклогексан - бензол полюссіз қоспасына анилин сияқты полності бөлуші агентті қосса, циклогексанның бензолға қатысты ұшқыштығын арттырады.

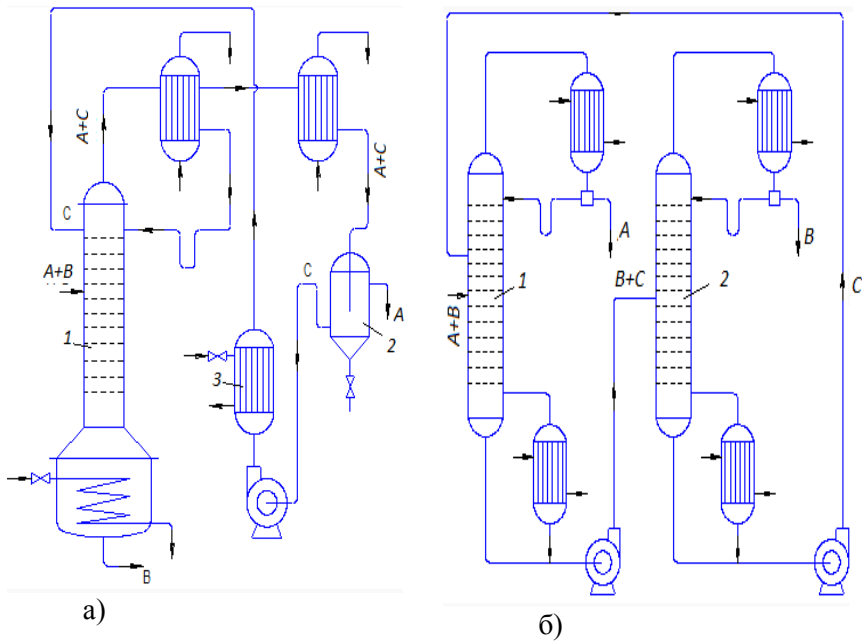
Азеотропты ректификация кезінде системадағы еріткіштің құрамы азеотроптың құрамына байланысты анықталады және ол бөліну тиімділігіне кері әсерін тигізеді. Ал экстрактивті процесс кезінде колоннаның жоғары жағынан берілетін еріткіштің концентрациясы жоғары болып келеді (70-80 (масс.) %). Ол көмірсутектердің бөліну тиімділігін арттырады.

Азеотропты және экстрактивті ректификация әдістері бойынша көмірсутектерді бөліп алу үшін бірдей қосылыстар қолданылады. Ацетонитрилді алатын болсақ, ол ароматты көмірсутектердің бөлінуі кезіндегі селективтілігі жоғары азеотроп түзуші компоненттердің бірі болып табылады. Және C_4 фракциясынан пиролиз немесе сутексіздендіру арқылы экстрактивті ректификация әдісімен бутадиенді бөліп алу үшін де өндірісте кеңінен қолданылады. Бутадиенді бөліп алу үшін ацетонитрилмен бірге диметилформамид және N – метилпирроллидон да қолданылады.

Азеотропты және экстрактивті ректификация технологиялық сызбанұсқасы бойынша да ажыратылады.

Экстрактивті ректификация процесін жүргізетін құрылғы (4.96-сурет) экстрактивті – ректификациялық колоннадан 1 тұрады, оның бойымен әр нүктеден бастапқы қоспа $A+B$, бөлуші агент C беріледі. B компоненті C –да жақсы ериді, ал A және C бір-бірінде ерімейді немесе шекті ериді. Компонент C сұйық және бу фазадан B компонентін экстракциялайды. $B+C$ қоспасы қалдық ретінде кетеді де дистиллятта таза компонент A қалады. Бұдан кейін $B+C$ қоспасы 2 ректификациялық колоннада бөлінеді. Бұл колоннадан дистиллят ретінде B компонентін алады. Регенерацияланған бөлуші агент C 2 колоннаның төменгі жағынан шығып, 1 колоннаға қайта пайдалануға жіберіледі.

Азеотропты ректификация процесін (4.9а-сурет) жүргізу үшін үздіксіз жұмыс істейтін құрылғыға бастапқы қоспа $A+B$ және бөлуші агент C 1 ректификациялық колоннаға жіберіледі. Одан дистиллят ретінде бөлуші агентпен айдалған компоненттерден тұратын азеотропты қоспа $A+C$ алынады. Кубтық сұйықтық бөлуші агенттің аз мөлшерімен тағы бір бөлініп алынған өнім ретінде шығады. Дистиллят регенерацияға жіберіледі, ол жерде бастапқы қоспаның компоненттері таза күйінде бөлініп шығады және процеске қайтарылған бөлуші агент болады. Бөлуші агенттің регенерациясының ерекшелігі – ол азеотропты қоспадан бөлінуі керек.



4.9-сурет. Азеотропты (а) және экстрактивті (б) ректификация процесінің схемасы

Экстракциялық және азеотропты ректификация әдістерін қолдану кезіндегі күрделі мәселелердің бірі бөлуші агентті таңдау кезінде келесі талаптар орындалуы керек:

- бөлінетін компоненттердің салыстырмалы ұшқыштық коэффициентінің жоғары болуын қамтамасыз ету;
- регенерацияға жеңіл түсу;
- колоннадағы температуралық жағдайларға байланысты сұйық фазалардың қабатталуын болдырмау үшін бөлінетін компоненттерді жақсы ерітуі керек;
- қолданыста қауіпсіз, арзан, термиялық тұрақты.

Экстракция деп бастапқы шикізаттан жеке компоненттерді еріткіш (экстрагент) арқылы бөліп алатын процесті айтамыз. Экстракция нәтижесінде бір-біріне араласпайтын экстракт және рафинат деп аталатын екі фаза түзіледі. Экстрактың құрамында еріткіш пен онда еритін шикізат компоненттері болады. Рафинатта шикізаттың қалған бөлігі және онда еритін еріткіштің аз бөлігі бар. Экстракт пен рафинат тұндырған кезде бір-бірінен жеңіл ажыратылуы керек.

Экстрагенттерге қойылатын талаптар:

- экстракцияланатын заттың экстрагентте ерігіштігі жоғары болуы керек;
- экстрагент және экстракцияланатын сұйық тығыздығы жағынан әртүрлі болуы керек.

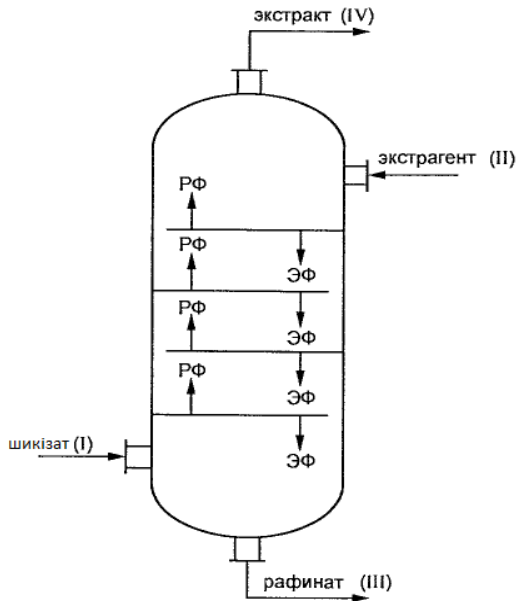
4.10-суретте қарама-қарсы ағынды экстракцияның схемасы көрсетілген. Бұл кезде экстрагенттің тығыздығы шикізатқа қарағанда жоғары, сондықтан ол колоннаның жоғары жағынан төмен қарай түседі. Қарсы ағын бойымен шикізат жоғары көтеріледі.

Ал еріткіштің тығыздығы шикізатқа қарағанда төмен болған жағдайда, экстрагент жоғарыдан беріледі (4.10-сурет).

Экстракция процесінің артықшылығы алдын-ала басқа бөліп алу процестерін қолданбай, арендерді C_6-C_8 бөліп алу мүмкіншілігіне байланысты.

Экстракцияның кемшілігі әсерлесудің теориялық сатыларының сандарының көп болған кезінде қамтамасыз етуінің қиындығында.

Экстракциялық колонналар, роторлы – дискілі экстракторлар 10 теориялық сатыға дейін, ал экстрактивті ректификация колоналары 100 және одан да көп теориялық тәрелкелерге дейін тиімділік көрсетеді.



*I – шикізат, II – экстрагент, III – экстрактілі фаза,
IV – рафинатты фаза.*

4.10-сурет. Төрт тәрелкелі экстракция колоннасының жұмыс схемасы

Экстракция процесін полюсті еріткіштерде моно-, би-, трициклді арендерді бөліп алу үшін қолданады. Екі сатылы әртүрлі концентрациялы күкірт қышқылының экстракциясы арқылы күкіртті қосылыстарды, оның ішінде мұнай фракцияларынан сульфидтерді бөлуге болады. Және де қышқылды экстракция арқылы азот негізділерді, порфириндерді бөліп алады. Сонымен, экстракция процесін мұнай фракцияларының анализі кезінде қолданады.

Абсорбция. Бұл әдістің мәні газдар мен булардың сұйықтармен (абсорбентпен) сіңірілуінде. Абсорбция процесін газдарды бөлу үшін қолданады. Компоненттерді бөлу үшін құрамында еріген газы бар абсорбенттің ерітіндісін десорбцияға жібереді.

Мұнайдың ілеспе газдары мен табиғи газдарды бензинсіздендіруде полүсті емес еріткіштермен абсорбциялайды. Процесті орта температурасына сәйкес немесе $\approx -40^{\circ}\text{C}$ кезінде суытқыштарды (хладагенттерді) қолданып жүргізеді. Соңғы әдіс экономикалық тиімді, себебі абсорбент ретінде тұтқырлығы аз төмен молекулалық бензин фракциялары қолданылады. Ол процестің тиімділігін арттырып, абсорбенттің шығынын азайтады.

Абсорбция процесін полүсті селективті еріткіштермен метанды тотықтыру пиролизі өнімдерінен ацетиленді бөліп алу өндірісінде қолданады.

Ал жоғары селективті еріткіштермен - N-метилпирролидон, диметилформамидпен абсорбция процесін жоғары температурада жүргізеді. Ацетиленді абсорбциялау үшін салыстырмалы түрде селективтілігі төмен еріткіштер – ацетон, метил спирті, аммиак қолдануға болады, дегенмен селективтілікті жоғарылату үшін процесті төмен температурада суытқыштың көмегімен жүргізу керек.

4.2. Адсорбция

Мұнай және мұнай өнімдерінде кездесетін қосылыстардың кейбір кластары селективті еріткіштерге қарағанда көпшілігі адсорбенттер арқылы бөлініп алынады.

Адсорбция – қатты дененің (адсорбенттің) бетінде газдар мен сұйықтардың сіңірілу процесі. Адсорбция құбылысы адсорбент молекулалары мен сіңірілетін заттың арасындағы тартылыс күшіне байланысты. Адсорбция молекулалық құрылымдары әртүрлі газтәрізді және сұйық қоспалардың компоненттерін бөлудің тиімді әдістерінің бірі.

Мұнай және газ өңдеу, мұнай химиясы өнеркәсіптерінде адсорбцияны табиғи және ілеспе газдардан бензиндеу, сутегі және этилен алу мақсатында мұнай өңдеуде газдарды бөлу кезінде, газдар мен сұйықтарды кептіру үшін, бензин фракцияларынан төменмолекулалық ароматты көмірсутектерді бөлу үшін және т.б. процестерде қолданады.

Бетінде адсорбция жүретін сұйықты немесе қатты денені адсорбент, ал газ немесе еріген затты адсорбат деп атайды.

Адсорбент пен адсорбаттың агрегаттық күйіне байланысты адсорбцияны бірнеше түрге бөледі: газдың қатты дене бетіне адсорбциясы, еріген заттың қатты дене-сұйық фазааралық бөлу бетіне адсорбциясы, еріген заттың сұйық-газ фазааралық бөлу бетіне адсорбциясы.

Сонымен бірге, адсорбция адсорбент пен адсорбаттың әрекеттесу табиғатына байланысты физикалық және химиялық болып екі түрге бөлінеді.

Физикалық адсорбция кезінде еріген зат молекулалары бөлу бетімен әлсіз молекулааралық күштер арқылы әрекеттеседі, ал химиялық адсорбция барысында еріген зат молекулалары мен бөлу беті арасында химиялық байланыс түзіледі.

Адсорбция әдісі арқылы қоспаның бөліну мүмкіндігі оның құрамына кіретін компоненттердің адсорбциялану мөлшеріне байланысты. Заттардың адсорбциялануы олардың табиғатына, молекулалық құрылымына және адсорбенттің құрылымы мен табиғатына байланысты.

Көмірсутектердің адсорбциялануы олардың молекулалық массаларының артуымен жоғарылайды, бірақ одан да маңызды әсер ететіні олардың молекулаларының өлшемі мен құрылымы. Сонда, парафинді және нафтенді көмірсутектер ароматтыға қарағанда аз дәрежеде адсорбцияланады. Ароматты көмірсутектер үшін адсорбциялану олардың молекулаларындағы циклдің санының артуымен жоғарылайды.

Қаныққан көмірсутектері бар қоспаны бөлу үшін адсорбцияны қолдану кезінде кейде қиындықтар туады, себебі, бөлу процесі кезінде бұл көмірсутектерге адсорбент жағынан каталитикалық әсер болады да химиялық айналу, мысалы полимерлену жүруі мүмкін.

Адсорбциялық бөлу кезінде келесі негізгі сатылар орындалуы қажет:

Адсорбция сатысы – бөлінетін қоспаның адсорбентпен әсерлесуі нәтижесінде қоспаның белгілі бір компоненттері адсорбцияланады да, қалғандары қабаттан шығарылады.

Сұйық қоспаларды адсорбциялық бөлу кезінде көп жағдайда қиын адсорбцияланатын еріткіш қолданылады. Оның рөлі – адсорбцияланатын компоненттердің диффузиясын жеңілдету үшін ортаның тұтқырлығын төмендету.

Десорбция сатысы – адсорбциядан кейінгі адсорбенттің сіңірілген компоненттерді бөлу және адсорбенттің регенерациялануы мақсатында десорбциялайтын агентпен әсерлесуі.

Десорбциялануды жеңілдету және десорбциялайтын агенттің шығынын азайту үшін, сонымен қатар, адсорбенттің толық регенерациялануы үшін де сорбция процесін жоғары температурада жүргізеді.

Адсорбент қабатынан десорбциялаушы агентті жою және адсорбентті адсорбция процесіне немесе тотықтыру регенерациясына дайындау процестері. Десорбциялаушы агентті жою процесі қабатты адсорбция процесінің температурасына дейін суыту арқылы жүргізіледі.

Тотықтыру регенерациясын қолданған жағдайда адсорбенттің температурасы жоғарылайды, сондықтан адсорбциялаудан бұрын адсорбентті арнайы суыту қажет.

Десорбция агентін және еріткіштерді өнімнен бөліп алу адсорбция процесінің қосымша сатысы болып есептеледі.

Мұнай өңдеу және мұнай химиясы өнеркәсіптерінде келесі негізгі типті адсорберлер қолданылады:

- қозғалмайтын адсорбентті қабат;
- қозғалмалы адсорбентті қабат;
- жалған сұйылу адсорбентті қабатты.

Кейбір адсорбенттер, мысалы белсендірілген көмір, жоғары кристалдану температурасы бар көмірсутектерді сорбциялайды, содан кейін сұйық мұнай өнімдерін парафинсіздендіру үшін қолданылады.

Мұнай фракцияларын бөлу кезінде адсорбент ретінде силикагель, активті алюминий тотығы, белсендірілген көмір қолданылады.

Силикагель – ауыспалы құрамды бейорганикалық жоғары молекулалық қосылыс. Жалпы химиялық формуласы: $x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Силикагель әртүрлі маркада өндіріледі. Маркадағы бірінші әріп түйіршіктің пішіні мен өлшемін, ал үшінші әріп бойындағы тесіктер өлшемін сипаттайды. Мысалы, КСМ (крупнозернистый силикагель мелкопористый) – ірі түйіршікті ұсақ кеуекті силикагель.

Силикагельдің маркасы адсорбцияланатын компоненттердің молекулаларының өлшемдеріне де байланысты болады. Мысалы, керосинді немесе майлы фракцияларына анализ жасау үшін ірі кеуекті силикагельдер, ал көмірсутектерді кептіру үшін ұсақ кеуектілер қолданылады.

Заттың дипольді моменті немесе диэлектрлік тұрақтысы үлкен болған сайын полярлы адсорбенттерде (силикагель, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) адсорбциялану жоғары болады. Силикагельдің беттік активтілік орталығы мұнай фракцияларының гетероатомдық компоненттерімен әрекеттеседі, сонымен қатар алкандар мен циклоалкандарға қарағанда жақсы сорбцияланатын арендермен де ерекше әрекеттеседі.

Силикагельмен адсорбциялау арқылы моно-, би-, трициклді арендерді бөлуге болады.

Алюминий гидроксиді мен тұздарын $600\text{--}900^\circ\text{C}$ температураға дейін қыздырғанда алынған γ -түріндегі алюминий тотығы алкендерді жақсы сорбциялайды.

Белсендірілген көмірлер полюссіз адсорбенттер ретінде негізінен газды қоспаларды талдау кезінде қолданылады. Және майлы фракциялардан алкан-циклоалкандарды бөліп алуда да қолданылады. Полюссіз адсорбенттерде қосылыстардың поляризациясы жоғары болған сайын адсорбциялану да жақсы жүреді.

