

## Химия и технология переработки нефти и газа

ритории России в зависимости от их расположения в пределах мерзлоты разных типов. Анализ проведен с использованием геостатистического подхода [6], основанного на сочетании методов статистического и пространственного анализа данных и реализуемого с использованием геоинформационных систем. Основу для проведения анализа составила база данных по физико-химическим свойствам нефтей.

Сравнительный анализ химического состава нефтей России на нефтеносных территориях в разных зонах мерзлоты показал, что в мерзлоте прерывистого типа содержание в нефтях серы, парафинов, смол и асфальтенов в среднем меньше, а содержание фракции н.к. 350 °С больше по сравнению с их содержанием в мерзлоте островного и сплошного типов. Нефти на территории прерывистого распространения мерзлоты по своим химическим свойствам оказываются более качественными по сравнению с нефтями территории мерзлоты островного и сплошного типов. Кроме того, установлено, что мерзлота прерывистого типа по объемам запасов нефти гораздо богаче нефтегазоносных территорий островного и сплошного распространения мерзлоты. Исследованы также закономерности распределения нефтей в зоне вечной мерзлоты по глубине залегания и по их возрасту. Показано, что более 70 % нефтей залегает в мезозойских отложениях в большинстве случаев на глубине от 2000 до 3000 м, что наиболее четко выражено для мерзлоты островного типа.

### Список литературы

1. Анисимов О., Лавров С. Глобальное потепление и таяние вечной мерзлоты: оценка рисков для производственных объектов ТЭК РФ//Технологии ТЭК, 2004, № 3. – С. 78 –83.
2. Павлов А.В., Ананьева Г.В. Оценка современных изменений температур воздуха на территории криолитозоны России//Криосфера Земли, 2004, т. 8, № 2. – С. 3–9.
3. Duchkov A.D. Characteristics of Permafrost in Siberia//Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide. NATO Science Series IV, 2006, Vol. 65. – P. 81–92.
4. Melnikov V.P., Drozdov D.S. Distribution of Permafrost in Russia//Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide. NATO Science Series IV, 2006, Vol. 65. –P. 69–80.
5. Вечная мерзлота и освоение нефтегазоносных районов/Под. ред. Е.С. Мельникова и С.Е. Гречищева. – М.: ГЕОС, 2002. – 402 с.
6. Полищук Ю.М., Яценко И.Г. Физико-химические свойства нефтей: статистический анализ пространственных и временных изменений. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004. – 109 с.
7. Дегтярев В.Н. О Банке качества нефти//Нефтяное хозяйство, 1997, № 3. – С. 62 - 63.

### Сведения об авторах

**Яценко И.Г.**, к.г.-м.н., старший научный сотрудник, Институт химии нефти СО РАН, тел.(3822)49-18-11, e-mail: [sric@ipc.tsc.ru](mailto:sric@ipc.tsc.ru)

**Полищук Ю.М.**, д.ф.-м.н., профессор, Институт химии нефти СО РАН, тел.(3822) 49-18-11, e-mail: [eupol@uriit.ru](mailto:eupol@uriit.ru)

**Yashchenko, I.G.**, Candidate of Sciences, senior scientific worker, Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS, Tomsk, phone: (3822)49-18-11, e-mail: [sric@ipc.tsc.ru](mailto:sric@ipc.tsc.ru)

**Polischuk Yu.M.** Doctor of Science, professor, Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS, Tomsk, phone: (3822)49-18-11, e-mail: [eupol@uriit.ru](mailto:eupol@uriit.ru)

