



TABIIY GAZLARNI NORDON KOMPONENTLARDAN TOZALASH JARAYONIDA ALKANOLAMIN ERITMALARI TARKIBIDA TERMIK BARQAROR TUZLARNING HOSIL BO'LISH SABABLARI

Xolturayeva Inoyat Nurmamat qizi

Qarshi davlat universiteti

Annotatsiya. Ushbu maqolada tabiiy gazlarni vodorod sulfid (H_2S), karbonat angidrid (CO_2) va boshqa nordon komponentlardan alkanolamin eritmalari yordamida tozalash jarayonida termik barqaror tuzlarning hosil bo'lish sabablari tahlil qilingan. Termik barqaror tuzlarning paydo bo'lishiga xom gaz tarkibidagi kislorod, uglerod oksidlari, oltingugurtli birikmalar, organik kislotalar va texnologik aralashmalar, shuningdek, absorbentning termik hamda oksidlanish degradatsiyasi sabab bo'lishi ko'rsatilgan. Formiat, asetat, oksalat, glikolat, tiotsianat, tiosulfat va sulfat ionlarining protonlangan alkanolaminlar bilan regeneratsiya sharoitida parchalanmaydigan birikmalar hosil qilish mexanizmlari yoritilgan. Haroratning ortishi, kislorodning tizimga kirishi, kislotali gazlar yuklanishi, korroziya natijasida eritmada Fe, Ni va Cr ionlarining to'planishi hamda absorbentning issiq zonlarda uzoq vaqt turishi tuzlar hosil bo'lishini tezlashtirishi asoslangan. Termik barqaror tuzlarning to'planishi faol amin konsentratsiyasi va absorbsiya sig'imining kamayishi, eritmaning korroziya faolligi, ko'piklanish va viskozitetining ortishi hamda regeneratsiya energiya sarfining ko'payishiga olib kelishi aniqlangan. Ushbu salbiy jarayonlarni cheklash uchun xom gaz va amin eritmasi tarkibini muntazam nazorat qilish, kislorod kirishini kamaytirish, harorat rejimini optimallashtirish, mexanik va faol ko'mirli filtrlash hamda termik barqaror tuzlarni membranali, ion-almashtirish yoki elektrodializ usullarida ajratish tavsiya etilgan.

Kalit so'zlar: tabiiy gaz, nordon komponentlar, alkanolamin eritmasi, MDEA, vodorod sulfid, karbonat angidrid, termik barqaror tuzlar, issiqlik barqaror tuzlar, formiat, asetat, oksalat, tiotsianat, amin degradatsiyasi, korroziya, ko'piklanish, regeneratsiya.



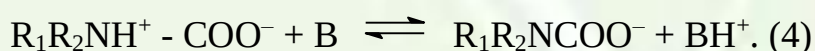
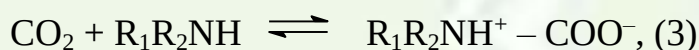
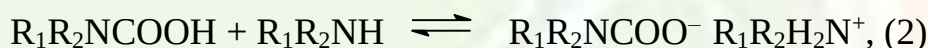
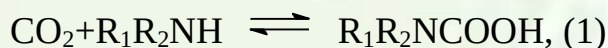
Kirish

Tabiiy gazning tarkibida kislotali komponentlar-vodorod sulfidi va karbonat angidridni bo'lganligi sababli, turli konlardan qazib olinayotgan tabiiy gazlar tarkibida ushbu kislotali komponentlarning ulishi turlicha bo'lib 10 foizgacha bo'lishi mumkin. Vodorod sulfidi va karbonat angidridi zaharli moddalardir, shuning uchun iste'molchilarga yetkazib berishda me'yor talablari asosida tozalanadi.

Alkanolaminlarning kimyoviy tuzilishi etilen guruhlar zanjiri bilan bog'langan ikkita qutbli funktsional guruhni o'z ichiga oladi. Amino grupp kimyoviy jihatdan CO₂ molekulasini bilan o'zaro ta'sir qiladi, gidroksigruppa-OH esa yetarlicha kuchli molekulalararo bog'lanishlarni va to'yingan bug'larning past bosimini ta'minlaydi. Hozirgi vaqtda CO₂ ning birlamchi [monoetanolamin (MEA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), diglikolamin (DGA), siklik diamin piperazin (PDA)] va ikkilamchi alkanolaminlarning [dietanolamin (DEA), dizopropanolamin (DIPA)] suvli eritmalari bilan o'zaro ta'siri ikki xil mexanizm bilan boradi:

