

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

БУХОРО МУХАНДИСЛИК ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

Қўлёзма ҳуқукида

УДК 665.65

ТЕМИРОВ ФАЙЗИДДИН ФАЗЛИДДИНОВИЧ

**«АЗОТ ТАРКИБЛИ СУВЛИ ЭРИТУВЧИ ПОЛИМЕРЛАР БИЛАН
ТАБИЙ ГАЗЛАРДАН ОЛТИНГУГУРТ БИРИКМАЛАРИНИ
АЖРАТИШНИ ТАКОМИЛЛАШТИРИШ»**

Мутахассислик: 5A321401- “Кимёвий ванефтгаз кимёвий технологиялар”

Магистр академик даражасини олиш учун

ДИССЕРТАЦИЯ

Илмий раҳбар:

проф. Исабаев И.Б.

Бухоро-2019й.

АННОТАЦИЯ

Мазкур диссертация ишида МЭА (моноэтаноламин) ва параформ асосида синтезланган, кам олтингугуртли табиий газларни тозалаш учун қўлланиладиган олтингугурт ютиб олувчи самарали реагент таклиф қилинди ва тажриба йўли билан асосланган. Тоза тайёрланган ва ишланган олтингугурт ютиб олувчи реагент азот сақлаган сувда эрувчан полимернинг (АССЭП) асосий характеристикалари аниқланган. Тадқиқотлар шуни кўрсатдики, АССЭП реагенти водород сульфиди миқдори $0,5 \text{ г/нм}^3$ гача бўлган углеводородли кам олтингугуртли газларни олтингугуртдан саноат миқёсида тозалаш учун тавсия қилиш имконини берадиган бир қатор ижобий технологик ва техник-иқтисодий хоссаларга эга.

АННОТАЦИЯ

В данной диссертационной работе предложен и экспериментально обоснован эффективный серопоглощающий реагент, синтезированный на основе МЭА (моноэтаноламина) и параформа, используемый для очистки малосернистых природных газов. На основе современных методов анализа изучена химическая природа и структура реагента, применяемого для сероочистки природного газа. Определены основные характеристики свежего и отработанного серопоглощающего реагента АССЭП (азотсодержащий водорастворимый полимер). Исследования показали, что реагент АССЭП обладает совокупностью положительных технологических и технико-экономических свойств, позволяющих рекомендовать его для промышленной сероочистки углеводородных малосернистых газов с содержанием сероводорода до $0,5 \text{ г/нм}^3$.

ANNOTATION

In this dissertation work, an effective sulfur-absorbing reagent synthesized on the basis of MEA (monoethanolamine) and a paraform used for purifying low-sulfur natural gases has been proposed and experimentally substantiated. The chemical nature and structure of the reagent used for desulfurization of natural gas is studied on the basis of modern analysis methods. The main characteristics of fresh and spent sulfur absorbing reagent NCWSP (nitrogen-containing water-soluble polymer) are determined. Researches show that the NCWSP reagent has a set of positive technological and technical-economic properties, which allow recommending it for industrial desulfurization of low-sulfur hydrocarbon gases with a hydrogen sulfide content up to 0.5 g / nm^3 .

