



UDK: 541.64: 661.

**Muslimbek MURTOZAQULOV**,  
*O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti*  
E-mail: muslimbekmurtazaqulov@gmail.com  
**Yusufjon FAYZULLAYEV**,  
*O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti*  
**Xurshida USMONOVA**,  
*O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti*  
**Davron BEKCHANOV**,  
*O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d*  
**Muxtarjon MUHAMEDIYEV**,  
*O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d*

CHDPI ilmiy va metodologik kimyo kafedrası PhD S. Xushvaqtov taqrizi asosida

### PURIFICATION OF DECOMPOSITION PRODUCTS OF ALKANOLAMINES USED IN NATURAL GAS CLEANING

Аннотация

This article reviews some of the parameters that affect the corrosivity of alkanolamine solvents used for natural gas treatment. Analysis shows that methyldiethanolamine decomposition products increase the corrosive activity of alkanolamine solutions. Purification of working solutions of methyldiethanolamine in ion-exchange resins, thermostable salts, chlorine ions and solutions leads to a significant decrease in electrical conductivity. This shows the urgency of developing new effective methods for cleaning alkanolamine solutions from impurities.

**Key words:** alkanolamines, cracking, absorption, purification, sour gas, natural gas and oil refinery, heat resistant salts, ion exchange resins.

### РАЗЛОЖЕНИЕ АЛКАНОЛАМИНОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Аннотация

В данной статье рассматриваются некоторые параметры, влияющие на коррозионную активность алканоламиновых растворителей, используемых для очистки природного газа. Анализ показывает, что продукты разложения метилдиэтаноламина повышают коррозионную активность растворов алканоламинов. Очистка рабочих растворов метилдиэтаноламина в ионообменных смолах, термостабильных солях, ионах хлора и растворах приводит к значительному снижению электропроводности. Это показывает актуальность разработки новых эффективных методов очистки растворов алканоламинов от примесей.

**Ключевые слова:** алканоламины, крекинг, абсорбция, очистка, высокосернистый газ, газо- и нефтепереработка, термостойкие соли, ионообменные смолы.

### TABIY GAZNI TOZALASHDA ISHLATILGAN ALKANOLAMINLARNI PARCHALANISH MAHSULOTLARIDAN TOZALASH

Аннотация

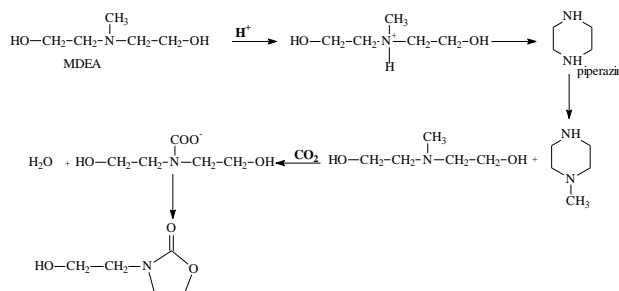
Ushbu maqolada tabiiy gazni tozalash uchun ishlatiladigan alkanolamin erituvchilarning korrozivligiga ta'sir qiluvchi ba'zi parametrlarni ko'rib chiqishdir. Tahlillar shuni ko'rsatadiki, metildietanolamin parchalanish mahsulotlari alkanolamin eritmalarning korroziv faolligini oshiradi. Metildietanolaminning ishchi eritmalarini ion almashinadigan qatronlarda tozalash, termostabil tuzlar, xlor ionlari va eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini sezilarli darajada kamayishiga olib keladi. Bu esa alkanolamin eritmalarini aralashmalardan tozalashning yangi samarali usullarini ishlab chiqish dolzarbligini ko'rsatadi.

**Kalit so'zlari:** alkanolaminlar, parchalanish, yutilish, tozalash, nordon gaz, tabiiy gaz va neftni qayta ishlash zavodi, issiqlikka bardoshli tuzlar, ion almashinadigan smolalar.

