Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Моделирование и комплексный анализ режима работы установки очистки газа от сероводорода раствором диэтаноламина

УДК 66.074.371

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Литвинова Анжела Евгеньевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Попок Евгений Владимирович	к.т.н		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына Зоя Васильевна	к.т.н		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Король Ирина Степановна	к.х.н		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Химическая технология топлива и газа	Юрьев Егор Михайлович	к.т.н		

Томск – 2018 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ (ООП 18.04.01)

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
	Профессиональные компетенции	
Р1	Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально- экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК- 1,2,3,19,20), Критерий 5 АИОР (пЛ.1)**,СБЮ(п. 1.1,4.1, 4.3, 4.8)**
Р2	Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач	Требования ФГОС (ПК-7,11,17,18, ОК-8), Критерий 5 АИОР (пп.1.1,1.2), **CDIO (п. 1.1, 3.2, 4.2, 4.3, 4.5, 4.6)**
Р3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии	Требования ФГОС (ПК-1,5,8,9, ОК-2,3), Критерий 5 АИОР (пп.1.2), **CDIO (1.2, 2.1, 4.5)**
Р4	Разрабатывать ***новые*** технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии, ***проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия, общества и окружающей среды***	Требования ФГОС (ПК- 11,26,27,28), Критерий 5 АИОР (п.13) (ОК-9, ОК-10, ОК-13, ПК-4, 7, 10, 12 - 17, 26) **CDIO (п.1.3, 4.4, 4.7)**
Р5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий	Требования ФГОС (ПК-4,21,22,23,24,25, ОК-4,6), Критерий 5 АИОР (п.1.4), **CDIO (п. 2.2)**
Р6	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, ***выводить на рынок новые материалы,*** соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС (ПК-6,10,12,13,14,15, ОК-6,13,15), Критерий 5 АИОР (п.1.5) **CDIO(^ 4.1, 4.7, 4.8,** 3.1, 4.6)
	Общекультурные компетенции	
Р7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5,9,10,11), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5), **CDIO (п. 2.5)**
Р8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1,2,7,8,12), Критерий 5 АИОР (2.6), **CDIO (п. 2.4)**
Р9	***Активно*** владеть ***иностранным языком*** на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-14) , Критерий 5 АИОР (а2.2**),CDIO (п. 3.2, 3.3)**
Р10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, ***демонстрировать лидерство в инженерной деятельности и инженерном предпринимательстве,*** ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.	Требования ФГОС (ОК-3,4) , Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3) **CDIO(^ 4.7, 4.8, 3.1)**

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) 18.04.01. «Химическая технология» (Химическая технология топлива и газа)
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
_____ _______ ___________
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерская диссертация

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	**ФИО**
2ДМ6Б	**Литвинова Анжела Евгеньевна**

Тема работы:

Моделирование и комплексный анализ режима работы установки очистки газа от сероводорода раствором диэтаноламина	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	№1881/с от 19.03.2018

Срок сдачи студентом выполненной работы:	21.05.2018

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе *(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).*	Технологическая схема и технологический регламент установки очистки газа от сероводорода раствором диэтаноламина. Методика расчета производительности данной установки.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов *(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в*	Аналитический обзор по разработанным технологиям очистки углеводородных газов от сероводорода абсорбционными методами. Анализ режима работы установки очистки углеводородных газов от сероводорода на

рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).	шельфовых месторождениях. Расчет режима работы установки при уменьшении ее производительности. Расчет энергетической эффективности работы установки.
Перечень графического материала *(с точным указанием обязательных чертежей)*	

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент, к.т.н., Криницына Зоя Васильевна
Социальная ответственность	Доцент, к.х.н., Король Ирина Степановна
Иностранный язык	Доцент, к.ф.н., Сыскина Анна Александровна

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

1 Литературный обзор
1.1 Классификация способов очистки газа от кислых примесей
1.2 Очистка газов растворами алканоламинов
1.2.1 Химизм процесса аминовой очистки газа
1.2.2 Основные процессы очистки газа от H_2S и CO_2 аминами
1.3 Методы математического моделирования аминовой очистки газа
1.3.1 Моделирование равновесной растворимости
1.3.2 Моделирование абсорберов и колонн регенерации поглотителей

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	15.01.2018 г.

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Попок Е.В.	к.т.н., доцент		15.01.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Литвинова А.Е.		15.01.2018

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6Б	Литвинова Анжела Евгеньевна

Институт	ИШПР	**Отделение школы (НОЦ)**	ОХИ
Уровень образования	магистрант	**Направление/ специальность**	18.04.01 Химическая технология топлива и газа

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
1. *Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих*	*Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; анкетирование; опрос*
2. *Нормы и нормативы расходования ресурсов*	
3. *Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования*	
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. *Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения*	*Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Анализ причин и следствия проблем, оценка коммерциализации проекта.*
2. *Инициация проекта*	*Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий*
3. *Планирование управления научно-техническим проектом*	*Разработка графика проведения научного исследования.* *Определение бюджета научно – технического исследования (НТИ)*
4. *Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования*	*Проведение оценки экономической эффективности исследования компьютерно-моделирующих программ процессов аминовой очистки газа*
Перечень графического материала *(с точным указанием обязательных чертежей)*:	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	12.03.2018

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына Зоя Васильевна	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Литвинова Анжела Евгеньевна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6Б	Литвинова Анжела Евгеньевна

Институт	ИШПР	**Отделение школы (НОЦ)**	ОХИ
Уровень образования	магистрант	**Направление/специальность**	18.04.01 Химическая технология топлива и газа

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объект исследования – установка абсорбционной очистки попутного нефтяного газа шельфового месторождения, содержащего в своем составе 0,1 % мол. H_2S и 0,77 % мол. CO_2 до остаточного содержания сероводорода в очищенном газе не более 10 ppm. Методика – очистка газа от кислых примесей раствором диэтаноламина. Рабочая зона – моделирование установки аминовой очистки газа в лаборатории ОХИ ТПУ. Область применения – нефтегазовая промышленность
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Производственная безопасность 1.1.Анализ вредных и опасных факторов, возникающих на производстве: 1.2.Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований:	**1.1 Вредные и опасные факторы, которые может создать объект исследования:** Опасные физические факторы возникают при работе оборудования установки очистки газа. В данном производстве такими факторами могут быть повышенная температура воздуха и рабочих поверхностей (десорбер, контактный аппарат, теплообменное оборудование), повышенный уровень шума (трубопровод, насосы, компрессоры, десорбер), повышенные значения напряжения электрического тока (насосы, компрессоры). Опасные химические факторы обусловлены наличием вредных химических веществ на установке очистки газа: сероводород, монооксид углерода, диоксид серы, углеводороды, диэтаноламин. Средства защиты: ограничение контакта с вредными веществами, соблюдение инструкций при выполнении работ на установке, проведение инструктажей, применение средств индивидуальной защиты (спецодежда, перчатки, противогазы, каски, сапоги). ГОСТ 12.0.003-74 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. **1.2 Вредные и опасные факторы, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований:** микроклимат, недостаточная освещенность рабочей зоны, электромагнитное

	излучение (источником является компьютер), опасность возникновения пожара, поражение электрическим током. 1.ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. 2.СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Естественное и искусственное освещение. 4.СанПиН 3.2.2/2.4.1340–03. Гигиенические требования к персональным электронно- вычислительным машинам и организации работы. 4.СанПиН 2.2.4.548–96. Санитарные правила и нормы. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. 5.СНиП 23–05–95. Естественное и искусственное освещение. 6. 22.07.2013 г. №123 – ФЗ. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.
2. Экологическая безопасность:	Выбросами в атмосферу на производстве являются: сероводород, оксид углерода, диоксид серы, углеводороды; воздействия объекта на гидросферу– нет; воздействия объекта на литосферу– нет;
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	Вероятные чрезвычайные ситуации: возникновение пожара на рабочем месте. Противопожарная защита: в случае возникновения ЧС предусмотрены первичные средства пожаротушения: огнетушители ОХП-10 и ОУ-5 для тушения электрооборудования.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	Правовые нормы трудового законодательства, регулирующие соблюдение безопасности при работе в производственных помещениях. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 05.02.2018)

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	12.03.2018

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Король Ирина Степановна	к. х. н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Литвинова Анжела Евгеньевна		

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 120 с., 27 рис., 26 табл., 64 источника литературы, 2 прил.

Ключевые слова: попутный газ, сероводород, диэтаноламин, аминовая очистка, Aspen HYSYS, оптимизация, кислые компоненты, абсорбция.

Объектом исследования исследования является установка абсорбционной очистки попутного нефтяного газа, содержащего в своем составе 0,1 % мол. H_2S и 0,77 % мол. % CO_2, до остаточного содержания сероводорода в очищенном газе не более 10 ppm 28 % раствором диэтаноламина.

Цель работы – моделирование установки аминовой очистки попутного нефтяного газа от кислых примесей в среде Aspen HYSYS с целью оптимизации технологических параметров работы блока аминовой очистки газа шельфового месторождения.

Методология проведения исследования: моделирование установки аминовой очистки газа с использованием раствора диэтаноламина было проведено с помощью универсальной системы моделирования Aspen HYSYS.

В процессе исследования проводились эксперименты по изучению влияния скорости циркуляции обедненного амина, температуры обедненного амина и давление ребойлера колонны регенерации амина на эффективность удаления сероводорода и энергетические затраты.

В результате исследования были определены оптимальные режимы работы установки аминовой очистки газа от кислых примесей, при которых достигается требуемая степень очистки газа при минимальных энергетических затратах.

Степень внедрения: находится на стадии исследования.

Перечень условных обозначений, сокращений:

МЭА – Моноэтаноламин

ДЭА – Диэтаноламин

МДЭА – Метилдиэтаноламин

ДГА – Дигликольамин

ДИПА – Диизопропаноламин

ТЭА – Триэтаноламин

ПНГ – Попутный нефтяной газ

ГПЗ – Газоперерабатывающий завод

ВЭТТ – Высота, эквивалентная теоретической тарелке

КПД – Коэффициент полезного действия

Содержание

Введение

Рациональная утилизация добываемого попутного нефтяного газа (ПНГ) является одной из наиболее актуальных задач в области энерго- и ресурсосбережения. В целях предотвращения загрязнения атмосферного воздуха выбросами вредных веществ и сокращения эмиссии парниковых газов, образующихся при сжигании попутного нефтяного газа, Правительство РФ установило жесткие требования к объемам сжигания ПНГ на факельных установках и увеличило размеры штрафов в случае превышения этих показателей.

Одним из наиболее перспективных вариантов промысловой утилизации попутного нефтяного газа небольших месторождений сернистой нефти является его использование для выработки электрической и тепловой энергии на газопоршневых или турбинных станциях для локального использования полученной энергии. Однако наличие в составе ПНГ сероводорода не позволяет применять его в качестве топливного газа большинства энергоустановок и значительно сокращает срок службы печей подогрева нефти и паровых котлов на промыслах.

Аминовая очистка является одним из наиболее часто используемых в нефтегазовой промышленности способов удаления кислых газов из природного газа. В качестве поглотительных растворов этаноламинов наибольшее распространение получили моноэтаноламин (МЭА) и диэтаноламин (ДЭА).

Объектом исследования является установка абсорбционной очистки попутного нефтяного газа, содержащего в своем составе 0,1 % мол. H_2S и 0,77 % мол. % CO_2, до остаточного содержания сероводорода в очищенном газе не более 10 ppm 28 % раствором диэтаноламина.

Целью данной магистерской диссертации является моделирование установки аминовой очистки попутного нефтяного газа от кислых примесей в среде Aspen HYSYS с целью оптимизации технологических параметров работы блока аминовой очистки газа шельфового месторождения.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Разработка математической модели процесса аминовой очистки газа от сероводорода на шельфовом месторождении в программной среде Aspen HYSYS.
2. Проверка разработанной модели на адекватность.
3. Анализ текущего режима работы установки аминовой очистки газа для выявления отклонений от наиболее эффективного режима работы.
4. Выработка рекомендаций по увеличению эффективности работы и производительности установки.

Практической значимостью является возможность использования результатов работы на действующей установке с целью увеличения ее производительности и ресурсоэффективности.

Основные результаты по теме магистерской диссертации были представлены на XXII Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», посвященном 155 - летию со дня рождения академика В. А. Обручева, 135 - летию со дня рождения академика М. А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы и 110 – летию первого выпуска горных инженеров в Сибири, г.Томск; 72-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2018», г.Москва.

1 Литературный обзор

1.1 Классификация способов очистки газа от кислых примесей

Для очистки природного газа от сероводорода и диоксида углерода применяют различные процессы, которые можно разбить на следующие группы (рисунок 1.1) [1]:

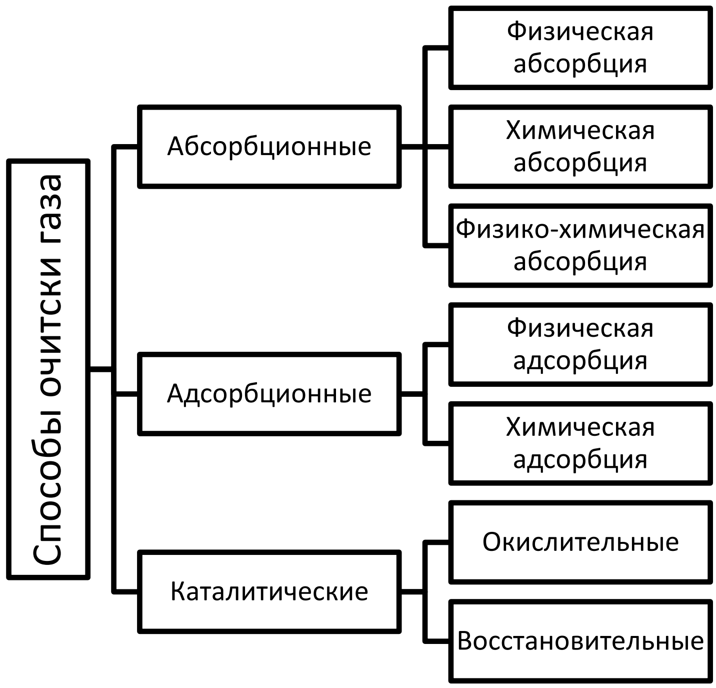


Рисунок 1.1– Процессы очистки газов от кислых компонентов

Наиболее широко применяются абсорбционные процессы с использованием химических и физических абсорбентов и их комбинации. Окислительные и адсорбционные процессы применяют, как правило, для очистки небольших потоков газа или для тонкой очистки газа.

К абсорбентам, используемым в промышленности, предъявляются следующие требования: недефицитность, высокая поглотительная способность, низкое давление насыщенных паров, химическая и термическая стабильность при использовании в рабочих условиях процесса, низкие вязкость и теплоемкость, нетоксичность, селективность (при селективной абсорбции).

Из физических абсорбентов промышленное применение для очистки газов получили метанол, N-метилпирролидон, пропиленкарбонат, алкиловые эфиры полиэтиленгликолей, диэтиленгликоль и др. Регенерация этих абсорбентов на технологических установках в большинстве случаев происходит только за счет снижения давления в системе без дополнительного подвода тепла. Физические абсорбенты не пенятся, не корродируют аппаратуру, имеют низкую температуру замерзания (от –24 °С для N-метилпирролидона до –97,8 °С для метанола), извлекают из газа одновременно с сероводородом и диоксидом углерода, меркаптаны и сероуглерод, в ряде случаев осушают газ. К недостаткам использования физических абсорбентов относится повышенная растворимость в них углеводородных компонентов газа и невозможность получить глубокую степень очистки газа, а также их сравнительно высокая стоимость [1].

Из химических абсорбентов наиболее широко применяются водные растворы алканоламинов концентрацией 10–20 % мас. для моноэтаноламина (МЭА), 20–30 % мас. для диэтаноламина (ДЭА) и 30–50 % мас. для метилдиэтаноламина (МДЭА). Использование ДЭА особенно целесообразно в тех случаях, когда в исходном газе наряду с сероводородом (H_2S) и диоксидом углерода (CO_2) содержатся серооксид углерода (COS) и сероуглерод (CS_2), которые вступают в необратимую реакцию с МЭА, вызывая его значительные потери. МДЭА используется для селективного извлечения H_2S в присутствии CO_2. Кроме этих, наиболее широко распространенных абсорбентов, используются также триэтаноламин (ТЭА), дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин (ДИПА). К хемосорбционным процессам относятся также процессы с использованием других поглотителей: поташа, щелочи, аммиака, медно-аммиачного комплекса и гидрооксида железа [2].