УДК 665.276

### ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН

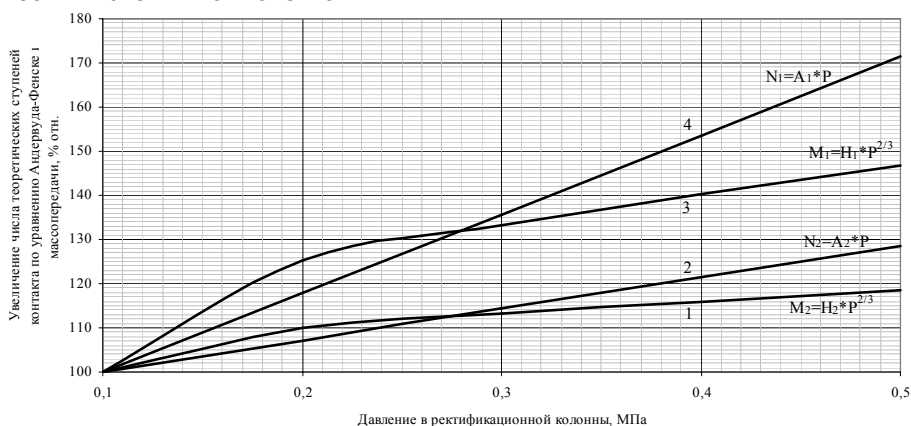
**М.С. Рогалев, Р.З. Магарил**  
(Тюменский государственный нефтегазовый университет)

*Контактные устройства, ректификационная колонна, процесс массопере-*

The effects of pressure increase in the atmospheric flash tower on the dynamics of mass transfer between liquid and vapor phases on contact devices and of the light fractions boil-off from the distillation residue on the basic distillation process indexes are analyzed. The effect of surfactant of the oil and oil products boiling dynamics is also considered. Fig.2, Table 6, ref. 1,

**Р**асчет числа контактных устройств в ректификационной колонне предполагает установление равновесия между паровой и жидкой фазами на каждом из них. Фактически равновесие никогда не устанавливается, что приводит к необходимости использования эмпирического коэффициента – КПД контактного устройства. Степень приближения к равновесию определяется динамикой процесса массопередачи между паровой и жидкой фазами. В концентрационной колонне основным процессом является конденсация паров при контакте с жидкостью. Скорость процесса пропорциональна поверхности раздела между паровой и жидкой фазами, времени прохождения паров через слой жидкости и концентрации ключевых компонентов в паровой фазе. В отгонной колонне лимитирующим процессом является кипение жидкости. Скорость кипения при неизменном подводе тепла пропорциональна поверхности раздела между паровой и жидкой фазами.

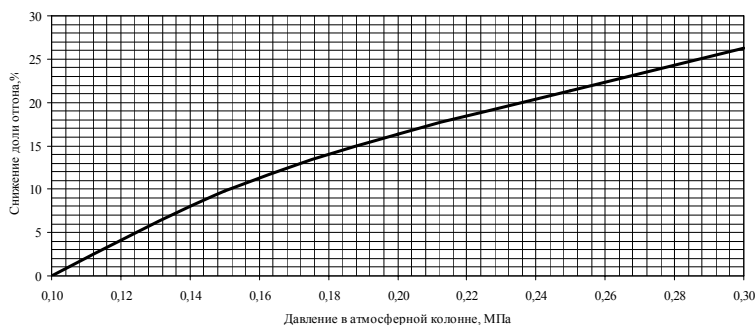
Расчеты показывают, результаты которых приведены в [1] и графически на рис. 1, что в интервале 0,11–0,28 МПа увеличение давления ускоряет массопередачу в ректификационной колонне в большей степени, чем увеличение числа теоретических контактных устройств в результате снижения относительной летучести ключевых компонентов.



**Рис. 1. Зависимость увеличения числа теоретических ступеней контакта по уравнению Андервуда-Фенке и массопередачи от давления в системе ректификации для граничных компонентов бензиновой с дизельной фракцией (линии 1 и 2) и дизельной фракции с мазутом (линии 3 и 4)**

По мере повышения давления в этом интервале, пропорционально увеличивая производительность, должна возрастать четкость ректификации. При этом повышается доля сырья, поступающая в жидком состоянии в соответствии с зависимостью, приведенной на рис. 2.

## Химия и технология переработки нефти и газа



**Рис. 2. Зависимость снижения доли отгона сырья от давления в атмосферной колонне**

Можно предположить, что увеличение скорости кипения компенсирует снижение относительной летучести в нижней части атмосферной колонны и увеличение доли сырья, поступающего в жидком состоянии. С повышением давления снижается поверхностное натяжение на границе раздела паровой и жидкой фаз. Введение поверхностно-активного вещества должно ускорять процесс кипения в отгонной колонне.