- “bipolyar-ion” mexanizm
- “uch molekulyar” mexanizm

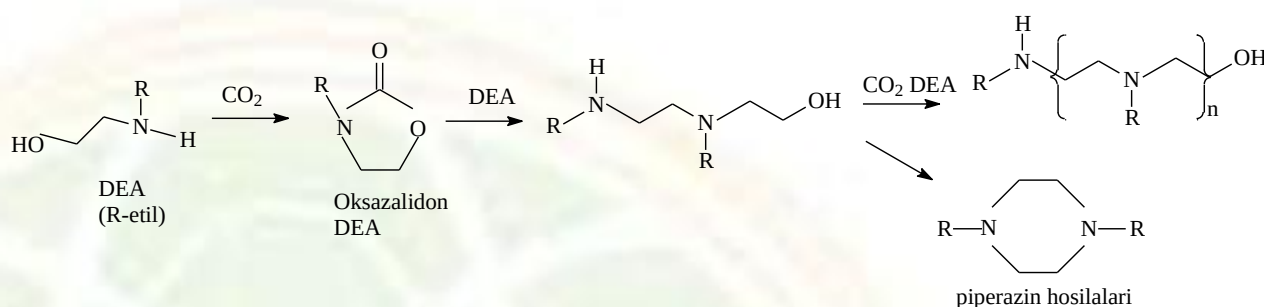
Uch molekulyar mexanizmga ko'ra, CO₂ ning chiqarilishi qo'yidagi kimyoviy reaksiyalar natijasida sodir bo'ladi:



Bu yerda: R₁ — CH₂CH₂OH, R₂ — H (monetanolamin dietanolamin).

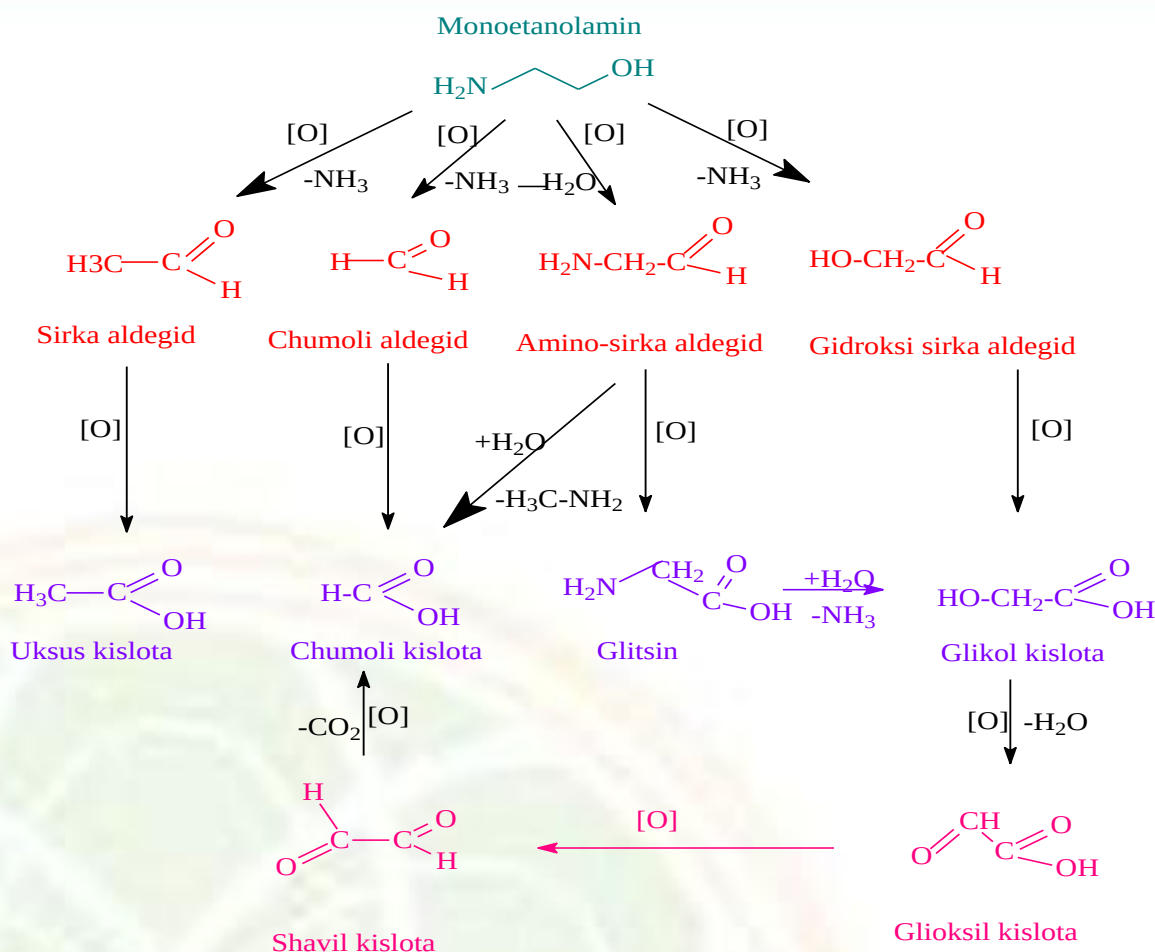
Alkanolammoniy karbamat hosil bo'lish bosqichi R₁R₂NCOO⁻ R₁R₂H₂N⁺ keying bosqich bipolyar – ion (2) , hosil bo'lishining oraliq bosqichidan o'tadi(3), keyinchalik u “B” (4) asos bilan deprotonlanadi. “B” asosi sifatida etanolamin molekulalaridan tashqari suv molekulalari va gidroksid ionlari ham harakat qilishi mumkin.