К достоинствам химических абсорбентов следует отнести возможность тонкой очистки исходного газа при различных концентрациях в нем сероводорода и диоксида углерода, но при этом отсутствует комплексная очистка газа от H_2S, CO_2, COS, CS_2 и меркаптанов (RSH); могут образовываться нерегенерируемые в условиях процесса соединения и продукты деградации амина, необходимы высокие кратности циркуляции абсорбента и большие теплоэнергетические затраты на регенерацию аминов; наблюдается повышенная коррозионная агрессивность насыщенных растворов абсорбента, растворы аминов могут вспениваться. Тем не менее, именно абсорбционным процессам с использованием аминовых растворов отдается предпочтение при проектировании и строительстве современных заводов по переработке высокосернистых природных газов [2].

1.2 Очистка газов растворами алканоламинов

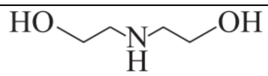
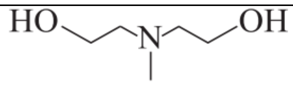
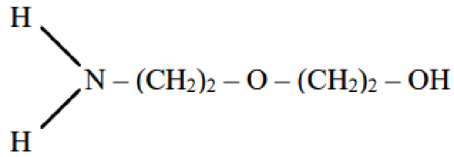
1.2.1 Химизм процесса аминовой очистки газа

Амины представляют собой органические соединения с аммиаком (NH_3) в качестве основного соединения. Заменяя один или несколько атомов водорода органической углеводородной группой, образуются различные виды аминов. Замена одного атома водорода приводит к образованию первичного амина, замена двух образует вторичный амин, а замена всех трех образует третичный амин. На рисунке 1.2 показаны различные типы аминов [3].

Рисунок 1.2 – Различные типы аминов

Структурные формулы наиболее часто используемых в промышленности алканоламинов приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1– Молекулярные структуры промышленно используемых аминов.

Название	**Тип**	**Формула**
Моноэтаноламин	Первичный	
Диэтаноламин	Вторичный	
Метилдиэтаноламин	Третичный	
Дигликольамин	Первичный	

В таблице 1.2 приведены основные физико-химические свойства алканоламинов, применяемых в промышленности [4].

Таблица 1.2 – Основные физико-химические свойства алканоламинов

Показатели	**МЭА**	**ДЭА**	**МДЭА**
Формула	$HOC_2H_4NH_2$	$(HOC_2H_4)_2NH$	$(HOC_2HO_2CH_3N$
Молекулярная масса	61,1	105,1	119,2
Плотность при 20 °С, кг/м^3	1,015	1,094	1,018
Температура, °С: - кипения при атмосферном давлении - замерзания	 170 10,5	 268 27,5	 247 21,0
Давление насыщенных паров при 60 °С, Па	660	4,5	24
Динамическая вязкость при 20 °С, 10^3 Па-с	19	300	80
Удельная теплоемкость при 20 °С, кДж/(кгград)	2,72	2,47	2,32
Массовая доля амина в рабочем растворе, %	10-20	20-30	30-50
Теплота реакции, кДж/кг: - с H2S - с CO2	 1511 1919	 1173 1511	 1047 1340
Содержание основного вещества, % мас., не менее	99,0	99,0	99,0

Содержание H_2S в природном газе может быть уменьшено реакциями с аминами. Амин принимает протон от H_2S, что является первым этапом его разложения. Реакция между амином и H_2S сильно экзотермична. Независимо от структуры амина, H_2S реагирует как с первичным, так и вторичным и третичным аминами. Амины удаляют H_2S в двухэтапном процессе [5]:

1. Газ растворяется в жидкости (физическое поглощение);
2. Растворенный газ, который является слабой кислотой, реагирует с щелочными аминами.

Алканоламины, будучи щелочами, легко вступают в реакцию с кислыми газами H_2S (CO_2), образуя водорастворимые соли. При этом протекают следующие реакции [6]:

H_2S + [Амин]$\Leftrightarrow$[Амин·H]$^+$ + HS^- (мгновенно);

CO_2 + 2·[Амин] $\Leftrightarrow$ [Амин·H]$^+$ + [Амин·COO]$^-$ (быстро);

$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3$ (медленно);

$H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO^-_3$ (быстро);

$HCO_3 \Leftrightarrow H^+ + CO_3$ (быстро);

[Амин] + H^+ $\Leftrightarrow$ [Амин·H]$^+$ (быстро).

Существует четыре основных типа аминов для процесса очистки газа от кислых компонентов:

- Моноэтаноламин (МЭА);
- Диэтаноламина (ДЭА);
- Гликоль-аминные процессы (ДГА);
- Метилдиэтаноламин (МДЭА).

МЭА, ДЭА и МДЭА являются наиболее часто используемыми аминами для очистки газа в нефтегазовой промышленности.

1.2.2 Основные процессы очистки газа от H_2S и CO_2 аминами

1.2.2.1 Процесс МЭА

МЭА – самая сильная щелочь среди алканоламинов. По этой причине МЭА будет наиболее быстро реагировать с сероводородом. МЭА способен удалять как сероводород, так и двуокись углерода из газовых потоков. Однако МЭА больше не является преобладающим газообрабатывающим алканоламином и его использование в последние годы сократилось [7].

МЭА обычно используют в виде 10-20 мас.% водного раствора. Из-за проблем с коррозией загрузка по кислому газу обычно ограничивается 0,3-0,35 моль кислого газа на моль амина для оборудования из углеродистой стали. В аппарате из нержавеющей стали используются нагрузки от 0,7 до 0,9 моль / моль [8].

К преимуществам МЭА относятся [9]:

- Низкая стоимость растворителя;
- Хорошая термическая стабильность;
- Частичное удаление COS и CS_2, для чего требуется регенератор;
- Высокая реакционная способность, обусловленная характером первичного амина.

Недостатки МЭА [9]:

- Высокое давление паров растворителя, что приводит к более высоким потерям растворителя, чем у других алканоламинов;
- Более высокий потенциал коррозии, чем у других алканоламинов
- Большие энергетические затраты из-за высокой температуры реакции с H_2S и CO_2,
- Неселективное удаление в системе смешанных кислых газов;
- Формирование необратимых продуктов разложения с CO_2, COS и CS_2, что требует непрерывной регенерации.

Реакция деградации МЭА-CO_2 дает оксазолидон-2, 1- (2-гидроксиэтил) имидазолидон-2, N- (2-гидроксиэтил) этилендиамин и другие полиамины, которые ускоряют коррозию, а также представляют потерю MEA.

1.2.2.2 Процесс ДЭА

Водный раствор диэтаноламина обычно используется для удаления сероводорода из природного газа. Он имеет преимущество перед МЭА в том, что может использоваться более высокая концентрация водного раствора (концентрация ДЭА в растворе обычно варьируется в интервале 25–35 %) при том же потенциале коррозии. Это позволяет переработчикам очищать газ от сероводорода при более низкой скорости циркуляции амина с меньшим общим потреблением энергии, что, очевидно, является экономически эффективным. Более низкие скорости циркуляции связывают с более низким потреблением энергии насосами циркуляции амина в абсорбере [10].

Преимущества ДЭА:

- Устойчивость к деградации от COS и CS_2;
- Низкое давление паров растворителя, что приводит к потенциально более низким потерям растворителя;
- Снижение коррозионного характера по сравнению с МЭА;
- Низкая стоимость растворителя.

Недостатки ДЭА:

- Низкая реакционная способность по сравнению с МЭА и ДГА;
- Неселективное удаление в системах смешанных кислых газов, возможен проскок значительного количества CO_2;
- Высокий удельный расход.

Объяснение широкого использования ДЭА в газоперерабатывающей промышленности объясняется тем, что ДЭА позволяет сбалансировать три ключевых аспекта очистки газа:

1) Реакционная способность, то есть способность производить продукт заданной спецификации;

2) Коррозионная активность, как правило, меньше, чем у МЭА;

3) Более рациональное энергопотребление, чем при использование других растворов алканоламинов.

Технологические схемы МЭА- и ДЭА-процессов практически не отличаются, за исключением узла очистки раствора от нерегенерируемых соединений. На установках ДЭА-очистки их удаляют путем фильтрации раствора (через фильтры пропускают до 10% циркулирующего раствора). На установках МЭА-очистки для этих целей используют дистилляцию и фильтрацию (до 4% раствора циркулирует через эту систему) [11].

Повышение концентрации амина позволяет снизить количество циркулирующего раствора при сохранении нагрузки по сырому газу и, следовательно, сократить затраты теплоты на регенерацию насыщенных растворов, а также потребление электроэнергии на перекачку раствора амина.

Технология очистки газа ДЭА повышенной концентрации (до 40% масс.) внедрена на Оренбургском ГПЗ [12].

Подготовка газа на Астраханском ГПЗ включает в себя абсорбционную очистку от кислых компонентов (сероводорода и диоксида углерода) не только добываемого природного газа, но и газа низкого давления – стабилизации и выветривания конденсата, содержащих до 54% об. H_2S и 14% об. CO_2, которая осуществляется в абсорберах установок очистки и компримирования с использованием в качестве абсорбента водного раствора диэтаноламина (ДЭА) [13].

Основной проблемой при эксплуатации абсорберов на Астраханском ГПЗ является сильный эрозионный износ металла части корпуса аппаратов, расположенной под нижней клапанной тарелкой, т.е. в зоне входа кислого газа и слива насыщенного абсорбента [13].

По результатам исследований, проведенных ООО «НИИГАЗ-Химтех», выявлено, что на стенках нижней части корпусов имеет место не коррозионный износ, а кавитационное разрушение поверхности. Особенности процесса аминовой очистки газа таковы, что в результате химических реакций, протекающих с образованием серной и угольных кислот и их взаимодействия между собой, из раствора амина выделяется газообразный (свободный) сероводород, т.е. происходит его «вскипание» с образованием множества пузырьков H_2S. При контакте такого раствора, стекающего в виде пленки по стенкам абсорбера, с газом, поступающим на очистку и имеющим более низкую температуру, происходит охлаждение пленки, что приводит к конденсации паров воды и схлопыванию (исчезновению) газовых пузырьков. В результате этого и происходит быстрое разрушение нижней части корпуса абсорбера, приводящее к снижению надежности и срока службы аппаратов, составляющему по данным Астраханского ГПЗ (2 ÷ 3) года, а следовательно, к росту капитальных и эксплуатационных затрат на производстве, связанных с изготовлением и заменой изношенных частей абсорберов на новые [13].

Для снижения темпов износа стенок корпуса данных аппаратов и продления срока их службы в 2005 году была выполнена реконструкция одного из абсорберов (рисунок 1.3), заключающаяся в исключении контакта исходного газа и стекающего насыщенного абсорбента со стенками корпуса путем установки в нижней части аппарата защитного корпуса квадратного сечения, выполненного из нержавеющей стали [14].

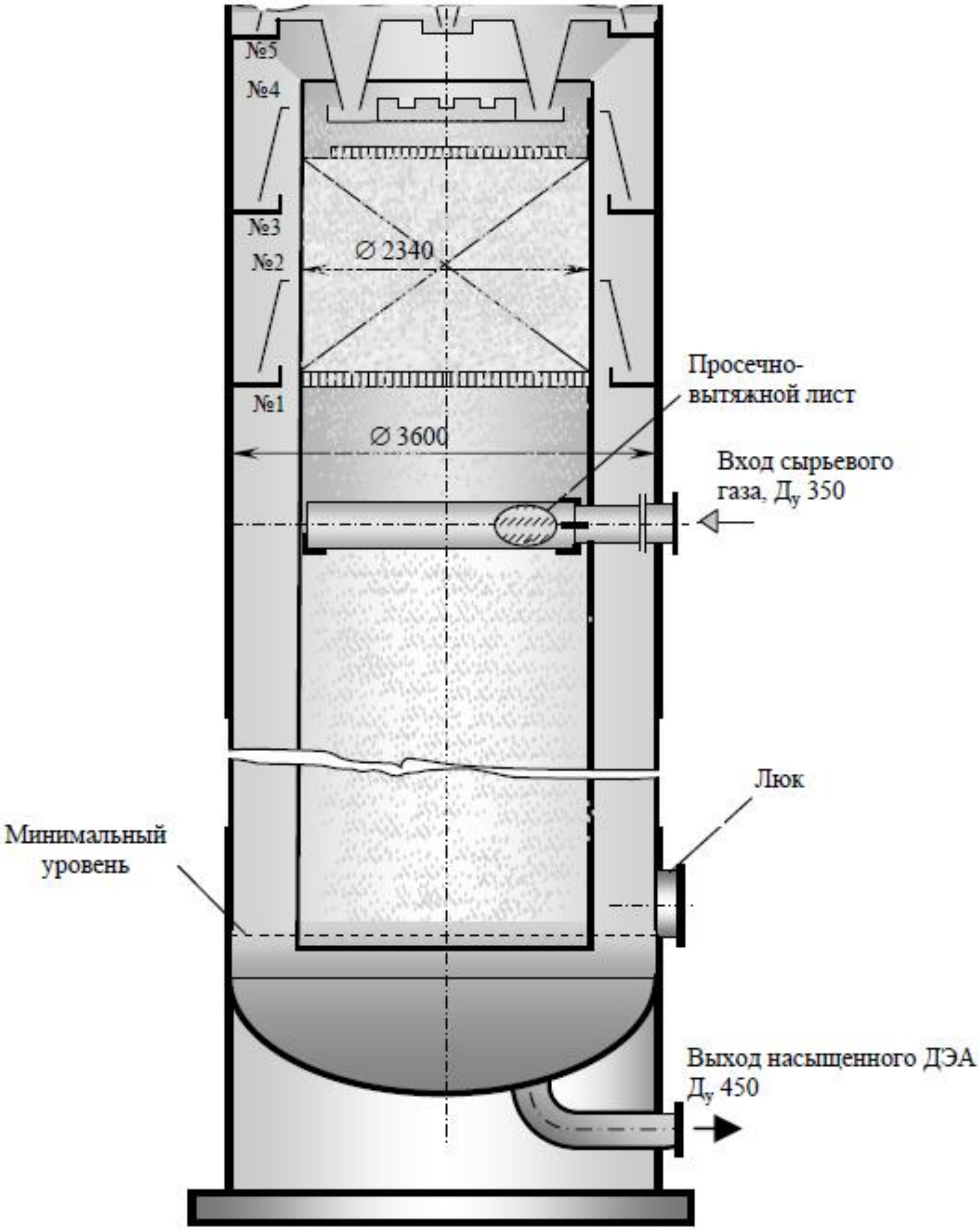


Рисунок 1.3 – Абсорбер после реконструкции

В 2005 году были проведены опытно-промышленные испытания модернизированного абсорбера, которые подтвердили требуемую эффективность работы аппарата с обеспечением норм технологического регламента, а именно [15]:

- загрузки абсорбера по очищаемому газу и нормативной подаче диэтаноламина в пределах от 50 до 120% без увеличения гидравлического сопротивления;

- остаточного содержания сероводорода в обессеренном газе не выше 0.3% об.

Кроме того, за весь период испытаний подача антивспенивателя не производилась.

Для повышения эффективности массообмена в абсорбере очистки газа от сернистых соединений предлагается применить в качестве внутренних устройств перспективные новые контактные клапанные тарелки, разработанные в ЗАО «ГК «РусГазИнжиниринг» [16]. Технический результат заключается в повышении эффективности контактных устройств, увеличении нагрузок по жидкости и газу, повышении жесткости конструкции при снижении металлоемкости и снижении уноса капельной жидкости с газовым потоком, увеличении срока службы контактной тарелки за счет того, что тарелки выполнены из нержавеющей стали, а каждый клапан работает как завихритель и примеси смываются с полотна тарелки.

Известен способ очистки потоков кислых углеводородных газов различного давления [17]. В основе данной технологии лежит способ подготовки сероводородсодержащих газов, включающий очистку газа от кислых компонентов абсорбцией водными растворами аминов в абсорбере высокого давления, а затем в абсорбере низкого давления и последующую регенерацию поглотителя. На рисунке 1.4 показана принципиальная технологическая схема установки.