В таблицах 1 и 2 сведены данные по эксплуатации атмосферной колонны установки первичной перегонки нефти Антипинского НПЗ при повышенном давлении. Нагрев сырья в печах осуществляется до 345<sup>0</sup>С.

**Таблица 1**

**Результаты работы установки первичной переработки нефти Антипинского НПЗ при повышении давления в атмосферной колонне и соответственно производительности**

Давление в системе ректификации, МПа	Повышение производительности, %	Извлечение светлых фракций нефти от потенциала, %	Диапазон наложения между бензиновой и дизельной фракциями, °C	Рабочие параметры атмосферной ректификационной колонны							Температура в рефлюксной емкости, °C	Потери бензиновой фракции с неконденсирующимися газом, %мас.
				температура, °C			расходы орошений, м³/ч			расход водяного пара, на сырье, % мас.		
				Верх	Вывод диз. фракции в стрипинг	Низ	Острое орошение	I циркуляционное орошение	II циркуляционное орошение			
0,15	0	93,9	20 - 30	125	54	0,86	17,5	19,0	6,0	1,60	54	0,86
0,20	33	94,5	15 - 20	135	60	0,81	22,5	25,0	8,5	1,98	60	0,81
0,25	66	95,4	5 -15	146	69	0,81	34,5	37,5	13,0	2,53	69	0,81
0,27	80	95,7	0 -10	153	72	0,83	40,5	42,0	14,5	3,10	72	0,83

**Таблица 2**

**Результаты работы установки первичной переработки нефти Антипинского НПЗ при изменении давления в атмосферной колонне в диапазоне 0,15 – 0,30 МПа и повышении производительности на 30, 50 и 80 %**

## Химия и технология переработки нефти и газа

Давление в системе ректификации, МПа	Извлечение светлых фракций от потенциала, %	Наложение между бензиновой и дизельной фракциями, °С	Рабочие параметры атмосферной ректификационной колонны							Расход водяного пара, на сырье, % мас.	Температура в рефлюкной емкости, °С	Потери бензиновой фракции с газом, %мас.
			температура, °С			расходы орошений, м³/ч						
			Верх	Вывода диз. фракции в стрипинг	Низ	Острое орошение	I Циркуляционное орошение	II Циркуляционное орошение				
При нулевом повышении производительности												
0,15	93,9	20 – 30	125	225	335	17,5	19,0	6,0	1,60	54	0,86	
При повышении производительности на 30 %												
0,15	93,7	25 – 35	132	231	332	23,4	27,0	9,0	1,80	56	1,53	
0,20	94,5	10 – 20	135	235	327	22,5	25,0	8,5	1,98	60	0,80	
0,25	95,7	- 5 – 5	143	242	323	19,6	20,5	7,6	2,34	66	0,48	
0,30	96,9	-10 – 0	146	247	319	18,4	18,0	7,2	3,30	70	0,26	
При повышении производительности на 50 %												
0,15	93,5	25 – 35	130	231	330	31,5	34,7	13,6	1,77	57	1,72	
0,20	94,3	15 – 25	138	237	326	30,6	34,0	12,5	2,01	63	1,10	
0,25	95,3	0 – 10	146	244	321	28,8	32,5	11,6	2,24	70	0,67	
0,30	96,4	- 5 – 5	154	250	316	27,5	31,3	10,6	3,13	74	0,45	
При повышении производительности на 80 %												
0,20	93,7	20 – 30	140	239	327	42,3	45,0	16,0	1,78	64	1,78	
0,25	95,3	5 – 15	150	247	318	40,9	42,9	15,0	2,40	70	1,02	
0,30	96,1	0 – 10	161	253	310	40,0	41,5	14,0	3,28	75	0,63	

В таблице 3 представлены результаты разгонки мазута на аппарате АРН 2 до 350°С.

Повышение давления в атмосферной колонне до 0,27 МПа обеспечило увеличение производительности на 80% при улучшении четкости погоноразделения (см. табл.1). Лимитирующим фактором является пропускная способность печи, все технологические параметры работы колонны в пределах нормы.