Цеолиттер – кеуектілігі біртекті синтетикалық немесе табиғи адсорбенттер. Жалпы формуласы: $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, мұндағы n – катионның валенттілігі, $x \geq 2$. «Цеолит» атауы грек тілінен аударылғанда, «қайнап жатқан тас» дегенді білдіреді. Құрамына кіретін катиондар ретінде I және II топтың элементтері (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba) жатады.

Табиғи цеолиттерге әртүрлі минералдар: шабазит, содалит, морденит, фожазит және т.б. жатады.

Синтетикалық цеолиттерді A, X және Y типтерге бөледі.

A типіндегі цеолиттерге кремний аз қосылыс жатады: SiO_2 : Al_2O_3 қатынасы 2-ден жоғары болмайды.

X типтегі цеолит SiO_2 : Al_2O_3 мольдік қатынасы 2,2 –ден 3,3-ке дейін.

Ү типтегі цеолит $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ мольдік қатынасы 3,1-6,0-ға дейін. Бұл көрсеткіштің артуымен цеолиттің қышқылға тұрақтылығы да жоғарылайды.

Цеолит молекулаларының критикалық диаметрі кіру диаметрінен кіші болған жағдайда ғана адсорбциялайды.

Кейбір көмірсутектердің молекулаларының критикалық диаметрлері (нм): метан – 0,40; алкандар $\text{C}_3 - \text{C}_{14}$ – 0,49; бензол – 0,57; циклогексан – 0,61; бір метил тобы бар изоалкандар – 0,63.

Цеолиттер полюсті адсорбенттерге жатады, сондықтан олар полюсті молекулаларды және екі, үш байланысы бар көмірсутек молекулаларын жақсы адсорбциялайды.

4.3. Кристалдану

Кристалдану әдісі қоспадан балқу температурасы ең жоғарғы компонентті немесе компоненттер тобын бөліп алу үшін қолданылады. Кристалдану майлағыш майлардың өндірісінде депарафиндеу әдісі ретінде, және жеке көмірсутектерді бөліп алу үшін, атап айтқанда, ксилолдардың изомерлері мен этилбензолдың қоспасынан п-ксилолды бөлу үшін қолданылады. п-ксилол C_8 арендерімен эвтектикалық қоспалар түзеді, және оның балқу температурасы ($13,26^\circ\text{C}$) о-ксилолдың балқу температурасынан $38,5^\circ\text{C}$ -ға жоғары және м-ксилолдың балқу температурасынан 61°C -ға жоғары. Мұнай фракцияларын анализдеу кезінде өндірісте кристаллизацияның бір түрі – еріткіштің қатысуымен жүретін процесс экстрактивті кристалдану қолданылады. Еріткіш бірнеше функцияларды атқарады: эвтектикалық қоспаның төмен температурада балқитын компоненттерін экстракциялайды, кристалдану температурасынан төмен температурада сұйық фазаның болуын қамтамасыз етеді, бастапқы ерітіндінің тұтқырлығын төмендетеді.

Экстрактивті кристалдану майлы фракцияларды парафинсіздендіру үшін қолданылады.

Сонымен қатар, аналитикалық мақсатта әртүрлі құрылымды циклоалкандарды бөлу үшін, арендерді бөлу және тазарту кезінде, изопарафинді – нафтенді қоспаларды,

тармақталған алкандарды және циклоалкандарды бөлу үшін қолданылады.

Кристалданудың тағы бір түрі – аддуктивті кристалдану. Бұл кезде қосылатын қосылыс қоспаның жеке компоненттерімен қатты комплекстер – аддуктер түзеді. Мұндай процеске мысал – карбамидтің нормальді алкандармен қатты комплекс түзу қабілеттілігіне негізделген – карбамидті парафинсіздендіру.

4.4. Көмірсутектерді бөлудің диффузиялық әдістері

Диффузиялық әдістерге термодиффузия және мембрана арқылы диффузия жатады.

Термодиффузияның мәні мынада: бірнеше компоненттерден тұратын қоспада температуралық градиент болатын болса, концентрация градиенті орын алады. Бұл құбылысты 1856 ж. ашқан Людвиг: натрий сульфаты ерітіндісімен толтырылған U-тәрізді түтіктің бір жағында температураны 0°C , екінші жағында 100°C ұстап тұрды. Біраз уақыттан кейін түтіктің салқын жағында тұз тұнбаға түседі.

Басқа әдістермен компоненттерге қиын бөлінетін қоспа үшін термодиффузиялық колонналардың пайда болуы термодиффузия арқылы қоспаларды бөлуге мүмкіндік берді. Колонналарда бір-бірінен 0,25-1,0 мм қашықтықта орналасқан екі пластина немесе цилиндр болады. Қоспаны осы кеңістікке орналастырады, сосын бір цилиндрді қыздырады, екіншісін суытады.

Сол кезде бір заттың молекулалары салқын цилиндрге қарай қозғалып, конвекция ((лат. *convectio* - жеткізу) – ортаның (газдың, сұйықтықтың) жылжуының (газдың, сұйықтықтың қоспасының температуралары немесе концентрациялары әртүрлі болуы нәтижесінде зат массасының көшуі)) нәтижесінде төмен түседі, ал басқа компоненттің молекулалары ыстық цилиндрге қарай бағытталып, колоннаның жоғарғы жағында шоғырланады. Бұл процестің негізгі заңдылықтары:

1) салқын қабырғаға қарай көміртек атомының саны ең көп және қайнау температурасы ($T_{\text{қайн}}$) жоғары көмірсутек қозғалады;

2) бірдей $T_{\text{қайн}}$ температурада салқын қабырғаға қарай мольдік көлемі ең аз компонент бағытталады;

3) мольдік көлемдері i және $T_{\text{қайн}}$ бірдей жағдайда салқын қабырғаға қарай молекулаларының беті ең азы бағытталады.

Өнімділігі және экономикалық жағынан термодиффузия соншалықты тиімді емес, оны басқа әдіс қолдану мүмкін болмаған жағдайда ғана қолданады.

1970 ж. бастап өндірісте компоненттер қоспасын мембрана арқылы диффузия жылдамдығының айырмашылығына негізделген бөлу процесі кіргізілді.

Өлшемі әртүрлі кеуекті мембрана арқылы диффузия кері осмос және ультрафилтрлеу әдістерінде қолданылады. *Осмос* – еріткіштің өздігінен жартылай өткізгіш арқылы ерітіндіге көшуі. *Кері осмос* - осмос қысымынан көбірек қысым ерітінді жағынан берілгенде еріткіштің ерітіндіден кері бағытта көшуі. Ағынды сулар тазалайтын және суды тұшыту қондырғылары кері осмос принципі бойынша жұмыс істейді.

Жаттығулар

1. Ректификациялық айдау процесінің мәні.
2. Ректификация процесі кезіндегі флегма дегеніміз не?
3. Азеотропты және экстрактивті ректификацияның жұмыс істеу принциптері.
4. Адсорбция процесі кезінде мұнай өнімдерін бөлу үшін қолданылатын негізгі адсорбенттер.
5. Адсорбенттерге қойылатын талаптар.

5. МҰНАЙ ЖӘНЕ МҰНАЙ ӨНІМДЕРІН ХРОМАТОГРАФИЯЛЫҚ БӨЛУ ӘДІСТЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ АНАЛИЗІ

Заттарды бөлу үшін, оларды дәлелдеп, сандық анықтау үшін хроматографиялық әдістерді қолданады.

Мұнайдың тар фракциясы да гетероатомдық қосылыстар мен көмірсутектердің күрделі қоспаларынан тұрады. Бензиндік және керосиндік тар фракцияларын жеке көмірсутектерге *газ-сұйықтық хроматография* әдісімен бөлуге болады. Бірақ, хроматограммалардың шифровкасын талдап, есептеулер жүргізу оңайлыққа жатпайды. Техникалық мақсат үшін мұндай деталдық анализ қажет болмауы мүмкін; көбінесе, көмірсутектердің кластары бойынша олардың суммарлық мөлшерін білу жеткілікті.

Мұнай өңдеу өндірісінде мұнай өнімдерінің құрамын *бензиндер үшін топтық құрам, майлар және мұнайдың ауыр қалдықтары үшін* структуралық-топтық құрамы бойынша анықтау әдістері қолданылуда. Бұл әдістерді мынадай типтерге бөледі: химиялық, физика-химиялық, комбинирленген (аралас) және физикалық.

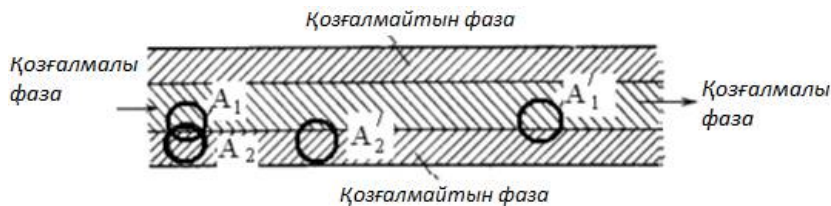
Хроматографиялық әдісті – белгілі сорбция құбылысын заттарды бөлу үшін пайдалануды орыс ботанигі М. Цвет ашқан (1903 ж.).

Хроматография (грек.-түс) – заттардың қоспаларын компоненттерге бөлудің және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеудің динамикалық сорбциялық әдісі; ол бөлінетін компоненттердің екі фазаның – қозғалмайтын, және қозғалмалы – арасында таралуына негізделген. Қозғалмалы фаза – газдық немесе сұйық фаза (элюент) қозғалмайтын фаза – қатты немесе сұйықтық арқылы үнемі ағып өтеді.

Қозғалмайтын фазаның бетімен әсерлескенде қоспаның компоненттері олардың қасиеттеріне сәйкес қозғалатын фаза мен қозғалмайтын фазаның арасында таралады. Динамикалық тепе-теңдік орнап, бөлінетін қоспаның молекулалары бір уақыт қозғалмайтын фазада, бір кезде қозғалатын фазада болады. Сәйкесінше хроматографиялық жүйе бойымен қозғалатын фазадағы молекулалар ғана жүріп өтеді (5.1-сурет). Заттардың

қозғалмалы және қозғалмайтын фазаға ынтықтылығының әртүрлілігінен олардың хроматографиялық жүйе бойымен қозғалысының жылдамдығы да әртүрлі болады.

Қозғалмайтын фазаның қабатына енгізілген қозғалатын фазаны – *элюент*, ал құрамында бөлінген компоненттері бар колонкадан шығып бара жатқан қозғалмалы фазаны – *элюат* деп атайды.



5.1-сурет. Хроматографиялық жүйе бойымен молекулалардың қозғалысы

Әдістің хроматографиялық деп аталуының себебі – Михаил Цвет алғашқы тәжірибелерінде ашық бояулы өсімдік пигменттерін бөлуді іске асырған.

Қазіргі кезде хроматографияның көп варианттары белгілі. Бөліну негізіне жататын құбылыстар табиғатына байланысты *адсорбциялық, таралатын және тұнатын хроматография* болып ажыратылады.

Адсорбциялық хроматография қатты адсорбенттің бетінде бөлінетін заттардың әртүрлі адсорбциялық қабілетін пайдалануға негізделген.

Таралатын адсорбция негізінде – бөлінетін қосылыстардың сұйықтықпен жұтылуы, әртүрлі ерігіштіктері, тепе-теңдіктегі екі сұйық фазаның арасында немесе сұйық және газ фазасының арасында таралу коэффициентінің мәндері жатады.

Тұнбалық хроматографияда бөлінетін заттардың реактив-тұндырғышпен реакциясы нәтижесінде ерімейтін қосылыс түзу құбылысы пайдаланылады.

Ең кең тараған әдіс-фазалардың агрегаттық күйі бойынша жіктелетін хроматография әдісі (5.1-кесте).

5.1-кесте

Қозғалмалы және қозғалмайтын фазалардың агрегаттық күйлері бойынша хроматографиялық әдістердің жіктелуі

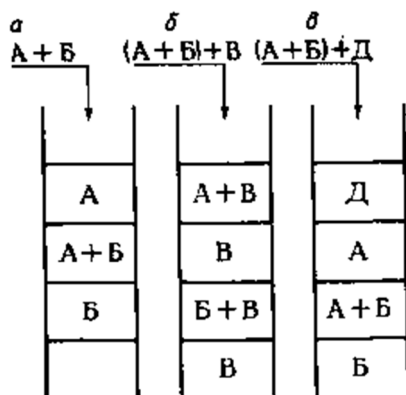
Қозғалмайтын Фаза	Қозғалмалы Фаза	Аталуы және белгіленуі	Хроматография варианттары
Сұйық (еріткіш)	Газдық (газ-тасушы) Сұйық	Газ-сұйықтық (ГСХ) Сұйық-сұйық-тық (ССХ)	Колонкалық, капиллярлық, температуралық программамен Колонкалық, Қағаздық
Қатты (адсорбент)	Газдық (газ-тасушы) Сұйықтық	Адсорбциялық газдық (ГАХ) Сұйықтық-адсорбциялық (САХ)	Колонкалық, Температуралық программамен ионалмасушы, колонкалық, жұқа қабаты, градиентті-элюенттік

Компоненттерді бөлу колоннада (колонналық хроматография), қозғалмайтын сұйық фазамен толтырылған капиллярларда (капиллярлық хроматография), фильтрлік қағазда (қағаздық хроматография), шыны пластинкаға жапқан сорбенттің жұқа қабатында (жұқа қабаттық хроматография) іске асады.

Қоспаларды тұрақты температурада және қысымда немесе программалаумен, яғни алдын-ала жасалған программа бойынша біртіндеп температураны немесе газ-тасушының қысымын арттырумен бөлуге болады.

Хроматографияның барлық варианттары – молекулалық, ал сұйық-адсорбциялық хроматография ион-алмасушы да болуы мүмкін, яғни бөлінетін компоненттердің иондары ион алмасушы адсорбенттің беттік иондарымен алмасады.

Талдау жүргізу әдістемесіне сәйкес хроматографияны үш түрге бөледі (5.2-сурет): а – фронтальды; б – шығару немесе элюентті; в – ығыстырып шығару.



5.2-сурет. Хроматографиялық талдау схемасы

Фронтальды талдау кезінде $A+B$ компоненттерінің қоспасын сорбентпен бірге хроматографиялық колоннаға аз сорбцияланған B компоненті бөлініп шыққанша үздіксіз жіберіп отырады. Одан кейін колонкадан компонент қоспалары шыға бастайды. Бұл әдіс кең қолданыс таба алмады, себебі ол толық бөлінуді қамтамасыз ете алмайды: таза күйінде тек ең аз адсорбцияланған компонент бөлінеді.

Элюентті талдау кезінде колонкаға $A+B$ қоспасының және еріткіш немесе газ тасымалдаушының B белгілі бір мөлшерін енгізеді. B – қоспаның компоненттеріне қарағанда әлсіздеу сорбцияланады. B компоненті A компонентін ығыстырып, аймақтар бөлінуі болады. Бұл әдіс кең қолданыс тапты. Жұмыс істеу жағдайын дұрыс таңдаса, барлық компоненттердің бөлінуін қамтамасыз етіп, қоспаны зерттеуге мүмкіндік береді.

Ығыстырып шығару хроматографиясында колоннаға $A+B$ қоспасын енгізіп, одан кейін барлық компоненттерден күштірек сорбцияланатын D ығыстырушыны жібереді. Бұл әдіс кезінде таза A және B компоненттерінің аздаған мөлшерін алуға болады, бірақ аймақтар шекарасындағы өзара диффузияның әсерінен толық бөліну мүмкін емес.

5.1. Газ-сұйықтық (ГСХ) хроматография

1952 жылы А. Джеймс және А. Мартин ашқан газ-сұйықтық хроматография мұнай химиясы мен мұнай өңдеуде және олардың анализінде ең көп қолданылатын әдіс. Бұл әдістің артықшылығы мынада:

1) бөлу қабілетінің жоғарылығы – 0,5-1 сағат ішінде мұнай фракцияларының жүз шақты компоненттерін талдауды басқа әдістердің ешқайсысы орындай алмайды;

2) жоғары сезімталдығы – бұл әдіс концентрациясы 10^{-10} % дейінгі микроқоспаларды анықтай алады;

3) анализдің тездігі – газдардағы диффузия сұйықтықтардағымен салыстырғанда 1000 есе жоғары, сондықтан колоннада тепе-теңдік тез орнайды және эффективтілік жоғары дәрежеге жетеді;

4) анализ үшін сынаманың өте аз мөлшерін қажет етеді (миллиграммның ондық бөліктері);

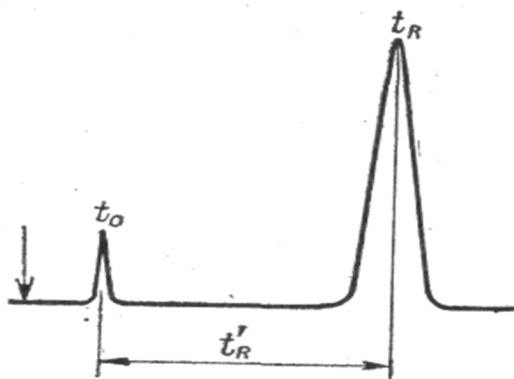
5) анализдің жоғары дәлдігі – концентрация анықтаудың орташа салыстырмалы қателігі 5%, ал жоғары класс хроматографтарында – 2 %;

6) аппаратураның салыстырмалы қарапайымдылығы.

