

Turbin yağı distillat fraksiyasının C_3 - C_4 olefinlərlə alkilləşməsi

Q.A. Hüseynova, k.e.d., F.I. Səmədova, t.e.d.,

S.Y. Rəşidova, t.e.n., A.I. Quliyev,

I.A. Hacıyeva, N.F. Qafarova

Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Açar sözlər: alkilləşmə, özlülük indeksi, turbin yağıının distillat fraksiyası, C_3 - C_4 olefinləri, katalitik kreking qazları.

e-mail: huseynovaga@mail.ru

Алкилирование дистиллятной фракции турбинного масла олефинами C_3 - C_4

Г.А. Гусейнова, д.х.н., Ф.И. Самедова, д.т.н., С.Ю. Рашидова, к.т.н., А.И. Гулиев, И.А. Гаджиева, Н.Ф. Кафарова
Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: алкилирование, индекс вязкости, дистиллятная фракция турбинного масла, олефины C_3 - C_4 газы катализитического крекинга.

Приведены результаты улучшения индекса вязкости дистиллятной фракции турбинного масла в процессе её алкилирования сжиженными газами каталитического крекинга на катализаторах Цеокар-600 и Омникат-210 П. Показано, что в процессе алкилирования при 50 °C, давлении 0.6 МПа и соотношении масла:газы 1:1 индекс вязкости дистиллятной фракции турбинного масла увеличивается с 32 до 80–81 на катализаторе Цеокар-600 и до 66 при 150 °C, давлении 0.6 МПа и соотношении масла:газы 1:1 на катализаторе Омникат-210 П. Конверсия олефинов C_3 - C_4 в процессе алкилирования на Цеокар-600 при данных условиях составила 81.8–85.2 %. Катализатор Цеокар-600 по сравнению с Омникат-210 П показал более высокую активность, поскольку увеличение индекса вязкости составило на 20 пунктов больше.

Alkylation of the turbine oil's distillate fraction with C_3 - C_4 olefins

G.A. Huseynova, Dr. in Ch. Sc., F.I. Samedova, Dr. in Tech. Sc.,
S.Yu. Rashidova, Cand. in Tech. Sc., A.I. Guliyev,
I.A. Hajieva, N.F. Gafarova
Institute of Petrochemical Processes

Keywords: distillate fraction of turbine oil, C_3 - C_4 olefins, catalytic cracking gases, alkylation, viscosity index.

The paper presents the results of improving the viscosity index of the distillate fraction of turbine oil during its alkylation with liquefied catalytic cracking gases on the Цеокар-600 and Омникат 210 П catalysts. It was shown that during the alkylation process at 50 °C temperature, 0.6 MPa pressure and an oil-gas ratio of 1:1+2, the viscosity index of the turbine oil's distillate fraction increases from 32 to 80–81 on the Цеокар-600 catalyst and to 66 at 150 °C temperature, 0.6 MPa pressure and an oil-gas ratio of 1:1 on the Омникат 210П catalyst. The conversion of C_3 - C_4 olefins in the alkylation process on Цеокар-600 in these conditions was 81.8–85.2 %. The Цеокар-600 catalyst showed higher activity in comparison with Омникат 210П, as the viscosity index increase was 20 points higher.

Mekanizmlərin temperatur, mekaniki ağırlığın yüksəlməsi və yağların dəyişmə müddətinin artması ilə əlaqədar mineral yağların keyfiyyətinə tələblər artır. Yüksək özlülük indeksli (Öl) baza yağları stabilliyyə, çoxfunksiyalı aşqarlar paketinin qəbul edilməsinə, aşağı temperaturda işə salınma xassələrinə və işlek temperaturda lazım olan özlülüyü malik olmasına görə əhəmiyyət kəsb edir. Baza yağları əsasən qarışq mineral komponentlərin (distillat, qalıq) emalından keçməsindən – selektiv təmizləmə (və ya həlledicilərlə ekstraksiya) – həlledicilərlə parafinsizləşdirme – adsorbentlərlə təmizlənməsi ilə alınır. İstehsal prosesində baza yağların keyfiyyəti istər-istəməz onlardan alınan yağların ilkin keyfiyyətinə əsaslı şəkildə təsir edir.

