

**МАШИНА ЖАСАУ, ҚҰРЫЛЫС ЖӘНЕ МҰНАЙ-ХИМИЯ
ИНЖЕНЕРИЯСЫНДАҒЫ ИННОВАЦИЯЛАР**

ӘОЖ 665.73

Білім алушы: Кушекова А.К., Капизов М.С., магистрант

Ғылыми жетекші: Сатаева С.С., жетекші

**«Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ,
Орал қ.**

**АВТОМОБИЛЬ БЕНЗИННІҢ СИПАТТАМАСЫ МЕН ӨНДІРІСІ
ЖӘНЕ ОНЫҢ ҚОРШАҒАН ОРТАҒА ӘСЕРІ**

АННОТАЦИЯ

Автотұрақтың өсуі және осыған байланысты қоршаған ортаның ластануының артуы өндірілетін бензиннің сапасына олардың экологиялық қасиеттері бойынша барған сайын қатаң талаптар қояды. Осыған байланысты жұмыста автокөлік бензиндері мен ароматты көмірсутектер өндірісінің қалыптасуы мен дамуына тарихи-техникалық талдау жасалды, сонымен қатар автокөлік бензиндерінің сапасына қойылатын заманауи талаптарды және экологиялық таза отын өндірісінің тенденциялары талдалды.

***Кілт сөздер:** көлік, бензин, экология, технологиялық процестер, сапа, талаптар.*

Соңғы 20-25 жылда дүниежүзілік көлік паркі 12 еседен астам өсіп, 630 миллион көліктен асты. Автомобиль көлігі ауаны ластаудың негізгі көзіне айналды. Жыл сайын автокөліктердің пайдаланылған газдарынан миллиондаған тонна улы заттар бөлінеді. Автокөлік қозғалтқыштарының пайдаланылған газдарының құрамында 300-ден астам улы қосылыстар бар, атмосфераға шығарылатын аэрозольдердің шамамен 60 % көлік құралдарының үлесіне тиеді [1].

Атмосферада ұзақ уақыт бойы тұратын, тыныс алу жолдарына ауамен түсетін радиусы 20 мкм-ден аз улы аэрозоль шығарындыларының бөлшектері адамдар үшін ерекше қауіп төндіреді. Канцерогенді заттармен байланыста болған кезде аэрозоль бөлшектері оларды өз бетінде адсорбциялайды. Канцерогендер ағзаға еніп, қатерлі ісіктердің пайда болуына себеп болады [2].

Экологиялық мәселені шешудің бір ғана жолы – автокөлік экологиялық таза болуы керек. Мұнда маңызды орын бензиннің сапасы мен пайдаланылған газдарды тазарту жүйесіне беріледі, оны қолдану пайдаланылған газдардың зияндылығын төмендетуге мүмкіндік береді.

Кесте 1 - Автомобильдік бензин қозғалтқыштарының пайдаланылған газдарының орташа құрамы

Компоненттер	Газ құрамы, %	Уыттылық деңгейі, бірл.
Азот	74-77	улы емес
Су буы	3,0-5,5	улы емес
Көмір қышқыл газы	5-12	улы емес
Көміртек тотығы	1-10	токсичен - 1
Көмірсутектер	0,2-3,0	1,5
Альдегидтер, формальдегидтер	0,0-0,2	120
Күйе	0,0-0,4	500
Азот оксидтері	0,0-0,8	10
Күкірт диоксиді	0,000-0,002	улы емес

Бензинмен жұмыс істейтін іштен жанатын қозғалтқыштары бар автокөліктердің пайдаланылған газдарының құрамы туралы кейбір мәліметтер 1-ші кестеде келтірілген [3, 4].