Газ-сұйықтықты хроматографияларда қоспадағы компоненттердің ұшқыштығы, олардың молекулаларының геометриялық құрылымы және қозғалмайтын фазамен әрекеттесу интенсивтілігі әртүрлі рөл атқарады. Селективті қозғалмайтын фаза талданатын заттарға байланысты әртүрлі еріту қабілетін және қоспаның компоненттерінің ішінара ығысу аймақтарын қамтамасыз етеді. Селективтілік – қандай да екі компоненттердің бөліну қабілеттілігі, ал топтық селективтілік екі гомологтық қатардың бөліну қабілеттілігі. Мысалы, алкандар мен арендердің, сонымен қатар, молекулалық массалар бойынша селективтілік – бір гомологтық қатардағы компоненттердің бөліну қабілеттілігі. Экстракция, экстрактивті және азеотропты ректификация, адсорбция процестеріндегідей газ-сұйықтықты хроматографияда еріткіштердің селективтілігін еріткіштегі компоненттердің активтілік коэффициентінің қатынасымен сипаттауға болады. Активтілік коэффициентінің мәні хроматографиялық колонкадағы компоненттердің “ұстап тұру” параметрлеріне байланысты

(5.3-сурет) Колонкаға сынаманы жіберген мезеттен бастап, колонкадан шыққанға дейінгі жоғарылау шыңын (пик) ұстап тұру уақыты t_R деп атайды.

Ұстап тұру уақыты – газ фазадағы компоненттің келу уақытынан t_0 және молекулалар сорбцияланған күйге жеткендегі уақыттан t_R' тұрады. t_0 мәні толтырылған колонканың бос үлестеріне байланысты. Ол сорбцияланбаған заттардың, мысалы, ауаның ұстап тұру уақытына байланысты.



5.3-сурет. Хроматографиялық анализ кезіндегі ұстап тұру уақытын есептеу

Хроматографиялық колонканың нағыз ұстап тұру қабілеттілігі түзетілген ұстап тұру уақытына байланысты: $t_R' = t_R - t_0$.

Бұл қозғалмайтын фазадағы қосылыстардың ұстап тұру уақыты хроматографиялық талдау жағдайына, газ тасымалдаушының жылдамдығына, колонкадағы еріткіштің мөлшеріне байланысты. Әртүрлі қосылыстардың бірдей қозғалмайтын фазадағы немесе бір заттың әртүрлі қозғалмайтын фазадағы ұстап тұру қабілеттілігін салыстыру үшін ұстап тұрудың меншікті көлемінің V_g мәнін қолданады. Меншікті көлем бұл қалыпты жағдайға келтірілген газ тасымалдаушының көлемі. Берілген затты элюирлеу үшін колонка бойымен жіберілетін еріткішке сәйкес келтіріледі.

$$V_g = \frac{Ft'_R}{\omega} \cdot \frac{273.15}{T} j \quad (5.1)$$

F – газ тасымалдаушының көлемдік жылдамдығы;

ω – колонкадағы еріткіштің массасы;

T – газ тасымалдаушының ағын жылдамдығының температурасы;

j – колонкадағы газ тасымалдаушының сығылуын ескеретін түзеткіш. Ол мына теңдеумен есептеледі:

$$j = \frac{3 (P_1 / P_2)^2 - 1}{2 (P_1 / P_2)^3 - 1}$$

мұндағы, P_1 және P_2 – колонканың кіру және шығуындағы қысымдар.

Ұстап тұрудың меншікті көлемдерінің көмегімен шексіз сұйылтуға жақын жағдайға дейін еріткіштегі бөлінетін компоненттердің активтілік коэффициентін есептеуге болады. Сонымен қатар, қозғалмайтын фазаның селективтілігін бағалауға болады.

$$\gamma_i^0 = \frac{273.15R}{MV_g P_i^0} \quad (5.2)$$

мұндағы, R – универсалды газ тұрақтысы;

M – еріткіштің молекулалық массасы;

P_i^0 – колонка температурасындағы компоненттің қаныққан бу қысымы.

Қоспалардың компоненттерін анықтау үшін ұстап тұрудың салыстырмалы параметрлерін, оның ішінде салыстырмалы ұстап тұру уақытын пайдаланады.

$$t_{отн} = t'_R - t'_{ст} \quad (5.3)$$

мұндағы, $t'_{ст}$ – t'_R анықталған жағдайдағыдай заттың стандартты түзетілген ұстап тұру уақыты.

Компоненттерді анықтау үшін салыстырмалы параметр ретінде Ковач индексін де қолданады.

$$I = 100 \frac{\lg t'_R - \lg t_n}{\lg t_{n+1} - \lg t_n} + 100n \quad (5.4)$$

мұндағы, t_n , t_{n+1} – n және $(n+1)$ көміртек атомдары нормалді алкандардың түзетілген ұстап тұру уақыты.

Ковач системасының мәні, ол берілген қосылыстың ұстап тұру уақыты нормалді алкандардың ұстап тұру уақытымен келтіріледі. Олардың ұстап тұру уақыттарының индекстерінің мәні 100-ге көбейтілген көміртек атомдарының санына тең. Ковач индексін есептеген кезде, алкандарды таңдағанда, анықталатын қосылыс олардың арасымен элюирленетіндей болғаны дұрыс. Салыстырмалы ұстап тұру уақыты мен Ковач индекстерінің мәндері, оның ішінде, көмірсутектер де анықтамалық әдебиеттерде келтірілген.

Анықталатын қоспаның компоненттерінің салыстырмалы ұстап тұруы сипаттамаларын әдебиеттерде берілген мәндермен салыстыра отырып, анықтау жасайды. Болуы мүмкін затты таза күйінде анықталатын қоспаға қосып, шыңның биіктігі мен пішінін бақылайды. Егер шың қосылған қосылысқа жататын болса, оның биіктігі ұзарып, ені биіктігінің жартысына дейін өзгеріссіз қалуы тиіс. Бұл өзгерістердің дәлдігін анықтау үшін, басқа қозғалмайтын фазасы бар колонкада қайталайды.

Капиллярлы хроматографияны 1957 жылы М. Дж. Голе ашқан. Хроматографияның аналитикалық мүмкіншіліктерін кеңейтті, оның ішінде, мұнайдың фракцияларының жеке құрамын зерттеу кезінде де маңызы зор. Капиллярлы колонкалар – металл немесе шыны спираль болып оралған диаметрі шамамен 0,25 мм және ұзындығы бірнеше ондаған метр, қозғалмайтын фаза – еріткішпен толтырылған капиллярлар.

Ұзындығына байланысты капиллярлы колонкалар еріткішпен сіндірілген қатты тасымалдағышы бар қарапайым колонкаларға қарағанда тиімдірек. Капиллярлы колонкалардың тиімділігі 1м-ге 3000-5000 теориялық тарелкелерді құрайды, сонда 200м ұзындықта тиімділік 10^6 теориялық тарелкелерге

жетуі мүмкін. Мұндай колонкаларды ұшқыштығы өте жақын қосылыстарды бөлу үшін көп қолданады.

Капиллярлы колонканы қолданып, 170°C дейінгі температурада айдалатын мұнайдың бензинді фракциясының компоненттерін толық анықтауға болады. Бұл фракцияның құрамындағы алкилбензолдарды бірінші сұйықтықты-адсорбциялық хроматографияда бөліп алып, зерттеуге болады.

Тіке айдалған бензин фракцияларына талдау капиллярлы колонкалы газ-сұйықтықты хроматография әдісі арқылы жүргізеді.

Бензинді фракцияны алдын-ала ректификация арқылы 125°C және $125-150^{\circ}\text{C}$ қайнау температурасында фракцияларға бөліп алған дұрыс. Мұнайдың бензинді фракциясы әртүрлі құрылысты көмірсутектердің күрделі қоспалары: 125°C температураға дейін 70 компонент қайнап бөлінеді, ал $125-150^{\circ}\text{C}$ аралығында 130 компонент.

5.2. Газды хроматография

Газды хроматографияда қозғалмалы фаза ретінде газ тасымалдағыш деп аталатын газды қолданады. Бұл әдісте талдау жасалатын затты міндетті түрде газ күйіне айналдыру керек.

Газ тасымалдағыштың тұтқырлығының төмен және детектордың сезімталдылығының жоғары дәрежеде болуын қамтамасыз ету керек.

Газ хроматографиясы газды адсорбциялық және газ сұйықтықты болып бөлінеді. Бірінші жағдайда қозғалмайтын фазаның қызметін қатты адсорбент, ал екінші жағдайда қатты тасымалдағыштың бетіне жұқа қабатпен жағылған сұйық атқарады.

Газ хроматографтың жұмыс істеу принципі: баллоннан газ тасымалдағышты хроматографиялық жүйе бойымен тұрақты жылдамдықпен жібереді. Сынаманы дозаторға енгізеді, бұған дейін дозатор талданатын сынама толықтай буланып кетуіне қажетті температураға дейін қыздырылып қояды. Талданатын қоспаның булары газ тасымалдағыштың ағынымен ұсталып, хроматографиялық колоннаға беріледі. Ол жерде талданатын қоспа компоненттерге бөлініп, кезекпен детекторға жіберіледі.

Газды адсорбциялық хроматография қозғалмайтын фазалары –адсорбенттерінің термиялық тұрақтылығымен ерекшеленеді және жоғары қайнау температурасы бар қосылыстарды талдау үшін жоғары температура кезінде де, табиғи және мұнай газдарын талдау үшін төменгі температурада қолданыла береді. Аз адсорбцияланатын газдардың молекулаларына және жеңіл қайнайтын көмірсутектерге талдау жасау үшін меншікті беті үлкен - цеолит, жұқа кеуекті силикагель сияқты адсорбенттерді қолданады. Талданатын молекулалардың көлемі үлкейген сайын макрокеуекті адсорбенттерді қолдану керек.

Екі колонкадан тұратын газды адсорбциялық хроматография әдісі арқылы мұнай газдарына талдау жасауға болады. СаХ цеолитпен бірге бірінші колонка көмірсутегісі жоқ компоненттер мен қайнау температурасы төмен көмірсутектерді: H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , C_2H_4 анықтау үшін қолданылады. Талдауды температураны программалау режимінде жүргізеді. Екінші колонкада C_2-C_5 аралығындағы көмірсутектерді, оның ішінде цис- және транс- изомерлерін, алкадиендерді, алкиндерді талдайды.

Сұйықтықты-адсорбциялық хроматография.

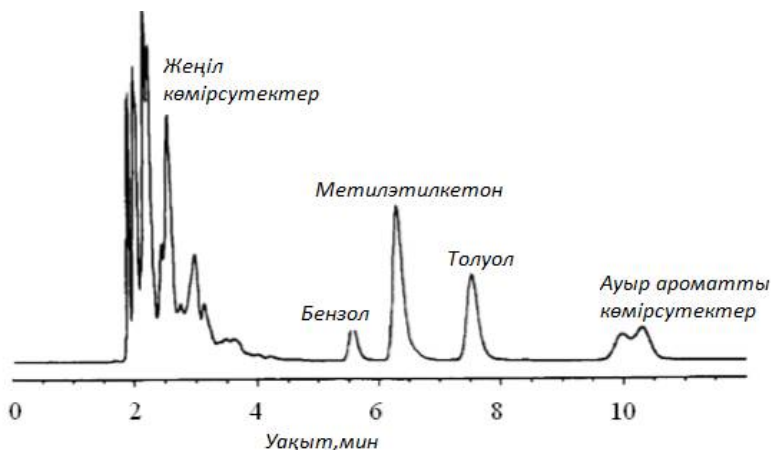
Сұйықтықты адсорбциялық хроматография көмірсутектерді алкан-циклоалкан және арендерді фракцияларға топтық бөлу үшін қолданылады.

Хроматографиялық колонкалар силикагельдермен немесе адсорбентпен – алюминий тотығы + силикагельмен толтырылады. Керосиндік және майлы фракцияларды талдау барысында десорбент ретінде қаныққан көмірсутектерді жуу үшін C_5-C_7 аралығындағы алкандарды қолданады, ал ароматты және гетероатомдық компонентті десорбциялау үшін – бензол, спирт-бензолды қоспа, ацетон, хлороформдарды қолданады. Қозғалмалы фазаның полүстілігін сатылап немесе үздіксіз арттыру заттардың ұстап тұру уақытын азайтуға мүмкіншілік береді. Бұл әдіс градиентті элюирлеу деп аталады.

Сынаманы талдайды, хроматографиялық фракцияларға бөледі, еріткішті айдап алып шыққаннан кейінгі әрбір фракцияның шығынын анықтайды. Сыну көрсеткішін n_D^{20} және дисперсиясын анықтайды.

Хроматограмма (5.4-сурет) арқылы көршілес фракцияларды топтастыруға болады. Сұйықтықты – адсорбциялық хроматографияны жүргізе отырып, көмірсутектерді келесі топшаларға бөлуге болады: 1 – 20⁰С-дан жоғары температурада қататын нормальды немесе жәй тармақталған алкандар; 2 – изоқұрылысты тармақталған алкандар (n_D^{20} 1,45-1,47); 3 – моноциклді циклоалкандар (n_D^{20} 1,47-1,48); 4 – бициклді циклоалкандар (n_D^{20} 1,48-1,49); 5 – три- және полициклді циклоалкандар (десорбция кезінде бірден еріткіштің көлемінің ұлғаюына дейін).

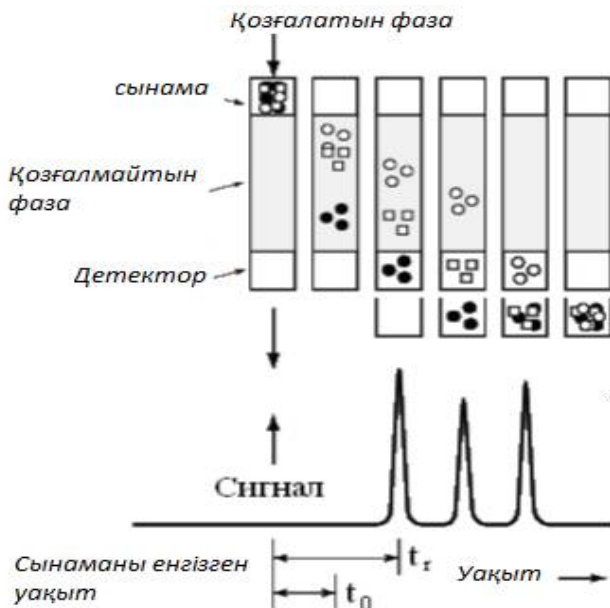
Колонналы хроматография әдісі арқылы заттардың қоспаларын микродеңгейде және сондай-ақ препаративті масштабта да бөлуге болады. Қозғалмайтын фазаны колоннаға орналастырып, оған талданатын қоспаны енгізеді және қажетті еріткішпен элюирлейді.



5.4-сурет. Хроматограмма

Колонна бойымен қозғалған кезде, қоспаның компоненттері өздерінің физика-химиялық қасиеттеріне байланысты сорбенттермен сіңіріледі, соған байланысты әртүрлі жылдамдықпен қозғалады. Колоннадан шыққанда бөлінетін заттар белгілі бір ретпен пайда болып, бөлек фракция ретінде жиналуы мүмкін (5.5-сурет).

Колонналы хроматографияда соңғы нәтиже тек қана бөлу принципін (адсорбция, бөлу, ионалмасу, гель-хроматография) талданатын заттардың қасиетіне қаншалықты сәйкес келетіндігіне ғана емес, тағы да көптеген факторларға байланысты болады.



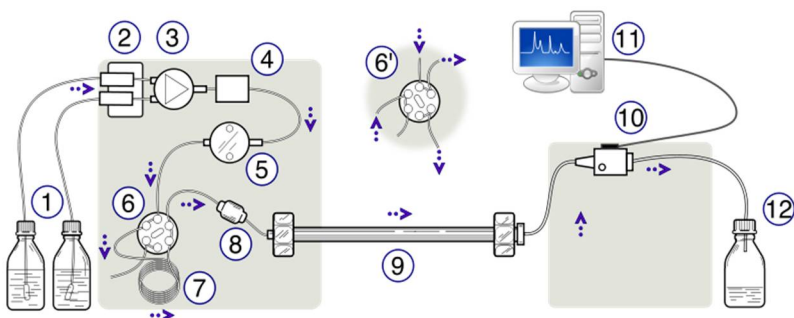
5.5-сурет. Колонкалы хроматография

Мысалы, сорбент-элюент жүйесінің қасиеті, элюирлеу жағдайы (ағын жылдамдығы, температура, элюент тұтқырлығы), колоннаның конструкциясы және өлшемдері, колоннаның толтырылуы, бөлшектер өлшемі, сорбенттің бөлшектерінің кеуектерінің диаметрі, зерттелетін затты дайындау сапасына да байланысты.

Бөлу сапасы колоннаның біркелкі толтырылғанына және заттардың адсорбция-десорбция тепе-теңдігінің тұрақтану жылдамдығына да байланысты. Сонымен қатар бөлу сапасына сорбент-элюент жүйесінің селективтілігі де әсер етеді.

5.3. Тиімділігі жоғары сұйықтықтық хроматографиясы

Тиімділігі жоғары сұйықтықтық хроматографиясын қозғалмайтын фазаны құрайтын заттың типіне байланысты бірнеше түрге бөледі. Қағаз және жіңішке қабатты хроматографияның аппаратурасының қарапайымдылығы аналитикалық тәжірибеде бұл әдістердің кеңінен қолданылуына себеп болды. Соған қарамастан колонналы сұйықтық хроматографиясының үлкен мүмкіншіліктері тәжірибенің уақытпен шектелуімен және бөлінетін қоспа мен еріткіштердің мөлшерінің жеткілікті болмауымен бір түсіп жатады. Мұндай мәселелерді шешу үшін колонналы хроматографияның бір түрі – тиімділігі жоғары сұйықтық хроматографын қолданады (5.6-сурет).