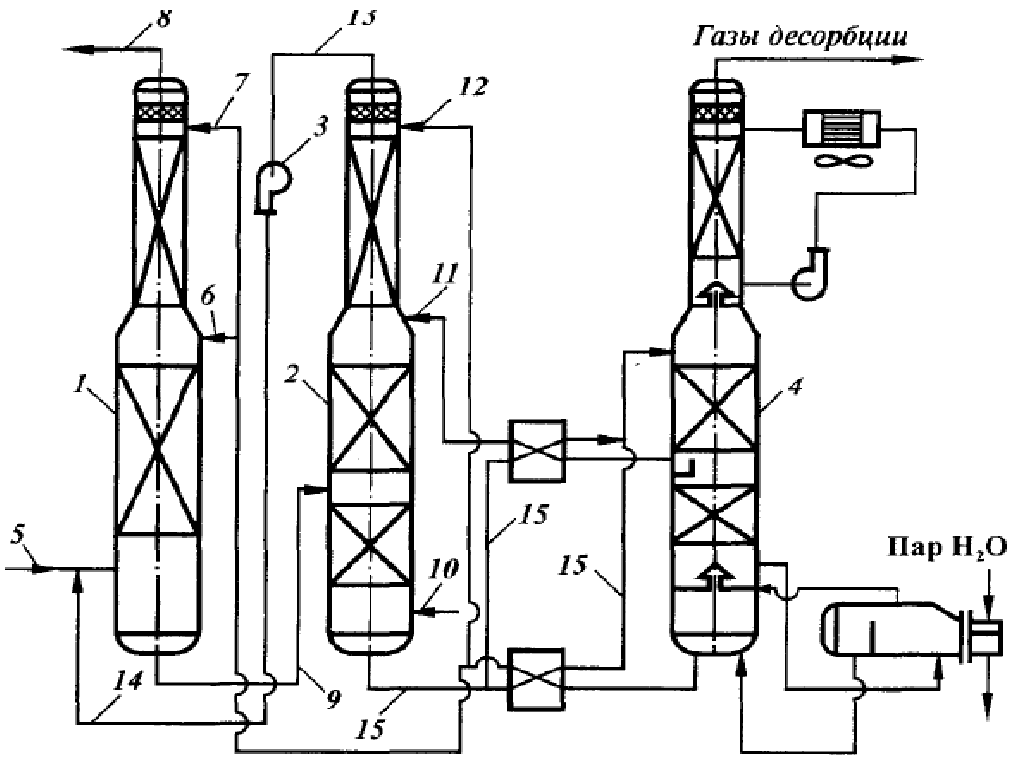


Рисунок 1.4 – Технологическая схема установки очистки природного газа от кислых компонентов: 1, 2 – абсорберы высокого и низкого давления; 3 – компрессор; 4 – десорбер; 5-15 – линии технологических материальных потоков.

Исходный газ низкого давления 2,5 МПа с температурой 46 °С подается по линии *10* в нижнюю часть абсорбера *2* низкого давления на контактирование с водным раствором диэтаноламина (ДЭА). Насыщенный кислыми компонентами абсорбент из абсорбера *1* высокого давления подается по линии *9* в абсорбер *2* низкого давления на выветривание из него углеводородных газов и затем на контактирование с исходным газом низкого давления и с насыщенным абсорбентом низкого давления. Удаление кислых компонентов из газа выветривания осуществляется в абсорбере *2* поглощением их регенерированным абсорбентом низкого давления с концентрацией 33% масс. Абсорбент подается в абсорбер *2* по линиям *11* и *12*. Частично очищенный от кислых компонентов газ отводится из абсорбера *2* по линии *13* в компрессор *3*, в котором его компримируют до давления 6,5 МПа, а далее по линии *14* подается в линию *5*, где его смешивают с исходным потоком газа высокого давления (6,5 МПа), и направляют в абсорбер *1* высокого давления на промывку регенерированным раствором ДЭА концентрацией 33%, который подают в абсорбер *1* по линиям *6* и *7*. Очищенный газ отводится из абсорбера *1* по линии *8* в магистральный трубопровод.

Регенерация насыщенного кислыми компонентами амина проводится в десорбере *4* при давлении 2,5 МПа, которое обеспечивает допустимое содержание углеводородных компонентов в смеси кислых газов после десорбции, равное (2÷5)%.

Предложенная технология позволяет достичь значительного экономического эффекта за счет уменьшения количества циркулирующего в системе абсорбента на одну технологическую линию и пара на регенерацию абсорбента, дает возможность значительно снизить металлоемкость десорбера, абсорбера низкого давления и абсорбера высокого давления за счет уменьшения их диаметра, позволяет осуществить обработку газа без абсорбера очистки экспанзерных газов и исключить другое вспомогательное оборудование для утилизации этих газов, а также уменьшить энергозатраты на перекачку абсорбента в системе.

1.2.2.3 Процесс ДГА

Будучи первичным амином, агент ДГА во многом похож на МЭА, за исключением того, что его более низкое давление пара позволяет использовать более высокие концентрации растворителя, обычно от 50 до 60 мас.%, Что приводит к значительному снижению скорости циркуляции и использованию энергии [18].

Преимущества ДГА:

- Экономия капитальных и эксплуатационных затрат из-за низких требований к циркуляции;
- Удаление COS и CS_2;
- Высокая реакционная способность;
- Усиленное удаление меркаптанов по сравнению с другими алканоламинами;

- Отличная термическая стабильность. Атмосферное восстановление продукта реакции ДГА с CO_2 и COS.

Недостатки ДГА:

- Неселективное удаление в системах смешанного кислого газа;
- Абсорбирует ароматические соединения из входного газа, что потенциально усложняет конструкцию установки для извлечения серы;
- Более высокая стоимость растворителя относительно МЭА и ДЭА.

1.2.2.4 Процесс МДЭА

В последние годы, разработанный раствор МДЭА получил значительную долю на рынке. Внедрение разработанных растворов МДЭА стало основным новшеством в газоперерабатывающей промышленности за последнее десятилетие. Этот коммерческий успех обусловлен главным образом способностью МДЭА селективно удалять H_2S при обработке газового потока, содержащего как H_2S, так и CO_2 [19].

Преимуществами МДЭА:

- Селективность по H_2S по сравнению с CO_2 в системах смешанных кислых газов, по существу полное удаление H_2S, в то время как удаляется только часть CO_2;
- Низкое давление пара, что приводит к потенциально более низким потерям растворителя;
- Низкая коррозионная активность;
- Высокая устойчивость к деструкции;
- Эффективное использование энергии (экономия капитальных и эксплуатационных затрат).

Недостатки МДЭА:

- Высокая цена относительно МЭА, ДЭА и ДГА;
- Более низкая сравнительная реакционная способность;
- Невосстанавливается обычными методами регенерации;
- Минимальное удаление COS, CS_2.

В таблице 1.3 представлено сравнительное исследование растворов алканоламинов.

Таблица 1.3 – Сравнение растворов алканоламинов

Растворитель	МЭА	ДЭА	ДГА	МДЭА
Цена	Низкая	Низкая	Относительно высокая	Высокая
Потери	Высокое давление паров растворителя – высокие потери растворителя.	Низкое давление паров растворителя – низкие потери растворителя	–	Низкое давление пара, что приводит к потенциально низкой потери растворителя
Селективность	Неселективное удаление в системе смешанных кислых газов. Частичное удаление COS и CS_2	Неселективное удаление в системе смешанных кислых газов.	Неселективное удаление в системе смешанных кислых газов. Удаление COS и CS_2.	Селективен по H_2S над CO_2 в системах смешанных кислых газов. По существу полное удаление H_2S и частичное удаление CO_2. Минимальное удаление COS и CS_2.
Термическая стабильность	Хорошая термическая стабильность	–	Отличная термическая стабильность	–
Реакционная способность	Высокая реакционная способность, обусловленная характеристиками первичного амина.	Низкая реакционная способность по сравнению с агентами МЭА и ДГА.	Высокая реакционная способность	Более низкая сравнительная реакционная способность
Коррозионная активность	Высокий коррозионный потенциал	Меньший коррозионный потенциал по сравнению с МЭА.	–	Низкий коррозионный потенциал
Регенерация	Требуется непрерывная регенерация.	Требует определенных технологических условий для регенерации.	–	Требует определенных технологических условий для регенерации.

Нет жестких и обязательных правил, определяющих, какой способ очистки использовать для обработки имеющегося природного газа. Каждый амин обладает уникальными преимуществами и недостатками. Например, первичный амин (МЭА) является более реакционноспособным по CO_2, чем вторичный амин (ДЭА), который, в свою очередь, более реакционноспособен, чем третичный амин (МДЭА). Процесс выбирают их технологических возможностей предприятия и требований к очищенному газу. Основная цель – выбрать оптимальный раствор алканоламина, поскольку это позволит оптимизировать размер и стоимость оборудования и минимизирует эксплуатационные расходы завода, включая затраты на регенерацию.

Некоторые из факторов, которые следует учитывать при выборе амина для проектирования или оценки существующей установки, включают:

- Типы примесей в потоке очищаемого газа;
- Содержание кислых компонентов во входном потоке газа и требуемая степень очистки.
- Селективность раствора по кислым компонентам;
- Общий объем обрабатываемого газа;
- Стоимость растворов алканоламинов и затраты на установку;
- Эксплуатационные условия, при которых будет обрабатываться природный газ;
- Скорость циркуляции амина. Предпочтительно использовать растворы аминов, минимальная концентрация которых дает более высокую эффективность;
- Должны быть минимизированы затраты на работу ребойлера / конденсатора с использованием амина, который требует более низкой скорости циркуляции и / или имеет более низкие теплоты реакции с H_2S и CO_2.

Выбор концентрации амина может быть довольно произвольным и обычно делается на основе опыта эксплуатации. Типичные концентрации МЭА варьируются от 12 до 32 мас.%, Однако следует отметить, что при добавлении ингибиторов коррозии к раствору концентрация может достигать до 32 мас.% МЭА и когда CO_2 является единственным кислым компонентом в газовом потоке. Растворы ДЭА, которые используются для обработки газов нефтеперерабатывающих заводов, обычно имеют концентрацию от 20 до 25 мас.%, Тогда как для очистки природного газа обычно используются концентрации от 25 до 30 мас.%. Растворы ДГА обычно содержат от 40 до 60 мас.% амина в воде, а концентрации растворов МДЭА могут составлять от 35 до 55 мас.%. Очевидно, что увеличение концентрации амина обычно снижает требуемую скорость циркуляции раствора и, следовательно, стоимость установки. Однако эффект не так велик, как можно было бы ожидать, основная причина заключается в том, что давление паров кислого газа выше по сравнению с более концентрированными растворами при эквивалентных молярных соотношениях кислый газ / амин. Кроме того, когда предпринимается попытка абсорбировать такое же количество кислого газа в меньшем объеме раствора, теплота реакции приводит к большему увеличению температуры и, как следствие, увеличению давления паров кислого газа над раствором [20].

1.2.3 Описание технологической схемы процесса аминовой очистки

На рисунке 1.5 показана основная однопоточная схема абсорбционной очистки газа растворами этаноламинов [21]. Поступающий на очистку газ с температурой (10 ÷ 40) °C проходит восходящим потоком через абсорбер навстречу потоку раствора амина. Рабочее давление в абсорбере по данным [22] может находиться в пределах от 0,2 до 5,5 МПа. Насыщенный кислыми газами раствор выходит с низа абсорбера.

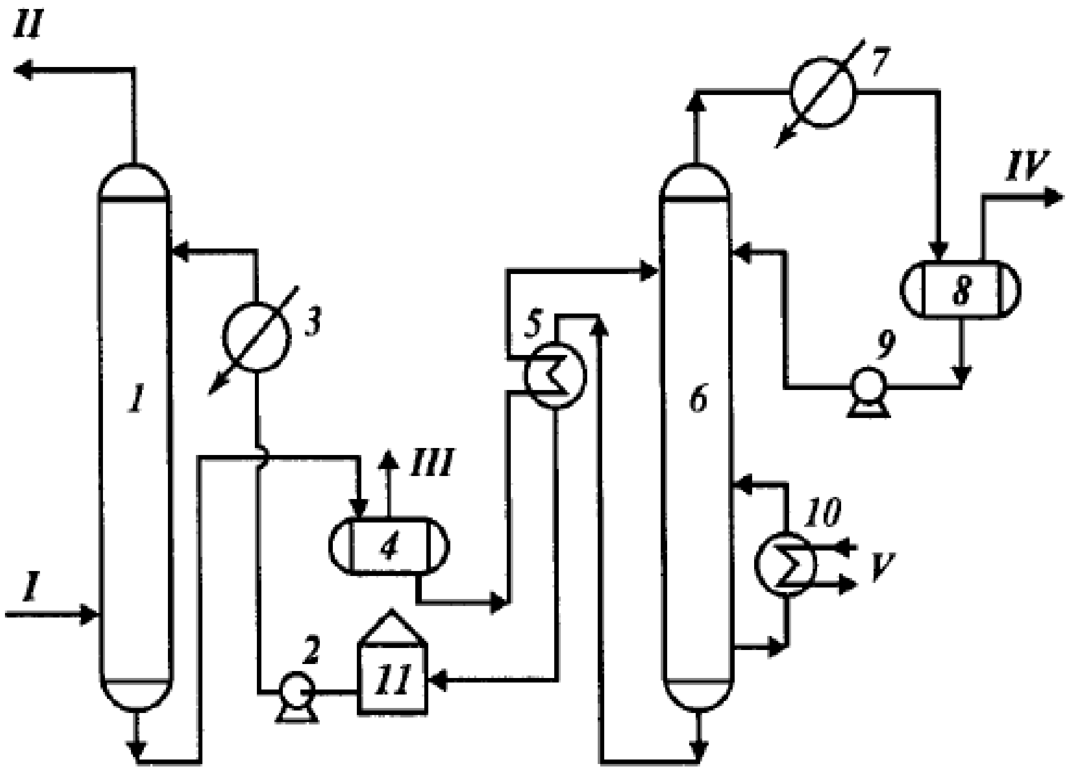


Рисунок 1.5 – Схема абсорбционной однопоточной очистки газа растворами этаноламинов: I – газ на очистку; II – очищенный газ; III – экспанзерный газ; IV – кислый газ; V – водяной пар; 1 – абсорбер; 2,9 – насосы; 3, 7 – холодильники; 4 – экспанзер; 5 – теплообменник; 6 – десорбер; 8 – сепаратор; 10 – кипятильник; 11 – емкость регенерированного амина.

В схеме предусмотрен экспанзер (выветриватель), где за счет снижения давления насыщенного раствора выделяются физически растворенные в абсорбенте углеводороды и частично сероводород и диоксид углерода. Экспанзерный газ после очистки используется на собственные нужды в качестве топливного газа или компримируется и подается в поток исходного газа. В ряде случаев экспанзер смонтирован с колонкой для очистки выделяемого газа.

После экспанзера раствор подогревается в теплообменнике регенерированным раствором из десорбера до (95 ÷ 100) °С и поступает в верхнюю или в среднюю часть десорбера, где из него отпариваются кислые газы, вода и оставшиеся углеводороды. Обычно эту флегму подают в верхнюю часть десорбера, несколько выше входа насыщенного раствора для конденсации паров амина из потока кислого газа.

Температура в нижней кубовой части десорбера поддерживается (115 ÷130) °С за счет нагрева растворителя, стекающего с нижней тарелки десорбера и в рибойлере (рабочее давление в десорбере 0,15 МПа). Тепло, необходимое для регенерации насыщенного раствора, сообщается раствору в рибойлерах, обогреваемых паром низкого давления.

Смесь кислых газов, паров воды и углеводородов выходит с верха десорбера, охлаждается в воздушном и (или) водяном холодильниках, после чего двухфазная смесь поступает в емкостный сепаратор, где вода отделяется от кислых и углеводородных газов; вода из емкости подается в качестве орошения на верхнюю тарелку десорбера, для предотвращения уноса моноэтаноламина с верхним продуктом, а кислые газы направляются на установку по производству серы.

Регенерированный раствор алканоламина после охлаждения в рекуперативном теплообменнике, в воздушном или (и) водяном холодильниках подается в абсорбер с температурой (35 ÷ 45) °С (на схеме не показан узел очистки растворителя от механических примесей и нерегенерируемых высокомолекулярных соединений).