**Kirish.** Jahon iqtisodiyoti va sanoatining rivojlanishi tufayli tabiiy gazga bo'lgan talab keskin oshmoqda. AQSh Energetika ma'lumotlari ma'muriyati (EIA) iqtisodiy faollikning oshishi va sayohat cheklavlari bilan 2020 va 2050 yillar orasida tabiiy gazdan foydalanishning 30% ga o'sishini bashorat qildi [1]. Darhaqiqat, tabiiy gazga bo'lgan talabning bashorati neftga bo'lgan talabga nisbatan barqarorroq ko'rinadi. Tabiiy gazga bo'lgan talabning tiklanishi va 2050 yilga borib qariyb 5300 mlrd kubometr gacha oshishi kutilmoqda [2]. Tabiiy gaz asosan ikkita kislotali oksid bilan ifloslangan bo'lib, hozirgi vaqtda gaz konlarida CO<sub>2</sub> va H<sub>2</sub>S miqdori mos ravishda 90% va 15% gacha bo'ladi. Tabiiy gazdan CO<sub>2</sub> va H<sub>2</sub>S ni olib tashlash ularning korroziv tabiati, tabiiy gazning past isitish qiymati va issiqxona gazining ta'siri tufayli juda muhimdir. Tabiiy gazni yutish, adsorbsiya, membrana va kriogen ajratish kabi tozalash texnologiyalari mavjud. Ushbu texnologiyalarning deyarli barchasida eng ko'p ishlatiladigan jarayon CO<sub>2</sub> va H<sub>2</sub>S bilan afzalroq reaksiyaga kirisha oladigan alkanolamin asosidagi kimyoviy erituvchilardan (masalan, monoetanolamin MEA, dietanolamin DEA, metildietanolamin MDEA) foydalanadi. Barcha alkanolaminlar orasida MDEA parchalanishga eng chidamli hisoblanadi. MDEA azotga biriktirilgan vodorod atomiga ega emas va karbamat hosil qilish uchun CO<sub>2</sub> bilan bevosita reaksiyaga kirisha olmaydi. CO<sub>2</sub> bilan reaksiya faqat CO<sub>2</sub> suvda eriganidan keyin bikarbonat radikalini hosil qilgandan so'ng sodir bo'lishi mumkin. So'ngra amin bilan reaksiyaga kirishadi. MDEA

birlamchi va ikkilamchi aminlardan proton o'tkazish mexanizmi orqali H<sub>2</sub>S bilan reaksiyaga kirishishi mumkin. Ammo alkanolaminlar qayta-qayta ishlatish natijasida parchalanishni boshlaydi. Barcha aminlar va alkanolaminlar, shuningdek ularning parchalanish mahsulotlari ekologik toza emas. Tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki MEA, DEA, MDEA, AMP va boshqalar kabi alkanolaminlar parchalanishi atrof-muhitga zararli ta'sir ko'rsatadi [3]. Alkanolamin parchalanish mahsulotlarining hosil bo'lishi SO<sub>2</sub> va CO<sub>2</sub> gazlarini singdirish jarayoniga ta'sir ko'rsatadi. Masalan MEAdan CO<sub>2</sub> ning o'tkazish tezligini pasaytirganligi va parchalanish mahsulotlari tarkibida oksalat kislotasi, eng muhimi chumoli kislotasi va sirka kislotasi mavjud bo'lishi mumkin [4].