Tadqiqot usuli: Alkanolaminlarning suvli eritmalaridan foydalangan holda vodorod sulfidi va karbonat angidridni gazlardan ajratishning asosiy muammolaridan biri bu absorbentni distruksiyaga uchrashi va yon kimyoviy reaksiyalar tufayli jarayon sharoitida sorbsiya xususiyatlarini yo‘qotishidir. Ushbu hodisalarni termal va termokimyoviy (termooksidlovchi) degradatsiyaga ajratish rivojlandi. Birinchi navbatda aminlar anionlarini oksazolidon hosil qilish uchun siklizatsiya qilishdan iborat bo‘lib, u aslo alkanolamin bilan reaksiyaga kirishib, amin dimerlari va trimerlarini hosil qiladi reaksiya 1-rasmda keltirilgan.



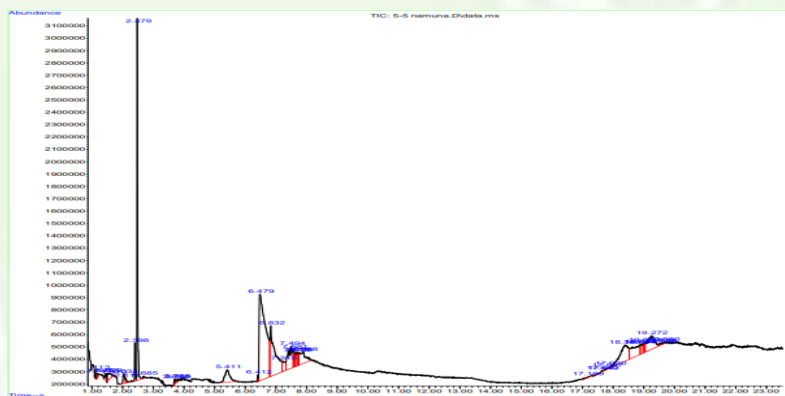
1-rasm. Dietanolaminning termokimyoviy degradatsiyasi reaksiyalari sxemasi

Termik barqaror tuzlarning miqdori ortishi ishlab chiqarish jarayonida tizimdagi aminli eritma tarkibida qoladi va sorbsiya jarayonini sezilarli darajada pasayishiga olib keladi. Shuni ta’kidlash kerakki, H_2S , CO_2 ni ekspanzer gazlaridan ajratib olish uchun ishlatiladigan barcha alkanolaminlar karboksilik kislotalar va TBT ni hosil qiladi. Karboksilik kislotalarni hosil qilish uchun MEA degradatsiyasi reaksiyalarining sxemasi 2-rasmda keltirilgan [1].



2-rasm. Monoetanolamin moddasini termik distruksiyaga uchrash bosqichlari

“Sho‘rtan neft va gaz qazib chiqarish boshqarmasi”, “Amin yordamida gazlarni nordon komponentlardan tozalash” 2 - qurilmasidan to‘kib olingan, tizimda ishlatishga yaroqsiz holdagi MDEA eritmasi tajriba namunasi tarkibi fizik-kimyoviy tahlillar asosida tarkibi o‘rganildi. Olingan namunalar Mass spektrometriyasi tahlillari olindi olingan natija quyidagi 2-rasmda keltirilgan [2].