Автомобиль бензиндерінің және олардың жану өнімдерінің зияндылығы негізінен олардың құрамындағы ароматты көмірсутектердің, бензолдың, олефинді көмірсутектердің және күкірттің мөлшерімен анықталады. Ароматты көмірсутектер парафиндіктерге қарағанда улы. Егер парафиндер МЕМСТ 12.1.005-88 бойынша қауіптіліктің 4-ші класына жатса, онда бензол 2-ші, толуол 3-ші кластарына сәйкес келеді. Оларды жағу кезінде полициклді ароматты көмірсутектер, соның ішінде канцерогендік қасиеті бар бензпирендер түзіледі. Бензиндегі ароматты көмірсутектердің мөлшері неғұрлым жоғары болса, соғұрлым оның жану температурасы және пайдаланылған газдардағы азот оксидінің мөлшері жоғары болады [5, 6].

Адам үшін ең үлкен қауіп канцерогенді топтың көмірсутекті қосылыстары болып табылады: 1,2-бензантрацен ($C_{18}H_{12}$), 3,4-бензпирен ($C_{20}H_{12}$), 1,2-бензпирен ($C_{20}H_{12}$), 3,4-бензфторантен ($C_{20}H_{14}$). Аталған қосылыстардың ішінде әсіресе қауіптісі 3,4-бензпирен. Көмірсутектер, әсіресе олефиндер көздің, тамақтың және мұрынның тітіркенуін тудыратын түтіннің пайда болуына қатысады.

Ауадағы полициклді ароматты көмірсутектердің концентрациясы жеткілікті зерттелмеген, дегенмен олар 10^{-12} - 10^{-14} г/м³ аспайды.

Қазіргі уақытта автомобиль пайдаланылған газдардың улылығын төмендету мақсатында көптеген елдерде бензин құрамындағы бензолдың (1 %-ға дейін) және жалпы ароматты көмірсутектердің (30-42 %) мөлшеріне шектеулер белгіленген (2-кесте). Елді мекендердің атмосферасындағы бензол үшін ШРК 1,5 мг/м³ құрайды. Көлік құралдарының улы шығарындыларының органикалық компоненттерінің жалпы құрамында қаныққан көмірсутектер 32 %-дан астам, қанықпаған көмірсутектер 27 %-ға жуық, ароматты көмірсутектер шамамен 4 %-ды құрайды.

Кесте 2 - Еуро-4 және Еуро-5 бензиніне қойылатын талаптар

Көрсеткіштер	Евро-4	Евро-5
Бензол мөлшері (max), %	1.0	1.0
Күкірт мөлшері (max), ppm	150	30
Ароматты көмірсутектер мөлшері (max), %	42	30
Олефиндер мөлшері (max), %	18	14
Оттек мөлшері (max), %	2.3	2.7
100 °C дейін айдалатын, % кем емес	46	46
150 °C дейін айдалатын, % кем емес	75	75
Қаныққан бу қысымы, кПа макс	60	60
Жуғыш қоспалардың болуы	міндетті	

Жанармай құрамындағы бензол мөлшерінің әрбір пайыздық өсімі үшін оның пайдаланылған газдардағы мөлшері 0,7-0,8 %-ға артады, ауадағы бензолдың 75 %-дан астамы көліктердің пайдаланылған газдарынан келеді [7].

Қазақстан Республикасында автомобильдерден атмосфераға шығарылатын улы заттарды анықтаудың лимиттері мен әдістерін белгілейтін үнемі түзетілетін мемлекеттік және салалық стандарттар жүйесі бұрыннан бар. Мысалы, 1990 жылдан кейін шығарылған автомобильдердегі көлем бойынша көміртегі тотығының (СО) мүмкін болатын ең жоғары мөлшері бос жүрісте 2 %-дан аспауы тиіс.

Сондай-ақ, бензолды шектеу жөніндегі еуропалық талаптарға жақындау мақсатында «бензолдың көлемдік үлесі» көрсеткіші 5 %-дан аспайтын көрсеткіш енгізілген. Күкірттің массалық үлесі 0,01 %-ға дейін күшейтілді. Ароматты көмірсутектердің құрамындағы жанама шектеу болып табылатын «15 °C тығыздық» көрсеткіші үшін стандарт белгіленді. Дегенмен, бұл стандарттар Еуропа елдеріне қарағанда айтарлықтай жоғары.

Автомобиль бензиндерінің негізгі компоненттері каталитикалық крекинг, термиялық крекинг, каталитикалық риформинг, ароматтау және т.б. процестердің өнімдері болып табылады.