Baza yağları mineral komponentlərin hidrogenlə emalından, həmcinin mineral komponentlərin sintetik komponentlərlə əvəzlənməsindən də alınır. Yüngül hidrotəmizləmə tətbiq etməklə qalıqlardan bəzi zərərli qatışqların (küükürd, azot, oleninlər) təmizlənməsini, rafinatların rənginin və iyinin yaxşılaşmasını təmin etmək olar. Dərin hidrotəmizləmə proseslərindən küükürd və azot birləşmələrin təmizlənməsini, aromatik birləşmələrin hidrogenləşməsini və n-parafinlərin izoparafinlərə çevrilməsinə nail olmaq mümkündür. Hidrokrekinginqdən alınan baza yağları xassələrinə görə sintetik yağlara yaxındır. Hidrokrekinginq yağıların çatışmayan cəhati oksidləşməyə qarşı az davamlılığı və yüksək uçuculuğuna malik olması ilə bağlıdır.

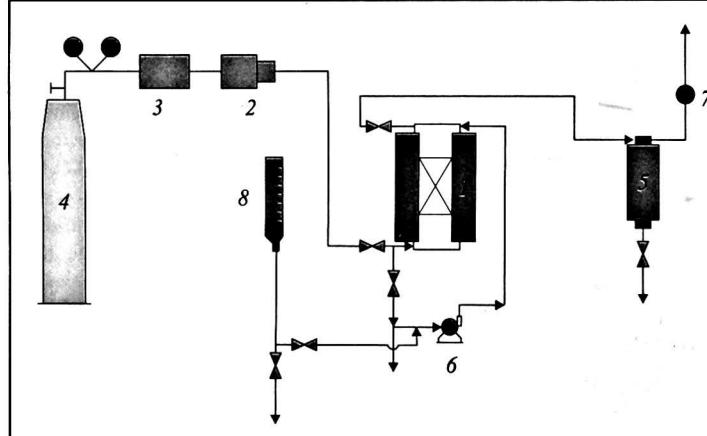
Azərbaycanda yataqlardan çıxarılan neftlərin kimyəvi tərkibindən asılı olaraq Öl 90-dan yuxarı yağların alınması vacibdir. Yağ fraksiyalının əsas komponentləri naften karbohidrogenləridir (KH). Özlülük xassələrinin formalşemasında naften, aromatik və onların alkil törəmələri vacib rol

Temperatur, °C	Yağın qaz nisbeti	p , MPa	Fiziki-kimyəvi xassələr				Özlük indeksi
			ρ_s kg/m ³	n_D^{20}	Kinematik özülük, mm ² /s	40 °C	
Turbin yağı distillat fraksiyası		898.4	1.4926	27.82	20.59	4.38	32
50	1:1	5.0	898.7	1.4962	36.54	23.30	5.20
80	1:1	5.0	899.1	1.4960	35.35	22.46	5.09
100	1:1	5.0	901.0	1.4960	35.19	22.50	5.08
150	1:1	5.0	901.4	1.4970	36.32	23.08	5.00
50	1:2	5.0	900.3	1.4960	35.56	22.70	5.20
80	1:2	5.0	902.1	1.4966	35.48	22.64	5.11
100	1:2	5.0	902.3	1.4948	36.44	23.27	5.09
150	1:2	5.0	903.2	1.4958	35.74	23.00	5.07
50	1:1	0.6	899.7	1.4948	30.90	19.70	4.95
80	1:1	0.6	899.1	1.4960	35.35	22.46	5.09
100	1:1	0.6	899.5	1.4968	34.91	22.16	5.04
150	1:1	0.6	900.2	1.4960	35.21	22.34	4.96
50	1:2	0.6	899.9	1.4952	30.71	20.10	4.98
80	1:2	0.6	899.8	1.4960	31.84	21.18	5.01
100	1:2	0.6	899.7	1.4963	32.67	20.92	5.02
150	1:2	0.6	900.1	1.4961	33.34	21.51	4.90
							47