2-rasm. Ishlatilgan MDEA eritmasidan olingan namuna xromotogrammasi

Natijalar va ularning muxokamasi: Xromotograf tahlil natijalaridan shuni ko'rsatdiki namuna tarkibida asosiy komponent metildietanolamin (MDEA) — 6.479–7.9 daqiqalar oralig'ida ko'plab piklar bilan 5 ta asosiy signalda (30.45%, 13.63%, 5.61%, 4.05%, 1.68%, va boshqalar) aniqlangan. Eritmada boshqa moddalar eritmada alkanolamin distruksiya mahsulotlari hamda termik barqaror tuzlar mavjudligini namoyon qildi, quyidagi jadvalda bir necha ifloslantiruvchi, yon mahsulotlar yoki reaksiya mahsulotlari mavjud. Ishlatilgan, namuna uchun olingan metildietanolamin mass xromotograf tahlil natijasida 1-jadvalda keltirilgan.

Ishlatilgan MDEA namunasi xromotograf tahlili.

1-jadval

№	Sistematik nomi	Umumiy foiz ulushi (%)	O'rtacha RT (daq)	Umumiy formula
1	4,9-Dekadienoik kislota	0.25	1.113	C ₁₂ H ₁₉ NO ₄
2	Pentil gidroperoksid	0.29	1.187	C ₅ H ₁₂ O ₂
3	Di-etil sulfon	0.55	1.451	C ₄ H ₁₀ O ₂ S
4	2,2,2-trifluroatsetat	1.51	1.598	C ₄ H ₃ F ₃ O ₂
5	6,7-Dioksabisiklo [3.2.2]nonan	0.94	2.033	C ₇ H ₁₀ O ₂
6	1-Gidroksi-2-butanon	0.26	2.111	C ₄ H ₈ O ₂
7	Triklorometan (Xloroform)	12.05	2.479	CHCl ₃
8	Di-etil floromalonat	0.18	2.685	C ₆ H ₉ FO ₄
9	Oksalik kislota, di-etil efiri	0.04	3.769	C ₄ H ₆ O ₄
10	2,2 bis-oksi etanol	3.28	5.411	C ₄ H ₁₀ O ₂
11	4-Metil-2-oksetanon	0.29	6.412	C ₄ H ₆ O ₂
12	Metildietanolamin	58.00	7.042	C ₄ H ₁₁ NO ₂