Каталитикалық риформингтік бензиндер құрамында күкірттің төмен болуымен сипатталады, оларда іс жүзінде олефиндер жоқ, сондықтан сақтау кезінде олардың тұрақтылығы жоғары болады. Алайда, олардың құрамындағы ароматты көмірсутектердің жоғарылауы (60-70 %) экологиялық тұрғыдан оларды пайдаланудың шектеуші фактісі болып табылады. Каталитикалық риформинг бензиндерінің кемшіліктеріне октан сандарының фракциялар бойынша біркелкі бөлінбеуі де жатады, мысалы, б.қ. - 85⁰С фракциясының октан саны шамамен 70 пункт, ал 130⁰С - с.қ. - 100 пункттен асады [8].

Каталитикалық крекинг бензиндерінің детонациялық төзімділігінің негізгі кемшілігі зерттеу және қозғалтқыш әдістері бойынша октан сандарының үлкен айырмашылығы болып табылады, ол 11-13 пункт, сондықтан ең ауыр жағдайларда алынған бензиннің зерттеу әдісі бойынша октан саны 92-93 пункт болсада, ал моторлы әдіс бойынша 78-81 ғана.

Каталитикалық крекингті жақсарту бензиннің шығымын арттырады және өндіріс шығындарын азайтады, бірақ бензиннің октандық сипаттамаларын жақсартпайды [9, 10].

Алкилдеу және полимерлеу процестері мұнай өңдеу және мұнай химиясының C₃-C₄ газдарына негізделген [11, 12]. Егер газдар қосындысындағы молярлық қатынас (изобутан: олефиндер) бірден артық болса, онда алкилдеу процесі қолда бар олефиндік шикізаттан полимерлеу кезіндегіге қарағанда шамамен екі есе көп бензин алуға мүмкіндік береді.

Негізінен изопарафинді көмірсутектерден тұратын алкилат жоғары октан санына ие (қозғалтқыш әдісі бойынша 96 пунктке дейін) және эксплуатациялық қасиеттерінің жиынтығы бойынша ең жоғары сапалы, бірақ автомобиль бензиндерінің ең қымбат компоненттерінің бірі. Сонымен қатар, алкилатты өндіру үшін шикізат ресурстары шектеулі.

Мұнай өңдеуде жоғары октанды бензиндерді өндіру үшін екі функционалды негізінен алюмоплатиналы катализаторларда C₅-C₆ парафинді көмірсутектерді изомерлеу де қолданылады. Изомерлеу процесі алкилдеу мен полимерленуге қарағанда кеңірек және сенімді шикізат базасына ие.

Құрамында оттегі бар қосылыстар, негізінен күрделі эфирлер де автомобиль бензиндерінің перспективті компоненттері болып табылады. Олардың ішінде метил третбутил эфиі (МТБЭ) және оның трет бутил спиртімен (фэтерол) қоспалары ең көп таралған.

Соңғы кезде бірқатар мұнай өңдеу зауыттарында метиланилин АДА пен ДАКС қоспалары түрінде тетраэтилқорғасынды ауыстыру үшін қолданылады. Бұл қосылыс детонацияға қарсы жақсы қасиеттерге ие. Оның бензиндердегі рұқсат етілген концентрациясы 1,3 %-дан аспауы керек, өйткені үлкен концентрацияда цилиндр-поршенді топ бөлшектерінің тозуы жоғарылайды, отын жүйесіндегі шөгінділер, сондай-ақ пайдаланылған газдардағы азот оксидтерінің көбейеді.

Бензиндерді компаундирлеу кезінде тікелей айдау бензиндерінің 13,30 % және термиялық процестер бензиндерінің 4,90 % қолданылады. Сонымен қатар, бензиндердің құрамына бутанның 5,70 % кіреді.

Алайда, екіншілік бензиндерді, әсіресе термиялық процестерден, тауарлық бензиндердің жалпы қорына тарту өнім сапасының төмендеуіне алып келеді (күкірттің, тұрақсыз олефин көмірсутектерінің және төмен октанды компоненттердің едәуір мөлшерінің болуына байланысты), ал оларды жақсарту кезінде жылу алмасу және реакциялық аппаратурасында полимерленуді, сондай-ақ қымбат катализаторлардың дезактивациясын тудырады.