Наиболее рациональная и экономичная схема аминовой очистки газа с большим содержанием кислых компонентов приведена на рисунке 1.6 [23]. В данной схеме подача раствора в абсорбер осуществляется двумя потоками, но разной степени регенерации.

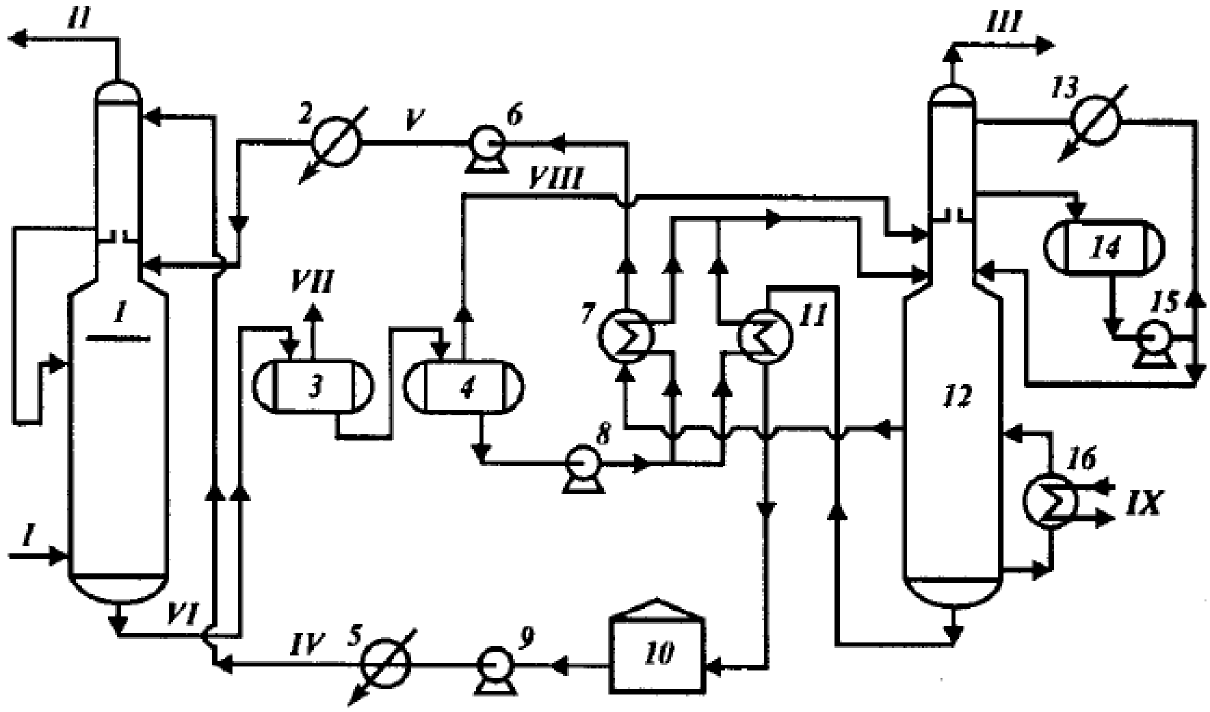


Рисунок 1.6 – Схема аминовой очистки газа с разветвленными потоками раствора разной степени регенерации: I – газ на очистку; II – очищенный газ; III – кислый газ; IV – тонко регенерированный амин; V – грубо регенерированный амин; VI – насыщенный амин; VII, VIII – экспанзерные газы; IX – водяной пар; 1 – абсорбер; 2, 5, 13 – холодильники; 3, 4 – экспанзеры; 6, 8, 9, 15 – насосы; 7, 11 – теплообменники; 10 – емкость регенерированного амина; 12 – десорбер; 14 – рефлюксная емкость; 16 – кипятильник.

Частично (грубо) регенерированный раствор амина отбирается сбоку десорбера и подается в среднюю секцию абсорбера.

Глубокой регенерации подвергается только часть раствора, которая подается наверх абсорбера для обеспечения тонкой очистки газа. Такая схема, при некотором увеличении кратности циркуляции абсорбента, позволяет по сравнению с обычной схемой такого типа до (10 ÷ 15)% снизить расход пара на регенерацию раствора при незначительных капитальных дополнительных затратах на обвязку второго потока регенерированного раствора.

При очистке газа с высоким содержанием кислых компонентов, когда необходимо большое количество абсорбента, целесообразно осуществить двойное расширение (выветривание) насыщенного амина при разном давлении.

На I ступени при давлении (1,5 ÷ 2,0) МПа из раствора выделяется основное количество растворенных углеводородов, что обеспечивает в дальнейшем низкое содержание их в кислом газе (< 2% об.) – это гарантирует высокое качество получаемой серы. Этот поток экспанзерного газа либо используется на собственные нужды в виде топливного газа, либо после грубой очистки от сероводорода (или без нее) компримируется и смешивается с основным потоком сырого газа, поступающего на очистку. На II ступени при давлении, близком к атмосферному, без тепловой регенерации выделяется из раствора поток кислого газа, который после выделения из него воды и охлаждения может быть непосредственно направлен на установку получения серы. За счет этого сокращается до 10% расход пара на регенерацию насыщенных растворов аминов.

В схеме дополнительно устанавливается насос для подачи насыщенного раствора из второго выветривателя в десорбер, который работает в крайне неблагоприятных условиях (высокая степень насыщения амина кислыми газами и относительно высокая температура раствора) – это недостаток схемы.

При очистке газа, содержащего наряду с H_2S и CO_2 сероокись углерода, в абсорбере может быть предусмотрена зона поглощения и гидролиза COS, состоящая из (5 ÷ 8) тарелок, куда подается регенерированный раствор амина с повышенной температурой (60 ÷ 80) °С. При этом для эффективного ведения процесса осуществляются перетоки раствора из верхней зоны абсорбера в нижнюю часть зоны гидролиза.

При очистке газа, содержащего наряду с H_2S и CO_2 сероокись углерода, в абсорбере может быть предусмотрена зона поглощения и гидролиза COS, состоящая из (5 ÷ 8) тарелок, куда подается регенерированный раствор амина с повышенной температурой (60 ÷ 80) °С. При этом для эффективного ведения процесса осуществляются перетоки раствора из верхней зоны абсорбера в нижнюю часть зоны гидролиза.

В производственных схемах аминовой очистки газа предусматривается так же система фильтрации раствора и ввода антивспенивателя в систему.

По схеме, приведенной на рисунке 1.6, работает большинство установок очистки газа от кислых компонентов в Канаде, Франции, США. Аналогичная схема применена для очистки газа водными растворами ДЭА на Астраханском ГПЗ [24].

1.2.4 Влияние технологических параметров на процесс аминовой очистки

На эффективность процесса аминовой очистки газа от кислых компонентов оказывают влияние следующие параметры: температура, давление, концентрация амина, кратность циркуляции амина.

1) Температура абсорбции:

Снижение температуры абсорбции способствует увеличению эффективности извлечения кислых компонентов, но снижает селективность процесса вследствие возрастания растворимости углеводородов в растворе амина и увеличивает возможность образования гидратов. Кроме того, низкая температура раствора абсорбента приводит к увеличению его вязкости, что приведет к дополнительным затратам на его перекачку.

Увеличение температуры повышает селективность процесса по кислым компонентам, однако приводит к возрастанию остаточного содержания кислых компонентов в очищенном газе. Также, увеличение температуры процесса приводит к возрастанию содержания влаги в очищенном газе, что может привести к дополнительным затратам на его осушку и регенерацию осушителя.

Температура десорбции не должна превышать 120–125 °С во избежание потерь амина с кислыми газами и его термодеструкции.

2) Давление процесса:

Увеличение давления при постоянной концентрации абсорбента и температуре повышает степень очистки газа от нежелательных компонентов, что является следствием возрастания движущей силы процесса абсорбции. Однако в большинстве случаев процесс абсорбции проводят при давлении поступающего на очистку газа, чтобы избежать дополнительных затрат на компримирование газа.

Давление при десорбции выбирается таким, чтобы обеспечить применением обычных хладагентов (воды или воздуха) конденсацию водяных паров из кислых газов, хотя понижение давления способствует глубине регенерации раствора абсорбента.

3) Концентрация амина:

Применение растворов алканоламинов больших концентраций позволяет минимизировать объем циркулирующего раствора, что позволить снизить нагрузку на насосное оборудование и сократить энергетические затраты, но может привести к ряду нежелательных последствий:

- чрезмерное повышение температуры раствора абсорбента за счет увеличения поглотительной способности и увеличения теплового эффекта реакции;
- увеличение вязкости раствора;
- увеличение упругости паров раствора абсорбента, что приведет к увеличению потерь раствора в результате испарения;
- увеличивается растворяющая способность по углеводородам.

4) Кратность циркуляции раствора абсорбента:

Кратность циркуляции абсорбента должна быть оптимальной, т. к. его избыток не приводит к заметному увеличению степени очистки газа, но резко повышает эксплуатационные затраты, а его недостаток не позволяет обеспе чить требуемую глубину очистки.

1.3 Методы математического моделирования аминовой очистки

Моделирование хемосорбционных систем полностью опирается на комплексные термодинамические и кинетические модели для точного представления состава каждой фазы в различных условиях эксплуатации. На основании данных моделей производится расчет абсорберов и десорбционных колонн. Программное обеспечение для моделирования может предоставить дополнительный инструмент для оценки альтернативных конфигураций потоков, динамического моделирования и экономической оценки установки очистки газа. Кроме того, симуляторы процесса, оснащенные термодинамическими и энергетическими инструментами анализа, могли бы дать больше информации об энергетике процесса. В настоящее время существует большой интерес к использованию методов вычислительной химии для разработки новых растворителей.

1.3.1 Моделирование равновесной растворимости

Важнейшим свойством для точного моделирования химической абсорбции является равновесная растворимость газообразного растворенного вещества в жидком растворителе. Точная оценка равновесной растворимости необходима для выбора растворителя, проектирования оборудования, скрининга альтернативных процессов и оптимизации процессов. Термодинамическая модель, которая может предсказывать равновесную растворимость при различных рабочих условиях температуры, давления и состава как растворителей, так и растворенных веществ, является важным инструментом для инженера-конструктора. Изучение равновесной растворимости кислых газов в растворах аминов является сложной задачей. Необходимо учитывать два типа термодинамических равновесий: химическое равновесие между ионами и равновесие пар/жидкость. Каждый из этих типов объясняется более подробно в следующих разделах.

1.3.1.1 Химическое равновесие

Для изучения химического равновесия необходимо указать набор реакций, происходящих в жидкой фазе. Например, основные реакции МЭА с CO_2 и H_2S можно суммировать, как показано в таблице 1.4 [25].

Таблица 1.4– Реакции МЭА с CO_2 и H_2S

Реакция	**Уравнение**
1. Ионизация воды	$H_2O=H^++OH^-$
2. Ионизация растворенного H_2S	$H_2S=H^++HS^-$
3. Гидролиз и ионизация растворенного CO_2	$CO_2+ H_2O= HCO_3+ H^{+-}$
4. Протон первичного алканоламина	$RNH_2+H^+=RNH_3^+$
5. Формирование карбамата	$RNH_2+ CO_2=RNHCOO^-+H^+$

Математические модели, опубликованные в открытой литературе, можно разделить на две основные категории: эмпирические модели и точные модели [26].

1.3.1.2 Эмпирические модели

Работа Кента и Эйзенберга (1976) – пример эмпирического подхода. Их подход, хотя и очень простой, но был включен в многочисленные симуляторы, например, Aspen Hysys и Aspen plus. Они модифицировали модель для расчета давления CO_2 и H_2S в водных растворах МЭА и ДЭА. Они пытались сопоставить данные о растворимости с использованием опубликованных констант равновесия без какой-либо зависимости от ионной силы. Они предположили, что коэффициенты активности и фугитивности паровой фазы равны единице и соответствуют двум равновесным константам реакций амина по экспериментальным данным. Модель имела три основных недостатка. Во-первых, она действительна только в диапазоне загрузки амина от 0,2 до 0,7 моля кислого газа / моль амина. Во-вторых, она не может точно предсказать состав амина и результаты значительно отличаются от экспериментальных данных. Наконец, не может быть использована для моделирования систем третичного амина, поскольку они не образуют карбаматы и, следовательно, один из регулируемых параметров будет отсутствовать [27].

Научный коллектив авторов работы [28] модифицировал подход моделирования Кента и Эйзенберга, определив константу равновесия основной реакции амина как функцию от температуры, концентрации газа и растворителя. Этот подход можно рассматривать так, как если бы все системные неидеальности были включены в выражение для константы равновесия [29]. С тех пор почти практически никакого существенного улучшения не было включено в эмпирический модельный подход.

1.3.1.3 Точные модели

Эмпирические модели представляют собой простой подход к решению сложной системы, такой как алканоламины. Однако у них есть два недостатка; используя кажущуюся константу равновесия, дают лишь приближенный состав поглотителя. Вторая проблема заключается в том, что модель демонстрирует неэффективность при экстраполяции [30]. Другим подходом является использование модели избыточной энергии Гиббса или коэффициента активности для представления константы равновесия. Для вычисления коэффициента летучести можно использовать несколько уравнений состояния. Каждое уравнение состояния построено на основе теоретических исследований и требует ряда параметров для точного моделирования термодинамических состояний. Детали таких уравнений были рассмотрены в работе [31].

1.3.2 Моделирование абсорберов и колонн регенерации поглотителей

Абсорбционная колонна является важной единицей в процессе аминовой очистки газа. Поэтому точное моделирование такого оборудования имеет решающее значение для успешного моделирования любой установки очистки газа. В моделях на основе равновесия фаз абсорбционная колонна делится на несколько ступеней разделения и предполагается, что пар и жидкость, покидающие каждую ступень, находятся в равновесии [31]. Однако это очень упрощенное предположение и недействительно в реальных случаях. В связи с этим используются такие параметры как: высота эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), КПД ступени.

КПД ступени представляет собой поправочный коэффициент, который корректирует производительность теоретической ступени. Однако, особенно для процессов реакционного разделения, использование эффективности теоретической стадии не работает хорошо, потому что отклонения от равновесной модели очень велики. Следовательно, в этих случаях необходимо моделировать данные системы с помощью «rate-based» моделей [32].

«Rate-based» модель позволяет избежать приближения по эффективности теоретической стадии. Этот подход зависит от анализа тепло- и массопереноса, которые происходят на реальной тарелке или фактической высоте насадки [33]. Данная модель использует коэффициенты тепло- и массопереноса, градиенты концентраций между фазами на границе контакта газ-жидкость.

В нескольких исследованиях была смоделирована либо абсорбционная, либо десорбционная колонна с использованием различных программ (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Моделирование абсорбционных и десорбционных колонн

Объект моделирования	**Поглотитель**	**Используемое программное обеспечение**	**Цель исследования**	**Источник**
Насадочная абсорбционная колонна	МДЭА и МЭА	ProTreat™	Сравнение эффективности удаления H_2S с помощью МДЭА и МЭА	[34]
Удаление CO_2 из синтез-газа	ДЭА+ горячий раствор поташа	Aspen plus	Результаты были сопоставлены с данными нефтехимического комплекса	[35]
Несколько новых конфигураций отпарной колонны	Для каждого случая было смоделировано несколько абсорбентов	Aspen plus	Оценка альтернативных технологических схем улавливания CO_2	[36]
Абсорбер улавливания CO_2	МЭА	Aspen plus	Результаты сопоставлены с экспериментальной колонной исследовательского проекта CASTOR	[37]
Абсорбционная колонна	МЭА	Aspen plus Aspen Hysys Promax	Моделирование и анализ работы абсорбера	[38]
Абсорбционная колонна	МЭА	Aspen plus	Моделирование абсорбера	[39]
Колонна регенерации	МЭА	Aspen plus	Моделирование колонны регенерации	[39]
Абсорбционная колонна	МДЭА	Aspen plus	Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными	[40]

1.3.3 Моделирование установок очистки газа

Симуляторы процессов – эффективные инструменты для моделирования существующих установок и прогнозирования их динамических режимов. Также симуляторы могут использоваться для проектирования процесса, прогнозирования эффективности процесса и определения оптимальных условий эксплуатации. В литературе существует несколько примеров, имитирующих реальные технологические установки. Например, в работе [41] использовали Aspen HYSYS для имитации Бахрабадского газоперерабатывающего завода в Силхете и сравнили результаты моделирования с данными завода. Симуляторы процесса также предоставляют другие теоретические инструменты для оценки и улучшения системы очистки природного газа. Например, имитация влияния различных растворителей на эффективность удаления кислых компонентов может быть использована для модификации существующего процесса для повышения производительности. Завод Северной Каролины (США) представляет собой ранний пример, когда завод успешно перешел с ДЭА на МДЭА на основе результатов моделирования TSWEET®. После того, как завод был построен, вновь открытые газовые скважины имели более высокий процент углекислого газа, что потребовало смены поглотителя.