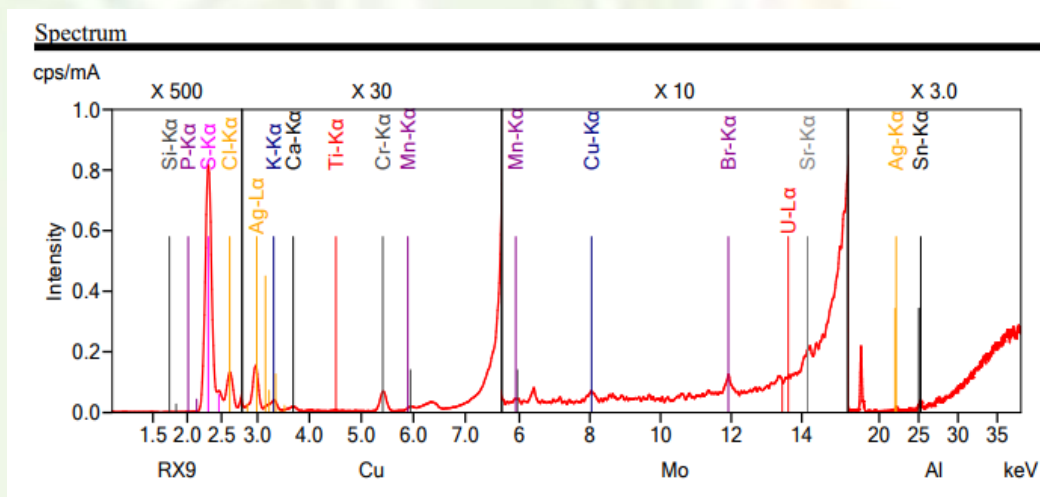


13	Metil-4-deoksi-2-O-metil- betagidro-hex-4- enopiranozidurionat	0.83	7.581	C ₁₂ H ₂₀ O ₉
14	Di-etil 3-xloro-2- gidroksipropilmalonat	0.22	17.635	C ₇ H ₁₁ ClO ₅
15	Etil 5-(furan-2-il)-1,2-oksazol-3- karboksilat	0.16	17.827	C ₈ H ₇ NO ₃
16	2-gekzil-dodekanol-1	7.45	18.388	C ₁₈ H ₃₈ O
17	4-tert-Butilfenol	4.97	18.864	C ₁₀ H ₁₆ OSi
18	1,4-Bis (trimetilsili) benzol	1.22	18.901	C ₁₄ H ₂₂ Si ₂
19	Asetik kislota fenilgidrazidining 2-metiltiyo metilen	0.78	19.013	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ S ₂
20	2-(n-Propil) oksibenziliden asetofenon	5.33	19.272	C ₁₂ H ₁₄ O ₂
21	2-(Asetoksimetil)-3- (metoksikarbonsil)bifenilen	0.15	19.554	C ₁₇ H ₁₆ O ₄
22	Silikat kislota, di-etil bis (trimetilsilil) efiri	0.04	19.548	C ₈ H ₂₂ O ₅ Si ₂
23	1,2-Benzenediol, 3,5-bis (1,1dimetiletil)	0.03	19.576	C ₁₄ H ₂₂ O ₂

Yuqoridagi jadval ma'lumotlarida namuna uchun olingan ishlatilgan **MDEA asosiy komponent sifatida ko'p piklarni namoyon qildi. Bunda namunadagi umumiy massani 59.38 % massa ulushini tashkil etdi. Ammo tahlil natijalari shuni ko'rsatdiki 40.62% MDEA parchalanish mahsulotlari, yon mahsulotlar va termik barqaror tuzlar borligi isbotlandi.**

Ma'lumki tabiiy gazlarni nordon komponentlardan tozalashda MDEA absorbentini 30-35 % eritmalari foydalanilganda gazlarning H_2S , CO_2 komponentlar bo'yicha tozalik darajasi me'yor talablari darajasida bo'ladi. Eritma tarkibida 40,62 % MDEA absorbentidan boshqa mahsulotlarning bo'lishi eritma konsentratsiyasini 20 % tushishiga olib keladi hamda absorbsiya jarayonini buzilishiga sabab bo'ladi.

Gazlarni absorbsion usulda nordon komponentlardan tozalash jarayonida absorbent tarkibida turli xil uglevodorodlardan boshqa ionlari borligi rentgent fluorensset spektrometr (Yaponiya, Regaki NE CG EDXRF) tahlillar asosida isbotlandi. Ishlatilgan MDEA eritmasining rentgent fluorensset spektrometri quyidagi 3-rasmda keltirilgan.



3-rasm. Ishlatilgan MDEA eritmasini XRF (Rentgen floresansi) spektrometriyasi

Yuqoridagi rasmda berilgan ma'lumotlar XRF (Rentgen floresansi) spektrometriyasi yordamida olingan tahlil natijalaridir. Quyida tahlil qilingan namunadagi asosiy komponentlar va ularning miqdorlari 2-jadvalda keltirilgan tahlil natijalari bilan isbotlanadi.



Rentgen floresansi spektrometriyasi tahlili

2-jadval

№	Komponentlar	Miqdori	izohi
1	Cl ⁻	3900ppm	Xlor ionlari MDEA tarkibida miqdor jihatdan ko'p miqdorda mavjudligini ko'rsatdi
2	Br ⁻	2.53 ppm	Ushbu komponent kam miqdorda
3	H ₂ O	87.5 mass %	MDEA ning suvli eritmasi bo'lganligi hisobli eng ko'p miqdorni ko'satdi
4	SiO ₂	1100 ppm	Kremniy (IV) oksidi adsorbent qoldig'i bo'lishi mumkin
5	P ₂ O ₅	830 ppm	Fosfat ionlari
6	SO ₃ ²⁻	119000 ppm	Umumiy eritma namunaning 11,9 % ni tashkil etdi sababi gaz tarkibidagi oltingugurtli birikmalar bilan bog'liq.
7	K ₂ O	457 ppm	Kaliy oksidi
8	CaO	119 ppm	Kalsiy oksidi
9	TiO ₂	7.82 ppm	Kam miqdorda titan oksidi metal konstruksiyasi karroziyasi hosilasi bo'lishi mumkin
	MnO	11.4 ppm	
	CuO	7.99 ppm	
	SnO ₂	17.5 ppm	

Yuqoridagi tahlil natijalari shuni ko'rsatdiki ishlatilgan MDEA eritmalari tarkibida organik moddalar va undan tashqari noorganik katta miqdorda oltingugurt oksidi, xlor kremniy oksidi, fosfat oksidi hamda bir qancha metal oksidlari mavjudligi aniqlandi. Ushbu noorganik moddalar boshlang'ich amin tarkibida mavjud emas. MDEA eritmasining gazlarni tozalash jarayonida aminning parchalanish mahsulotlari asosan organik moddalar hosil bo'lishini hisobga oladigan bo'lsak, yuqoridagi tahlilda keltirilgan oksidlar gaz bilan qo'shib kelgan yoki metal karroziya mahsulotlari hisoblanadi.