MDEA molekulasini termostabil qatronlar (TSQ), dietanolamin (DEA), metilmonoetanolamin (MMEA) va bisinga parchalanadi. Bis-(gidroksietil) glisin (bisin) DEA va beqaror kimyoviy oraliq mahsulotlar ishtirokida hosil bo'lgan parchalanish mahsulotidir. Bu korroziv modda hisoblanadi. MMEA, MDEA parchalanishi paytida hosil bo'ladigan oddiy aminlardan biridir. Chunki MMEA to'g'ridan-to'g'ri CO<sub>2</sub> bilan reaksiyaga kirishadigan ikkilamchi amin bo'lib, eritmaning yutish qobiliyatini pasaytiradi [5]. MDEA ning CO<sub>2</sub> bilan parchalanish mexanizmi Klosmann tomonidan o'rganilgan (1-rasm)[6]. DEA, shuningdek, MDEA dan hosil bo'lgan va CO<sub>2</sub> bilan to'g'ridan-to'g'ri reaksiyaga kirishib, eritmaning yutish qobiliyatini kamaytiradigan oddiy ikkilamchi aminlardan biridir. Bisin - aminokislota bo'lib, u O<sub>2</sub> yoki SO<sub>2</sub> borligida aminning parchalanishi natijasida yuzaga keladi. DEA, trietanolamin (TEA) va MDEA ushbu komponentlardan birini o'z ichiga olgan amin eritmalar uchun parchalanish kuzatiladi. Tajriba shuni ko'rsatadiki, O<sub>2</sub> yoki SO<sub>2</sub> ning past darajalarida ham amin tizimlarida bisin sekin, lekin uzluksiz hosil bo'ladi. Uskunani korroziyaga olib keladigan bisin miqdorini shakllantirish bir necha hafta davom etadi. Shakllanish mexanizmidan qat'i nazar, bisin hosil bo'lishini quyidagicha ta'riflash mumkin: oksidlovchi moddalar O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ishtirokida, vaqt o'tishi bilan qizdirilganda, alkanolaminidan bisin, boshqa aminokislotalar, formatlar, asetatlar, DEA, TEA hosil bo'ladi [7].



1-rasm CO<sub>2</sub> ishtirokida MDEA ning parchalanishi

Alkanolamin gazini tozalashdagi korroziya rejasiz ishlamay qolishlarga, ishlab chiqarish yo'qotishlariga va uskunaning ishlash muddatini qisqartirishga olib keladi. Korroziyani bartaraf etish mumkin emas, lekin uni nazorat qilish va minimallashtirish mumkin.

Mualliflarning fikriga ko'ra, alkanolaminlarda uchraydigan korroziyaning asosiy turlari: umumiy, galvanik, intergranulyar, eroziya, korroziya va vodorod yorilishi [8]. Sof amin eritmalarida uglerod po'latining yuzasida FeS ning himoya qatlami uni keyingi korroziyadan himoya qiladi. Bisinning mavjudligi himoya qatlamining yo'q qilinishiga olib keladi yoki qatlam umuman hosil bo'lmaydi. Bisin kuchli xelatlashtiruvchi vosita bo'lib, temirni erigan holatda ushlab turadi va FeS qatlamining barqarorligini zaiflashtiradi. Vodorod sulfidsiz amin eritmasidagi bisin uglerod po'latining korroziyasiga olib kelmaydi.



Bisin borligida vodorod sulfidi korroziv vositadir. Sanoatda muhim alkanolaminlar MEA, DEA, va MDEA hisoblanadi. Ma'lum bo'lgan barcha erituvchilar orasida MEA CO<sub>2</sub> ni ushlab xususiyatlari (past narx, suvda eruvchanligi, yuqori yutish qobiliyati) tufayli asosiy molekula hisoblanadi. Biroq, alkanolaminlar yordamida kimyoviy assimilyatsiya qilish bilan bog'liq asosiy muammo CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S va O<sub>2</sub> bilan qaytarilmas yon reaksiyalar orqali parchalanishdir. Bu jarayon bilan bog'liq ko'plab muammolarga olib keladi: erituvchini yo'qotish, ko'piklanish, ifloslanish, yopishqoqlikning oshishi va korroziya. Alkanolamin asosidagi tozalash zavodi tirik organizmlar uchun juda zararli bo'lgan ko'plab zaharli uchuvchi mahsulotlarni chiqaradi. Demak, har tomonlama e'tiborga olgan holda, parchalanish mahsulotlarining atrof-muhitga ta'siri, shuningdek, ushbu sohadagi keyingi tadqiqotlar haqida o'ylashimiz kerak. Maqolalarning aksariyatida nordon gazlarning issiqxona ta'siri ta'kidlangan. Qattiq mahsulotlar va qattiq issiqlikka bardoshli tuzlarning hosil bo'lishi quvurlarda, issiqlik almashtirgichlarda va qozonlarda iflos qatlamlarni hosil qilishi mumkin. Natijada, bosim pasayadi va issiqlik uzatish koeffitsienti pasayadi, bu esa umumiy energiya xarajatlarining oshishiga olib keladi. Shunday qilib, alkanolaminlarning parchalanishini o'rganish zavodning muvaffaqiyatli ishlashi uchun juda muhim ahamiyatga ega. Shuning uchun har qanday qattiq moddalarni olib tashlash uchun samarali filtrlashni ta'minlash tavsiya etiladi.