5.6-сурет. (ЖЭСХ) құрылғысына схемалық түсіндірме:

(1) ерітінді құйылғын ыдыс, (2) ерітіндіні газсыздандырғыш, (3) клапан (4) қозғалмалы фазаға жеткізетін араластырғышы бар ыдыс, (5) жоғары қысымда насос, (6) "кіру кезіндегі" қосушы клапан, (6') екінші қосу клапаны, (7) сынаманы енгізу, (8) колонка алдындағы кішкене колонка, (9) аналитикалық колонна, (10) ИК, УФ детекторлары, (11) мәндерді жазу, (12) қалдықтарды немесе фракцияларды жинау.

Тиімділігі жоғары сұйықтық хроматографиясын пайдаланғанда тәжірибе өте аз уақыт ішінде жасалады, ал бөлу тиімділігі классикалық колоннаға қарағанда өте жоғары. Бұл артықшылық беттік қабатта ұсақ түйіршікті сорбентті қолданумен

түсіндіріледі. Дегенмен, сорбент ол арқылы өтетін элюентке қатты кедергі тудырады да «кері» қысым пайда болады. Бұл кедергіден өту үшін колонкаға насос жалғайды, оның көмегімен жоғары қысымда элюентті колонка бойымен итереді.

Мұндай элюентті жоғары қысымда колонка бойымен өткізу сараптаудың жылдамдығын күрт арттырады. Сонымен, тиімділігі жоғары сұйықтық хроматографиясы – ол жоғары қысымда ұсақ түйіршікті сорбенттерде заттарды хроматографиялық бөлу әдісі. Әдіс жоғары тиімділігімен қоса, жоғары жылдамдықты процесс ретінде сипатталады. Бұл әдіс арқылы органикалық қосылыстардың күрделі қоспаларының компоненттерін анықтап, бөлуге болады.

5.4. Сұйық-сұйықтықты хроматография

Сұйық-сұйықтықты хроматографияда (ССХ) сынаманың молекулалары бір-бірінде ерімейтін сұйық қозғалмалы және қозғалмайтын фазалар арасында таралады.

Хроматографияның бұл әдісін мұнай құрамын зерттеу үшін шектеулі жағдайда қолданады. Оны колонкада еріткішпен сорғытылған тасымалдағыш немесе қағазбен бірге жүргізеді. ССХ әдісі арқылы қозғалмайтын фаза анилин немесе силикагельге отырғызылған этиленгликольдің метил спирті, ал қозғалатын фаза алкандарға қарағанда еріткіштік қасиеті жоғары перфторалифаттық қосылыстар болған кезде бензинді фракциялардың моно- және бициклді циклоалкандарымен қоспасынан алкандарды бөліп алуға болады.

Қағазды хроматография ССХ әдісінің бір түріне жатады. Мұнда хроматографиялық колонканың рөлін кеуекті қағаз сызықшасы атқарады. Қозғалмайтын фаза – целлюлозаның талшықтарымен ұсталып тұратын су, ал қозғалмалы фаза – органикалық еріткіштер болады. Қағазды хроматография шайырлы заттарды және асфальтендерді талдау кезінде қолданылады.

Қағаз қиындысын сынаманың спирт-бензолды ерітіндісіне батырып, 12-14 сағатқа қояды. Бұл уақыт ішінде қағазда хроматограмма түзіледі де ал еріткіш ұшып кетеді. Қағаздың ультракүлгін жарықпен сәулеленуінен шайырлардың аймағы ашық сары, ал асфальтендер – қара-қоңыр түстер береді.

Қағазды хроматографияның орнына **жұқа қабатты хроматографияны** қолдануға болады. Адсорбент, мысалы, силикагельді шыны пластинкаға шамамен 1мм қалыңдықта біртекті етіп орналастырады, қабатты ұстату үшін оған инертті созылмалы зат қосады. Сыналатын затты пластинаның бір ұшына жағып, оны еріткішке батырады және ол адсорбенттің қабатында жәймен жылжиды. Осы кезде компоненттердің түзілу аймағы пайда бола бастайды, мұнда да хроматографиялық колоннадағы сияқты полюстігі төмен компоненттер тезірек ығыстырылады. Осы әдіс арқылы кейбір мұнайлардың құрамында 15-20% алкендердің болатындығы анықталды.

Гель-хроматография немесе эксклюзивті хроматография – сұйықтық хроматографияның тағы бір түрі. Бұл кезде бөлінетін сынаманың молекулалары олардың көлемдері мен пішіндеріне байланысты қозғалады. Колонкадағы толтырғыштың (гель) белгілі өлшемді кеуектері болады. Егер бөлінетін сынамада гелдің кеуектеріне еніп кете алмайтындай өлшемдегі молекулалары болса, онда олар элюент ағынымен тек гелдің бөлшектерінің арасымен өтіп, колонкадан тез шығып кетеді. Кішкентай өлшемді молекулалар гелдің барлық кеуектеріне еніп, олардың жолы ұзарады және олар колонкада басқаларына қарағанда ұзағырақ кідіреді. Орташа өлшемді молекулалар кейбір кеуектерге кіреді де, олардың жолы орташа ұзындықта болады.

Гель-хроматографиясын 400⁰С-тан жоғары температурада қайнайтын ауыр мұнай қалдықтарын, жылыту отындарын, басқа әдістерге жарамайтын компоненттерді талдау үшін қолданады.

Препаративті хроматографиясының колонкаларының бөлу қабілеттілігінің жоғары және таңдамалы қозғалмайтын фазаны қолдануының арқасында барлық қоспаларды, оның ішінде азеотроптарды және изомерлерді бөлу мүмкіншілігі бар. Затты бөліп алу үшін және артынан оны дәлелдеу үшін қарапайым хроматографтарға препаративті қосымшаларды қосуға болады. Қосылыстарды бөлу үшін және олардың қасиеттерін анықтау мақсатында колонкаларының диаметрі 100-200 мм және өнімділігі тәулігіне 1 кг арнайы препаративті хроматографтар қолданылады.

Ректификацияға қарағанда хроматографияның артықшылығы энергетикалық шығыны аз, колонналарының саны көп болмайды.

Препаративті хроматографияның негізгі кемшілігі – салыстырмалы төмен өнімділік.

Жаттығулар

1. Газ-сұйықтық хроматографиясының негізгі артықшылықтары мен кемшіліктері.

2. Газ хроматографиясындағы қозғалмалы және қозғалмайтын фазалар.

3. Ұстап қалу уақыты дегеніміз не және ол қалай есептеледі?

4. Фазалардың агрегаттық күйлеріне сәйкес хроматографияның жіктелуі.

6. МҰНАЙ ЖӘНЕ МҰНАЙ ӨНІМДЕРІН СПЕКТРЛІ ӘДІСТЕР АРҚЫЛЫ ТАЛДАУ

Мұнайды талдауда спектрлі талдау әдістері, оның ішінде, ультракүлгін және инфрақызыл спектроскопия әдістері кеңінен қолданылады. Ультракүлгін спектроскопия (УК) мұнай өнімдерін талдау және сапасын бақылау үшін маңызды әдістердің бірі. Бұл әдіс өңдеу процесі кезінде құрамның өзгеруін бақылауға, мұнайдың жеке фракцияларында арендердің мөлшерін анықтауға, мұнай өнімдерінің сапасын бағалауға, шикі мұнайды идентификациялауға, қоршаған ортаның мұнай өнімдерімен ластануын бақылауға мүмкіндік береді. УК- спектроскопияны полиендер мен ароматикалық құрылымдыларды талдау үшін қолдану тиімдірек. УК– спектроскопия көмегімен мұнай фракцияларын термиялық өңдеу өнімдерін талдау нәтижесі қоспада полиендердің бар немесе жоқ екенін көрсетеді. Сонымен қатар, берілген фракциялардың сапалық, кей кезде сандық құрамын да бағалауға болады. УК- спектроскопияның жоғары деңгейлі сезімталдығының арқасында ароматтық емес өнімдердің құрамындағы арендердің өте аз мөлшерін де анықтау үшін қолданады. Арендердің УК- спектрлері цикл санына және олардың конденсациялану сипатына байланысты әртүрлі болады. Әртүрлі типтегі ароматикалық ядролар бойынша орташа спектр мәндерінің негізінде бензолды, нафталинді, фенантренді көмірсутектердің массалық құрамын есептеуге болады. Оның ішінде бензиндегі және дизелді отындағы бензолдың мөлшері қатаң шектелген. Отындардың сапасын бақылауда УК спектроскопия стандартты әдістерге қарағанда жылдам жүргізіледі.

Инфрақызыл спектроскопияны (ИК-) мұнайдың типін анықтау үшін қолданады. Арендер мен алкандардың тербеліс сигналдарына байланысты мұнайдың ароматтылығын анықтайды.

Алкан-циклоалканды фракцияларын құрылымдық-топтық талдау үшін ИК-спектроскопияны қолдану орташа молекулалық құрылымдық молекулалардың сандық және сапалық сипаттамаларын алуға мүмкіндік береді. Характеристикалық жұтылу сызықтарына байланысты әртүрлі ұзындықтағы алкилді тізбектеріндегі метилен топтарының орташа мөлшерін анықтауға

есептер жүргізеді. Алынған мәндер бойынша отындардың октан сандарымен байланысты алифатты тізбектердің тармақталу дәрежесін шамамен анықтауға болады. Мұнайдың гетероатомдық қосылыстарын фракцияларға бөлінгеннен кейін зерттеу үшін де ИК – спектроскопияны қолданады.

Мұнайдың құрамындағы күкірт және оттекті қосылыстар арнайы тазарту құрылғылы құрылысты қажет етеді. Олай болса, сапалы мұнай өңдеу процесін жүргізу үшін мұнайдың құрамындағы күкірт, оттек және т.б. элементтер туралы мәліметтерді білу қажет. Элементтік талдау жасайтын стандартты ғылыми әдістер мұнай фракцияларын немесе мұнай өнімдерін деструкциялауға (күкіртті, көміртекті, оттекті анықтау үшін жандыру, азотты анықтау үшін деструкциялық тотықтыру) негізделген. Сонымен қатар, бұл әдістер көп еңбекті, әрі ұзақ уақытты талап етеді. Ал ИК- спектроскопия арқылы заттарды ыдыратпай-ақ өте аз уақыт ішінде талдауға болады. Спектрде күкіртті, оттегіні көміртегімен, сутегімен байланысын сипаттайтын нақты характеристикалық тербеліс сызықтары болғандықтан, жүздеген қосылыстардан тұратын фракциялардан да бұл қосылыстардың сандық және сапалық мөлшерін анықтауға болады.

6.1. Спектрлі зерттеу әдістерінің физикалық негізі

Электромагниттік сәулеленген химиялық қосылыс сәулеленумен әрекеттеуі мүмкін. Бұл кезде әртүрлі толқын ұзындығындағы сәулелену осы затпен жұтылады. Бұл құбылыс абсорбциялық спектроскопияда қолданылады. Тәжірибе жүзінде электромагнитті спектрді әртүлі аймақтарда қолданады.

Негізгі түсініктер мен қатынастар:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

мұндағы, $\bar{\nu}$ – толқындық сан, м^{-1} ; λ – толқын ұзындығы, м.

$$\nu = C/\lambda = C \cdot \bar{\nu}$$

мұндағы, ν – жиілік, с^{-1} , Гц; C – жарық жылдамдығы, $3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Спектрдің жұтылу сызығының жиілігі қозған және қалыпты күйдегі энергиялардың айырмасына тең:

$$\Delta E = h\nu = E_{\text{қозғ}} - E_{\text{қал}}$$

мұндағы, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – Планк тұрақтысы.

Жиіліктің мәні кішкентай, соған байланысты энергия айырмашылығы да аз болған сайын, толқын ұзындығы жоғары болады. Әртүрлі спектроскопиялық әдістердің жалпы сипаттамалары 6.1-кестеде көрсетілген. Жұтылу спектрін жұтылу дәрежесі мен толқын саны немесе толқын ұзындығы жиілігінің тәуелділігі сызығынан алады. Ультракүлгін және көрінетін аймақтардағы спектроскопия атомдар мен молекулалардың валентті қабаттарындағы электрондар арқылы түзілген молекулалардың арасындағы деңгейлердің арасындағы кезеңдерді қарастырады.

ИК - спектроскопия молекуладағы атомдардың тербеліс деңгейлерінің арасындағы кезеңдерге байланысты. Араларында ауысу кезеңдері болатын тербеліс деңгейлері молекуланың негізгі электрондық күйіне жатады.

6.1-кесте

Кейбір спектроскопиялық әдістер үшін толқын ұзындығы, энергия және қозу түрлерінің арасындағы байланыс

Толқын ұзындығы	Энергия, кДж	Әдістің аталуы	Қозу типі
200-350 нм	600-340	Ультракүлгін спектроскопия	Валентті электрондардың қозуы
350-800 нм	340-150	Жарық көріну спектроскопия	Валентті электрондардың қозуы
0,8-300 мкм	150-0,4	Инфрақызыл спектроскопия	Молекулалардың тербелісі
См-м	10^{-6}	Ядролық магнитті және электрондық парамагнитті резонанстық (ЯМР және ЭПР)	Ядролар мен электрондардың спиндерінің сыртқы магниттік өріспен әрекеттесуі.

УК - спектрдің көрінетін аймақтарындағы жұтылу молекулалардың электрондық күйлерінің арасындағы өту кезеңдеріне байланысты болғандықтан, бұл спектрлерді электрондық спектрлер деп атайды. Спектрдің осы аймақтарында энергия жұтылуы кезінде тербеліс күйі де бір мезгілде өзгереді. Сондықтан электрондық спектрлер электрондардың қозған күйіндегі тербелістерге жататын тербеліс құрылымдары көрінетін жалпақ жұтылу сызықтарынан тұрады.

Жұтылу спектрлерінің бейнелену әдістері

Құрылғыда автоматты түрде тіркелген жұтылу спектрлері абсцисса осінде толқын ұзындығы немесе толқын саны, ал ордината осінде өткізу немесе оптикалық тығыздық көрсетілген графикте бейнеленеді. Өткізу деп, жұтылатын зат арқылы өтетін интенсивтілік (I) және оған түсетін сәуленің (I_0) қатынасын беретін шаманы атайды. Өткізуді T әрпімен белгілеп, процентпен % өрнектейді:

$$T = (I/I_0) \cdot 100\% \quad (6.1)$$

Кейде жұтылу термині қолданылады. Жұтылу (A) да процентпен беріледі, жұтылу мен өткізу 100 % береді.

Оптикалық тығыздық (D) дегеніміз өткізуге кері шаманың логарифмі ($D = \lg I_0/I = 2 - \lg T$). Бугер – Ламберт – Бердің заңына сәйкес, оптикалық тығыздық жұтылатын заттың концентрациясына c (моль/л), жұтатын қабаттың қалыңдығына l (см), экстинкцияның – жоғалу молярлы коэффициентіне ε (л/моль·см) тура пропорционал:

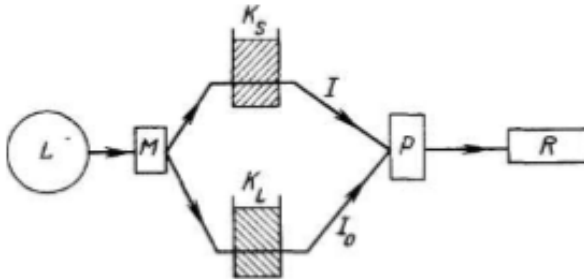
$$D = \varepsilon \cdot l \cdot c. \quad (6.2)$$

Спектрлерді график түрінде бейнелеген кезде сызықтық және логарифмдік те координаттар жүйесі қолданыла береді. Вертикалды ось бойына өткізу, оптикалық тығыздық, экстинкция коэффициенті немесе оның логарифмі, ал горизонталды оське толқын ұзындығы немесе толқындық сан орналасады. Спектрді оптикалық тығыздық немесе өткізу мен

толқын ұзындығының тәуелділігі бойынша бейнелегенде, міндетті түрде спектр алынған жағдайды – заттың концентрациясын және жұтатын қабаттың қалыңдығын көрсету керек. Егер спектр $\varepsilon = f(\nu)$ немесе $\lg \varepsilon = f(\nu)$ түрінде берілсе, онда спектр алынған жағдайды көрсетудің қажеті жоқ.

Қазіргі кезде жұтылу спектрлерін алу үшін бір сәулелі, екі сәулелі спектрометрлерді, көбінесе, Фурье – өзгермелілік спектрометрлерді қолданады.

Екі сәулелі спектрометрлерді қолданған кезде монохроматты сәулелердің жиынтықтары таза еріткіш құйылған және зерттелетін ерітінді құйылған кюветалар арқылы параллель бағытта өтеді. Екі сәуледе олардың интенсивтіліктері салыстырылатын қабылдағышқа келіп түседі. Екі сәулелі абсорбциялық спектрометр құрылғысының жалпы схемасы 6.1-суретте келтірілген.



6.1-сурет. Екі сәулелі спектрометрдің схемасы.

Маңызды спектроскопиялық әдістердің қолданылу аймақтары:

– Инфрақызыл спектроскопия (ИК-) – функционалдық топтарды зерттеу, молекуланың негізгі тізбегін құрылымдық зерттеу;

– Ультракүлгін (УК-) және көрінетін спектроскопия – қанықпаған қосылыстары бар немесе полюсті топтары бар қосылыстарды зерттеу;

– Ядролы магнитті резонансты спектроскопия (ЯМР) – құрамында белгілі бір атомдары (H, C, P, F және т.б.) бар молекулалардың құрылысын зерттеу;

– Электрондық парамагнитті резонанстық спектроскопия (ЭПР) – бос радикалдарды және басқа да парамагнитті бөлшектерді зерттеу;

– Масс спектрометрия – құрылымдық зерттеулер, молекулалық массаны анықтау.

Қазіргі заманғы спектроскопиялық әдістер заттың құрылысын анықтауда ең маңыздылардың бірі. Спектроскопиялық әдістердің артықшылығына талдауды аз уақыт ішінде жүргізуге және зерттелетін затты аз мөлшерде қолдануға болатындығы жатады.