Со снижением производительности повышается положительное влияние изменения давления в диапазоне 0,15 – 0,30 МПа на процесс ректификации (см. табл. 2, 3).

Таблица 3

**Результаты разгонки мазута атмосферной колонны до 350°С на аппарате АРН 2 при изменении давления в атмосферной колонне в диапазоне 0,15 – 0,30 МПа и производительности на 30, 50 и 80 %, превышающей проектную**

Увеличение загрузки, %	Выход фракций до 350 <sup>0</sup> С оставшихся в мазуте, %мас. на светлые фракций нефти											Сум- марные потери свет- лых фрак- ций нефти с мазу- том, % мас.
	НК – 250	250 – 260	260 – 270	270 – 280	280 – 290	290 – 300	300 – 310	310 – 320	320 – 330	330 – 340	340 – 350	
Давление в атмосферной колонне 0,15 МПа												
0	0,01	0,03	0,13	0,23	0,37	0,55	0,67	0,82	0,86	1,13	1,30	6,1
Давление в атмосферной колонне 0,20 МПа												
30	0,00	0,02	0,05	0,17	0,28	0,42	0,57	0,92	0,73	1,07	1,27	5,5
50	0,01	0,06	0,09	0,17	0,30	0,45	0,52	0,91	0,78	1,10	1,31	5,7
80	0,02	0,07	0,13	0,23	0,31	0,45	0,62	1,04	0,75	1,26	1,42	6,3

## Химия и технология переработки нефти и газа

0												
Давление в атмосферной колонне 0,25 МПа												
3 0	0,00	0,00	0,01	0,08	0,16	0,38	0,47	0,58	0,72	0,93	0,97	4,3
5 0	0,00	0,00	0,02	0,09	0,19	0,40	0,48	0,63	0,81	0,96	1,12	4,7
8 0	0,00	0,02	0,04	0,10	0,19	0,37	0,43	0,63	0,82	1,00	1,10	4,7
Давление в атмосферной колонне 0,30 МПа												
3 0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,11	0,26	0,39	0,58	0,81	0,94	3,1
5 0	0,00	0,00	0,00	0,02	0,06	0,15	0,31	0,47	0,66	0,89	1,04	3,6
8 0	0,00	0,00	0,02	0,07	0,12	0,21	0,34	0,38	0,71	0,91	1,14	3,9

Повышение давления приводит к ускорению процесса массопередачи между паровой и жидкой фазами на контактных устройствах, о чем свидетельствует повышение отбора светлых фракций от потенциала и снижение наложения бензиновой и дизельной фракций, вызывает ускорение выкипания легких фракций из кубового продукта, о чем свидетельствует снижение температуры кубовой части.

Влияние поверхностно-активного вещества на процесс кипения изучено в лабораторных условиях при разгонке по Энглеру и Гадаскину.

Результаты испытаний влияния  $Me_n(RCOO)_m$  на поверхностное натяжение на границе раздела фаз углеводорода с воздухом представлены в табл. 4.

Таблица 4

### Влияние $Me_n(RCOO)_m$ на величину поверхностного натяжения на границе раздела фаз н-гексан – воздух

Расход $Me_n(RCOO)_m$ , ppm	Поверхностное натяжение н-гексана на границе с воздухом, мН/м	
	$Me=K^+$	$Me=Ni^{2+}$
0	17,90	17,90
5	13,92	16,90
10	11,93	13,92
15	16,90	12,93
20	17,90	15,91

Пока  $Me_n(RCOO)_m$  находится в монодисперсном состоянии, снижается поверхностное натяжение (см. табл.4). При повышении числа частиц на границе раздела фаз больше оптимального количества из мономолекулярного состояния  $Me_n(RCOO)_m$  переходит в полимолекулярное состояние вследствие слипания частиц. В результате положительное влияние  $Me_n(RCOO)_m$  на поверхностное натяжение снижается. Снижение поверхностного натяжения при вводе  $Me_n(RCOO)_m$  должно способствовать уменьшению работы, затрачиваемой на создание единицы новой поверхности. Вследствие развития межфазной поверхности должно происходить снижение времени достижения равновесного состояния, в результате – ускорение процесса кипения углеводородов. Для проверки данного предположения проведены серии разгонок Шаимской нефти до 100 и 300°C и ее прямогонной бензиновой фракции до 100°C на аппарате АРНС Э с различным расходом  $Me_n(RCOO)_m$ , скоростью отбора фракций и выдержке при конечной температуре в течение 2 минут, результаты которых приведены в табл. 5.