nasosu vasitəsilə mayələrin, eləcə də sixilmiş qazların sərfi 0.01–20 ml/dəq. verilməsi mümkündür. Qurğu balondan gələn sixılmış qazların mexaniki qarışqlardan təmizlənməsi üçün filtrlə təmin edilmişdir. Separator qaz sayığında miqdarı qeyd olunan reaksiya girməyən qazların ayrılması üçün istifadə olunur. Yağ fraksiyasiñ tutumdan reaktora ötürülməsi, həmçinin verilən komponentlərin və reaksiya məhsullarının sirkulyasiya nasosu vasitəsilə sirkulyasiyası aparılır. Əvvəlcə reaktora turbin yağıñ distillat fraksiyasiñ qaza olan nisbətlərinə uyğun miqdarda verilməsi təmin edilir. Sonra reaktor lazımlı olan temperatura qədər qızdırılır və azot qazının köməyi ilə orada

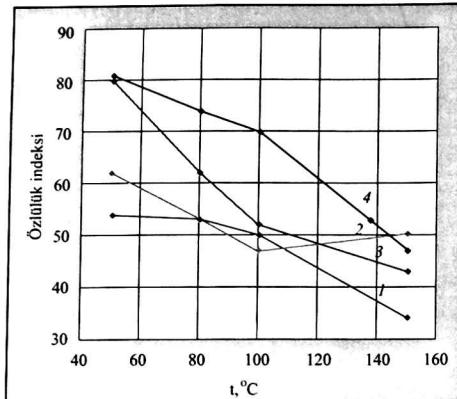
Karbohidrogenler	İllik	Qazın tərkibi, həcm %					
		1-6 nümunələrin alkillaşma şəraiti*					
		1	2	3	4	5	6
Propilen	40.84	8.20	1.09	2.04	1.42	16.08	21.06
Propan	17.03	12.49	8.89	10.32	11.78	13.37	30.45
İzo-butani	19.70	53.82	59.89	64.53	67.12	19.10	22.67
Buten-1	8.99	2.71	5.15	3.84	3.66	7.40	9.17
n-butani	5.99	12.74	15.94	14.08	12.09	5.75	7.02
Trans-buteni-2	4.49	0.78	2.80	2.06	1.55	4.83	5.20
Tsis-buteni-2	2.96	0.90	3.57	2.51	1.87	3.95	4.43
İzo-pentan	-	5.21	0.86	0.58	0.45	3.70	-
n-pentan	-	1.47	-	-	-	2.64	-
2-metilpentan	-	-	-	-	0.04	-	-
n-heksan	-	-	-	-	-	1.98	-
2,3-dimetilpentan	-	-	-	0.04	0.02	-	-
n-heptan	-	1.68	1.81	-	-	21.2	-
Olefinlər cəmi	57.28	12.59	12.61	10.45	8.5	32.26	39.86

*1-6 nümunələrin alkillaşma şəraiti: 1, 2 – 100 °C 1:1, 1:2, təzyiq 0.6 MPa; 3, 4 – 50 °C 1:1, 1:2, təzyiq 0.6 MPa; 5 – 100 °C 1:2, təzyiq 5.0 MPa; 6 – 50 °C, 1:1, təzyiq 5.0 MPa



Şəkil 1. Alkillaşma təcrübə qurğusunun sxemi:

1 – katalizator doldurulmuş reaktor; 2 – porşenli nasos; 3 – filtr; 4 – qaz balonu; 5 – separator; 6 – sirkulyasiya nasosu; 7 – qaz sayacı; 8 – xammalın (yağ fraksiyası və olefinlərin) ölçmə tutumu