Авторы работы [42] показали результаты моделирования, что перевод установки на МДЭА-процесс позволил сбытовому газу соответствовать спецификациям трубопровода без внесения каких-либо механических изменений в установку.

В работе [43] использовали HYSYS и iCON для моделирования процесса очистки газа на шельфовом месторождении.

В работе [44] использовали ChemCAD для моделирования эффективности удаления CO_2 в процессе Бенфилда и изучения температурного профиля обеих колонн.

В работе [45] использовали платформу моделирования Pro-Max для определения основных переменных, влияющих на установку очистки газа. Они определили способность процесса регулировать различные отклонения в рабочих условиях и при данном составе сырья.

Автор работы [46] смоделировал установку аминовой очистки с использованием Matlab и представил математические корреляции для моделирования всего оборудования при работе в установившемся режиме.

Симуляторы процессов, которые оснащены инструментом анализа затрат могут быть использованы для экономической оценки данного процесса или установки. Например, авторы работы [47] использовали Aspen HYSYS для изучения корреляции между концентрацией кислых газов в исходном газе и общей стоимостью установки. Авторы обнаружили, что как операционные, так и капитальные затраты увеличиваются как полином второго порядка с увеличением как CO_2, так и H_2S в исходном газе. Это означает, что при заданной концентрации одного из кислых газов любое увеличение концентрации другого будет сопровождаться линейным увеличением затрат. Кроме того, энергозатраты на эксплуатацию оборудования, диаметр колонны и площади поверхности теплообменников также линейно увеличиваются с увеличением концентрации любого кислотного газа.

Другим распространенным методом является моделирование существующего процесса при использовании смесей аминов. Смеси аминов могут обеспечить лучшую эффективность удаления и снизить требования к энергии регенерации. Третичные амины, такие как МДЭА, могут быть улучшены путем добавления небольших количеств первичного или вторичного амина для улучшения эффективности удаления кислых газов. Авторы работы [48] использовали такой метод для оценки добавления МЭА или ДЭА к МДЭА в существующем процессе. Авторы использовали программное обеспечение TSWEET®.

2 Финансовый менеджмент, ресурсо-эффективность и ресурсосбережение

Проблемы эффективного ресурсопотребления и ресурсосбережения в нефтяных компаниях всегда являются достаточно актуальными. Технологические процессы в отрасли подготовки и переработки нефти, а также нефтехимии сопровождаются потреблением топливно-энергетических ресурсов. Таким образом, формирование и реализация стратегии ресурсосбережения на всех уровнях управления является один из важнейших вопросов стратегического менеджмента, поскольку ресурсоемкость является второстепенными показателями продукции, в то время как ключевым показателем является ее качество.

В настоящее время перспективность научного исследования определяется коммерческой ценностью разработки, что является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов.

Компьютерное моделирование химико-технологических систем к настоящему времени полностью доказало свою актуальность и перспективность. С его помощью удается повысить качество управления химико-технологических систем и эффективность их работы, становится возможной и экономическая оптимизация режима эксплуатации установок путем рассмотрения и расчета различных вариантов повышения их производительности.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является проектирование и создание конкурентоспособных разработок, технологий, отвечающих современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований;

- планирование научно-исследовательских работ;
- определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.

2.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

2.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целесообразно выбрать два наиболее значимых критерия: размер компании и отрасль, по которым будет производиться сегментирование рынка (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Карта сегментирования рынка

		Отрасль	
		Газодобывающие предприятия	Нефтегазодобывающие предприятия
Размер компании	Крупные		
	Средние		
	Мелкие		

Газпром нефть   Роснефть   Иркутская нефтяная компания   РуссНефть

Как видно из таблицы 3.1, наиболее перспективным сегментом в отраслях газодобычи и нефтедобычи для формирования спроса является сегмент крупных и средних нефтедобывающих компаний.

2.1.2Диаграмма Исикавы

Диаграмма причины-следствия Исикавы – это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления. Область применения диаграммы: выявление причин возникновения проблемы; анализ и структурирование процессов на предприятии; оценка причинно-следственных связей (рисунок 3.1).

Рисунок 3.1 – Причинно-следственная диаграмма Исикавы

2.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Логическим завершением разработки математической модели является ее практическое применение на газо- и нефтедобывающих предприятиях. Показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	5	5
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	5
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	4
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	5
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	5
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	4	5
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	5
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	5
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	4
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	5
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	4
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	2	4
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	3	4
	ИТОГО БАЛЛОВ	**51**	**68**

Согласно результатам таблицы 3.2 суммарное количество баллов по категории степень проработанности научного проекта составляет 51, что указывает на готовность научного проекта к коммерциализации с перспективой выше среднего (45-59 баллов), а уровень имеющихся знаний у разработчика (68 баллов) считается достаточным для успешной коммерциализации научного проекта (60-75 баллов).

Таким образом, реализация данного проекта вероятна в условиях нефтедобывающего предприятия, но прежде необходимо решить следующие возникшие проблемы:

- проработать вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок;
- провести оценка стоимости интеллектуальной собственности;
- расширить команду для коммерциализации научного проекта;
- проработать вопросы финансирования коммерциализации научной разработки.

2.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Для обеспечения коммерческой отдачи от реализации проекта возможно применение следующих методов коммерциализации научных разработок, как торговля патентными лицензиями, передача ноу-хау, инжиниринг, франчайзинг и т.д.

Для коммерциализации математической модели установки очистки газа от сероводорода раствором диэтаноламина актуален метод инжиниринга, поскольку на данной стадии имеются предприятия-партнёры, которые заинтересованы в покупке данного научного проекта и применении его на практике.

Применение научного проекта на практике позволит провести оптимизацию, энерго- и ресурсосбережение и, в конечном счете, повысить эффективность работы установок очистки газа от сероводорода растворами алканоламинов на газо- и нефтедобывающих предприятиях России.

2.2 Инициация проекта

1) Цели и результаты проекта. Целью данного проекта является прогнозирование показателей и выработка рекомендаций по совершенствованию режимов работы установки очистки газа от сероводорода раствором диэтаноламина.

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта (таблица 3.3), которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта (таблица 3.4).

Таблица 3.3 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидание заинтересованных сторон
Научное объединение (институт, университет)	Освоение принципиально новой области исследования. Развитие взаимоотношений с представителями нефтедобывацей отрасли с целью разработки совместного научного проекта. Продвижение проекта на целевой рынок.
Представители нефтедобывацей отрасли (компании, заводы)	Применение научного проекта с целью оптимизации, энерго-и ресурсосбережения действующего производства.

Таблица 3.4 – Цели и результаты проекта

Цели проекта	Разработка математической модели установки очистки газа от сероводорода раствором диэтаноламина с целью определения показателей работы установки, определения текущих и оптимальных режимов ее работы, а также прогнозирования работы установки в отчетном периоде.
Ожидаемые результаты проекта	Повышение эффективности работы установки очистки газа от сероводорода раствором диэтаноламина. Сокращение энерго- и ресурсозатрат, повышение качества готового продукта.
Критерии приемки результата проекта	Адекватность полученной модели должна составлять не менее 95%
Требование к результату проекта	Оценка адекватности модели должна показать, что абсолютная погрешность расчетов не превышает 5%.
	Моделирующая система должна производить расчеты оптимальных параметров процесса с целью получения максимального выхода продукта, соответствующего требованиям стандартов.
	С точки зрения экономики – все затраты на разработку модели должны быть оправданы её эффективной работой.

2) Организационная структура проекта. Участники рабочей группы проекта представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час
1	Попок Е.В., доцент ОХИ ИШПР	Научный руководитель проекта	Разработка линейного графика выполнения работ. Консультирование по проблеме исследования. Контроль выполнения индивидуального плана в части над магистерской диссертацией.	60
2	Литвинова А.Е., магистрант ОХИ ИШПР	Исполнитель по проекту	Составление и организация этапов текущей работы. Программирование, проверка результатов расчета по модели на адекватность, составление отчетов по разработке научного проекта.	800
ИТОГО:				860

3) Ограничения и допущения проекта. Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта. Ограничения проекта приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения /допущения
Бюджет проекта	не более 150000 руб.
Источник финансирования	Материальная база рабочей группы проекта
Сроки проекта:	01.09.2017-31.05.2018
Дата утверждения плана управления проектом	01.09.2017
Дата завершения проекта	31.05.2018

2.3 Планирование управления научно-техническим проектом

2.3.1 Разработка графика проведения научного исследования

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Наиболее удобным и наглядным является построение календарный график проекта в форме диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – это горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Календарный план-график проведения научного исследования по разработке математической модели установки очистки газа от сероводорода раствором диэтаноламина приведен в таблице А.1(приложение А).

2.3.2 Бюджет научно-технического исследования

В процессе формирования бюджета научно-технического исследования используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты научно-технического исследования;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления на социальные нужды;
- накладные расходы.

1) Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)

В данную статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Результаты по данной статье приведены в таблице 3.8.

Таблицы 3.8 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Кол-во	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
Тетрадь	1	10,0	10,0
Ручка	2	15,0	30,0
Карандаш	1	17,0	17,0
Картридж для принтера	1	450,0	450,0
Бумага (300 листов)	1	300,0	300,0
Всего за материалы			838,0
Транспортно-заготовительные расходы (5%)			40,0
ИТОГО:			1654

2) Оборудование и программное обеспечение для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включаются все затраты, связанные с приобретением оборудования, необходимого для проведения работ по конкретной теме. Расчет затрат на приобретение оборудования и программного обеспечения приведены в таблицах 3.9 и 3.10 соответственно.

Таблица 3.9 – Расчет затрат на приобретение оборудования для научных работ

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс. руб	Общая стоимость оборудования, тыс. руб	Амортизация оборудования, тыс.руб
1	Компьютер	1	25,0	25,0	(25/60)*10=4,2
2	Принтер	1	2,0	2,0	
ИТОГО:				27,0	4,2

*Из расчёта на 10 месяцев работы, срок службы 5 лет.

Таблица 3.10 – Расчет затрат на приобретение программного обеспечения для научных работ

№ п/п	Наименование программного обеспечения	Кол-во единиц	Цена единицы, тыс. руб	Общая стоимость программного обеспечения, тыс. руб
1	Microsoft office	1	1,6	1,6
2	Aspen HYSYS	1	10,0	10,0
ИТОГО:				11,60

3) Основная заработная плата

Для расчета основной заработной платы используем месячный оклад руководителя и магистранта.

Статья заработной платы исполнителей темы включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением научно-технического исследования, (включая премии и доплаты) и дополнительную заработную плату. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада:

$$З_{зп} = З_{осн} + З_{доп}\,, \tag{3.1}$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата;

$З_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12-20 % от $З_{осн}$)

Основная заработная плата ($З_{осн}$) руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_p\,, \tag{3.2}$$

где T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{дн} = \frac{З_м \cdot М}{F_д}, \qquad (3.3)$$

где $З_м$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

$М$ – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня М =11,2 месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней М=10,4 месяца, 6-дневная неделя;

$F_д$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 3.12)

В таблице 3.11 приведен баланс рабочего времени каждого работника научно-технического исследования.

Таблица 3.11 – Баланс рабочего времени за два года

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистрант
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней (выходные и праздничные дни)	66	66
Потери рабочего времени отпуск: невыходы по болезни:	 48 0	 48 0
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	251

Месячный должностной оклад работника:

$$З_м = З_б \cdot (1 + k_{пр} + k_д) \cdot k_р, \qquad (3.4)$$

где $З_б$ – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

$k_д$ – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

$k_р$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска)

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	$З_б$, руб.	$k_д$	$k_р$	$З_м$, руб	$З_{дн}$, руб.	$Т_р$, раб. дн.	$З_{осн}$, руб.
Руководитель	26300	0,35	1,3	34 190	1416	26	36816
Магистрант	1860		1,3	2418	100	175	17500

4) Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы работников, участвующих в выполнение темы:

$$З_{доп} = k_{доп} \cdot З_{осн} , \tag{3.5}$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты

В таблице 3.13 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 3.13 – Заработная плата исполнителей научно-технического исследования

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата	36816	17500
Дополнительная зарплата	4418	2100
Итого по статье $C_{зп}$	41234	19600

5) Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды:

$$C_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}) , \tag{3.6}$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Для основной категории плательщиков страховых взносов на период до 2018 года включительно сохранен тариф страховых взносов в размере 27,1 %.

Отчисления во внебюджетные фонды составляют 11133 руб.

6) Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, отопления, электроэнергии и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$З_{накл} = k_{нр} \cdot (суммастатей\ 1 \div 5), \quad (3.7)$$

где $k_{нр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов $k_{нр}$ допускается взять в размере 16%.

Накладные расходы составляют 18627 руб.

Калькуляция плановой себестоимости научно-технического исследования на основании полученных данных по отдельным статьям затрат приведена в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Группировка затрат по статьям

Статьи	Сумма, руб.
1. Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	1654
2. Оборудование для научных работ	31200
3. Программное обеспечение для научных работ	11600
4. Основная заработная плата	54316
5. Дополнительная заработная плата	6518
6. Отчисления на социальные нужды	11133
7. Накладные расходы	18627
7. Итого плановая себестоимость	**135048**

Согласно таблице 3.14, основные затраты научно-технического исследования приходятся на выплату заработной платы работников, участвующих в выполнение темы проекта.

2.3.3 Организационная структура проекта

Для данного научно-исследовательского проекта наиболее подходящей является проектная организационная структура (рисунок 3.3).

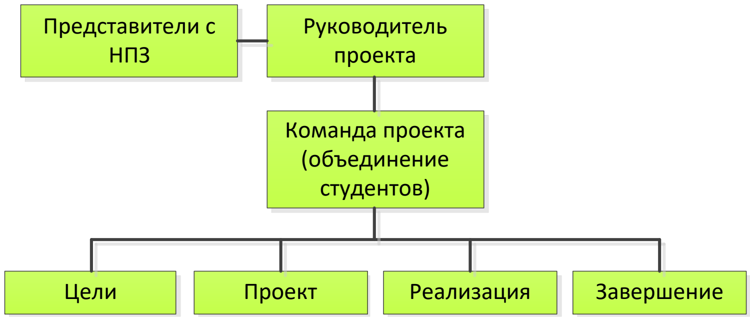


Рисунок 4.3 – Проектная структура проекта

2.3.4 Матрица ответственности

С целью распределения ответственности между участниками проекта сформирована матрица ответственности (таблица 3.15).

Таблица 3.15 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Руководитель проекта	Магистрант
Формирование актуальной проблемы	И	О
Выбор методики решения	С	И
Литературный обзор	С	И
Проведение расчетов	С	И
Анализ полученных данных	С	И
Структурирование и оформление результатов	С	И

О (Ответственный) – лицо, отвечающее за реализацию этапа проекта и контролирующее его ход; И (Исполнитель) – лицо, выполняющие работы в рамках этапа проекта; С (Согласующее лицо) – лицо, осуществляющее анализ результатов проекта и участвующее в принятии решения о соответствии результатов этапа требованиям

2.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{финр}^{исп.i} = \frac{Ф_{pi}}{Ф_{max}}, \qquad (3.8)$$

где $Ф_{рi}$ – стоимость i-го варианта исполнения;

$Ф_{max}$ – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в разах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^{n} a_i b_i^a \quad , \tag{3.9}$$

где a_i – весовой коэффициент i-го параметра;

b_i^a – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

n – число параметров сравнения

Результаты по расчету интегрального показателя ресурсоэффективности представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования / Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2	Аналог 3
1. Возможность выбора растворителей	0,25	4	3	4	3
2. Простота интерфейса	0,2	4	4	4	2
3. Возможность учета влияния примесей	0,25	5	4	3	3
4. Быстрота расчета	0,2	4	3	5	3
5. Энергосбережение	0,1	4	5	5	4
ИТОГО:	1				

Iтп = 4·0,25 + 4·0,20 + 5·0,25 + 4·0,20 + 4·0,1 = 4,65;

Аналог 1 = 3·0,25 + 4·0,20 + 4·0,25 + 3·0,20 + 5·0,1 = 4,25;

Аналог 2 = 4·0,25 + 4·0,20 + 3·0,25 + 5·0,20 + 5·0,1 = 4,05;

Аналог 3 = 3·0,25 + 2·0,20 + 3·0,25 + 3·0,20+ 4·0,1 =2,9.

