



**ВАРИАНТЫ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ
ВЫСОКОПЛАВКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Ю. Л. Зотов, С. С. Родин

*Волгоградский государственный технический университет,
E-mail: ylzotov@mail.ru, E-mail: rodin.s2012@yandex.ru,
пр. Ленина 28, г. Волгоград 400005, Россия*

Предложены варианты аппаратного оформления процессов выделения высокоплавких углеводородов из нефтепродуктов, позволяющие упростить конструкцию, оптимизировать технологические схемы и улучшить качество продуктов.

Теплообменное оборудование, кристаллизация, парафины, нефтепродукты, нефтепереработка

**IMPLEMENTATION OPTIONS OF HIGH-MELTING HYDROCARBON
SEPARATION FROM PETROLEUM PRODUCTS**

Yu. L. Zotov and S. S. Rodin

*Volgograd State Technical University, E-mail: ylzotov@mail.ru, E-mail: rodin.s2012@yandex.ru,
pr. Lenina 28, Volgograd 400005, Russia*

The article presents options of the implementation of separation processes of high-melting hydrocarbons from petroleum products, which make it possible to simplify the structure, optimize process flow diagrams and improve the quality of oil products.

Heat-exchange equipment, crystallization, paraffins, petroleum products, oil refining

В Российской Федерации актуально получение нефтепродуктов, пригодных для эксплуатации в условиях низких температур, учитывая значительные территории с холодным климатом, продолжительный зимний период на большей части страны и планы освоения северных территорий и Арктики. Низкотемпературные характеристики важны как для топлив, так и для масел и могут быть обеспечены только удалением из нефтепродуктов высокоплавких углеводородов. Существуют различные методы депарафинизации нефтепродуктов. Депарафинизация путем кристаллизации веществ, обладающих высокой температурой застывания, позволяет очистить от них нефтепродукты и одновременно получить парафинсодержащие продукты для целевого использования.

Выделение веществ с высокой температурой застывания из нефтяных фракций осуществляют с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ), способных изменить конфигурацию образующихся кристаллов углеводородов [1]. Другим направлением исследований является внедрение в технологию полимерных композиций [2]. Высокомолекулярные соединения выступают в роли матрицы, на которой впоследствии кристаллизуются высокоплавкие компоненты. Однако такие методики выделения обладают существенным недостатком — удалить из продукта добавленные соединения (ПАВ или полимеры) нередко сложнее, чем сами парафины, а их небольшое количество существенно влияет на показатели качества готовых продуктов, например “содержание фактических смол” [3]. В то же время процесс депарафинизации кристаллизацией позволяет получать парафины и гачи различного качества.

При выделении высококачественного высокоплавкого сырья из нефтепродуктов следует особое внимание обратить на аппаратное оформление процессов депарафинизации. В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах применяется следующая схема: смешение нефтепродукта с растворителем, кристаллизация с выделением твердой фазы на охлаждаемой поверхности (в дисковых, шнековых или электрокристаллизаторах — сложных и дорогих в обслуживании), фильтрация суспензии на барабанных вакуум-фильтрах, регенерация растворителя из фильтрата и расплавленных твердых продуктов. Заменяв сложное оборудование кристаллизации, содержащее, как правило, электромеханические устройства, на теплообменное с развитой поверхностью, которая будет иметь переменную температуру в зависимости от режима работы, можно получить следующие результаты:

- увеличение поверхности теплообмена с уменьшением металлоемкости;
- упрощение и оптимизацию технологической схемы;
- решение всех проблем, связанных с фильтрацией, так как необходимость в ней отпадет;
- гибкость технологии и улучшение качества готовых продуктов.

Нами предложен вариант аппарата, который функции кристаллизатора и разделителя смесей (далее — кристаллизатор) будет выполнять одновременно [4]. Аппарат изготовлен в виде кожухотрубного теплообменника с развитой поверхностью теплообмена, к которой в зависимости от режима работы (кристаллизация или расплавление) подводится хладагент, либо горячий теплоноситель. Такое решение позволяет осуществлять выделение высокоплавких соединений из растворов и разделение на компоненты в корпусе одного аппарата. Условием правильно подобранного аппарата является такое количество трубок кристаллизатора, при котором расстояние между ними давало возможность течь охлаждаемому нефтепродукту с линейной скоростью W , не превышающей 1 м/с [5], что способствует предотвращению турбулизации потока и нарушению процесса кристаллизации, а также беспрепятственному заполнению пространства между холодными трубками слоем высокоплавких углеводородов.