Ion almashinadigan qatronlar yordamida amin eritmalarini tozalash usuli energiya va texnologik samaradorlik nuqtai nazaridan katta qiziqish uyg'otadi. Ion almashinadigan qatronlar TST (termostabil tuzlar) ni olib tashlashga imkon beradi (asosan: formatlar, asetatlar, karbonatlar, sulfatlar, bisinlar, xloridlar, oksalatlar, fosfatlar, tiosulfatlar, tiosianatlar). Ma'lumki, xloridlar yoriqlar va chuqur korroziyaga yordam beradi, shuningdek, regeneratsiya paytida yo'q qilinmagan amin bilan termal kuchli birikmalar hosil qiladi. Tiosulfatlar aminning parchalanishiga yordam beradi va tiosianatlar, sianatlar va bisinlar temirni sirtidan xelatlaydi. Sulfatlar, fosfatlar va formatlar amin eritmalar uchun ballast hisoblanadi, chunki aminni bog'laydi yoki so'rilish jarayonida kislotasi bilan reaksiyaga kirishmaydi.

MDEA eritmasini ion almashinuvi qatronida tozalash jarayonida ishlatiladigan xom ashyo. Tozalash ion almashinuvi xromatografiyasi kolonnasi orqali amalga oshirildi, unga Rossiyada ishlab chiqarilgan AN-31 markali anion almashinadigan qatron quyildi. Ion almashinuvi qatroni oldindan faollashtirilgan. Yangi anion almashtirgich distillangan suv bilan to'ldiriladi va 7

soat davomida saqlanadi. Shundan so'ng suv to'kib tashlanadi va 0,1N li KOH eritmasi quyiladi. Aralashma 24 soat ushlab turiladi, rangli KOH eritmasi quyiladi va anion almashtirgich distillangan suv bilan 3 marta dekantatsiya qilinib yuviladi. Keyin KOH eritmasi qayta to'ldiriladi. Anion almashtirgich ustidagi KOH eritmasi sarg'ayishdan to'xtaguncha jarayon takrorlandi. Ishqor bilan oxirgi ishlovdan so'ng anion almashtirgich  $\text{pH} = 7$  ga qadar distillangan suv bilan yuviladi. Muhitning  $\text{pH}$  qiymati aniqlandi.  $\text{pH}$  7 dan 8 va undan yuqoriga o'tganda, eritmaning namunasi olindi. Bundan tashqari, eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi tozalashdan oldin va keyin aniqlangan. Ifloslantiruvchi moddalar mavjudligining bilvosita alkanolamin eritmasidagi elektr o'tkazuvchanligi ta'sir ko'rsatadi [9,10].

TST tarkibini aniqlashning mohiyati KU-2-8 ion almashinuvi qatroni (kation almashinuvchisi) va alkanolamin eritmasi o'rtasidagi ion almashinuvidir, buning natijasida MDEA molekullari ion almashinadigan qatorda qoladi va anionlar ion almashinuviga aylanadi.