Таблица 5

### Результаты разгонок Шаимской нефти до 100 и 300°C и ее прямогонной бензиновой фракции до 100°C на аппаратах АРНС Э с различным расходом $Me_n(RCOO)_m$ , скоростью отбора фракций

## Химия и технология переработки нефти и газа

Расход $Me_n(RCOO)_m$ , ppm	Повышение скорости разгонки прямогонной бензиновой фракции Шаимской нефти на аппарате АРНС Э относительно ГОСТ 2177 – 66, мл/мин											
	2,0		2,5		3,0		2,0		2,5		3,0	
	Результаты разгонки прямогонной бензиновой фракции Шаимской нефти на аппарате АРНС Э											
	выход фракций, % об.	увеличение выхода фракций, %	выход фракций, % об	увеличение выхода фракций, %	выход фракций, % об	увеличение выхода фракций, %	выход фракций, % об.	увеличение выхода фракций, %	выход фракций, % об	увеличение выхода фракций, %	выход фракций, % об	увеличение выхода фракций, %
	В качестве $Me_n(RCOO)_m$ используется RCOOK						В качестве $Me_n(RCOO)_m$ используется $(RCOO)_2Ni$					
	Результаты разгонки Шаимской нефти на аппарате АРНС Э до 100°C											
0,00	8,0	0,00	8,0	0,00	8,0	0,00	8,0	0,00	8,0	0,00	8,0	0,00
9,25	8,5	6,25	8,5	6,25	8,75	9,38	8,0	0,00	8,25	3,13	8,5	6,25
18,50	9,0	12,5 0	9,5	18,7 5	9,75	21,8 8	8,0	0,00	8,5	6,25	9,0	12,5 0
27,75	9,5	18,7 5	10,0	25,0 0	10,2 5	28,1 3	8,5	6,25	9,0	12,5 0	9,5	18,7 5
37,00	9,0	12,5 0	9,5	18,7 5	10,0	25,0 0	9,0	12,5 0	9,5	18,7 5	10,0	25,0 0
46,25	8,5	6,25	9,0	12,5 0	9,75	21,8 8	8,5	6,25	9,0	12,5 0	9,5	18,7 5
	Результаты разгонки Шаимской нефти на аппарате АРНС Э до 300°C											
0,00	44,0	0,00	44,0	0,00	44,0	0,00	44,0	0,00	44,0	0,00	44,0	0,00
9,25	44,5	1,14	45,5	3,41	47,0	6,82	44,0	0,00	44,5	1,14	45,0	2,27
18,50	45,5	3,41	48,0	9,09	50,0	13,6 4	44,0	0,00	46,0	4,55	47,0	6,82
27,75	46,5	5,68	50,0	13,6 4	52,0	18,1 8	44,5	1,14	48,0	9,09	50,0	13,6 4
37,00	45,5	3,41	49,0	11,3 6	51,0	15,9 1	45,0	2,27	49,0	11,3 6	51,0	15,9 1
46,25	44,5	1,14	48,0	9,09	49,5	12,5 0	45,0	2,27	48,0	9,09	50,5	14,7 7
	Результаты разгонки бензиновой фракции Шаимской нефти на аппарате АРНС Э до 100°C											
0,00	39,0	0,00	39,0	0,00	39,0	0,00	39,0	0,00	39,0	0,00	39,0	0,00
13,88	39,5	1,28	41,0	5,13	42,0	7,69	39,0	0,00	41,0	5,13	42,0	7,69
27,75	41,0	5,13	44,0	12,8 2	46,0	17,9 5	40,5	3,85	43,5	11,5 4	45,0	15,3 8
37,00	39,5	1,28	42,5	8,97	44,0	12,8 2	40,0	2,56	42,0	7,69	43,5	11,5 4
50,88	39,0	0,00	41,0	5,13	41,5	6,42	39,0	0,00	40,7	4,36	41,5	6,41
74,00	39,0	0,00	39,5	1,28	40,0	2,56	39,0	0,00	39,5	1,28	40,0	2,56