МУНДАРИЖА

	бет
КИРИШ.....	4
I-БОБ. Табиий газларни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш замонавий жараёнлари таҳлили.....	9
1.1. Табиий газларни олтингугуртли бирикмалардан тозалашнинг суяқлик воситасидаги жараёнлари	9
1.1.1. Тозалашнинг хемосорбцион жараёнлари	11
1.1.2. Физик эритувчилардан фойдаланиб газни тозалаш жараёнлари.....	25
1.1.3. Аралаш эритувчилар билан абсорбция	32
II-БОБ. Табиий газларни олтингугурт бирикмаларидан азот сақлаган сувда эрувчан полимер ёрдамида тозалаш технологиясини тадқиқ қилиш методикаси.....	37
2.1. Лаборатория қурилмаси схемаси ва аппаратураси тавсифи.....	37
2.2. Назорат белгиланган параметрлари ва режалаштирилган таҳлиллари рўйхати.....	38
2.3. Ишланган реагентдаги углеводород газ, водород сульфид ва боғланган олтингугурт таҳлили методикаси.....	39
2.4. Азот сақлаган сувда эрувчан полимер структурасини ўрганиш методикаси ва ўрганиладиган реагент тавсифи.....	40
2.5. Газни олтингугуртдан тозалаш технологиясини текшириш, азотсақлаган сувда эрувчан полимерларнинг солиштирма сарф коэффициентини ҳисоблаш, контакторда газ чизиқли тезлигини ҳисоблаш ва унинг фазавий таъсирлашиш зонасида вақтини ҳисоблаш методикалари.....	42
III-БОБ. Азот таркибли сувли эритувчи полимерлар билан табиий газлардан олтингугурт бирикмаларини ажратишни такомиллаштириш.....	44
3.1. Аминлар, триазинлар ва азот сақлаган сувда эрувчан полимер кимёвий хоссалари ва структурасини таққослаш.....	49
3.2. Олтингугурт ва водород сульфиднинг турли азот сақлаган органик бирикмалар билан ўзаро таъсирлашиши тадқиқотлари.....	54
3.3. Олтингугурт ва олтингугурт сақлаган моддаларнинг азот сақлаган гетероциклик бирикмалар билан ўзаро таъсирлашиши.....	56
3.4. Азот сақлаган сувда эрувчан полимерлар синтези ва хоссаларини ўрганиш.....	59
3.4.1. Формалин ва МЭА реакцияси асосида маҳсулотлар синтези имкониятларини аниқлаш.....	59
3.4.2. Реакция иссиқлик эффектини аниқлаш.....	61
3.4.3. Параформ ва МЭА ўзаро таъсири маҳсулотлари синтези натижалари.....	61
3.4.4. Тадқиқотларнинг аналитик таъминоти.....	62
Хулосалар.....	75
Фойдаланилган адабиётлар рўйхати.....	77

КИРИШ

Бугунги кунда Ўзбекистон нефть-газ саноати нафақат ер ости бойликларини қазиб олиш, балки хомашёни қайта ишлаш ва маҳсулот ишлаб чиқарувчи мажмуалар тизимига айланди. Бу тармоқ юксак ривожланган саноат ички ва ташқи бозорларда талаб юқори бўлган маҳсулотлар ишлаб чиқариш ва сотиш бўйича қатор йирик корхоналарни бирлаштирди.

Ҳозирги босқичда тармоқнинг асосий иқтисодий йўналишларидан бири углеводород хомашёсини чуқур қайта ишлаш ва ундан қўшимча қийматга эга маҳсулотлар ишлаб чиқариш, хорижий инвестицияларни жалб этиш ҳамда экспорт географиясини кенгайтириш ҳисобланади. Бу борадаги лойиҳаларни амалга ошириш учун мамлакатимизга нефть ва газни қазиб чиқаришда етакчи қатор йирик чет эл компаниялари жалб этилмоқда.

Давлатимиз раҳбари Ҳаракатлар стратегиясига мувофиқ амалга оширилаётган ишлар саноатнинг етакчи йўналишларини изчил ривожлантиришга хизмат қилаётганини таъкидлади. Шунингдек, 2016 йил 28 сентябрдаги «2016 – 2020 йилларда углеводород хом ашёсини чуқур қайта ишлаш негизида экспортга йўналтирилган тайёр маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кўпайтириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарори асосида бу борадаги ишлар изчил ривожлантирилади.[1-2]

Ўзбекистон Республикаси Президенти Шавкат Мирзиёев 2019 йил 21 февраль кунини нефть-газ ҳамда кимё саноатида олиб борилаётган ислохотлар натижадорлигини таҳлил қилиш, ушбу тармоқларни тизимли ривожлантириш масалаларига бағишланган йиғилиш ўтказди.

Мамлакатимизда ёқилғи-энергетика соҳаларини уйғун ривожлантириш ва энергия манбаларини диверсификация қилиш бўйича изчил ишлар амалга оширилмоқда. Бу иқтисодиёт тармоқлари ва аҳолининг энергия ресурсларига тобора ўсиб бораётган эҳтиёжини қондиришда муҳим омил бўлмоқда.

Жорий йилги Инвестиция дастурига мазкур соҳа бўйича умумий қиймати 27,8 миллиард долларлик 26 та лойиҳа киритилган. Президентимиз ушбу

лойиҳалар билан ҳар куни шуғулланиб, уларнинг ўз муддатида ва сифатли амалга оширилишини таъминлаш зарурлигини таъкидлади.