6.2. Инфрақызыл спектроскопиясы

Инфрақызыл сәулеленуде энергияның жұтылуы кезіндегі химиялық қосылыстарды талдау әдісі инфрақызыл спектроскопия деп аталады.

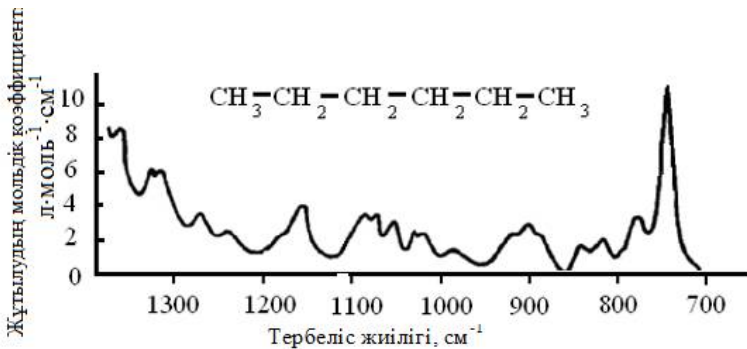
Жұтылатын энергия молекулалардың айналу және тербеліс деңгейлері арасындағы өту кезеңдерімен түсіндіріледі. ИК- спектроскопияны кез келген функционалды топтарды, молекулалар құрылысын анықтауда және қосылыстарды идентификациялау үшін қолданады. 13000–нан 200 см^{-1} -ге дейінгі толқындық сандары бар электромагниттік сәулелену химиялық қосылыспен жұтылған кезде молекулалардың айналу және тербелу қозғалыстарында өзгерістер пайда болады. Жұтылған энергия молекулада полюсті байланыстың болуы кезінде молекуланың валенттік бұрышы мен байланыс ұзындығының өзгеруіне әкеп соғады. Молекулалар электртерістілігі әртүрлі атомдардан тұратындықтан, олардың электрондық тығыздықтарының таралуы да біркелкі болмайды. Соның әсерінен молекуланың жеке құрылымдық элементтерінде диполдік моменттер туады. ИК- сәулеленуінің жұтылуы кезінде әрбір қозған тербелістер дипольдің өзгеруіне ықпал етеді.

Молекулалардың жеке немесе қалыпты тербелістерінің толқындық сандарының мәндері екі факторға, яғни тербелетін атомдардың массасына және олардың бір – бірімен әрекеттесу күштеріне байланысты. Заттардың құрылысын анықтау кезінде 4000–нан 400 см^{-1} -ге дейінгі толқындық сандары (толқын ұзындығы 2,5-25 мкм) аралығындағы сәулелену жұтылуында

зерттеледі. ИК- сәулеленуінің барлық диапазонын үш аймаққа бөледі: жақын ИК - аймағы 13000 –нан 4000 см^{-1} -ге дейін, орташа ИК- аймағы 4000-нан 200 см^{-1} -ге дейін, алыс ИК- аймағы 200-ден 10 см^{-1} -ге дейін.

ИК- спектроскопияда басқа спектроскопиялық әдістерге қарағанда, график тұрғызу кезінде ордината осіне жұтылу дәрежесі емес, жарық өткізу процентпен қойылады.

Қазіргі кезде Фурье – өзгерісті ИК- спектроскопия көп қолданыс тауып отыр. Бұл құрылғылардың жұмысы интерференционды принципке негізделген. Фурье спектрометрдің көмегімен спектрді түсіру екі этаптан тұрады: бірінші интерферограмманың сәулеленуін тіркейді, содан кейін спектрді (6.2-сурет) анықтайды.



6.2-сурет. n-гексанның инфрақызыл спектрі

Зерттелетін затты орналастыратын кюветалардың материалдары ИК- аймақтарында жоғары өткізу қабілеттілігімен ерекшеленуі тиіс. Мұндай материалдарға бейорганикалық тұздар: натрий хлориді, калий бромиді, цезий иодиді, кальций фториді, KRS – 5 және т.б. жатады (6.2-кесте). Көп жағдайда натрий хлориді қолданылады.

Кристалды кварц 2200 см^{-1} төмен аймақта мөлдір емес, сондықтан оны тек арнайы талдау жасағанда, мысалы, МЕСТ Р 51797-2001, ASTM D3921, ЕРА 418.1, 413.2 әдістерін қолданып, судағы мұнай өнімдерін анықтаған кезде қолданады.

Кейбір материалдардың оптикалық тығыздықтары

Материал	Мөлдірліктің ұзын толқындық шекарасы		Мөлдірліктің қысқа толқындық шекарасы	
	см ⁻¹	мкм	см ⁻¹	мкм
Кварц	2200	4,54	62 500	0,16
Әйнек	3300	3,03	28 600	0,35
LiF	1400	7,14	95 200	0,105
CaF ₂	1140	8,77	77 000	0,13
NaCl	590	16,95	50 000	0,20
KBr	360	27,77	40 000	0,25
Si	670	14,93	8 300	1,20
Ge	435	22,99	5 500	1,80
ZnSe	454	22,03	16 700	0,60
KRS-5	250	40,00	50 000	0,20
Полиэтилен	30	333,3	625	16,00

Газ тәрізді заттарды талдау кезінде арнайы кюветалар қолданылады. Олар – тұз терезелері бар шыны цилиндрлер (газ қабатының қалыңдығы 5-10 см).

Спектрді сапалық анықтау жұтылу сызықтары арқылы, ал сандық түрде анықтау олардың интенсивтілігіне байланысты жүргізіледі. ИК– спектрді функционалдық топтарға байланысты көбінесе жаңа синтезделген заттарды идентификациялау үшін қолданады. Егер әдебиетте белгілі заттың спектрі туралы мәлімет берілмесе, онда арнайы кестеде (6.3-кесте) берілген жұтылу сызықтарының мәндеріне байланысты идентификация жүргізеді. Функционалдық топтарды анықтау үшін сипаттайтын жұтылу сызықтары әртүрлі факторларға байланысты ығысуы мүмкін. Мысалы карбонил тобының жұтылу сызығы көршілес топтың кері индуктивтілік эффектісін арттырып, толқындық саны жоғары аймаққа қарай ығысады.

Инфрақызыл аймақта УК- қарағанда барлық органикалық қосылыстар жұтылады. ИК- спектрлері арқылы мұнайдың типін анықтауға, 880-680 см⁻¹ аралығындағы жұтылу сызығына байланысты бензол сақинасындағы орынбасарлардың орындарын анықтауға болады. Сонымен қатар алкандардағы

CH_3 - және CH_2 - топтарының құрамын шамамен анықтауға болады.

6.3-кесте

Кейбір негізгі функционалдық топтарға арналған
характеристикалық жиіліктер мен олардың интенсивтіліктері

Толқындық сан, см^{-1}	Тербеліс табиғаты	Әрекеттесу түрі	Интенсивтілік, бірл.
3640 – 3610	Валенттік $\text{O} - \text{H}$	Полярлы емес еріткіштердегі спирттің сұйытылған ерітінділері	40 – 70
3530	Бос NH_2 ассим. валенттігі	Біріншілік амидтердің сұйытылған ерітінділері	130
3415	Бос NH_2 сим. валенттігі	Біріншілік амидтердің сұйытылған ерітінділері	120
3305 – 3270	Валенттік $\text{C} - \text{H}$	Моноорынбасқан ацетилендер	100
2963	$\text{C}-\text{H}_3$ ассим. валенттігі	Қаныққан көмірсутектер	Әрбір CH_3 ке 150
2872	$\text{C}-\text{H}_3$ симмет. валенттігі	Қаныққан көмірсутектер	Әрбір CH_3 ке 90
1820 – 1650	Валенттік $\text{C} = \text{O}$	Карбонилді қосылыстар	250 – 1250
1678 – 1668	Валенттік $-\text{C} = \text{C}-$	$\text{RHC} = \text{CHR}'$ (транс)	2
1662 – 1652	Валенттік $-\text{C} = \text{C}-$	$\text{RHC} = \text{CHR}'$ (цис)	5 – 10

6.3-кестенің жалғасы

1658 – 1648	Валенттік -C = C-	$RR'C = CH_2$	30
1648 – 1638	Валенттік -C = C-	$RHC = CH_2$	25 – 45
1590 – 1588	Деформация N- H	$CHCl_3$ -тегі біріншілік амидтердің сұйытылған ерітінділері	180 – 210
1560 – 1480	Сакина тербелісі	Арендер	50 – 100
1470 – 1420	$C-H_3$ ассимметрия. деформац.	Алкилбензол туындылары	20 – 50
1335 – 1310	SO_2 ассим. валент.	Алкилсульфондар	250 – 600
1280— 1150	-C – O – C – ассим. валент.	Күрделі эфирлер, лактондар	500 – 1200
1160 – 1130	$-SO_2$ сим. валент	Алкилсульфондар	500 – 900

6.3. Ядролы магнитті резонанс

Органикалық қосылыстардың құрылымын зерттеу үшін ядролы магнитті резонанс (ЯМР) әдісі оптикалық спектроскопия әдістерімен қатар қолданылады. Бұл әдісте қолданылатын радиожиіліктегі сәулеленудің энергиясының жұтылуы ядролардың магниттік қасиеттерімен байланысты.

ЯМР – спектрлерді алу үшін сынаманы күші біртекті магниттік өріске орналастырады және оны радиожиілікті сәулелендіреді.

Магниттік өрісті қоздыратын генератордың жиілігін өзгертіп, энергия жұтылуының резонансты жағдайына өтеді. Резонансты жиілік тұрақты магниттік өрістің қуаттылығына және ядролардың магниттік моментіне тәуелді. Органикалық қосылыстарды, оның ішінде мұнай қосылыстарын зерттеуде протонды магнитті резонанс (ПМР) кеңінен қолданылады.

ПМР спектрлері протондардың химиялық ығысуларының мәндерімен сипатталады. Химиялық ығысу – сынаманың протондарының резонансты сигналдары мен стандарт-тетраметилсиланның арасындағы арақашықтық. Бұл арақашықтық магнитті өрістің қуаттылығына байланысты, сондықтан химиялық ығысу салыстырмалы бірлік – өрістің немесе резонансты жиіліктің миллиондаған бірлігімен өлшенеді. Химиялық ығысу молекула құрылысына, протонның электрондық тығыздығына және көршілес атомдардың электрондарының қозғалысының әсерінен туған екіншілік магниттік өрістерге байланысты.

ПМР әдісі ароматтық циклдермен, гетероатомдармен байланысқан, сонымен қатар метил-, метилен-, метин-топтарының құрамына кіретін сутегінің таралуы туралы ақпарат береді.

ЯМР әдісі жоғары температурада қайнайтын мұнай фракцияларын зерттеуде кеңінен қолданылады.

6.4. Масс – спектрометрлік әдіс

Масс – спектроскопия алғаш рет жеңіл қайнайтын мұнай фракцияларын талдау үшін 1940 жылы қолданылған.

Жоғары молекулалық қоспалардың компоненттерін анықтау үшін бұл әдісті қолдану жеке көмірсутектердің, оның ішінде изомерлердің масс – спектрлерінің аналогтарына байланысты қиындықтар тудырды. Хромасс құрылғысын жасап шығарғаннан кейін, масс-спектроскопияның мүмкіншіліктері бұл әдісті бірінші хроматографиялық бөлумен біріктіргеннен кейін арта бастады.

Масс-спектроскопияның мәні, электрондық соққының әсерінен бастапқы молекулаларды сипаттайтын, тіркелген қалдықтардың жиынтығының түзілуімен органикалық қосылыстардың молекулаларының диссоциациялық иондануының жүруінде. Процесс вакуумде жүреді. Молекулалардың иондануы, яғни валенттік электрондардың үзіліп, молекулалық иондардың түзілуі иондану табалдырығынан кішкене жоғары энергиясы бар электрондармен соқтығысқан кезде болады. Электрондардың энергияларының өсуі молекулалардың химиялық

байланыстарының үзілуіне және иондар мен бейтарап сынықтардың түзілуіне әкеп соғады. Молекулалық ион активтелген комплекс арқылы диссоциацияланады, ыдырау тұрақты өнімдер түзу бағытына қарай жүреді. Молекулалардың иондануы тез жүреді (10^{-15} сек), ал ыдырау 10^{-6} - 10^{-10} сек аралығында салыстырмалы түрде ұзақ жүретін процесс. Осы уақыт аралығында электроннан ионданған молекула арқылы алынған артық энергия айналу, тербелу және электрондық жағдайларға таралады. Егер молекулада қоздыруды тудыратын жүйе болса, онда артық энергия барлық молекулаға тегіс таратылады және мұндай қосылыстың диссоциациялану дәрежесі салыстырмалы түрде көп болмайды.

Электрондық соққыға молекулалардың тұрақтылығы ыдырамаған молекулалық иондардың санымен сипатталады (W_M):

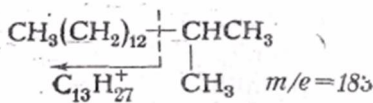
$$W_M = \frac{I_{\text{мол}}}{I_{\text{мол}} + \sum I_c}$$

Мұндағы, $I_{\text{мол}}$ және I_c — молекуланың және сынық иондардың саны.

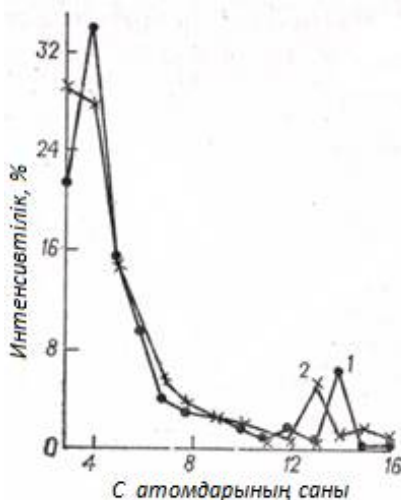
Зерттелетін қосылыстардың молекулаларының структуралық ерекшелігінің молекулалық ионның ыдырау бағытына әсері көміртек атомының саны бойынша иондардың интенсивтілігінің таралу қисығымен сипатталады.

6.3-суретте гексадекан (1) және 2-метилпентадекан (2) үшін таралу қисығы келтірілген.

Гексадекан қисығынан $C_4H_x^+$ иондарына сәйкес келетін максимум көруге болады, әрі қарай интенсивтілік жәймен молекулалық иондарға дейін төмендейді. Бұл қисықтағы әрбір максимум молекулада орынбасардың бар екенін түсіндіреді. 2-қисықтағы максимум $(M - C_3H_x)^+$ иондарына сәйкес келеді, оның ішінде 2-метилпентадеканның диссоциациясы кезінде максимум $(C_{13}H_{27})^+$ ионы үшін белгіленеді, ол бұл C-C байланысының үзілу энергиясының аздығымен түсіндіріледі:



Алкандардың молекулалық иондары тұрақсыз, ал тармақталған тізбекті алкандар жәй алкандарға қарағанда өте тұрақсыз. Мысалы, тетрадекан мен 2-метилтридеканның W_M мәндері 1,34 және 0,38% тең.



6.3-сурет. Масс-спектрдегі – гексадекан (1) және 2-метилпентадекан (2) үшін көміртегі атомдарының саны бойынша шыңдарының интенсивтіліктерінің таралу қисықтары

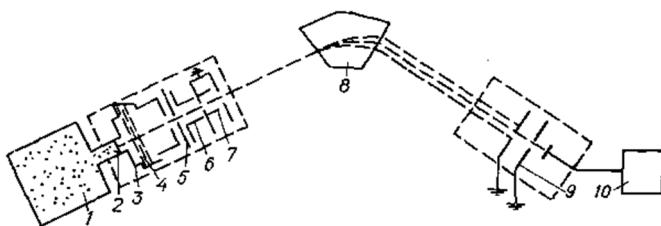
Сонымен, масс-спектрлердің характеристикалық шыңдары бойынша қосылыстарды идентификациялауға болады. Топтық құрамды анықтау кезінде осы қосылыстағы топтарды сипаттайтын иондарға сәйкес келетін шыңдардың биіктіктерінің қосындыларын пайдаланады. Масс-спектроскопия арқылы бензинді фракцияларды талдаған кезде алкандардың, циклоалкандардың, алкендердің, диендердің және циклоалкандардың қосындыларын, алкилбензолдардың, алкенилбензолдардың болуын анықтауға мүмкіндік береді. Алкендер мен циклоалкандар бірдей характеристикалық шыңдар түзеді, сондықтан оларды жеке анықтау үшін екі сынаманың масс-спектрін: бастапқы және күкірт қышқылымен өңделіп, алкендерден ажыратылғаннан кейін түсіреді.

Масс – спектрометрия жоғары молекулалық және орташа мұнай фракцияларынан алдын-ала бөлінген қосылыстың жеке топтарының құрамы туралы да бағалы ақпарат береді. Әртүрлі мұнайлар үшін C_nH_{2n-6} -дан C_nH_{2n-24} дейінгі типтегі арендердің таралуы, азот- және оттек құрамдас қосылыстар масс-спектр көмегімен зерттеледі.

Мұнай фракцияларын талдау кезінде масс-спектрлерді түсіндіру қиын болғандықтан, ЭВМ-нің көмегімен жүргізіледі.

Масс-спектрометр: талданатын заттардың молекулаларының иондануы жүретін иондар көзінен, иондардың бөлінуін жүзеге асыратын анализатордан, ион көзіне заттың ену жүйесінен, масс-спектрдің тіркеу жүйесінен, вакуум болдыратын кері айдау жүйесінен тұрады (6.4-сурет).