Линейная скорость W определяется по формуле

$$W = \frac{V_{\text{раст}}}{S \cdot 3600},$$

где $V_{\text{раст}}$ — объемный расход раствора нефтепродукта, м³/ч; S — площадь поперечного сечения аппарата, м²

Так как линейная скорость не должна превышать 1 м/с, то формула преобразуется в неравенство

$$1 \geq \frac{V_{\text{раст}}}{S \cdot 3600}.$$

При условном расходе раствора $V_{\text{раст}} = 100$ м³/ч (средняя производительность типовых установок) площадь свободного поперечного сечения, которое заполняется депарафинизируемым нефтепродуктом и выделяющимися парафинами, должна быть $S \geq 100/3600 = 0.0278$ м². Кристаллизатор типа “труба в трубе”, соответствующий этой площади и пропускной способности для заданного расхода раствора, будет иметь следующее количество трубок m (при условии, что в стандартных аппаратах типа КРСН внутренний диаметр труб $d_{\text{внут}} = 168$ мм) [6]:

$$m = \frac{S}{\pi d_{\text{внут}}^2 / 4} = 1.25.$$

Так как в таком типе аппарата трубы установлены парами, то минимальное количество трубок, необходимое для достижения заданной линейной скорости жидкости составит $m = 2$. На практике используют аппараты типа труба в трубе [5]. Например, аппарат КРСН 100-70 имеет

технические характеристики: поверхность теплообмена 100 м^2 , длина 13500 мм , высота 3800 мм , ширина 1660 мм , масса 19100 кг . Аппараты этого типа отличаются большими габаритами и малой поверхностью теплообмена.

Рассмотрим кожухотрубный аппарат марки КНГ (конденсатор с неподвижными трубными решетками горизонтальный), обладающий гораздо меньшими габаритами и следующими техническими характеристиками: диаметр кожуха $D_{\text{кож}} = 0.6 \text{ м}$, диаметр наружных труб $d_{\text{нар}} = 0.025 \times 0.002 \text{ м}$, число ходов — 1, общее количество труб $m = 261 \text{ шт.}$, поверхность теплообмена при длине труб 6 м — 147 м^2 , что на 47% больше, чем у аппарата КРСН 100-70 [7].

Вычислим площадь сечения межтрубного пространства F (она не должно быть меньше, чем $S = 0.0278 \text{ м}^2$):

$$F = \frac{\pi}{4} (D_{\text{кож}}^2 - m d_{\text{нар}}^2) = \frac{\pi}{4} (0.6^2 - 261(0.025 + 0.004)^2) = 0.133 \text{ м}^2.$$

Основополагающими факторами, определяющими эффективность оборудования для проведения процессов депарафинизации, являются скорость охлаждения и длина поверхности, в данном случае труб, вдоль которых движется раствор и медленно выделяется высокоплавкий компонент. Чтобы проверить, подходит ли данный аппарат для проведения кристаллизации высокоплавких компонентов из раствора, необходимо рассчитать скорость охлаждения \mathcal{G}

$$\mathcal{G} = \frac{V_{\text{раств}} \Delta t}{F \cdot m \cdot n \cdot l},$$

где m — количество труб в кристаллизаторе; n — количество кристаллизаторов (примем $n = 1$); l — рабочая длина труб, м; Δt — средний температурный напор, $^{\circ}\text{C}$, который рассчитывается по формуле

$$\Delta t = \frac{\Delta t_6 - \Delta t_m}{\ln \Delta t_6 / \Delta t_m},$$

здесь Δt_6 и Δt_m — наибольший и наименьший температурные перепады на краях теплообменника соответственно