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. (таблица 3.17).

Таблица 3.17 –Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2	Аналог 3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,96	1,0	0,99	0,97
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,65	4,25	4,05	2,9
3	Интегральный показатель эффективности	4,82	4,25	4,11	2,99
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,88	0,85	0,62

В результате проведенной работы была спроектирована и создана конкурентоспособная разработка, отвечающая современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения. Сравнение эффективности вариантов исполнения показало, что данный вариант решения с позиции финансовой и ресурсной эффективности является более приемлемым.

Список публикаций

1. Литвинова А.Е Оптимизация процесса аминовой очистки газа от кислых компонентов // 72-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2018»: сборник тезисов, том 2, Москва, 23–26 апреля 2018. – Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018 – С. 363;

2. Литвинова А.Е. Оптимизация систем обессеривания попутного газа на шельфовых месторождениях// Проблемы геологии и освоения недр: материалы XXII Международного научного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова., Томск, 2 – 7 Апреля 2018. – Томск: ТПУ, 2018 [в печати].

Список литературы

1. Сыроежко А.М., Пекаревский Б.В. Технология переработки природного газа и газового конденсата. Учебное пособие. - Санкт-Петербург: СПбГТИ (ТУ), 2011. – 20 с.;

2. Лапидус А.Л. и др. Газохимия. Часть 1. Первичная переработка углеводородных газов. Учебное пособие. - М.: Недра, 2004. - 246 с.;

3. Агаев Г.А., Настека В.И., Сеидов З.Д. Окислительные процессы сернистых природных газов и углеводородных конденсатов. – М.: Недра, 1996. – 301 с.;

4. Мурин В.И., Кисленко Н.Н., Сурков Ю.В. и др. Технология переработки природного газа и конденсата: справочник: в 2 ч. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. Ч. 1. 517 с.;

5. Mohamed A. A. et al. Removal of Acid Gases from Dry Gas and LPG Produced From RFCC Unit : дис. – 2016.;

6. Мазгаров А.М., Корнетова О.М. Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода. -Казань: Изд-во Казанского университета, 2015. -70 с.;

7. Eslamimanesh A. et al. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies //The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2012. – Т. 46. – С. 62-71.;

8. Кемпбел Д.М. Очистка и переработка природных газов. – М.: Недра, 1977. –349 с.;

9. Технология переработки сернистого природного газа: Справочник/А.И. Афанасьев, В.М. Стрючков, Н.Н. Подлегаев и др. Под ред. А.И. Афанасьева. – М.: Недра, 1993. – 152 с.;

10. Стрючков В.М., Афанасьев А.И., Шкляр Р.Л. Интенсификация процесса очистки природного газа от кислых компонентов // Подготовка и переработка газа и газового конденсата: обз. Информация. – М.: ВНИИЭгазпром, 1984, № 6. – 60 с.;

11. Очистка технологических газов / Семенова Т.А., Лейтес И.А., Аксельрод Ю.В. и др. – М.: Химия, 1977. 489 с.;

12. Гриценко А.И. и др. Опыт эксплуатации установок очистки газа от кислых компонентов на Оренбургском и Мубарекском ГПЗ. – М.: НТО ВНИИЭгазпром, 1979. –59 с.;

13. Тараканов, Г.В. Технология переработки природного газа и газового конденсата на Астраханском газоперерабатывающем заводе. Астрахань. Издательство АГТУ, 2013. – 156 с.;

14. Патент РФ № 2278724, БИ № 18 – 2006 г. // Зиберт Г.К., Пашичев Е.Б., Жиляев В.А., Клюйко В.В., Приймак О.А.;

15. Николаев Н.М., Колокольцев С.Н., Аджиев А.Ю. Переработка газа в России и мире // Нефть, газа и бизнес. 2007. №4 - С.66-70.;

16. Заявка на изобретение № 2012118743 Контактная тарелка от 10.05.2012 г. // Зиберт Г.К., Зиберт А.Г., Валиуллин И.М.;

17. Авторское свидетельство № 1736579, БИ № 20, 1992 // Г.К. Зиберт, Р.Л. Шкляр, Г.С. Широков, Е.Н. Туревский, Д.Ц. Бахшиян, А.Ю. Аджиев и С.И. Кузьмин;

18. Kidnay A.J., Parrish W.R. Fundamentals of Natural Gas Processing.CRC Press, 2006. - 429 p.;

19. Афанасьев А.И. Применение МДЭА для очистки природного газа / А.И. Афанасьев, С.П. Малютин, В.М. Стрючков и др. // Газовая промышленность. – 1986. – № 4. – С. 20–21.;

20. Исмагилов Ф.Р., Вольцов А.А., Аминов А.Н. и др. Экология и новые технологии очистки сероводородсодержащих газов. Уфа: изд-во «Экология», 2000. - 214 с.;

21. Берлин М.А., Гореченков В.Г., Волков Н.П. Переработка нефтяных и природных газов – М.: Химия, 1981. – 472 с.;

22. Chakma A. Maisen A. // Hydrocarbon Processing. – 1984. – V. 63, № 6. – P. 21–26.;

23. Мазгаров А.М. Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода /. А.М.Мазгаров, О.М. Корнетова. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 70 с.;

24. С.В. Набоков, Н.П. Петкина // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 3–8.;

25. Kohl, A., Nielsen, R., 1997. Gas Purification, 5th ed. Gulf Professional Publishing, Houston, Texas;

26. Derks, P.W.J., Dijkstra, H.B.S., Hogendoorn, J.A., Versteeg, G.F., 2005. Solubility of carbon dioxide in aqueous piperazine solutions. AIChE J. 51 (8), 2311–2327.;

27. Kent, R.L., Eisenberg, B., 1976. Better data for amine treating. Hydrocarbon Process 55 (2), 87–90.;

28. Jou, F.-Y., Alan, E.M., Frederick, O., 1982. Solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous methyldiethanolamine solutions. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 21 (4), 539–544.;

29. Chakma, A., Meisen, A., 1990. Improved Kent-Eisenberg model for predicting CO_2 solubilities in aqueous diethanolamine (DEA) solutions. Gas Sep. Purif. 4 (1), 37–40.;

30. Austgen, D.M., Rochelle, G.T., 1989. Model of vapor–liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation. Ind. Eng. Chem. Res. 1967, 1060–1073.;

31. Solbraa, E., 2002. Equilibrium and Non-Equilibrium Thermodynamics of Natural Gas Processing, Measurement and Modelling of Absorption of Carbon Dioxide into Methyldiethanolamine Solutions at High Pressures. Norwegian Universitymof Science and Technology, Ph.D Thesis;

32. Kothandaraman, A., 2010. Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study. MIT, Ph.D Thesis;

33. Moioli, S., Pellegrini, L.A., 2013. Regeneration section of CO_2 capture plant by meascrubbing with a rate-based model. Chem. Eng. Trans. 32, 1849–1854;

34. Austgen, D.M., Rochelle, G.T., Chen, C.C., 2014. Model of vapor–liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. Representation of H_2S and CO2 solubility in aqueous MDEA and CO_2 solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA. Industrial and Engineering Chemistry Research 30, 543–555;

35. Oreggioni G. D. et al. CO_2 capture from syngas by an adsorption process at a biomass gasification CHP plant: Its comparison with amine-based CO_2 capture //International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2015. – Т. 35. – С. 71-81.;

36. Oyenekan, B.A., Rochelle, G.T., 2007. Alternative stripper configurations for CO2 capture by aqueous amines. AIChE J. 53 (12), 3144–3154.;

37. Mangalapally H. P. et al. Pilot plant experimental studies of post combustion CO_2 capture by reactive absorption with MEA and new solvents //Energy Procedia. – 2009. – Т. 1. – №. 1. – С. 963-970.;

38. Muhammad A., GadelHak Y. Simulation based improvement techniques for acid gases sweetening by chemical absorption: A review //International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2015. – Т. 37. – С. 481-491.;

39. Moioli S., Pellegrini L. A. Regeneration section of CO2 capture plant by MEA scrubbing with a rate-based model //Chemical Engineering Transactions. – 2013. – Т. 32. – С. 1849-1854.;

40. Moioli S. et al. Improved rate-based modeling of H2S and CO2 removal by Methyldiethanolamine scrubbing //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Т. 52. – №. 5. – С. 2056-2065.;

41. Roy, P.S., Amin, M.R., 2012. Aspen-HYSYS simulation of natural gas processing plant. J. Chem. Eng. 26 (1), 62–65.;

42. Daviet, G., Donnelly, R.S.T., Bullin, J.A., 1984. Dome’s North Caroline plant successful conversion to MDEA. In: In Proceedings of the Sixty-Third GPA Annual Convention, Tulsa, Oklahoma, Gas Processors Association, pp. 75–79.;

43. Ahmed, T.Y., Ahmad, M.M., 2011. Flowsheet development and simulation of off-shore carbon dioxide removal system at natural gas reserves. Int. J. Chem. Environ. Eng. 2 (1);

44. Chowdhury, N.B., Chowdhury, N.B., 2013. ChemCAD simulation of benfield process to remove CO2 from natural gas and inspection of temperature profile of key units. Adv. Mech. Eng. Appl. (AMEA) 3 (2), 299–303.;

45. Younas, O., Banat, F., 2014. Parametric sensitivity analysis on a GASCO’s acid gas removal plant using ProMax simulator. J. Nat. Gas Sci. Eng. 18, 247–253.;

46. Jayarathna, S.A., Bernt, L., Morten, C.M., 2013. Amine based CO_2 capture plant: dynamic modeling and simulations. Int. J. Greenhouse Gas Control 14, 282–290.;

47. Muhammad, A., GadelHak, Y., 2014. Correlating the additional amine sweetening cost to acid gases load in natural gas using aspen hysys. J. Nat. Gas Sci. Eng. 17, 119–130.;

48. Mohamadirad, R., Omid, H., Hamidreza, B., Abdolali Fattahi, M., Shahram, R., 2011. Mixed amines application in gas sweetening plants. Chem. Eng. Trans. 24, 265–270.;

49. Addington L., Ness C. An evaluation of general “Rules of Thumb” in amine sweetening unit design and operation //Bryan Research and Engineering. – 2010.;

50. ГОСТ Р. 12.0. 003-74 Опасные и вредные производственные факторы //Классификация. М.: Госстандарт РФ. – 1974.;

51. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений;

52. СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки.

53. СН 2.2.4/2.1.8.566. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий. – М.: Минздрав России, 1997.

54. ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты;

55. ГН 2.2.5.1313 – 03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны;

56. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы;

57. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий;

58. ГОСТ 30494–2011. Здания жилые и общественные. Параметры микроклимата в помещения;

59. ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений;

60. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования (с Изменением N 1);

61. ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание (с Изменением N 1);

62. Федеральный закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ, Технический регламент о требованиях пожарной безопасности;

63. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 05.02.2018);

64. ГОСТ 12.0.230-2007 ССБТ. Системы управления охраной труда. Общие требования.

Приложение А

Таблица А.1 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

№ работ	Вид работ	Исполнители	$T_{\text{к}i}$, кал. Дн.	Продолжительность выполнения работ																												
				сент.			окт.			ноя.			дек.			янв.			февр.			март			апрель			май			июнь	
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
1	Составление, обсуждение и утверждение плана работ, технического задания	Руководитель, магистрант	2																													
2	Составление календарного плана работ	Руководитель, магистрант	3																													
3	Проведение литературного обзора - изучение материалов	Магистрант	90																													
4	Составление модели и оценка адекватности модели	Магистрант	30																													
5	Корректировка математической модели	Руководитель, магистрант	40																													
6	Проведение расчетов на полученной модели	Магистрант	10																													
7	Оценка полученных результатов	Магистрант руководитель	3																													

Продолжение таблицы А.1

10	Оформление дипломной работы	Магистрант	60
11	Сдача работы на рецензию	Магистрант	10
12	Подготовка к защите дипломной работы	Магистрант	27
13	Защита дипломной работы	Магистрант, руководитель	1

Условные обозначения в таблице А.1

Руководитель	Исполнитель по проекту (магистрант)

Приложение Б

(справочное)

Part 1

Literary review

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Литвинова Анжела Евгеньевна		

Руководитель ВКР Отделения химической инженерии ИШПР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Попок Евгений Владимирович	к.т.н.		

Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сыскина Анна Александровна	к.ф.н.		

Томск – 2018 г.

1 Literary review

1.1 Classification of methods for gas sweetening

Many types of cleaning processes have been developed and tested for gas sweetening based on both chemical and/or physical principles. Some of the more common processes are presented in Fig. 1.1 [1]:

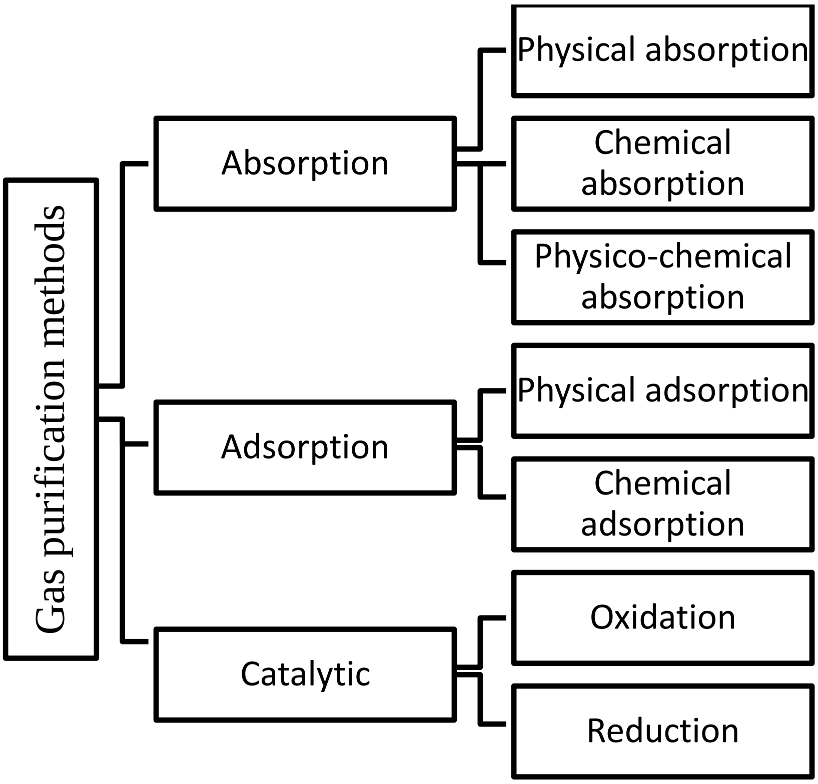


Figure 1.1 – Methods for gas sweetening.

The most widely used absorption processes use chemical and physical absorbents and their combination. Oxidation and adsorption processes are used, as a rule, for the cleaning of small gas flows or for fine gas cleaning.

The following requirements are imposed on absorbents used in industry: non-deficiency, high absorptive capacity, low saturated vapor pressure, chemical and thermal stability under operating conditions, low viscosity and heat capacity, non-toxicity, selectivity (with selective absorption).

Physical absorbents, such as methanol, N-methylpyrrolidone, propylene carbonate, alkyl ethers of polyethylene glycols, diethylene glycol and others are used to purify gases in industry. Regeneration of these absorbents in process plants in most cases occurs only by reducing the pressure in the system without additional heat input. Physical absorbents do not foam, do not corrode the equipment, have a low freezing point (from -24 ° C for N-methylpyrrolidone to -97.8 ° C for methanol), extract mercaptans, carbon disulphide, H_2S and CO_2, and in some cases dry the gas. The disadvantages of using physical absorbents include increased solubility in them of hydrocarbon gas components and the inability to obtain a deep degree of gas purification, as well as their relatively high cost [1].