Газ күйіндегі зерттелетін фракцияны 1 баллонынан молекулярлық аққыш 2 арқылы камераға 3 жібереді. Зерттелетін заттардың молекулаларының иондануы және диссоциациялануы электрондық соққының нәтижесінде жүреді. Ионданатын электрондардың ағыны 4 катод арқылы жүріп өтеді.



6.4-сурет. Масс-спектрдің принципиялды схемасы

Анодқа тартылып, электрондар молекулаларды иондауға жеткілікті кинетикалық энергияға ие болады. Түзілген оң иондар иондану аймағынан шығып, жинақталып, созылатын 5, фокустайтын 6 және линзаларды тездететін 7 электронды-оптикалық жүйеде жылдамдатылады. Одан әрі иондар электромагниттің электрлік өрісінде 8 айналмалы траектория бойынша қозғалады. Электрлік және магниттік өрістердің

сәйкес кернеулері кезінде жинақтаушы тесігіне 9 иондар m/e мәнімен келіп кіреді. Магниттік өрістің кернеуін немесе жылдамдатқыш потенциалды өзгерту арқылы қалған иондар да жинақтаушы тесігіне жиналуы мүмкін. Иондар жинақтағышта нейтралданып, оның тізбегінде электрометрлік күшейткішпен 10 күшейтілетін тоқ пайда болады және тіркеледі. Масс-спектрлерді жазу үшін электрондық потенциометрлерді қолданады.

7. ШИКІ МҰНАЙДЫ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ ЖӘНЕ МҰНАЙДЫ ЗЕРТТЕУ

Зерттеуге алынған мұнай сынамасы еріген газдардан, әртүрлі мөлшердегі судан, тұздардан және механикалық қоспалардан тұрады. Сондықтан осы қоспалардың концентрацияларын анықтау және оларды мұнай құрамынан алу зерттеудің алғашқы мәселесі болып табылады.

Мұнай және мұнай өнімдерін стандартты талдау әдістері

Мұнай және мұнай өнімдері нақты физика-химиялық параметрлермен сипаттауға болмайтын құрамында қанықпаған және гетероциклді, минералды қосылыстары бар алифатты, ароматты және нафтенді қаныққан қоспалардан тұрады. Соған байланысты талдау әдістері арқылы бұл заттардың қасиеттерін физикалық тұрақтыларына жақын параметрлер арқылы сипаттайды. Мысалы жеке қосылыстар үшін қайнау температурасын анықтайтын болса, мұнай және мұнай өнімдері үшін қаныққан бу қысымын анықтайды.

Мұнай және мұнай өнімдерін МЕСТ бойынша талдау әдістерін 3 топқа бөледі.

1-топ – барлық мұнай өнімдеріне қолданылатын жалпы талдау әдістері. Оларға мұнай және барлық мұнайдың өнімдерінде қатаң бақыланатын минералды, сондай-ақ, гетероқосылыстары бар органикалық қосылыстардың құрамындағы қоспаларды талдау әдістері жатады. Сонымен қатар мұнай өнімдері кейбір физикалық параметрлермен: тығыздық, тұтқырлық, жанғыштық және т.б. сипатталады. Бұл топқа тұрақтылықта жатады. Бір мезгілде мұнай өнімдерінің термиялық және химиялық тұрақтылықтары да қатар сыналады.

2-топ – мұнай өнімдерінің үлкен жеке топтарына, мысалы отын және май, фракциялық және көмірсутекті құрам, октан және цетан сандарына арналған міндетті талдау әдістері.

3-топ – жеке мұнай өнімдеріне арналған талдау әдістері.

7.1. Мұнай және мұнай өнімдерінің құрамындағы судың мөлшерін анықтау

Жалпы су шикі мұнайдың құрамында болады, мұнайды өңдегеннен кейін де аз мөлшерде кездеседі, дегенмен оның болмағаны дұрыс.

Судың мөлшерін анықтау мұнайдың таза салмағын немесе мұнай өнімдерінің көлемін есептегенде маңызды. Мысалы, мазутта және битумда оның мөлшері 20%-дан жоғары болуы мүмкін. Мұнайды өндегенде, тасымалдағанда, сатқанда және сатып алғанда мұнай өнімдеріндегі судың мөлшерін білу қажет және ол тауар беруші мен сатып алушының арасындағы келісім шартта қарастырылу керек. Мұнай және мұнай өнімдерінде су әртүрлі: еріген, суспензиялы және бос күйінде болуы мүмкін. Еріген судың мөлшері мұнайдың, мұнай өнімдерінің химиялық құрамына және температураға байланысты.

Техникалық талдау кезінде мұнай құрамындағы судың жоқтығы деп, суспензиялы немесе эмульсиялы судың жоқ екенін айтады. Бірақ кей кезде өте төмен температурада қолданылатын мұнай өнімдеріндегі еріген суды анықтауға тура келеді. Мұндай жағдайда еріген ылғал мұз кристалдары түрінде түсе бастайды да, осы мұнайды қолдану кезінде қиындықтар туғызады.

Мұнай өнімдеріндегі су мөлшерін анықтау әдістері екіге бөлінеді: судың «бар немесе жоқ» екеніне сапалық бақылау және судың мөлшерін сандық анықтау әдісі (процентпен беріледі) жатады. Сапалық бақылау арқылы мұнай құрамындағы суспензиялық және эмульсиялық сулармен бірге еріген судың болуын анықтауға болады. Мұнай құрамындағы қаныққан алифаттық, нафтенді көмірсутектер сумен араласпайды, сондықтан еріген су мұнай өнімдері құрамында көп мөлшерде бола алмайды. Мұнай құрамына кіретін қосылыстардың ішінде ароматтық көмірсутектер сумен жақсы араласады. 7.1-кестеде салыстырмалы түрде кейбір мұнай өнімдеріндегі судың ерігіштігі көрсетілген.

7.1-кесте

Кейбір мұнай өнімдеріндегі судың ерігіштігі (масс.%)

Температура, °C	Мұнай өнімдері		
	Бензол	Бензин	Трансформатор майы
5	0,034	0,003	0,011
25	0,072	0,007	0,024
50	0,161	0,025	0,054
75	0,318	0,057	0,105

Кестеден көрініп тұрғандай суды ең көп ерітетін бензол, әрі температура жоғарылаған сайын ерігіштік те артады. Алайда, мұнай өнімдеріндегі еріген судың ең аз мөлшері мұнай өнімдерін тоннаға айналдырғанда көлемге немесе массаға едәуір түзетулер енгізеді.

Сандық әдістермен еріген судың мөлшері анықталмайды. Еріген суды анықтау үшін арнайы әдістер қолданылады.

7.1.1. Сапалық әдіс арқылы судың мөлшерін анықтау

Мұнай өнімдерін сапалық анықтаудың нақты әдістері нормативті құжаттарда келтірілген.

Бірнешеуін келтіре кетейік:

а) *Клиффорд сынамасы* (ашық мұнай өнімдері үшін).

Сынаманы KMnO_4 кристалдарымен шайқайды, егер су болса, ерітінді ашық қызыл түске боялады.

ә) **“Шытынауға” сынақ. (МЕСТ 1547–84. Майлар мен жағатын майлар. Суды анықтау әдістері).**

Сыналатын майды пробиркаға салып, 130°C температураға дейін қыздырады. Егер көпіршіген кезде, көпіршімесе де кемінде екі рет шытынаған дыбыс шықса, майдың құрамында ылғалдың бар екені анықталады.

б) **Мөлдірлікке сынақ жүргізу (майларға, дизелді отындарға және т.б.). (қос. ТУ 6-06-11-88).**

Бұл әдіс судың микромөлшеріне арналған, егер шытынау арқылы су анықталған болса, бұл анықтауды жасамайды.

Сынаманы араластырғышы бар және қос қабырғалы пробиркаға салады. Суытқыш салынған ыдысқа салып, мұнай өнімдеріне арналған нормативті құжаттарда көрсетілген арнайы температураға дейін суытады және жарық көзінде тұрып лайланудың пайда болуын бақылайды. Суытқышқа арналған ыдыс ретінде сәйкес өлшемді Дьюар ыдысын пайдаланған жөн. Бақылауды көзбен қарауға немесе оптикалық құрылғыларды қолдануға да болады.

в) **Реактивті қағазбен сынақ.** Пробиркаға сынаманы салады, пробирканың жоғары шетіне темірдің цианиді мен темірдің тұзының ерітіндісіне сорғыш қағазды батырған кезде көкшіл түс пайда болады.

7.1.2. Судың мөлшерін сандық анықтау әдісі

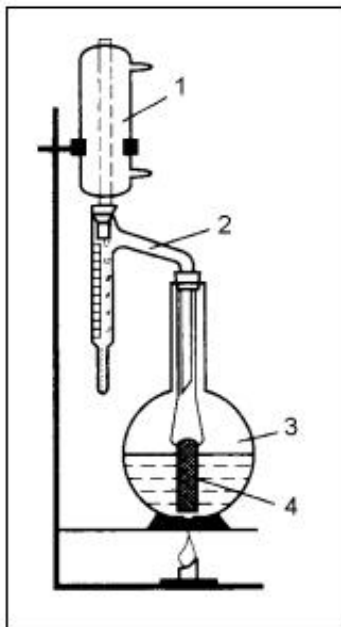
Азеотропты айдау әдісі немесе Дин және Старк әдісі. (МЕСТ 2477-65 «Мұнай және мұнай өнімдері. Судың мөлшерін анықтау әдісі» және МЕСТ Р 51946 – 2002 «Мұнай өнімдері және битумдық материалдар. Дистелдеу арқылы суды анықтау әдісі»).

Бұл стандарт арқылы мұнай өнімдеріндегі, гудрондардағы, битум материалдарындағы судың 0%-дан 25%-ға дейінгі көлемдік үлесі анықталады. Әдістің негізі сыналатын мұнай өнімін суда ерімейтін еріткішпен араластырып, қыздыру. Конденсацияланған еріткіш пен суды ұстағыш (ловушка) арқылы бөліп қояды. Су ұстағыштың белгіленген бөлігіне жиналады да, еріткіш айдау құрылғысына қайта келіп түседі.

Қондырғылар, зертханалық ыдыстар, реактивтер, материалдар.

1. Электрлік пеш
2. Қабылдағыш
3. Кері тоңазытқыш
4. Дөңгелек колба – 0,5 л
5. Өлшегіш цилиндр – 1л
6. Бензин
7. Қайнатқыштар

Тәжірибеге дайындық: Бұл әдіс бойынша еріткіш ретінде 80-120⁰С температурада қайнайтын және құрамында 3%-тен көп болмайтын ароматты көмірсутектері бар БР-1 маркалы бензин еріткіш қолданылады. Мұнай сынамасын 5 минуттай жылы ыдыста шайқап араластырады. Тұтқырлығы жоғары мұнай және мұнай өнімдері алдын-ала 40-50⁰С– ға дейін қыздырылады. Алдын-ала өлшенген таза, құрғақ шыны колбаға (3) (7.1-сурет) мұнай немесе мұнай өнімдерінің араластырылған сынамасынан 100г өлшеніп алынады. Содан соң колбаға 100 мл еріткіш құйып, араластырады. Біркелкі қайнау үшін колбаға бірнеше шыны таяқшаларды немесе фарфор бөлінділерін салады. Колбаны шлифтін көмегімен бүйірінде түтікшесі бар қабылдағыш ыдыспен (2) жалғайды, ал жоғары жағын тоңазытқышпен (1) қосады. Қабылдағыш пен тоңазытқыш таза әрі құрғақ болуы тиіс. Ауамен су буының конденсацияланбауы үшін тоңазытқыштың жоғарғы жағы мақтамен жабылуы керек.



7.1-сурет. Дин-Старк әдісі бойынша жинақталған аспап

Тәжірибені жүргізу. Сынамасы бар колбаны қыздырады. Айдау барысында тоңазытқыштың түтікшесінен қабылдағыш ыдысқа секундына 2-4 тамшы түсу керек. Қабылдағыш ыдыста судың көлемінің көбеюі тоқтаған кезде және еріткіштің беткі қабаты мөлдірленгенде қыздыруды тоқтатады. Айдаудың ұзақтығы 30 минуттан кем және 60 минуттан ұзақ болмауы керек. Егер тоңазытқыштың қабырғасында судың тамшылары қалатын болса, онда оны шыны таяқшаның көмегімен түсіреді. Зерттелініп отырған сынаманы бөлме температурасына дейін суытып, қондырғыны бөліп қояды. Егер де қабылдағыш ыдыстағы судың мөлшері 0,3 мл –ден көп болмаса, әрі еріткіш лайланған болса, онда 25-30 мин қабылдағышты ыстық суға салып қояды да, қайта суытады. Суығаннан кейін қабылдағыш ыдыстағы судың көлемін өте дәлдікпен жоғары белгіге дейін анықтайды. Судың массалық үлесі X , % мына формула бойынша анықталынады.

$$X = 100 \cdot V / G$$

мұндағы, V – қабылдағыш ыдысқа жиналған судың көлемі, мл.

G – зерттелінуге алынған мұнай немесе мұнай өнімінің мөлшері, г.

Қабылдағыш ыдыстағы судың мөлшері 0,03 мл немесе одан да аз болса, жұғынды болып есептеледі.

7.2. Мұнай және мұнай өнімдеріндегі қышқылдар мен негіздерді анықтау әдістері

Мұнай құрамындағы қышқылдар мен негіздерді анықтау нормативті құжаттар бойынша мұнайдың барлық түрлері үшін жасалады. Мұнайдың органикалық қосылыстары ішіндегі кең таралған қышқылдық қасиет көрсететін заттары – карбон қышқылдары $C_nH_{2n-1}COOH$ – нафтен қышқылдары, ароматикалық және май қышқылдары мен фенолдар. Нафтен қышқылдары сабын жасауға арнлаған шикізат ретінде, жасыл-желекті құртатын зиянкестерге қарсы т.б. жағдайларда қолданылады.

Сонымен қатар, қышқылдарға қоса негіздер де мұнайды тазалағанда немесе өндегенде сілтілердің, аминдердің және олардың туындыларының қатысуымен пайда болады. Мұнайдың құрамында қышқылдардың да, сілтілердің болмағаны дұрыс, әйтпесе мұнай өнімдерін сақтағанда да, тасымалдағанда да металл ыдыстарды коррозияға ұшыратуы мүмкін. Сонымен қатар олар қосылыстармен химиялық әрекеттесіп, мұнай өнімдерінің құрамын да өзгертуі ықтимал.

Қышқылдар мен негіздерді анықтау үшін сапалық және сандық анықтау әдістері қолданылады.

Сапалық әдіс қышқылдық және негіздік индикаторларды пайдалануға негізделген. Мұнай өнімдерінен суда еритін қышқылдар мен сілтілерді сумен немесе су мен спирттің қоспасымен бөліп алып, сутектік көрсеткішін анықтайды.

Сандық әдіспен анықтау үшін ашық мұнай өнімдері үшін индикатордың қатысында титрлеу, қара мұнайлар үшін

потенциометрлік титрлеу қолданылады. Мұнай өнімдері және жағу материалдары үшін кең тарағаны МЕСТ 11362-96 (Нейтралдау саны). Әдісте арнайы еріткіштің қатысында сыналатын өнімді натрий гидроксидінің немесе тұз қышқылының спиртті ерітіндісімен титрлейді.

Жұмысты жасау: Зерттелетін мұнай өнімінің 50 г-нан кем емес өлшемесін ыдыстың $\frac{3}{4}$ бөлігіне дейін құйып алып, 5 минут шайқап, араластырады.

Сұйық мұнай өнімдерін зерттегенде бөлгіші бар ыдысқа алдын ала 50-60⁰С температураға дейін қыздырылған 50 мл мұнай өнімін және 50 мл дистилденген су құяды. Жеңіл өнімдерді (бензин, лигроин және т.б.) және гидролиз нәтижесінде құрамында суда ерігіш қышқылдар мен негіздер түзілуі мүмкін болатын өнімдерді қыздырмайды.

Өлшегіш колбаны эмульсия түзіліп кетпейтіндей жайлап 5 минут шайқайды, қабаттар бөлінгеннен кейін сулы қабатты қағаз фильтр салынған құйғыш арқылы конусты колбаға құйып алады. Сүзіндіде суда ерігіш қышқылдар мен негіздер бар екенін рН шамасы бойынша немесе индикаторлар көмегімен анықтайды.

Суда ерігіш қышқылдар мен негіздерді рН шамасы арқылы анықтау үшін стаканға 35-50 мл сүзінді алып, оған электродтарды 10-12 мм тереңдікке дейін батырып, рН шамасын рН - метрмен өлшейді.

Суда ерігіш қышқылдар мен негіздердің сулы немесе сулы-спиртті сүзіндіде бар екенін таблица бойынша анықтайды. Суда ерігіш қышқылдар мен негіздерді индикаторлар көмегімен анықтау үшін екі пробиркаға 1-10 мл сүзінді алады, үшінші пробиркаға сондай көлемде дистилденген су алады. Бірінші және үшінші пробиркаға екі тамшыдан метилоранж қосып, екі пробиркадағы түсті салыстырады. Сүзінді қызғылт түске боялса, құрамында суда ерігіш қышқылдар бар болғаны. Екінші пробиркаға үш тамшы фенолфталеин қосады. Ерітінді қызғылт немесе қызыл түске боялса, сүзінді құрамында суда ерігіш негіздер болғаны.

7.3-кесте

Мұнай құрамындағы қышқыл мен негізді анықтауға арналған кесте

Мұнай өнімінің Сипаттамасы	РН	Жуықтығы рН	Қайталау рН
Қышқылдық	$< 4,0$	0,2	1,9
Әлсіз қышқылдық	$> 4,0 < 6,0$	0,3	1,9
Суда ерігіш қышқылдар мен негіздер жоқ	$> 6,0 < 8,0$	0,3	1,9
Әлсіз сілтілік	$> 8,0 < 10,0$	0,3	1,9
Сілтілік	$> 10,0$	0,3	1,9

Егер индикаторлармен аталған түстер түзбесе, мұнай өнімінде суда ерігіш қышқылдар мен негіздер жоқ болғаны.