Şəkil 2. Üzvi həcmi nisbatlarda yağı : sixilmiş qaz və təzyiqdə (MPa):

1 – 1:1 və 5.0; 2 – 1:2 və 5.0; 3 – 1:1 və 0.6; 4 – 1:2 və 0.6 alkilatın özüllük indeksinin alkilleşmə temperaturundan asılılığı

0.6 MPa təzyiq yaradılır. Bundan sonra mayeləşdirilmiş qazlar seçilən sərfələrə porşenli nasos vasitəsilə reaktora verilir və orada tələb olunan (5.0 MPa) təzyiq yaradılır. Qazın verilməsi başa çatdıqdan sonra bir saat müddətində sirkulyasiya nasosu vasitəsilə reaktorda olan qarışığın sirkulyasiyası aparılır. Sirkulyasiya bittikdən sonra qatlışq çök-

dürülür, qaz saygıcı vasitəsilə qaz reaktordan ayrıılır, separatore daxil olan alkilat boşaldılır.

Reaksiya üçün katalitik krekininq prosesində alınan sixilmiş qazların tərkibi belədir: propilen – 40.84; propan – 17.03; izo-butən – 19.70; buten – 1–8.99; n-butən – 5.99; trans-butən – 2–4.49; tsis-butən – 2–2.96 həcm %. Qazın tərkibində olefinlərin miqdarı 57.28 həcm %-dir.

Çeokar-600 katalizatorun iştirakında alınan alkilatların fiziki-kimyəvi xassələri, ilkin turbin yağı fraksiyası ilə müqayisəsi və alkilleşmə şəraiti cədvəl 1-də verilmişdir. Müəyyən edilib ki, alkilatların kinematik özüllükleri ilkin turbin yağı fraksiyasından əhəmiyyətli dərəcədə yüksəkdir. Yağ fraksiyalarının özüllük-temperatur xassələri alkilleşmə şəraitində yaxşılaşır. Ən yüksək Öl 50 °C temperaturda və 0.6 MPa təzyiqdə 80–81 olur. Eyni temperaturda və 5 MPa təzyiqdə alkilatın Öl-si 53–54-ə çatır. Yağ fraksiyalarının katalitik krekininq maye qazları ilə alkilleşməsi Öl-ni yaxşılaşdırır. Şəkil 2-də 0.6 və 5.0 MPa təzyiqdə, yağıq qaza 1:1 və 1:2 nisbatində alkilleşmə prosesinin aparılmasından alınan alkilatların Öl-nin temperaturdan asılılığı verilib.

Ilkin qazın və turbin yağı distillatı ilə müxtəlif şəraitdə alkilleşmədən sonra alınan qazın tərkibi cədvəl 2-də verilmişdir. Prosesdən çıxan qazın keyfiyyəti, həm də həcmi dəyişir. Alkilleşmə prosesindən sonra qazın tərkibində n-heksan və n-heptan vardır.

Cədvəl 3

Olefin karbohidrogenləri	1	2	3	4	5	6
Propilen	78.01	97.3	95.0	96.5	60.0	48.4
Buten-1	69.9	42.7	57.3	59.3	17.7	-
Trans-butən-2	82.6	37.6	54.1	65.5	-	-
Tsis-butən-2	69.6	-	15.2	36.8	-	-
Olefinlər, cəmi	78.0	78.0	81.8	85.2	43.7	30.4

Qeyd. 1-6 nümunələrin alkilleşmə şəraitini cədvəl 2-dəki kimidir.