При разгонках на аппарате АРНС Э согласно ГОСТ 2177 – 66 прямогонной бензиновой фракции Шаимской нефти до 100°C выход составляет 43,5 % об., Шаимской нефти до 100 и 300°C выход составляет соответственно 9,0 и 49,0 % об. За оптимальный расход для проведения разгонки Шаимской нефти в условиях четкой ректификации на аппарате АРН 2, принимается расход RCOOK, равный 28 ppm, а  $Ni(RCOO)_2$ , равный 37 ppm (табл. 6). При разгонке Шаимской нефти на аппарате АРН 2 по ГОСТ 2177 – 99 до 100 и 200°C выход фракций составляет соответственно 8,03 и 26,67 % мас.

Таблица 6

**Результаты разгонки Шаимской нефти в условиях четкой ректификации на аппарате АРН 2 при оптимальном расходе  $Me_n(RCOO)_m$  с различной скоростью отбора фракций**

## Химия и технология переработки нефти и газа

Температурный интервал выки- пания фракций, °C	Повышение скорости отбора фракций при разгонке нефти с Me <sub>n</sub> (RCOO) <sub>m</sub> относительно ГОСТ 2177 – 99 мл/мин					
	2,0		2,5		3,0	
	Результаты разгонки нефти на фракции					
	выход фракций, % мас.	увеличение выхода, %	выход фракций, % мас.	увеличение выхода, %	выход фракций, % мас.	увеличение выхода, %
При использовании RCOOK						
НК – 100	7,62	0,00	8,15	6,96	8,70	14,17
НК – 200	24,18	0,00	26,23	8,48	28,12	16,29
При использовании (RCOO) <sub>2</sub> Ni						
НК – 100	7,62	0,00	8,07	5,91	8,50	11,55
НК – 200	24,18	0,00	25,90	7,11	27,60	14,14

Ускоряется процесс кипения нефти и нефтепродуктов при вводе поверхностно-активного вещества (см. табл. 5,6), подтверждается снижение времени достижения термодинамического равновесия и увеличение межфазной поверхности.

Таким образом, учет влияния динамики процесса массопередачи на работу ректификационных колонн может позволить значительно увеличить эффективность их работы. Могут быть решены проблемы в случаях, где лимитирующим фактором является пропускная способность или качество отбираемых дистиллятов атмосферной колонны. Приведенные технические решения могут улучшить технико-экономические показатели работы установок первичной перегонки нефти без существенных капитальных вложений.

### Список литературы

1. Р.З. Магарил, М.С. Рогалев, Ш.-Г. М. Клаузнер. Вопросы первичной перегонки нефти. // Известия вузов. Нефть и газ, 2008. – №4. – 73. – 77с.

### Сведения об авторах

**Рогалев М.С.**, аспирант, кафедра ХТНГ, Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: 8 (3452)46-92-02

**Магарил Р. З.**, профессор, д.т.н., зав. каф. ХТНГ, Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: 8 (3452) 25-69-49, [htng@rambler.ru](mailto:htng@rambler.ru)

**Rogalev M.S.**, postgraduate student, HTNG, Tyumen State Oil and Gas University, phone: (3452)46-92-02.

**Magaryl R.Z.**, professor, Doctor of Technical Sciences, Head of the chair HTNG, Tyumen State University, phone: +7 (3452) 25-69-49, e-mail: [htng@rambler.ru](mailto:htng@rambler.ru)

УДК 678.019.3:677.464.1

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУРАГИНА НА КИНЕТИКУ ТЕРМООКСИДТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Б.О. Полищук, Т.В. Мезина**  
(Тюменский государственный нефтегазовый университет)

*Триацетат целлюлозы, термоокислительная деструкция, изотермические условия, стабилизация фурагином*

*Cellulose triacetate, thermal-oxidative destruction, isothermal conditions,*