Жуықтығы: бір аспапта және бір сынамамен алынған нәтижелер (сенімділік мүмкіндігі 95 %), егер олардың арасындағы алшақтық таблицада көрсетілгеннен асып кетпесе дұрыс деп саналады.

Қайталау: әр түрлі екі лабораторияда бір сынамамен алынған нәтижелер (сенімділік мүмкіндігі 95 %), егер олардың арасындағы алшақтық таблицада көрсетілгеннен асып кетпесе дұрыс деп саналады.

Жаттығулар

1. Индикатор ретінде лакмус қағазын қолдана ма? Неліктен?
2. Қандай қышқылдар мұнай өнімдерінің құрамына кіреді?
3. Мұнай өнімдерінде қандай сілтілер кездеседі?

7.3. Мұнай мен мұнай өнімдеріндегі механикалық қоспаларды анықтау

Реактивтер, зертханалық ыдыстар, материалдар:

Бензол немесе Б-70 не БР -1 маркалы бензин;

Этил спирті;

Этил спирті мен этил эфирінің 4:1 қатынасындағы қоспасы;

Қақпағы бар стакан, биік стакан, қағаз фильтрлер.

Тәжірибені жасау: Ыдыстың 3/4 бөлігіне толтырылған мұнай өнімінің сынамасын 5 мин араластырып, шайқайды. Егер мұнайдың тұтқырлығы жоғары болса, 40-80⁰С температурада су моншасында қыздырады. Сынаманың массасын және мұнай: еріткіштің қатынасы мұнайдың тұтқырлығына байланысты:

100 °С температурадағы		
мұнайдың тұтқырлығы, мм ² /с	20 дейін	>20
Сынаманың массасы, г	100	25
Еріткіш:мұнайдың массалық қатынасы	2:4	4:6

Сынаманы өлшеп алғаннан кейін су моншасында қыздырылған еріткішпен араластырады. Ыстық ерітіндіні фильтр арқылы сүзіп алады. Ерітінді құйылған стаканды қайта қолданылған еріткішпен фильтрат мөлдір болғанша жуады. Қағаз фильтрді термостатта 105-110⁰С температурада 1 сағаттай кептіреді, содан кейін бюкске салып, эксикаторда 30 минуттай ұстайды. Массаны өлшеу қателігі 0,0002 г-нан аспағанша өлшейді.

Бюксті кептіріп, өлшейді. Екі өлшеудің айырмашылығы 0,0004г-нан аспау керек.

Жұмыс нәтижесін өңдеу.

Механикалық қоспалардың массалық үлесін (X) келесі өрнек арқылы есептейді:

$$X = [(m_1 - m_2) / m_3] \cdot 100$$

мұндағы, m_1 – сүзгеннен кейінгі қағаз фильтрі және механикалық қоспалары бар бюкс массасы, г;

m_2 – дайындалған ақ қағаз фильтрі бар бюкс массасы, г;

m_3 – сынама массасы, г.

Зерттеу нәтижесі ретінде екі рет анықталған нәтижелердің орташа арифметикалық мәнін алады.

Жаттығулар

1. Механикалық қоспаларды қандай әдіспен анықтауға болады?

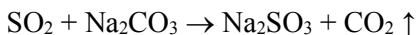
2. Механикалық қоспалардың мұнай өнімдеріне әсері қандай?

3. Механикалық қоспалардың қайсысы ең зиянды болып табылады?

7.4. Мұнай өнімдерінің құрамындағы күкірттің мөлшерін анықтау

Ашық түсті мұнай өнімдерінің құрамындағы күкірттің мөлшерін анықтау үшін лампа әдісін қолданады.

Лампа әдісінің мәні, сыналатын өнімді толығымен жағу, жанған өнімнен түзілген күкірт оксидтерін (IV) анықтау. SO₂-ін натрий карбонаты ерітіндісімен ұстап алады:

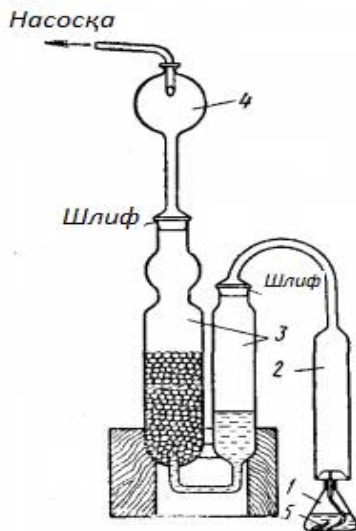


Натрий карбонатының артық мөлшерін тұз қышқылымен титрлеп алады. Реакцияға түскен натрий карбонатының саны бойынша күкірттің мөлшерін анықтайды.

Бұл күкірттің құрамын анықтау әдісі өте дәл анықтау әдістерінің бірі. Лампа әдісі арқылы күкірттің құрамын сандық анықтау үшін қолданылатын прибордың схемасы 7.2-суретте көрсетілген. Құрылғы лампалық шыны, адсорберлерден және шашырандыларды ұстап қалғыштан тұрады. Лампа ретінде жұқа шыныдан жасалған, тығынмен жабылған шыны түтікшеге арналған тесігі бар жазық түпті колба пайдаланылады. Түтікше арқылы мақта матадан жасалған жіп өткізіледі. Анықтау кезінде 0,05н тұз қышқылы; 0,3%-дық натрий карбонаты, күкіртсіз бензин, петролейн эфирі қажет. Құрылғыны жинар алдында оның барлық бөліктерін дистилденген суға жуу керек. Фитиль мен лампаны петролейн эфирімен жуып, жақсылап кептіреді. Адсорберді шыны таяқшалармен толтырады, содан соң бюретканың көмегімен 10 мл натрий карбонатын, 10 мл дистилденген суды құяды. Лампаға 4-5 мл зерттелетін күкірті аз, қайнау температурасы төмен өнімді құяды.

Фитильдің төменгі ұшын лампаның түбіне айналдыра орналастырады. Фитиль сынамамен сіңірілгеннен кейін, сыртқы

ұшын кесіп тастайды. Лампаны жандырып, 5-6 мм болатын жалынның биіктігін анықтайды, жалынды өшіріп, арнайы колпакпен лампаны жауып қояды. Содан кейін аналитикалық таразыда 0,004г дейінгі дәлдікпен өлшейді.



7.2-сурет. Лампалық әдіс арқылы күкіртті анықтау

Дәл осылай сынаманы екінші лампаға да салады, ал үшінші лампаға этил спиртін құяды. Содан соң Бунзен колбасын вакуум түтігі арқылы су айдағыш насосқа қосады да колбаға үш тармақты шыны қосқыш жалғайды. Қосқыштың ұшын вакуум түтіктері арқылы шашыранды ұстағышпен жалғайды, ал оны адсорбермен жалғап, адсорберді лампалы шынылармен жалғайды. Бунзен колбасы мен шашыранды ұстағыш және қосқыштар арасындағы түтіктерге қысқыш орнатады. Вакуум насосты қосып, лампаны жағады және фитильдің ұзындығын, жалын биіктігін реттейді. Сынама түгелдей жанып кеткен кезде ғана тәжірибе аяқталады. Жанып болғаннан кейін, лампаға 1-2 мл күкіртсіз бензин құйып, аяғына дейін жандырады. Лампаны өшіріп, колпакпен жауып, 3-5 минуттан соң насосты өшіреді.

Құрылғыны шешіп, дистилденген сумен жақсылап жуады. Жуылған суларды адсорберге жинайды.

Адсорбердегі ерітіндіге 1-2 тамшы метилоранж тамызып, әрекеттеспеген натрий карбонатын 0,05*n* HCl ерітіндісімен титрлейді. Бірінші бақылау сынағының адсорберіндегі ерітіндіні титрлейді, сосын сыналатын өнімді жаққаннан кейінгі адсорбердің ерітіндісін титрлейді. Сыналған мұнай өнімінің құрамындағы күкіртті x_s төмендегі өрнек арқылы анықтаймыз:

$$x_s = \frac{(v_1 - v_2)K \times 0,0008 \times 100}{g},$$

мұндағы v_1 – бақылау сынағының ерітіндісін титрлеуге кеткен 0,05*n* тұз қышқылының мөлшері, мл; v_2 – сынаманы жаққаннан кейінгі ерітіндіні титрлеуге кеткен 0,05*n* тұз қышқылының мөлшері, мл; K – 0,05*n* тұз қышқылына түзету коэффициенті; 0,0008 – 1 мл дәл 0,05*n* тұз қышқылына сәйкес келетін күкірттің мөлшері, г; g – сыналатын мұнай өнімінің массасы, г.

Жаттығулар

1. Мұнайдың құрамындағы күкіртті қосылыстарға сипаттама.
2. Мұнайдың технологиялық сипаттамасы.
3. Күкіртті жағу әдісі арқылы анықтаудың мәні неде?
4. Күкіртті отындарды жағудың зияны.

8. МҰНАЙ ФРАКЦИЯЛАРЫНЫҢ НЕГІЗГІ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЖӘНЕ ҚҰРАМЫН АНЫҚТАУ

8.1. Мұнай мен мұнай өнімдірінің тығыздығын анықтау

Мұнай мен мұнай өнімдерінің тығыздығын ареометрмен, пикнометрмен анықтау

Реактивтер, приборлар: ареометр, диаметрі ≥ 5 см цилиндр, керосин.

Тығыздықты ареометрмен анықтау. Тығыздығын анықтамас бұрын зерттелетін мұнай өнімінің температурасын бөлме температурасымен сәйкестендіріп алу керек.

Ареометрге арналған цилиндрге абайлап зерттелетін мұнай өнімін құяды. Таза және құрғақ ареометрді баяу және абайлап, жоғарғы шетінен ұстап тұрып, мұнай өнімі бар цилиндрге салады. Ареометр батып, тербелуі тоқтағаннан кейін жоғары менискі бойынша (ашық та, қою да мұнай өнімдері үшін) көрсеткішті жазып алады. Температурасын нефтеденсиметормен немесе қосымша термометрмен өлшейді (8.1-сурет).

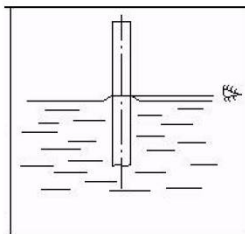
Ареометр шкаласындағы көрсеткіш өлшеу температурасындағы тығыздықты көрсетеді. Бұл тығыздықты 20°C -тағы тығыздыққа келтіру үшін мына формуланы пайдаланады:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \gamma(t-20)$$

ρ_4^t – өлшеу температурасындағы тығыздық, γ – тығыздықтың орташа температуралық түзетуі, ол қосымшадағы кестеден алынады: t – өлшеу температурасы, $^{\circ}\text{C}$.



а)



б)

8.1-сурет. Ареометр (а), көрсеткішті анықтау (б).

Тығыздығы жоғары мұнай және мұнай өнімдерін алдын-ала тығыздығы белгілі керосинмен сұйылту керек. Егер керосиннің тығыздығы белгісіз болса, сол ареометрмен өлшеп алуға болады.

Зерттелетін жоғары тұтқырлықты мұнайдың тығыздығын келесі формула бойынша есептейді:

$$\rho = 2\rho_1 - \rho_2$$

мұндағы, ρ_1 – қоспаның тығыздығы, кг/м³

ρ_2 – керосиннің тығыздығы, кг/м³

Тығыздықты пикнометрмен анықтау. Мұнай өнімдерінің тығыздығын пикнометрмен тек 20 °С температурада анықтау керек.

Анықтауды жүргізу үшін: а) белгісі және капиллярлы түтікшелері бар көлемдері 5,10 және 25 мл болатын пикнометрлер қажет.

б) температураны +20°С деңгейінде 0,1°С дәлдікпен тұрақты етіп сақтай алатын термостат немесе су моншасы (көлемі 1 литрден кем болмайтын араластырғышы бар химиялық стакан пайдалануға болады);

в) өлшенетін температура интервалы 0° С-тен +30°С-қа дейін, ал шкала бірлігі 0,1°С болатын шыны сынапты термометр;

г) капилляры бар пипетка;

Пикнометрді жуу және тазалау үшін келесі реактивтер қолданылады; а) хром қоспасы, б) этил спирті, в) дистильденген су.

Тығыздығын анықтамас бұрын тұтқыр мұнай өнімдерін судан және механикалық қоспаларынан тазарту қажет. 15-25°С температурада қатты күйде болатын мұнай өнімдерін ұнтақтау қажет.

Мұнай өнімінің тығыздығын пикнометрмен анықтау үшін оның «су санын», яғни пикнометр көлеміндегі +20°С-тағы су массасын анықтау қажет.

Ол үшін пикнометрді мұқият хром қоспасымен, спиртпен, дистильденген сумен жуып, кептіріп, 0,0002 г дәлдікпен массасын өлшейді. Сонан соң пикнометрге пипетка көмегімен дистилденген жаңадан қайнатылған және 18-20°С-қа дейін

суытылған су толтырып, оны термостатқа немесе су моншасына салып, температурасын 20⁰С-қа жеткізеді.

Пикнометрді 20⁰С-та 30 мин ұстайды. Пикнометр мойнында су деңгейі тұрақтанған соң, судың артық мөлшерін пипеткамен немесе фильтр қағазымен алады, ал пикнометр мойнын ішінен фильтр қағазымен кептіреді. Су деңгейін жоғарғы мениск бойынша қарайды.

Капиллярлы пикнометрлерде су капиллярдан шығып тұрады, судың артық мөлшерін фильтр қағазымен құрғатады.

20⁰С-тағы сумен толтырылған пикнометрді сыртынан мұқият сүртіп, 0,0002 г дәлдікпен массасын өлшейді.

Пикнометрдің су санын (m) мына формуламен есептейді:

$$m = m_2 - m_1$$

мұндағы m_2 – суы бар пикнометрдің өлшенген массасы, г;
 m_1 – бос пикнометрдің өлшенген массасы, г.

Табылған су санын мұнай өнімдерінің тығыздығын әрбір 20 рет анықтаудан кейін тексеріп отыру қажет.

50⁰С температурада тұтқырлығы 75 мм²/с артық болмайтын мұнайлардың тығыздықтарын былай анықтайды: құрғақ және таза пикнометрді пипетка көмегімен зерттелетін мұнаймен (мұнай өнімімен), 18-20⁰С температурада (белгісі бар пикнометрді белгісінен сәл жоғары, түтікгі пикнометрдің – ернеуіне дейін пикнометр түтігінің қабырғаларын былғап алмай) абайлап толтырады. Осыдан кейін пикнометрді тығынмен жауып, ішіндегі мұнаймен (мұнай өнімімен) 20±0,1⁰С температурада мұнай (мұнай өнімі) деңгейі орныққанға дейін термостатта ұстайды. Мұнайдың артық мөлшерін пипеткамен немесе фильтр қағазымен жинап алады. Пикнометрдегі мұнай деңгейін белгінің жоғарғы деңгейімен орнатады. Деңгейі орныққан пикнометрді термостаттан алып, сыртын құрғатып сүртіп, 0,0002 г дәлдікпен өлшейді.

Зерттелген мұнайдың (мұнай өнімінің) «көрінетін» тығыздығын мына өрнек бойынша есептейді:

$$\rho = (m_3 - m_1)/m$$

мұндағы m_3 – мұнай мен (мұнай өнімімен) пикнометрдің массасы, г;

m_1 – бос пикнометрдің массасы, г; m – пикнометрдің су саны, г.

Тығыздықты «көрінетін» тығыздық арқылы төмендегі өрнек бойынша есептейді:

$$\rho_4^{20} = (0,99823 - 0,0012)\rho' + 0,0012 = 0,997032\rho' + 0,0012$$

Мұндағы 0,009823 - 20⁰ С температурадағы судың тығыздығының мәні; 0,0012 - 0,1 МПа қысым (760 мм сын.бағ.) мен 20⁰ С температурадағы ауаның тығыздығының мәні.

Осы формула бойынша «көрінетін» тығыздықтарға түзету 8.1 - кестеде келтірілген. Зерттелетін мұнайдың тығыздығын анықтау үшін түзетуді «көрінетін» тығыздық мәнімен есептейді. Қатар анықталған тығыздықтардың мәндері арасындағы айырмашылық 0,0004-тен аспауы қажет.

8.1-кесте

«Көрінетін» тығыздыққа түзетулер

«Көрінетін» тығыздық ρ^1	Түзету γ	«Көрінетін» тығыздық ρ^1	Түзету γ
0,6900-0,6999	0,0009	0,8500-0,8599	0,0013
0,7000-0,7099	0,0009	0,8600-0,8699	0,0014
0,7100-0,7199	0,0009	0,8700-0,8799	0,0014
0,7200-0,7299	0,0010	0,8800-0,8899	0,0014
0,7300-0,7399	0,0010	0,8900-0,8999	0,0015
0,7400-0,7499	0,0010	0,9000-0,9099	0,0015
0,7500-0,7599	0,0010	0,9100-0,9199	0,0015
0,7600-0,7699	0,0011	0,9200-0,9299	0,0015
0,7700-0,7799	0,0011	0,9300-0,9399	0,0016
0,7800-0,7899	0,0011	0,9400-0,9499	0,0016
0,7900-0,7999	0,0012	0,9500-0,9599	0,0016
0,8000-0,8099	0,0012	0,9600-0,9699	0,0017
0,8100-0,8199	0,0012	0,9700-0,9799	0,0017
0,8200-0,8299	0,0013	0,9800-0,9899	0,0017
0,8300-0,8399	0,0013	0,9900-1,0000	0,0018
0,8400-0,8499			

Жаттығулар

1. Мұнай өнімдерінің тығыздығын анықтау негіздері?
2. Су саны дегеніміз не?
3. Неліктен пикнометр көмегімен анықталған тығыздық мәні ареометрмен салыстырғанда жоғары болады?
4. Неге мұнай өнімдерінің тығыздығын анықтау кезінде оның температурасы сыртқы температураға тең болу қажет?