Cədvəl 4

Temperatur, °C	Yağıq qaza nisbatı	p, MPa	p_{v}^{20} kg/m³	n_{D}^{20}	Fiziki-kimyəvi xassələri		
					40 °C	100 °C	Özüllük indeksi
Ilkin distillat			898.4	1.4926	27.82	4.38	32
50	1:1	0.6	901.1	1.4972	34.14	4.97	52
80	1:1	0.6	901.1	1.4962	35.15	5.04	55
100	1:1	0.6	902.0	1.4962	35.70	5.13	61
150	1:1	0.6	900.3	1.4962	35.01	5.20	66
50	1:2	0.6	900.8	1.4970	36.30	5.05	46
80	1:2	0.6	899.2	1.4972	36.16	5.12	58
100	1:2	0.6	900.8	1.4972	35.59	4.99	40
150	1:2	0.8	900.4	1.4970	36.59	5.25	59

Cədvəl 3-də olefin KH-lərin çevrilməsinin hesablanmış qiymətləri verilib. Olefinlərin çevrilməsi aşağıdakı düsturla hesablanıb

$$X = [(C - C')/C] \cdot 100 \%,$$

burada C və C' – olefinlərin ilkin və sonrakı konversiyası.

Katalizator Omnikat-210P iştirakında alınan alkilatların fiziki-kimyəvi xassələri, ilkin turbin yağı fraksiyası ilə müqayisəsi və alkilleşmə şəraiti cədvəl 1-də verilmişdir. Müəyyən edilib ki, alkilatların kinematik özüllükleri ilkin turbin yağı fraksiyasından əhəmiyyətli dərəcədə yüksəkdir. Yağ fraksiyalarının özüllük-temperatur xassələri alkilleşmə şəraitində yaxşılaşır. Ən yüksək Öl 50 °C temperaturda və 0.6 MPa təzyiqdə 80–81 olur. Eyni temperaturda və 5 MPa təzyiqdə alkilatın Öl-si 53–54-ə çatır. Yağ fraksiyalarının katalitik krekininq maye qazları ilə alkilleşməsi Öl-ni yaxşılaşdırır. Şəkil 2-də 0.6 və 5.0 MPa təzyiqdə, yağıq qaza 1:1 və 1:2 nisbatində alkilleşmə prosesinin aparılmasından alınan alkilatların Öl-nin temperaturdan asılılığı verilib.

Bələliklə, turbin yağı distillatlarının katalitik krekininq mayeləşdirilmiş qazları ilə alkilleşməsi

əsasında müəyyən edildi ki, Öl-ni 20 vahid artırın Çeokar-600 katalizatoru Omnikat-210P katalizator ilə müqayisədə daha somorəlidir. Turbin yağı distillatlarının katalitik krekininq maye qazları ilə özüllük-temperatur xassələrini yaxşılaşdırmaq məqsədilə Çeokar-600 katalizatorunda alkilleşmə prosesinin optimal şəraiti seçilmişdir: turbin yağı üçün temperatur – 50 °C, təzyiq – 0.6 MPa, yağın qaza həcmi nisbəti – 1:1-2. Beləliklə, Çeokar-600 katalizator üzərində turbin yağı distillatının katalitik krekininq mayeləşdirilmiş qazları ilə alkilleşmə nəticəsində alınan yağın özüllüyünü və Öl-ni artırmaq olar.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Samədova F.I., Kasumova A.M. Tekhnologiya poluchenija nizkozastavjaushchikh masel. – Bakı: Elm, 2010, 264 c.
2. Samədova F.I. Primenenie hidrogenizatsionnykh protsessov v proizvodstve masel. – Bakı: Elm, 2008, 256 c.
3. Kuliev R.Sh. Poluchenie sinteticheskikh masel s shirokimi predelami vязkosti // Khimia i tekhnologija topliv i masel, 2000, № 1, с. 28-29.
4. Masmalieva T.A., Dadasheva S.C., Kerimli N.I., Ahmedova N.F., Mamedov S.E. Primenenie modifikasirovannykh pentasilov dlya pererabotki nizkokachestvennykh pramogonnykh benzinovyx frakcij v olefinovye i aromaticheskie uglevodorody / Abstracts 1st International chemistry and chemical engineering conference, Baku, 2013, 17-21 April, pp. 144-145.
5. Xalafanova I.A., Guseynova A.A., Poladov F.M., Yunesov S.G. Issledovanie protsessa gidrooblagozagivaniya benzinovoy frakcii koksovaniya // Khimia i tekhnologija topliv i masel, 2012, № 4, с. 24-26.
6. Samədova F.I. Razvitiye issledovanij akademika Yu.G. Mamedalieva v oblasti alkilirovaniya // Doklady naionalnoj akademii nauk Azerbaidzhan, 2009, t. LVX, № 4, с. 109-118.
7. Samədova F.I., Aliev B.M., Gasanova R.Z., Khanlarova S.B., Kadymalieva N.Z. Prevashenie uglevodorodov maslyannikh frakcij pri kataliticheskikh modifikasirovaniyakh α-olefinami // Khimia i tekhnologija topliv i masel, 2007, № 2, pp. 32-34.
8. Mustafaeva R. Tsolitsoderhashchik katalizatory v protsessakh alkilirovaniya. – Bakı: "LAP Lambert Academic Publishing", 2012, 180 c.
9. Guseynova G.A., Samədova F.I., Rashidova S.Yu., Kuliev A.I., Gadjeva I.A. Alkilirovanie individualnykh uglevodorodov i neftanykh frakcij na neolitsoderhashchik katalizatorakh // AvtoGazoZapravochniy kompleks + Alternativnoe topivo, 2015, № 2 (95), с. 14-21.