Допустим, что сырье поступает в кристаллизатор с температурой 30°C , а выводится с температурой -10°C [8], тогда если хладагент, кипящий под давлением, имеет температуру -15°C , то Δt равен

$$\Delta t = \frac{(30 - (-15)) - (-30 - (-15))}{\ln((30 - (-15)) / (-30 - (-15)))} = 18.20.$$

Тогда скорость охлаждения составит

$$\mathcal{G} = \frac{100 \cdot 108}{0.11 \cdot 261 \cdot 1 \cdot 6} = 10.56 \ll 100^{\circ}\text{C/ч}.$$

Так как \mathcal{G} не превышает 100°C/ч , можно сделать вывод, что кристаллизатор выбран верно [8].

Преимуществами применения кожухотрубных теплообменников в качестве аппаратов депарафинизации являются: увеличение поверхности теплообмена при существенном снижении металлоемкости оборудования, оптимальный режим охлаждения (скорость охлаждения много меньше критической), разделение нефтепродуктов по температурам застывания (холодное фракционирование) без фильтрации твердого слоя кристаллов.

При использовании кожухотрубных аппаратов в качестве кристаллизаторов депарафинизации и разделении нефтяных смесей в условиях непрерывности процесса необходимы два аппарата, один из которых работает в режиме кристаллизации, другой — расплавления. Оптимизированная технологическая схема процесса депарафинизации нефтепродуктов, состоящая из двух параллельно работающих аппаратов, представлена на рисунке.

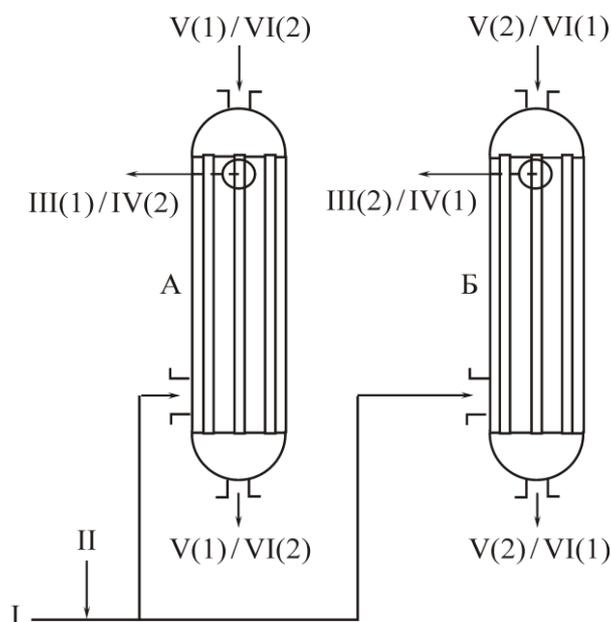


Схема холодного фракционирования нефтепродуктов последовательно-параллельными режимами кристаллизации (1) и расплавления (2): I — нефтепродукт; II — растворитель; III — депарафинизированный нефтепродукт; IV — жидкий парафин; V — хладагент; VI — горячий теплоноситель

Смесь нефтепродукта с растворителем поступает в кожухотрубный аппарат *A*, где на охлажденной поверхности труб выделяются кристаллы высокоплавких углеводородов (режим 1), в то время как в аппарате *B* этот слой (при удаленном депарафинизированном нефтепродукте) расплавляется при подаче в трубное пространство горячего теплоносителя. При режиме 2 в аппарате *A* идет расплавление слоя кристаллов, а в аппарат *B* поступает смесь нефтепродукта с растворителем. Гибкость технологии позволяет улучшить качество готовых продуктов. Холодное фракционирование можно проводить с помощью различных вариаций хладагентов и горячих теплоносителей, например, кипящего аммиака, пропана, этана, водяного пара, холодной / горячей воды. Проведение разделения нефтяных фракций по различным температурам застывания таким способом позволяет получить целый ряд продуктов.