Бензиннің құрамдас бөлігі, негізінен, оның маркасына байланысты және мұнай өңдеу зауытындағы технологиялық қондырғылар жиынтығымен анықталады, сондықтан

экологиялық талаптарға сай бензин өндірісіне көшу мұнай өңдеу өнеркәсібіне айтарлықтай инвестицияларды қажет етеді.

Автокөліктің қоршаған ортаға теріс әсерін азайту және перспективті отындардың құрамындағы бензиндердің экологиялық сипаттамаларын жақсарту үшін: ароматты көмірсутектердің < 30 , оның ішінде бензолдың < 1 мөлшерін азайту; оттегі бар қосылыстарды бензиндердің құрамына мас. 5 %-ға дейін қосу. Осы міндеттерді шешу үшін артық ароматты заттарды жоғары октанды изопарафинді көмірсутектермен алмастырып, бензиндердің құрамына оттегі бар қоспаларды енгізу қажет.

Әр түрлі елдерде шығарылатын автомобиль бензиндері құрамы жағынан айтарлықтай ерекшеленеді, бұл ұлттық стандарттардағы айырмашылықтармен ғана емес, сонымен қатар бензиндердің белгілі бір компоненттерін өндіру бойынша мұнай өңдеу қуаттылығының арақатынасымен де түсіндіріледі. ҚР-да экологиялық көрсеткіштері жақсартылған автомобиль бензиндерін шығаруға көшу басқа елдерден айтарлықтай ерекшеленетін мұнай өңдеу өнеркәсібінің құрылымына байланысты.

Мысалы, риформаттағы бензолды азайтудың бір жолы - одан бензолдың алдын ала қосылыстарды жою үшін шикізатты дайындау. Ол үшін риформинг қондырғыларының шикізаты ретінде әдетте қайнау температурасы $82-85^{\circ}\text{C}$ басталатын ауыр шикізат қолданылады. C_7 ауыр фракциясы төмен қысымды қондырғыда риформингке ұшырайды, онда пайда болған бензол мөлшері тек төмен қысымда әлсіз болатын деалкилдену реакцияларымен анықталады. Осылайша, бұл процесте жоғары октанды ароматты емес компоненттің қосымша мөлшері алынады.

Отандық мұнай өңдеу жағдайында шикізатты алдын-ала фракциялау мұндай жақсы нәтиже бермейді, өйткені отандық риформинг қондырғыларының көпшілігі қатты режимде шамамен 2 мПа қысыммен жұмыс істейді, ал деалкилдену реакциялары нәтижесінде пайда болатын бензол мөлшері көп [13].

Бензолдың гидроизомеризация процестері перспективті болып табылады. Бұл процесте құрамында бензол бар қатаң режимдегі риформинг катализатының жеңіл фракциясын бөліп алу, содан кейін оны фтормен немесе хлормен илектелген алюминий-платина катализаторында гидроизомеризациялау көзделеді. Бұл жағдайда бензол метилциклопентанға айналады.

Мұндай процестер шетелде де дайындалуда. Мысалы, UOP фирмасы риформинг шикізатынан б.қ. – 85°C фракциясын алдын-ала алып тастау, содан кейін оны гидроизомерлеу, сондай-ақ құрамында бензол бар фракциясын бөліп және одан әрі гидроизомерлеу әдісін ұсынды [14].

Қорытынды. Осылайша, экологиялық сипаттамалары жақсартылған заманауи бензиндерді өндіру үшін алкилдеу, изомерлеу және каталитикалық крекинг процестерінің қуатын арттыру қажет, бұл өз кезегінде бензиндердің жоғары октандық сипаттамаларын сақтай отырып, ароматты көмірсутектердің құрамын азайтуға мүмкіндік береді.