8.2. ИРФ – 454 рефрактометрімен сыну көрсеткішін анықтау.

Мұнай өнімдері үшін сыну көрсеткіші (рефракция коэффициенті) анықталынады. Сыну көрсеткіші мұнай өнімдерінің оларға түскен жарық сәулесін сындыру қабілетін сипаттайды. Әрбір мұнай өнімі үшін түскен сәуле бұрышы синусының сәуленің сыну бұрышы синусына қатынасы тұрақты және бұл шама сыну көрсеткіші деп аталады. Сыну көрсеткішін анықтау толық ішкі шағылу болған жағдайдағы шегіне жеткен бұрыш құбылысына негізделген. Сыну көрсеткішін рефрактометр деп аталатын құрал көмегімен анықтайды.

Сыну көрсеткіші температура мен жарық толқынының ұзындығына тәуелді (8.2-кесте). Жарық сәулесінің толқын ұзындығы неғұрлым үлкен болса, соғұрлым сыну көрсеткіші аз болады.

8.2-кесте

Рефрактометрияда қолданылатын негізгі жарық көздері

Жарық көзі	Спектр сызығы	Сызық түсі	Толқын ұзындығы, нм
Сутектік түтікше	C	Қызыл	656,3
Натрий түтікшесі	D	Сары	589,3
Сутектік түтікше	F	Көк (көгілдір)	486,1
Сутектік түтікше	G	Көк (күлгін)	434,1

Сыну көрсеткішін анықтау үшін Аббе және Пульфрих рефрактометрлері қолданылады. Аббе типтегі рефрактометрлерге РЛУ, ИРФ-22, ИРФ-454 рефрактометрлері жатады. Пульфрих типіндегі рефрактометр ИРФ-23 болып табылады. Лабораториялық практикада Аббе типіндегі рефрактометрлер жиі қолданылады. Дисперсияны және сыну көрсеткішін неғұрлым дәл анықтау үшін Пульфрих типіндегі рефрактометрді қолдану қажет.

Құралдар, реактивтер, материалдар:

ИРФ-454 типіндегі рефрактометр

Шыны таяқша немесе пипетка

Петролеин эфирі немесе этил спирті, жұмсақ мата

Алкандар және ароматты көмірсутектер

ИРФ-454 рефрактометрінің көмегімен дәлдігі $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ болатын D сызығы үшін 1,2-ден 2,0-ге дейінгі аралықта мұнай өнімдерінің сыну көрсеткішін анықтайды. Рефрактометрдің жұмыс істеу принципі сыну көрсеткіштері әртүрлі екі орта шекарасымен жарықтың өтуі кезінде оның толық ішкі шағылу құбылысына негізделген.

Сыну көрсеткішін анықтауды электр немесе күндізгі жарық көмегімен жүргізеді. Рефрактометр мен жарық көзін жарық айнаға немесе жарық беретін призманың жарық беретін терезесіне түсетіндей етіп орналастырады. Олар жарықты өлшегіш призманың жарық кіретін терезесіне бағыттайды. Зерттелетін мұнай өнімі мен призманы термостаттау үшін рефрактометрді термостатпен жалғайды. Термостаттауды $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ дәлдікпен жүргізеді.

Жұмысты бастамас бұрын, алдымен жарық беретін призманы алып, өлшегіш призма бетін тазалау керек. Призма бетін жұмсақ түгі жоқ матаны петролеин эфирі немесе спиртпен тазалайды. Осыдан кейін дистилденген су немесе бақылау пластинасы бойынша температурада рефрактометрдің юстировкасын тексереді.

Таза өлшегіш призманың бетіне шыны таяқшамен немесе пипеткамен абайлап призмаға тимей 1-2 тамшы зерттелетін мұнай өнімін тамызады да жарық беретін призманы босатады. Ашық түсті мұнай өнімдерін өлшеуді өлшегіш призманың ашық терезесінен жарық сәулесі өткен кезде жүргізеді. Бұл жағдайда

өлшегіш призма терезесі айнамен жабылады. Окулярды түйісу өте айқын көрінген жағдайда орнатады. Айнаны бұру арқылы шкалаға ең жақсы жарық түсуін қамтамасыз етеді. Төменгі маховикті айналдыру арқылы жарық сәуле мен көлеңкенің үйлесу шекарасын окулярдың көз жетер аймағына енгізу керек. Жоғарғы маховикті шекара сызығының түсі жойылғанға дейін айналдыру қажет. Окулярға қарай отырып, төменгі маховиктің көмегімен жарық сәуле мен көлеңкенің үйлесу шекарасын түйісуге дәл нысаналап, шкала бойынша сыну көрсеткішінің мәнін табады. Шкаланың бөліктері $1 \cdot 10^{-3}$ тең. Бүтін, ондық, жүздік және мыңдық үлестерді шкала бойынша, ал он мыңдық үлестер көз мөлшерімен алынады.

Боялған және қара түсті мұнай өнімдері үшін зерттеуді шағылған сәуле арқылы жүргізеді.

Жаттығулар

1. Рефрактометрия әдісінің мәні неде?
2. Сыну көрсеткіші қандай параметрлерге байланысты?
3. Рефрактометрлердің түрлері.
4. ИРФ – 454 рефрактометрінің жұмыс істеу принципі қандай?

8.3. Кинематикалық тұтқырлықты анықтау

Тұтқырлық – тығыздық сияқты мұнай қорын есептеуде, мұнай кен орындарын жобалауда қолданылатын ең маңызды физика-химиялық параметр.

Тұтқырлық динамикалық, кинематикалық және шартты болып бөлінеді.

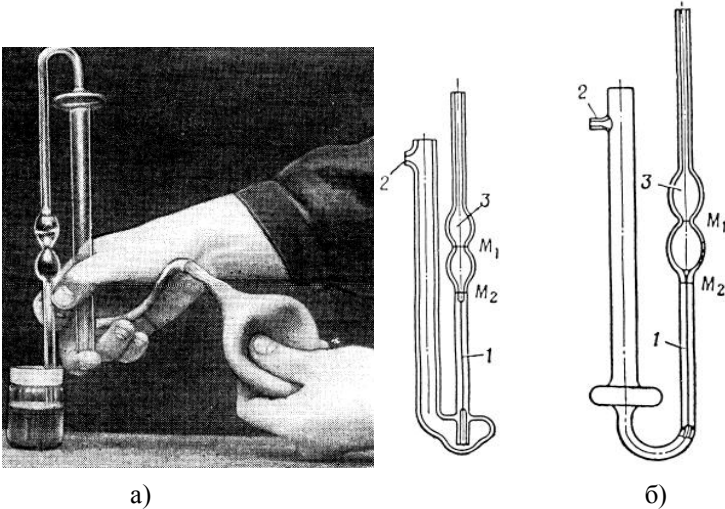
Кинематикалық тұтқырлықты ВПЖ вискозиметрлерінде анықтау.

Құралдар, реактивтер: Шыны вискозиметр – ВПЖТ, ВНЖТ, ВПЖ.

Термостат, резина түтікше, су сорғыш насос, секундомер.

Бұл әдістің мәні ауырлық күшінің әсерінен зерттелетін сұйықтың белгілі көлемінің аққыштығын уақытпен өлшеу болып табылады. Тәжірибе шыны капиллярлы вискозиметрлерде жүргізіледі (8.2-сурет). Анализді жүргізуге сұйықтың аққыштық уақыты кем дегенде 200с болатын

вискозиметр капиллярының диаметрі таңдалынып алынады. Сондықтан вискозиметрлердің мынадай типтері: ВПЖ – 1, ВПЖТ – 2, ВНЖТ пайдаланылады.



8.2-сурет. а – вискозиметрді толтыру, б – ВПЖ вискозиметрлері

Таза құрғақ стаканға мұнайды құяды да оған кері қаратылған вискозиметрдің бір түтігін (1) енгізеді. Келесі түтікті (2) бір қолмен жауып тұрып, стакандағы мұнайды резиналы грушамен M2 белгіге дейін сорып алады. Содан кейін бірден вискозиметрді қалпына келтіреді. Вискозиметрдің мойнындағы мұнай жұғындыларын сүртіп, оны термостатқа орналастырады. Термостатта 15 минуттай ұстап, 1-түтікше бойымен вискозиметрдің кеңейтілген жеріне (3) дейін мұнайды тартады. Содан кейін мұнайдың M1 белгіден M2 белгіге дейінгі ағу уақытын секундомер арқылы есептейды. Егер үш рет өлшегенде 0,2% артық айырмашылық болмаса, кинематикалық тұтқырлықтың ν , мм²/с арифметикалық орташа мәнін мына формула бойынша есептейді:

$$\nu = C\tau$$

мұндағы, C – вискозиметр тұрақтысы, мм²/с²;

τ – вискозиметрдегі мұнайдың орташа ағып өту уақыты, сек;

Зерттелініп отырған мұнайдың динамикалық тұтқырлығы (η , мПа·с) мына формула бойынша есептейді.

$$\eta = \nu \rho$$

мұндағы ν — кинематикалық тұтқырлық, мм²/с;
 ρ - тұтқырлық анықталған температурадағы тығыздық, г/см³.

Жаттығулар

1. Тұтқырлықты қандай түрлерге бөледі, өлшем бірліктері қандай?
2. Кинематикалық тұтқырлықты анықтаудың мәні неде?
3. Сұйықтардың тұтқырлығы температураға байланысты қалай өзгереді?

8.4. Мұнай және мұнай өнімдерінің қату температурасын анықтау әдісі

Қату температурасы — мұнай және мұнай өнімдері стандартты жағдайда қозғалу қабілетін жоғалтатын температура. Мұнай үшін қату температурасы -62 –ден +35⁰С температураға дейін өзгеруі мүмкін. Мұнайдың және мұнай өнімдерінің қату температурасына оларды тасымалдау, сақтау, эксплуатациялау жағдайлары байланысты. Және мұнай құрамындағы парафиндер де әсер етеді. Құрамында қатты парафиндер көп болса, қату температурасы да жоғары болады, ал бұл мұнайды өндіру және мұнай айдау мен мұнайды сақтау кезінде де қиындықтар туғызады.

Құралдар, реактивтер: Биіктігі 160±10 мм және ішкі диаметрі 20±1 мм болатын шыны цилиндр, биіктігі 130±10 мм және ішкі диаметрі 40±1 мм болатын шыны цилиндр, термометрлер, штатив, салқындатқыш қоспа.

Мұнай сынамасын таза құрғақ шыны пробиркаға белгіге дейін құяды. Сынамасы бар пробирканы термометр салып, су моншасына қойып 50⁰С температурада термостаттайды. Содан кейін пробирканы термостаттан алып муфтаға орналастырады. Жинақталған аспапты штативке тігінен бекітеді. Зерттелетін

сынаманың температурасы 35°C төмендегенде, оны салқындатқыш қоспаға енгізеді. Салқындатқыш қоспаның температурасы мұнайдың болжанған қату температурасынан 5°C төмен болуы керек. Зерттелетін сынаманың температурасы болжанған температураға жеткенде, аспапты салқындатқыштан алып, 45°C – қа қисайтады да 1 минуттай ұстап тұрады. Егер зерттеліп отырған сынаманың менискісі ығысса, салқындатуды қайта жалғастырады. Одан кейін мұнайдың қозғалмалылығын әрбір 2°C сайын тексеріп отырады. 45°C қисаю бұрышына қисайтқанда мениск қозғалмаса, сол температура қату температурасы болып саналады.

Анықтауды қайталайды. Екі рет алынған нәтижелердің алшақтықтары 2°C -тан аспау керек. Екі нәтиженің орташа арифметикалық мәні алынады.

Жаттығулар

1. Мұнайдың қату температурасын қандай факторларға байланысты анықтайды?
2. Қату температурасын анықтаудың қандай маңыздылығы бар?

БИБЛИОГРАФИЯЛЫҚ ТІЗІМ

Негізгі

1. Под.ред. /В.А. Проскурякова и А.Е. Драбкина. Химия нефти и газа: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1981. – 359 с.

2. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия: 3-е изд./ Пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2005. – 496 с.

3. Иванова Ю.В., Кузьмина Р.И., Кожемякин И.В. Химия нефти. Учебное пособие. Ч. I. – Саратов: Изд. Сарат. ун-та. 2010. – 56 с.

4. Леффлер Уильям.Л. Переработка нефти: 2-е изд./ Пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2004. – 224 с.

5. Ильичев И.С., Лазаре М.А., Щепалов А.А. Основы физико-химического анализа и продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза. Электронный учебно-методический комплекс. – Нижний Новгород. Ниже городской госуниверситет. 2010. – 163с.

Қосымша

1. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. Учебник для вузов. – М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2000. – 677 с.

2. Чухарев Н.В., Новиков А.А. Исследование углеводородных систем при определении качественных характеристик в системе магистральных трубопроводов. Учебное пособие: – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2009. – 289с.

3. Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поконова Ю. В. и др. Химия нефти. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе.....	3
1.	Мұнай кен орындары туралы мағлұматтар.....	5
1.1.	Қазақстанның мұнай - газ саласының ағымдағы жағдайы және дамуы.....	5
1.2.	Қазақстан республикасындағы мұнай өңдеу зауыттары.....	8
1.3.	Мұнайдың түзілуінің болжамдары.....	11
2.	Мұнайдың физика – химиялық қасиеттері.....	14
2.1.	Тығыздық.....	15
2.2.	Тұтқырлық.....	17
2.3.	Оптикалық қасиеттері.....	20
2.4.	Температуралық және агрегаттық өзгерістер.....	24
2.5.	Жылулық қасиеттері.....	25
2.6.	Электрлік қасиеттері.....	26
2.7.	«Мұнай - газ» жүйесіндегі фазалық тепе-тендік.....	27
3	Мұнайдың химиялық құрамы.....	32
3.1.	Мұнайдың элементтік құрамы.....	32
3.2.	Мұнай және мұнай өнімдерінің топтық химиялық құрамы.....	33
3.3.	Мұнайдың гетероатомдық қосылыстары.....	39
3.4.	Мұнайдың жіктелуі.....	45
4	Мұнай компоненттерін бөлу әдістері.....	49
4.1.	Мұнайды айдау арқылы бөлу.....	49
4.1.1.	Мұнайдың фракциялық құрамы.....	49
4.1.2.	Шикі мұнайды фракциялау.....	51
4.2.	Адсорбция.....	68
4.3.	Кристалдану.....	72
4.4.	Көмірсутектерді бөлудің диффузиялық әдістері.....	73
5	Мұнай және мұнай өнімдерін хроматографиялық бөлу әдістері және олардың анализі.....	75
5.1.	Газ-сұйықтық (ГСХ) хроматография.....	79
5.2.	Газды хроматография.....	83
5.3.	Тиімділігі жоғары сұйықтықтық хроматографиясы.....	87
5.4.	Сұйық-сұйықтықты хроматография.....	88
6	Мұнай және мұнай өнімдерін спектрлі әдістер арқылы талдау.....	91

6.1.	Спектрлі зерттеу әдістерінің физикалық негізі.....	92
6.2.	Инфрақызыл спектроскопиясы.....	96
6.3.	Ядролы магнитті резонанс.....	100
6.4.	Масс – спектрометриялық әдіс.....	101
7.	Шикі мұнайды талдау әдістері және мұнайды зерттеу.....	106
7.1.	Мұнай және мұнай өнімдерінің құрамындағы судың мөлшерін анықтау.....	106
7.1.1.	Сапалық әдіс арқылы судың мөлшерін анықтау.....	108
7.1.2.	Судың мөлшерін сандық анықтау әдісі.....	109
7.2.	Мұнай және мұнай өнімдеріндегі қышқылдар мен негіздерді анықтау әдістері.....	111
7.3.	Мұнай мен мұнай өнімдеріндегі механикалық коспаларды анықтау.....	113
7.4.	Мұнай өнімдерінің құрамындағы күкірттің мөлшерін анықтау.....	115
8	Мұнай фракцияларының негізгі физикалық қасиеттерін және құрамын анықтау.....	118
8.1.	Мұнай мен мұнай өнімдерінің тығыздығын анықтау.....	118
8.2.	ИРФ – 454 рефрактометрмен сыну көрсеткішін анықтау.....	122
8.3.	Кинематикалық тұтқырлықты анықтау.....	124
8.4.	Мұнай және мұнай өнімдерінің кату температурасын анықтау әдісі.....	126
	Библиографиялық тізім.....	128

Оқулық басылым

Нұргүл Жарылқағанқызы Сейтқалиева

МҰНАЙ ӨНІМДЕРІН БӨЛУ ЖӘНЕ ТАЛДАУ

Оқу құралы

ОБО РБ бастығы
Редакторы
Компьютерде беттеген

З. Ғұбайдулина
Г. Оңкебаева
А. Кадирсизова

Басуға қол қойылды 14.11.2016 ж.
Таралымы 300 дана. Пішімі 60x84x 1/16.
№ 1 баспаханалық қағаз.
Е.-б.т. 8,2. Ш.б.т. 7,6. Тапсырыс № 785.
Бағасы келісімді.

Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық
зерттеу университеті басылымы
Қоғаммен байланыс департаменті,
Алматы қ., Сәтбаев көшесі, 22

ISBN 978-601-323-003-0