ВЫВОДЫ

Представленная технология выделения высокоплавких углеводородов из нефтепродуктов отличается простотой, универсальностью и гибкостью. Она предполагает использование унифицированных аппаратом с гораздо меньшей металлоемкостью, которые при правильном выборе типа хладагента и горячего теплоносителя позволяют выделять мягкие, средние и твердые парафины, которые могут стать сырьем в нефтехимическом синтезе поверхностно-активных веществ, пластификаторов полимеров, смазок, легких масел.

Создание продуктов с высокой добавленной стоимостью превращает процедуру получения масел с низкой температурой застывания в новый процесс — холодного фракционирования нефтепродуктов с целью выделения полезных узких фракций с большим потенциалом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. **Pat.** 2353645 RF. Method of dewaxing of petroleum products, A. N. Halin, N. S. Yakovlev, S. V. Gulyaev, S. G. Agaev, *Vyull. Izobret.*, 2009. [**Пат.** 2353645 РФ. Способ депарафинизации нефтепродуктов / А. Н. Халин, Н. С. Яковлев, С. В. Гультаев, С. Г. Агаев // *Опубл. в БИ.* — 2009.].

2. **Sivokhin A. P., Kazantsev O. A., Shirshin K. V., Arifullin I. R., Moikin A. A., and Lukonin V. P.** Additives for petroleum products, based on copolymers of higher alkyl (meth)acrylates and N-alkylacrylamides, *International Polymer Science and Technology*, 2016, no. 11-12, pp. 13–16.
3. **GOST 8489-85** motor Fuel. Method of determining the actual resin [for Budarova] Instead of GOST 8489-58; Introduction. 30.06.1986 to 01.06.2009, Moscow, publishing House of standards, 2019. [**ГОСТ 8489-85.** Топливо моторное. Метод определения фактических смол [по Бударову]. – Взамен ГОСТ 8489-58; Введ. 30.06.1986 по 01.06.2019. — М.: Изд-во стандартов, 2019.]
4. **Pat.** 192489 RF. Tubular crystallizer, A. B. Golovanchicov, Y. L. Zotov, S. S. Rodin, *Byull. Izobret.*, 2019. [**П. м.** 192489 РФ. Трубчатый кристаллизатор / А. Б. Голованчиков, Ю. Л. Зотов, С. С. Родин // Опубл. в БИ. — 2019.]
5. **Pyhalova N. V.** Design of dewaxing and de-oiling slack waxes (petrolatums): method. Instructions, Astrakhan, AGTU, 2008, 29 pp. [**Пыхалова Н. В.** Проектирование установок депарафинизации и обезмасливания гачей (петролатумов): метод. Указания. — Астрахань: АГТУ, 2008. — 29 с].
6. **Handbook** of oil refinery, ed. V. M. Kapustin, M. G. Rudin, S. G. Kukes, Moscow, Chemistry, 2018, 648 pp. [**Справочник** нефтепереработчика / Под ред. В. М. Капустина, М. Г. Рудина, С. Г. Кукес. — М.: Химия, 2018. — 416 с.]
7. **Heat exchangers** shell-and-tube with fixed tube grids and shell-and-tube with temperature compensator on the casing. Technical conditions, TU 3612-024-00220302-02, Instead of THAT 26-02-1105-89, Introduced 01.01.2016, Moscow, JSC VNIINEFTEMASH, 2019, 113 pp. (Gosgortekhnadzor of Russia). [**Аппараты** теплообменные кожухотрубчатые с неподвижными трубными решетками и кожухотрубчатые с температурным компенсатором на кожухе. Технические условия. ТУ 3612-024-00220302-02. – Взамен ТУ 26-02-1105-89; введ. 01.01.2016. — М.: ОАО ВНИИНЕФТЕМАШ, 2019. — 113 с. (Госгортехнадзор России)].
8. **Khuzin R. A., Igtisamova G. R., and Kovalev N. O.** Development of a function-oriented mathematical model of the paraffin crystallization process, *Advances in modern science and education*, 2017, vol. 5, no. 2, pp. 116–120. [**Хузин Р. А., Игтисамова Г. Р., Ковалев Н. О.** Разработка функционально-ориентированной математической модели процесса кристаллизации парафинов // *Успехи современной науки и образования*. — 2017. — Т. 5. — № 2. — С. 116–120.]