Eritmani ion almashinuvi qatroni yordamida tozalashdan so'ng, namuna TST tarkibini 12 marta, xlor ionlari tarkibini 26 marta va elektr o'tkazuvchanligini 4 marta kamaytirishi kuzatiladi. Shunday qilib, laboratoriya tadqiqotlari asosida uglevodorod gazlarini oltinugurt birikmalaridan tozalash uchun ishlatiladigan MDEA eritmalarida oltinugurtdan tozalash darajasini yomonlashtiradigan va amin eritmalarining korroziy faolligini oshiradigan katta miqdordagi aralashmalar mavjudligi aniqlandi. Eritmalarni ion almashinuvi bilan tozalash, ulardagi kiruvchi birikmalarining tarkibini sezilarli darajada kamaytirishi mumkin.

**Xulosa.** Alkanolamin parchalanish mahsulotlarida gazni tozalash jarayonining texnologik ko'rsatkichlariga turli xil ta'sir ko'rsatadigan eritmalarida hosil qilib, uskunalarining tez korroziyasiga ham olib keladi. Bugungi kunda bu muammolarni eritmaga ko'pikka qarshi moddalar, korroziyaga qarshi qo'shimchalar, neytrallashtiruvchi moddalar yoki yangi erituvchi qo'shish orqali hal qilish odatiy holdir. Biroq, bu qo'shimchalar amin eritmasining kimyoviy xususiyatlarini o'zgartiradi va shu bilan vaziyatni yomonlashtiradi. Yopishqoqlik, sirt tarangligi, issiqlik o'tkazuvchanligi, elektr o'tkazuvchanligi qo'shimchalar va ifloslantiruvchi moddalar mavjudligida o'zgarib turadigan muhim xususiyatlardan biridir. Shunday qilib, alkanolamin eritmasidan ifloslantiruvchi moddalarni olib tashlash Metildietanolaminning ishchi eritmalarini ion almashinadigan smolada tozalashdan so'ng termostabil tuzlar, xlor ionlari va eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi sezilarli darajada pasayganligi ko'rsatilgan. Amalga oshirilgan tadqiqotlar alkanolamin eritmalarini ion almashinadigan qatronlar yordamida aralashmalardan tozalash samarali qo'llaniladi.

#### ADABIYOTLAR

1. U.S. Energy Information Administration. International Energy Outlook 2021 - With Projections to 2050. 2021. Available online: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo> (accessed on 13 December 2021).
2. BP p.l.c. Energy Outlook 2020 Edition. 2020. Available online: <https://www.bp.com/en/global/corporate/news-and-insights/press-releases/bp-energy-outlook-2020.html> (accessed on 13 December 2021).
3. Eide-Haugmo I, Brakstad OG, Hoff KA, Sørheim KR, Silva EFD, Svendsen HF (2009). Environmental impact of amines. GHGT-9, 1: 1297-1304.
4. Franco JA, Montigny D, Kentisha SE, Perera JM, Stevens GW (2009). Effect of amine degradation products on the membrane gas absorption process. Chem. Eng. Sci., 64: 4016-4023
5. M. S. Islam, R. Yusoff, B. S. Ali, M. N. Islam and M. H. Chakrabarti Degradation studies of amines and alkanolamines during sour gas treatment process // International Journal of the Physical Sciences. 2011. Vol. 6(25). P. 5877-5890.)
6. Closmann F (2009). Solvent degradation MEA and MDEA/PZ blends systems. Website Closmann F, Nguyen T, Rochelle GT (2009). MDEA/Piperazine as a solvent for CO<sub>2</sub> capture. Energy Procedia 1: 1351-1357.
7. Critchfield, J.E. and Jenkins, J.L. Evidence of MDEA degradation in tail gas treating plants // Petroleum Technology Quarterly. Spring 1999.P. 87-95. 8. Kohl, Arthur and Nielsen, Richard. Gas Purification. Fifth Edition. 1997.P. 233.
8. M.S. DuPart, T.R. Bacon and D.J.Edwards. Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants // Hydrocarbon Processing. May 1993.P. 89-94.
9. Патент США US5162084.
10. Патент США US5208164.