References

1. Samedova F.I., Kasumova A.M. Tekhnologia polucheniya nizkozastavjaushchikh masel. – Bakı: Elm, 2010, 264 p.
2. Samedova F.I. Primenenie hidrogenizatsionnykh protsessov v proizvodstve masel. – Bakı: Elm, 2008, 256 p.
3. Kuliev R.Sh. Poluchenie sinteticheskikh masel s shirokimi predelami vязkosti // Khimia i tekhnologija topliv i masel, 2000, No. 1, pp. 28-29.
4. Masmalieva T.A., Dadasheva S.S., Kerimli N.I., Ahmedova N.F., Mamedov S.E. Primenenie modifikasirovannykh pentasilov dlya pererabotki nizkokachestvennykh pramogonnykh benzinovyx frakcij v olefinovye i aromaticheskie uglevodorody / Abstracts 1st International chemistry and chemical engineering conference, Baku, 2013, 17-21 April, pp. 144-145.
5. Khalafanova I.A., Guseynova A.A., Poladov F.M., Yunesov S.G. Issledovanie protsessa hidrooblagozagivaniya benzinovoy frakcii koksovaniya // Khimia i tekhnologija topliv i masel, 2012, No 4, pp. 24-26.
6. Samedova F.I. Razvitiye issledovanij akademika Yu.G. Mamedalieva v oblasti alkilirovaniya // Doklady naionalnoj akademii nauk Azerbaidzhan, 2009, t. LVX, No 4, pp. 109-118.
7. Samedova F.I., Aliev B.M., Gasanova R.Z., Khanlarova S.B., Kadymalieva N.Z. Prevashenie uglevodorodov maslyannikh frakcij pri kataliticheskikh modifikasirovaniyakh α-olefinami // Khimia i tekhnologija topliv i masel, 2007, No 2, pp. 32-34.
8. Mustafaeva R. Tsolitsoderhashchik katalizatory v protsessakh alkilirovaniya. – Bakı: "LAP Lambert Academic Publishing", 2012, 180 p.
9. Guseynova G.A., Samedova F.I., Rashidova S.Yu., Kuliev A.I., Gadjeva I.A. Alkilirovanie individualnykh uglevodorodov i neftanykh frakcij na neolitsoderhashchik katalizatorakh // AvtoGazoZapravochniy kompleks + Alternativnoe topivo, 2015, No 2 (95), pp. 14-21.