Aqueous solutions of alkanolamines are most widely used from chemical absorbents with a concentration of 10-20 wt.% for monoethanolamine (MEA), 20-30 wt.% for diethanolamine (DEA) and 30-50 wt.% for methyldiethanolamine (MDEA). In case when carbon dioxide (COS) and carbon disulfide (CS_2) which enter into an irreversible reaction with the MEA and cause its significant losses are contained in the feed gas apart from hydrogen sulphide (H_2S) and carbon dioxide (CO_2) the use of DEA is particularly appropriate. MDEA is an attractive solvent for the selective removal of H_2S from process streams containing CO_2. Apart from these absorbents, triethanolamine (TEA), diglycolamine (DGA), diisopropanolamine (DIPA) are also used. Chemisorption processes also include processes using other absorbents: potash, alkali, ammonia, copper-ammonia complex and iron hydroxide [2].

The advantages of chemical absorbents are the possibility of fine purification of the feed gas at various concentrations of hydrogen sulphide and carbon dioxide, but there is no complex purification of the gas from H_2S, CO_2, COS, CS_2 and mercaptans (RSH); unreacted compounds and amine degradation products can be formed under process conditions, therefore high absorbent circulation times and large heat energy costs are required for amine regeneration; saturated solutions of absorbents have increased corrosive aggressiveness, amine solutions can foam. However, absorption processes using amine solutions are preferred in the design and construction of modern plants for the processing of high-sulfur natural gases [2].

1.2. Gas sweetening by amines

1.2.1 Alkanolamine gas treating chemistry

Amines are organic compounds with ammonia (NH_3) as the fundamental compound. By replacing one or more of the hydrogen atoms with an organic hydrocarbon group, different kinds of amines are formed. Replacement of a single hydrogen atom produces a primary amine, replacement of two produces a secondary amine and replacement of all three produces a tertiary amine. In Fig. 1.2 the different types of amines are illustrated [3].

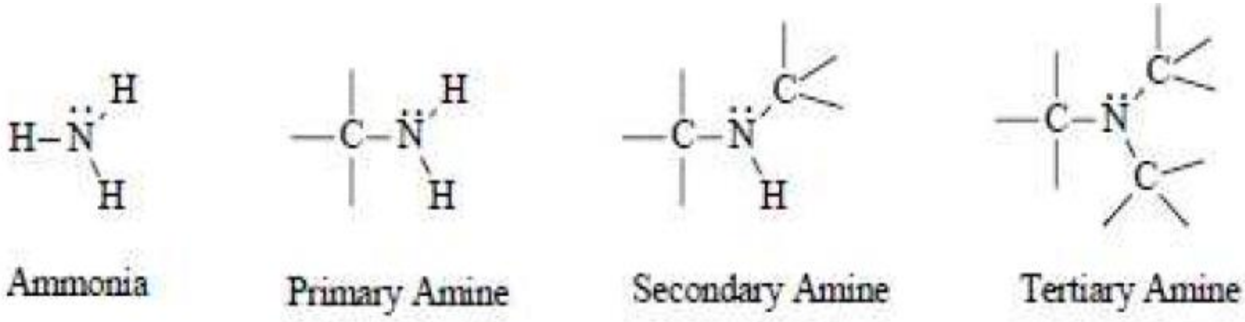
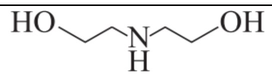
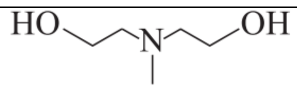
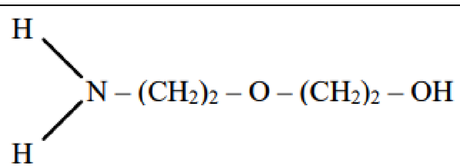


Figure 1.2 – The different kinds of amines

The structural formulas of the alkanolamines most commonly used in the industry are given in table 1.1.

Table 1.1 - Molecular structures of industrially used amines

Name	**Type**	**Formula**
Monoethanolamine	Primary	
Diethanolamine	Secondary	
Methyl-diethanolamine	Tertiary	
Diglycolamine	Primary	

The table 1.2 shows the main physico-chemical properties of alkanolamines used in industry [4].

Table 1.2 – Basic physical and chemical properties of alkanolamines

Indicators	**MEA**	**DEA**	**MDEA**
Formula	$HOC_2H_4NH_2$	$(HOC_2H_4)_2NH$	$(HOC_2HO_2CH_3N$
Molecular weight	61.1	105.1	119.2
Density at 20 °C, kg/m^3	1.015	1.094	1.018
Temperature, °C: - boiling at atmospheric pressure - freezing	 170 10.5	 268 27.5	 247 21.0
Equilibrium vapour pressure at 60 °C, Pa	660	4.5	24
Dynamic viscosity at 20 °C, 10^3 Pa-s	19	300	80
Specific heat at 20 °C, kJ / (kg *deg)	2.72	2.47	2.32
Mass fraction of amine in working solution, %	10-20	20-30	30-50
Heat of reaction, kJ/kg: - c H_2S - c CO_2	 1511 1919	 1173 1511	 1047 1340
Content of the main substance wt.%, not less than	99.0	99.0	99.0

The content of H_2S in natural gas can be reduced by reactions with amines. The amine accepts a proton from H_2S, which is the first step in the decomposition of it. The reaction between the amine and H_2S is highly exothermic. Regardless of the structure of the amine, H_2S reacts with both the primary, secondary and tertiary amine. Amines remove H_2S in a two-step process [5]:

1. The gas dissolves in the liquid (physical absorption);
2. The dissolved gas which is a weak acid reacts with the alkaline amines.

Alkanolamines are alkalis so they easily react with acid gases H_2S (CO_2) and form water-soluble salts. The following reactions occur [6]:

H_2S + [Amine]⇔[Amine·H]$^+$ + HS^- (instantaneously);

CO_2 + 2·[Amine] ⇔ [Amine·H]$^+$ + [Amine·COO]$^-$ (rapidly);

$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3$ (slowly);

$H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO^-_3$ (rapidly);

$HCO_3 \Leftrightarrow H^+ + CO_3$ (rapidly);

[Amine] + H^+ ⇔ [Amine·H]$^+$ (rapidly).

There are four different types of amines for sweetening processes:

- Aqueous monoethanolamine process (MEA);
- Aqueous diethanolamine process (DEA);
- Glycol-amine processes (DGA);
- Methyldiethanolamine processes (MDEA).

MEA, DEA and MDEA are the most commonly used amines for gas sweetening in the oil and gas industry.

1.2.2 The main processes of gas sweetening by amines

1.2.2.1 Monoethanolamine (MEA)

MEA is the strongest alkaline between the amines. For that reason MEA will be the one reacting most rapidly with the acid gas. MEA is able to remove both hydrogen sulfide and carbon dioxide from gas streams. However, MEA is no longer the predominant gas treating alkanolamine; its use has declined in recent years [7].

MEA is generally used as a 10 to 20 wt.% solution in water. Due to corrosion problems, the acid gas loading is usually limited to 0.3 to 0.35 moles acid gas per mole of amine for carbon steel equipment. Loadings as high as 0.7 to 0.9 mole/mole have been used in stainless steel equipment with no corrosion problems [8].

The advantages of MEA include [9]:

- Low solvent cost;

- Good thermal stability;
- Partial removal of COS and CS_2, which requires a reclaimer;
- High reactivity due to its primary amine character.

Some of the disadvantages of MEA are [9]:

- High solvent vapor pressure which results in higher solvent losses than the other alkanolamines;
- Higher corrosion potential than other alkanolamines;
- High energy requirements due to the high heat of reaction with H_2S and CO_2;
- Nonselective removal in a mixed acid gas system;
- Formation of irreversible degradation products with CO_2, COS and CS_2, which requires continuous reclaiming.

The MEA-CO_2 degradation reaction produces oxazolidone-2, 1-(2-hydroxyethyl) imidazolidone-2, N-(2-hydroxyethyl) ethylenediamine, and higher polyamines which accelerate corrosion in addition to representing a loss of MEA.

1.2.2.1 Diethanolamine (DEA)

An aqueous solution of diethanolamine is usually used to remove hydrogen sulphide from natural gas. It has the advantage over MEA in that a higher concentration of aqueous solution can be used (DEA is most commonly used in the 25 to 35 wt.% range) with the same corrosion potential. It makes possible to purify gas from hydrogen sulphide at a lower amine circulation rate with less overall energy consumption, which is obviously cost-effective [10].

The advantages of DEA are:

- Resistance to degradation from COS and CS_2;
- Low solvent vapor pressure which results in potentially lower solvent losses;
- Reduced corrosive nature when compared to MEA;
- Low solvent cost.

Some of the disadvantages of DEA include:

- Lower reactivity compared to MEA and DGA agent;
- Essentially nonselective removal in mixed acid gas systems due to inability to slip an appreciable amount of CO_2;
- Higher circulation requirements.

An explanation for DEA's wide utilization within the gas treating industry is due to DEA's ability to balance three key gas treating process considerations:

1) Reactivity, i.e. ability to make specification product;

2) Corrosiveness, generally less than that of MEA;

3) Energy utilization allowing a wider array of gas treating applications than other solvents.

Enhancement of amine concentration allows decreasing the amount of circulating solution at the same raw gas flowrate level, and therefore reducing heat losses on saturated solution regeneration. Also it helps to save the electric energy used to pump amine solution.

The technology of gas purification with DEA (diethanolamine) of enhanced concentration (up to 40 wt.%) is presented at Orenburg GRP [12].

Preparation of gas at Astrahan GRP involves absorption gas treating with the aim to eliminate the acid contaminants such as hydro sulfuric acid and carbon dioxide. It should be added that not only takes place the sweetening of produced natural gas, but also of low pressure gas. This gas preparation process includes stabilization and aeration of the condensate containing up to 54 % by volume of H2S, and 14 % by volume of CO_2. The process is conducted in the absorbers of gas treatment and compression units, with the water DEA solution as an absorbent [13].

The main problem of absorber operation at Astrahan GRP is a strong metal erosive wear of the apparatus casing located under the lower valve tray, i.e. in a zone of acid gas and saturated absorbing agent input [13].

According to the results of the study carried out by OOO «NIIGAS-ChemTech», it has been revealed that corrosive wear does not occur on the walls of vessel lower parts, but does the cavitation damage of the surface. The particularities of amine gas treatment are to form the gaseous (free) hydrogen sulfide out of amine solution, i.e. its «boiling» with formation of H_2S bubbles. This gas is obtained as a result of chemical reactions that generate sulphur and carbon acids and their interaction. In case of contact of this solution, running down the absorber walls, with the gas, entering the sweetening and having a lower temperature, the film cooling takes place. Consequently, water steam condensation and gas bubble collapse (evaporation) occurs. As a result, fast destruction of absorber lower parts is presented, which leads to decreased reliability and service life of the equipment. Due to Astraha GRP data, this period amounts to 2-3 years, which presumes higher capital and operating costs, connected with production and replacement of the worn-out absorber parts, at the manufacture [13].

To reduce the rate of apparatus wall wear and to prolong its service life, one of the absorbers (Fig. 1.3) was reconstructed in 2005. It involved the elimination of contact between the raw gas and running saturated absorbent and casing walls by setting the protective square section case, made of stainless steel, in a lower part of the apparatus [14].

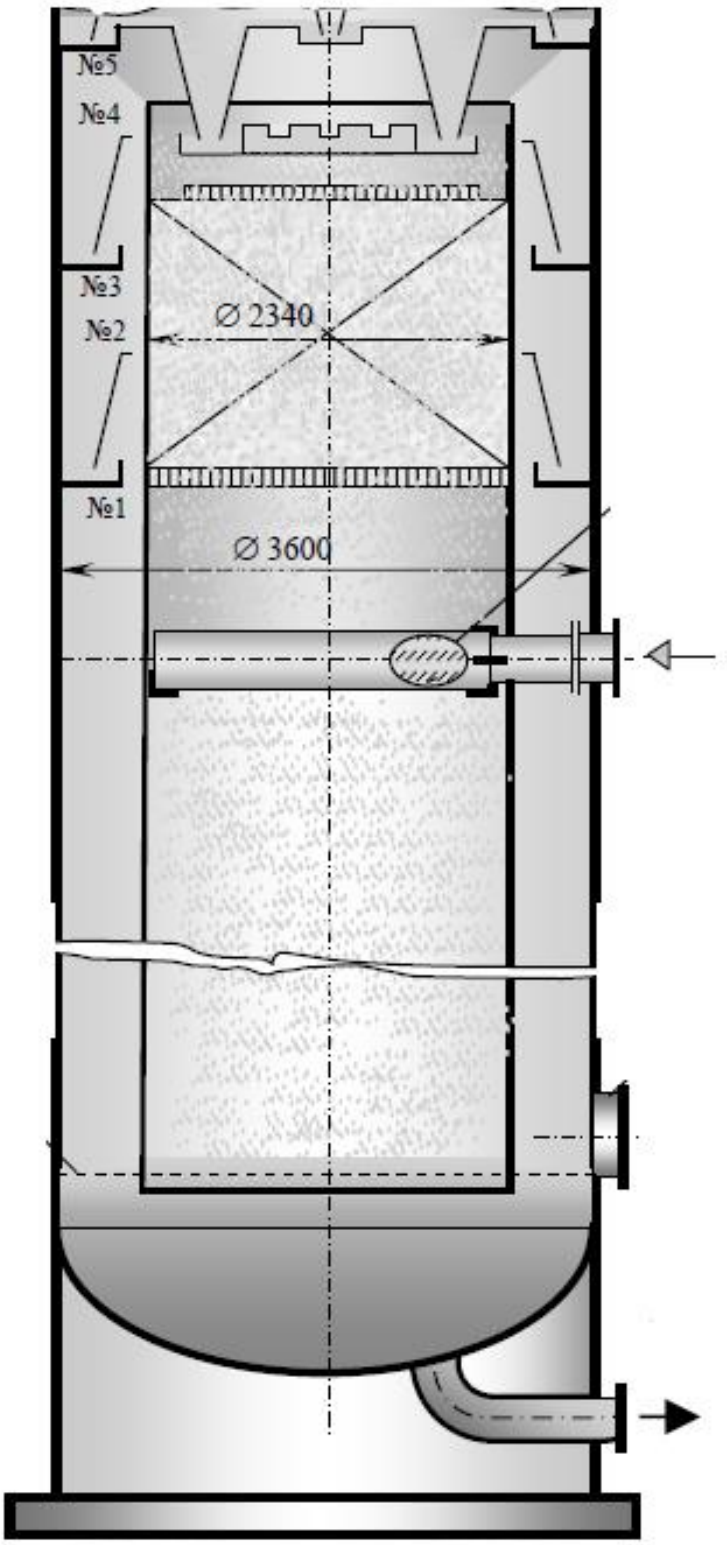


Figure 1.3 – Absorber after reconstruction

In 2005 pilot-scale tests of the modified absorber were conducted. Those tests confirmed the demanded apparatus efficiency with provision of technology regulation standards [15] including:

- loading of absorber with treated gas and specified diethanolamine flowrate within the interval from 50 to 120%, without increasing of hydraulic resistance;
- residual hydrogen sulfide content in a desulfurized gas of concertation of not higher than 0.3% by volume.

Besides, antifoam agent was not injected during the tests.

To increase the efficiency of mass transfer process in the gas treating absorber, it is suggested to implement the long-range contact valve trays, developed in ZAO «GK RusGasEngineering», as internal devices [16]. The technical results consist in upgrading contact device efficiency, enhancing gas and liquid flowrates, improving casing stiffness when metal intensity and jetting of the dropping liquid are decreased. Also it should include the prolongation of contact tray service life due to the fact that the trays are made of stainless steel, and each valve is working as a vortex, and all contaminants are being washed out from the tray deck.

There is one method of sweetening acid hydrocarbon gases of various pressures [17]. It is based on the way of treatment of hydrogen sulfide containing gases which includes gas sweetening from acid components using the absorption with water amine solutions in a high pressure absorber, and then – in a low pressure absorber followed by agent recovery. The general technological layout of the unit is presented in Fig. 1.4.