XULOSALAR

- Tadqiqotning obekti sifatida «O‘zbekneftgaz» AJ tarkibidagi «Sho‘rtan neft gaz qazib chiqarish boshqarmasi» aminlar yordamida regeneratsiya gazi nordon komponentlardan tozalashda foydalanilgan va tizimdan chiqarilgan MDEA absorbent tarkibi o‘rganilib unda termik barqaror tuzlarni hosil bo‘lish sabablarini aniqlandi;

- ishlatilgan MDEA eritmasi tarkibi mass-xromotografiya va rentgen fluorist spektroskopiya tadqiqod usullari orqali tarkibidagi TBT lar, MDEAning destruksiya mahsulotlari hamda noorganik moddalar miqdori aniqlandi;

- tarkibida termik barqaror tuz tutgan MDEA eritmasini tozalashda uch xil namunadagi PVDF/PPSU/PAN/PVP K30 polimerlar asosli kompozit membranali filtrlar tayyorlandi;

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Афанасьев А.И., Стрючков В.М., Подлегаев Н.И. Повышение эффективности переработки сероводородсодержащего природного газа. Этапы развития газоперерабатывающей отрасли: Сб. научн. трудов. -М.: ВНИИГаз. 1998. - С. 42-52.
2. Мадиев У.Х., Алимов А.А., Эшмуродов Ш.М. «Эффективная технология регенерации и очистки рабочего раствора диэтанолamina»/Труды научн.тех. конф.Дни науки-Т. 2005 Т.-1; С. 53-55.
3. Shears M.L., Bullin J.A., Michalik C.J. Converting to Mixed Amines on the Fly.Proc. 75-th Fnnual Convention of Gas Processors Association. Tulsa, 1995.- P.75-79.
4. Алимов А.А., Фатихова Э.В. Активированные абсорбционных растворов для очистки природного газа от кислых компонентов. // Узбекский химический журнал.-Ташкент, 1994. № 5, С. 31-33.
5. Chakarty T, Phukan U.K., Weiland R.H. Reaction of Acid Gases with Mixture of Amints. Chem. Engng.Progr.-1985.-V.81. P. 32-36



6. Стрючков В.М., Афанасьев А.И., Шкляр Р.Л. Усовершенствование процессов очистки природного газа от кислых компонентов // Подготовка и переработка газа и газового конденсата: обзорная информация – М.: ВНИИЭГазпром. – 1984. - №6. С. 60-61
7. Corrosion inhibition system passes severest test at Chevron's Princess MEA plant/ H.A.Wong, R.Kohler, A.J.Kosseim et al.// Oil & Gas.-1985. V.83.- №45. P. 100-108.
8. Гудков С.Ф., Пехота Ф.М., Туревский Е.Н. и др. Технический прогресс в области очистки природного газа и сжиженных углеводородов от сераорганических соединений // -М.: ВНИИЭНГазпром, 1985.-578 с.
9. Азимов Х.Г., Алимов А.А «Нордон газларни активлаштирилган этаноламинларда хемосорбциясининг тадқиқоти»//«Фан хафталиги» ТКТИ - 2004 й., Тошкент ш.-2004. 124-125 с.
10. Sigmund P.W., Butwell K.F., Wussler A.J./ HS process removes H₂S selectively// Hydrocarbon Processing.-1981.-V.60.-№ 5. P.118-124.
11. Riesenfeld F.C., Brociff J.C. Tertiary ethanalamines more economical for removal of H₂S and CO₂ // Oil & Gas J.-1986-V.84.-№39. P.61-65.
12. Х.Н. Рахимов., Ш.Ш. Менглиев., Д.У. Зоирова., А. Ходиев. Изучение деградации и очистка растворов этаноламинов от примесей // Международной конференции «Инновационное развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы», Ташкент, 2020, С. 116-117.