Алайда, бұл іс-шаралар да Еуро-4, Еуро-5 талаптарын қанағаттандыратын автомобиль бензиндерін шығару мәселесін шешпейді. Сондықтан өндірістерде каталитикалық реформинг өнімдерін өндірудің жаңа процестерін енгізу қажет.

Мұнай өңдеу кәсіпорындарында осындай және ұқсас процестерді енгізу, заманауи экологиялық талаптарды қанағаттандыратын автомобиль бензиндерін өндіруді кеңейту және игеру — жақсартылған экологиялық көрсеткіштері бар автомобиль бензиндерін өндірудегі шешім жолы.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Иванов В. Н. Экология и автомобилизация / В.Н. Иванов, В.К. Сторчевус. 2-е изд., пере-раб. и доп. - К.: Будивэльник, 1990. - 128 с.
2. Сайфуллин Н.Р., Ишмаков Р.М., Абызгиль-дин А.Ю., Губайдуллин Н.М., Гаскаров Н.С., Хафизов А.Р. Автомобиль и экология. - Уфа: изд-во УГНТУ, 1998.- 133 с.

3. Васильев В., Писарев В., Хазин Г. Экология и международные отношения. - М: Химия, 1998. - 240 с.
4. Якубовский Ю. Автомобильный транспорт и защита окружающей среды. Перевод с польского. - М: Транспорт, 1999. - 198 с.
5. Емельянов В.Е., Мелик-Ахназаров Т.Х. Разработка, производство и применение горючесмазочных материалов и технических средств нефтепродуктообеспечения./ Тез. докл. науч.-техн. конф. - М., 1998. - С. 87.
6. Усакова Н.А., Емельянов В.Е., Демина Л.В. Нефтепереработка и нефтехимия: ОАО «Лукойл», ВНИИ НП: Тенденции в области производства автомобильных бензинов. - М., 1999. - № 1. - С. 23.
7. Ахметов А.Ф., Танатаров М.А. и др. Производство неэтилированных бензинов. - М: ЦНИИТ Энефтехим, 1981.- 77 с.
8. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты. - НПО «Профессионал», НПО «Мир и семья». - 2003. - 904 с.
9. Абдульминев К.Г., Ахметов А.Ф., Сайфуллин Н.Р., Соловьев А.С., Абдуллахи Х.М. // Баш. хим. ж.- 2000. - Т. 7, № 2. - С. 47.
10. Ахметов А. Ф. Разработка комбинированной технологии производства высокооктановых неэтилированных бензинов и ароматических углеводородов. Дис.. докт. техн. н.- Уфа, 1986.335 с.
11. Исагулянц Г. В. Каталитическая ароматизация алифатических углеводородов./ Г.В. Исагулянц, М.И. Рознгарт, Ю.Г. Дубинский. - М.: Наука, 1993 .- 160 с.
12. Дорогочинский А.З., Лютер А.В., Вольнова Е.Г. Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. - М.: Химия, 1990. - 216 с.
13. Пат. 2131909 Россия, МПК 6 С 10 G 63/00. Н.Р. Сайфуллин, М.М. Калимуллин, П.Г. Навалихин и др. Способ получения экологически чистого высокооктанового бензина. № 98111894/04; Заяв. 01.07.98, Опубл. 20.06.99, Бюл. №17.
14. Технология производства реформулированного бензина. - Информационные материалы фирмы UOP, 1995

РЕЗЮМЕ

Рост автомобильного парка и связанное с ним увеличение загрязнения окружающей среды предъявляют все более жесткие требования к качеству вырабатываемых бензинов в части их экологических свойств. Целью данной работы является историко-технический анализ становления и развития производства автомобильных бензинов и ароматических углеводородов, а также анализ современных требований, предъявляемых к качеству автомобильных бензинов и тенденции в производстве экологически чистых топлив.

RESUME

The growth of the automobile fleet and the associated increase in environmental pollution impose increasingly stringent requirements on the quality of gasoline produced in terms of their environmental properties. The purpose of this work is a historical and technical analysis of the formation and development of the production of gasoline and aromatic hydrocarbons, as well as an analysis of modern requirements for the quality of gasoline and trends in the production of environmentally friendly fuels.