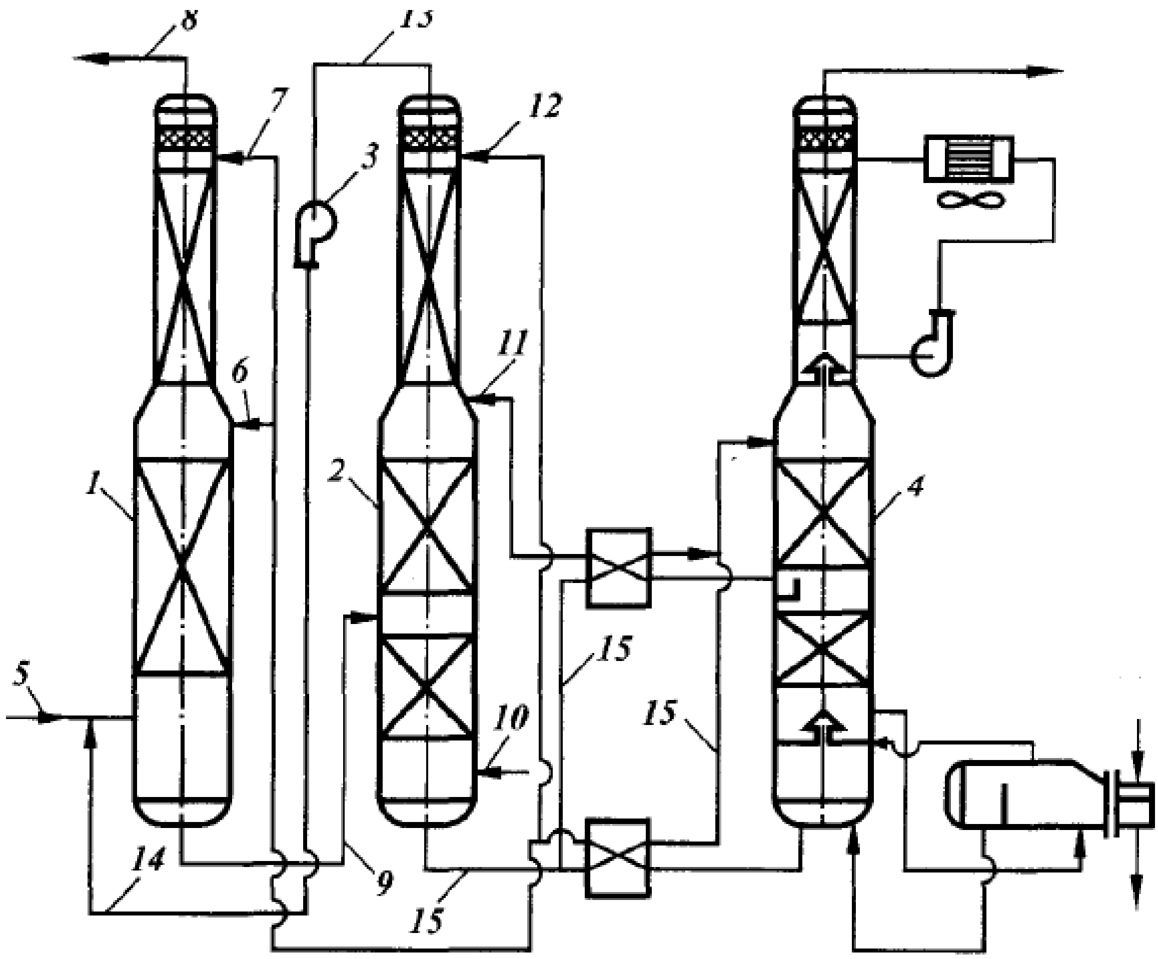


Figure 1.4 – Technological layout of gas sweetening unit. 1,2 – high and low pressure absorbers; 3 – compressor; 4 –stripper; 5-15 – technological material flow stream lines.

The raw low pressure gas of 2.5 MPa and temperature of 46 ^{o}C is being fed through the line 10 into the bottom part of the low pressure absorber 2 to contact with water diethanolamine solution. Saturated with acid components, absorbing agent from the high pressure absorber 1 enters low pressure absorber 2 through the line 9 in order to remove hydrocarbon gases. Then it contacts with initial low pressure gas and saturates low pressure absorbent. Flash gas sweetening takes place in the absorber 2 by absorption with regenerated low pressure absorbent with concentration of 33 wt.%. Absorbent enters the absorber 2 through lines 11 and 12. Partially treated gas is being eliminated from absorber 2 through the line 13 into compressor 3 where it is compressed up to 6.5 MPa. After that it enters the line 5 through the line 14, where it is mixed with initial high pressure gas flow (6.5 MPa) and flows to high pressure absorber 1 for flushing with regenerated DEA solution with concentration of 33% wt. This solution, in its turn, enters the absorber 1 through lines 6 and 7. The treated gas is eliminated from absorber 1 through line 8 toward the main pipeline.

Regeneration of amine, saturated with acid contaminants, is being carried out in stripper 4 under the pressure of 2.5 MPa. This pressure provides an acceptable concentration (2-5%) of hydrocarbon components in an acid gas mixture after the desorption.

The proposed technology allows achieving a significant economic effect with respect to decreased circulating absorbent quantity by one technological line, and volume of steam for absorbent regeneration. Also it enables to substantially reduce metal intensity of the stripper, low and high pressure absorbers by decreasing their diameter. It should be noted that this technology ensures gas treatment without applying expansion gas absorber, and allows excluding another types of auxiliary equipment to utilize these gases. Moreover, it helps to diminish the electrical power consumption for pumping absorbent within the system.

1.2.2.3 Diglycolamine (DGA)

Being a primary amine, DGA Agent is similar in many respects to MEA except that its lower vapor pressure permits higher solvent concentrations, typically 50 to 60 wt.%, to be utilized, resulting in significantly lower circulation rates and energy utilization.

The advantages of DGA Agent include:

- Capital and operating cost savings due to lower circulation requirements;
- Removal of COS and CS_2;
- High reactivity;
- Excellent thermal stability. Atmospheric reclaiming to reverse the product formed by the reaction of DGA with CO_2 and COS.

Some of the disadvantages of DGA Agent are:

- Nonselective removal in mixed acid gas systems;

- Absorbs aromatic compounds from inlet gas which potentially complicates the sulfur recovery unit design;
- Higher solvent cost relative to MEA and DEA.

1.2.2.4 Methyldiethanolamine (MDEA)

In recent years, the specialty formulated MDEA solvents offered by several solvent vendors have gained a significant share of the market. The introduction of the formulated MDEA solvents has been the major innovation within the gas treating industry over the past decade. This commercial success is due principally to the ability of MDEA to selectively remove H_2S when treating a gas stream containing both H_2S and CO_2 [19].

The advantages of MDEA are:

- Low vapor pressure which results in potentially lower solvent losses;
- Less corrosive;
- High resistance to degradation;
- Efficient energy utilization (capital and operating cost savings).

The disadvantages of MDEA are:

- Highest solvent cost relative to MEA, DEA and DGA Agent;
- Lower comparative reactivity;
- Non-reclaimable by conventional reclaiming techniques;
- Minimal COS, CS_2 removal.

The comparative study of solutions of alkanolamines is shown below in table 1.3.

Table 1.3– Comparative study of solutions of alkanolamines

Solvent Name	**MEA**	**DEA**	**DGA**	**MDEA**
Solvent Cost	Low Solvent Cost	Low Solvent Cost	Relatively high solvent cost	Highest Solvent Cost
Solvent Loss	High solvent vapor pressure results in higher solvent loss.	Low solvent vapor pressure results potentially lower solvent loss.		Low vapor pressure which results in potentially low solvent loss.
Selectivity	Non-selective removal in a mixed acid gas system. Partial removal of COS and CS_2.	Non-selective removal in a mixed acid gas system.	Non-selective removal in a mixed acid gas system. Removal of COS and CS_2.	Selectivity of H_2S over CO_2 in mixed acid gas applications. Essentially complete H_2S removal while only a portion of CO_2 is removed enriching the acid gas feed to the sulfur recovery unit. Minimal COS and CS_2 removal.
Thermal Stability	Good Thermal Stability		Excellent Thermal Stability	
Reactivity	High reactivity due to its primary amine characteristics.	Low reactivity compared to MEA and DGA Agent.	High reactivity	Lower comparative reactivity
Corrosion	Higher Corrosion potential	Reduces corrisive nature compared to MEA.		Less corrosive
Recovery	Requires continuous reclaiming.	Non-reclaimable by conventional reclaiming techniques.		Non-reclaimable by conventional reclaiming techniques.

There are no hard and fast rules determining which solution to use for treating available natural gas with sweetening operation. Each amine has unique advantages and disadvantages. For example, a primary amine (MEA) is more reactive with CO_2 than a secondary amine (DEA), which is in turn more reactive than a tertiary amine (MDEA). The process is selected on the bases of designed for the specific sweetening application. The main objective is to select the amine because it optimizes equipment size and cost and minimizes plant operating costs which include regeneration cost.

Some of the factors to be considered in the selection of the proper amine for design or existing plant evaluation include:

- Types of impurities in the sour gas stream;
- Acid gas concentration in the sour gas and degree of removal required;
- Preference of an acid gas to react with the solution (acid gas selectivity);
- The total volume of sour gas to be treated;
- The cost of sweetening agents and plant costs;
- Operating conditions at which natural gas will be treated;
- The amount of amine circulation rate. We will use those amine solutions which minimum concentrations give higher efficiency;
- The reboiler/condenser duty should be minimized by use of an amine which requires a lower circulation rate, and/or which has lower heats of reaction with H_2S and CO_2.

The choice of amine concentration may be quite arbitrary and is usually made on the basis of operating experience. Typical concentrations of MEA range from 12 wt.% to a maximum of 32 wt.% however it should be noted that higher amine concentrations, up to 32 wt.% MEA, may be used when corrosion inhibitors are added to the solution and when CO2 is the only acid gas component. DEA solutions that are used for treatment of refinery gases typically range in concentration from 20 to 25 wt.% while concentrations of 25 to 30 wt.% are commonly used for natural gas purification. DGA solutions typically contain 40 to 60 wt.% amine in water and MDEA solution concentrations may range from 35 to 55 wt.%. It is obvious that increasing the amine concentration will generally reduce the required solution circulation rate and therefore the plant cost. However, the effect is not as great as might be expected, the principal reason being that the acid-gas vapor pressure is higher over more concentrated solutions at equivalent acid-gas/amine mole ratios. In addition, when an attempt is made to absorb the same quantity of acid gas in a smaller volume of solution, the heat of reaction results in a greater increase in temperature and a consequently increased acid-gas vapor pressure over the solution [20].

1.3 Methods of mathematical modeling of gas sweetening by amines

The modelling of chemical absorption systems completely relies on comprehensive thermodynamic and kinetic models to accurately represent the composition of each phase at various operating conditions. Based on such models, equilibrium based or rate based models are formulated to simulate the absorber and the distillation towers. The modelling software can provide extra tool to evaluate alternative flow sheet configurations, dynamic simulation and economic assessment of the sweetening unit. Moreover, the process simulators that are equipped with thermodynamic and energetic analysis tools could provide more insights about energy conversion and energy destruction through each unit. Nowadays, there is a great interest on relying upon the computational chemistry techniques to design new solvents at the molecular level.

1.3.1 Modelling equilibrium solubility

The most important property to accurately model chemical absorption is the equilibrium solubility of the gaseous solute in the liquid solvent. Accurate estimation of equilibrium solubility is vital for solvent screening, equipment design, alternative process configurations screening and process optimization. A thermodynamic model that can predict equilibrium solubility at different operating conditions of temperature, pressure and compositions of both solvents and solutes is an essential tool for the design engineer. Studying the equilibrium solubility of acid gases in amine solutions is a challenging task. Two types of thermodynamic equilibria have to be accounted for; the chemical equilibrium between the ions and the vapor liquid phase equilibrium. Each of these types are explained in more details in the following sections.

1.3.1.1 Chemical equilibrium

To study chemical equilibrium, the set of reactions occurring in the liquid phase has to be specified. For instance the main reactions of MEA with CO_2 and H_2S can be summarized as shown in Table 1.4 [25].

Table 1.4–Reactions of MEA with CO_2 and H_2S

Reaction	Equation
1. Water ionization	$H_2O=H^++OH^-$
2. Ionization of dissolved H_2S	$H_2S=H^++HS^-$
3. Hydrolysis and ionization of dissolved CO_2	$CO_2+ H_2O= HCO_3+ H^{+-}$
4. Protonation of the primary alkanolamine	$RNH_2+H^+=RNH_3^+$
5. Carbamate formation	$RNH_2+ CO_2=RNHCOO^-+H^+$

The mathematical models published in the open literature can be classified into two broad categories; empirical models and rigorous models.

1.3.1.1.1 Empirical models

The work of Kent and Eisenberg is an example of the empirical approach. Their approach, although being very simple, has been incorporated into numerous simulators; for instance Aspen HYSYS and Aspen plus. They modified the model to calculate CO_2 and H_2S pressures in MEA and DEA aqueous solutions. They tried to correlate the solubility data using published equilibrium constants without any dependence on ionic strength. They assumed all activity and vapor-phase fugacity coefficients to be equal to one and fitted two of the amine reactions (amine protonation and carbamate reversion) equilibrium constants to experimental data. The model had three main drawbacks. The first is only valid for the amine loading ranging from 0.2 to 0.7 mole of acid gas/mol of amine. The second cannot predict the composition of species precisely and significantly deviates from experimental values. Finally it can’t be used to model tertiary amine systems because they don’t form carbamates and hence one of the adjustable parameters would be missing [27].

The authors of [28] modified the modelling approach of Kent and Eisenberg to determine the equilibrium constant of the main amine reaction as a function of temperature, gas and solvent concentration. This approach can be regarded as if all system non-idealities were included in the expression for the equilibrium constant [29]. Since then almost no significant improvement has been included in the empirical model.

1.3.1.1.2 Rigorous models

Empirical models represent a simple approach to tackle a challenging system like alkanolamines. However, they do have two disadvantages; using the apparent equilibrium constant gives only an approximation of the species composition. The second problem is that the model shows inefficiency upon extrapolation [30]. Another approach is to use excess Gibbs energy or activity coefficient models to represent the equilibrium constant. Several equations of state can be used to calculate the fugacity coefficient. Each equation of state is constructed based upon a theoretical framework and requires a number of parameters to accurately model thermodynamic states. The details of such equations have been reviewed in the work of [31].

1.3.2 Modelling of absorption or stripper columns

The absorption column is a critical unit in the sweetening process. Therefore, accurate modelling of such equipments is crucial for a successful simulation of any sweetening unit. In equilibrium based models, the column is divided into a number of stages and the assumption is that the vapor and liquid phase leaving a stage in the column are at equilibrium. However, this is very simplistic assumption and is not valid in actual cases. In this regard, factors such as the height equivalent to a theoretical plate (HETP), stage and Murphee efficiencies are employed.

The “stage efficiency” is a correction factor that corrects the performance of a theoretical stage. However, particularly for reactive separation processes, the use of efficiencies does not work well because the deviations from the equilibrium model are very large. Hence, in these cases, it is necessary to model these systems with rate-based models [32].

The "rate based" model avoids the approximation of efficiency. This approach depends on analysing the mass and heat transfer phenomena that occur on a real tray or actual packing height. The rate based models use mass and heat transfer coefficients, concentration gradients between phases and gas–liquid contact area.

Several studies modelled either the absorption or the desorption column using various simulators (table 1.5).

Table 1.5 – Simulation of the absorption and the desorption columns

System modelled	**Solvent**	**Software used**	**Study aim**	**References**
Packed absorption column	MDEA and MEA	ProTreat™	Comparison of efficiency of removal H_2S using MDEA and MEA	[34]
CO_2 removal from syngas	DEA promoted hot potash solution	Aspen plus	Estimates were compared to data from petrochemical complex	[35]
Several novel stripper configurations	Several absorbents were simulated for each case	Aspen plus	Evaluation of alternative flow sheets for CO_2 capture	[36]
CO_2 absorber column	MEA	Aspen plus	Results compared with CASTOR research project pilot plant column	[37]

Continuation of table 1.5

Absorption column	MEA	Aspen plus Aspen Hysys Promax	Modeling and analysis of absorber operation	[38]
Absorption column	MEA	Aspen plus	Simulated the absorber tower	[39]
Desorption column	MEA	Aspen plus	Simulated the regeneration tower	[39]
Absorption column	MDEA	Aspen plus	Compared their results with experimental data	[40]