Ривожланган мамлакатларда ёқилғи ва энергия истеъмоли ўсиши, ривожланаётган мамлакатлар иқтисодиётлари ва аҳолиси сони ошиши сайин энергия манбаларига жаҳон талаблари узлуксиз ортиб бормоқда. Ҳозирги кунда ёқилғи-энергия манбалари мавжудлиги ва ҳаммабоплиги, уларнинг истеъмолчиларга узлуксиз етказиб берилиши ва самарали ишлатилиши дунёнинг турли мамлакатларида энергетик стратегияларни ишлаб чиқишда асосий мақсадлар бўлиб бормоқда.

Ишнинг долзарблиги. Саноатнинг газ ва нефть кимёси тармоқлари Ўзбекистон халқ хўжалигининг ривожланиш юқори суръатларини белгилаб беради. Табиий газ аллақачон халқ хўжалигини ёқилғи ва нефть кимёси учун хом-ашё билан таъминлашда мустаҳкам ўрин эгаллаган.

Ҳозирги кунда қазиб олинadиган ёқилғи ва кимёвий хом-ашё экологик тоза тури бўлган углеводород газларидан (табиий ва нефть) фойдаланиш барча углеводородли қазилмаларнинг жаҳон истеъмолининг 25% дан ортиқ ҳажмини ташкил қилади. Ўзбекистонда барча қазиб олинadиган ва қайта ишланадиган углеводород газлари таркибида водород сульфиди сақлаган газлар ташкил қилади. Шу билан бирга таркибида олтингургут тутган газларни юқори даражада тозалаш адабиёт манбаларида кам ёритилган. Юқори даражада ютувчи моддалар кам ўрганилаган, физик-кимёвий константлари, амалий маълумотлар, бу жараёнларни ечиш усуллари берилмаган. Кимёвий сорбентни эритма билан танлаб фойда келтириши асосида кинетик боғлиқлик ётганда, бунда ишлаб чиқариш абсорбентлари, ишчи тарелкаларини сони суюқлик газ контакти вақти ва бошқалар аниқ ҳисоб – китоб талаб этилади. Шунини таъкидлаш керакки самарали тозалашга бутун дунёда қизиқиш ошиб бормоқда. Шу билан бирга биронбир абсорбент йўқки олтингургут тозалашни барча оптимал вариантлари учун.

Ҳар бир конкрет вазиятда газнинг таркибига боғлиқ бўлган ҳолда (H_2S/CO_2 ўзаро бирикуви, олтингургут органик аралашмаси),

газнитозалашгатаб,

системасидагибосимвабошқалармостушувчиютувчинитанлашлозимдир.

Шунинг учун эга бўлган ассортиментдан ёки янги ишлаб чиқилган абсорбентларни йиғишни қидириш долзарб ҳисобланади.

Муаммони ўрганилганлик даражаси. Кам олтингугуртли газларни тозалаш маълум жараёнлари одатда водород сульфид концентрацияси кичик интервали учун қўлланилади, ва мазкур жараёнларни танлаш юқори концентрацияли газларни тозалаш усулларига нисбатан чекланган бўлади.

Водород сульфидни ажратиб олиш учун анъанавий хемосорбцион аминли тозалаш кенг қўлланилиб, у кам олтингугуртли газларни тозалаш учун норентабель бўлади. Мазкур усул водород сульфид юқори миқдорида эга газларни қайта ишлашда кўп тоннали ишлаб чиқаришларда қўлланилади. Темир гидроксиди ёрдамида газни тозалаш технологиясидан фойдаланиш унинг паст самарадорлиги сабабли (реагент ишлатилиши коэффициенти - 50%) ва мазкур турдаги қурилма учун водород сульфид юқори миқдори сабабли мақсадга мувофиқ бўлмайди. Бошланғич газларни тозалаш учун реагентлар сифатида триазинлардан фойдаланиш иқтисодий сабабларга кўра мақсадга мувофиқ бўлмайди, чунки мазкур шароитлар учун технологияларнинг иқтисодий чеклови бўлиб газдаги водород сульфид миқдори $0,5 \text{ г/нм}^3$ бўлиши ҳисобланади. Водород сульфид юқорироқ концентрациясида мазкур жараён ишлатилиши норентабель бўлади.

Илмий иш мақсади. Азот таркибли сувли эритувчи полимерлар билан табиий газлардан олтингугурт бирикмаларини ажратишни такомиллаштириш.

Тадқиқот объекти. Кам олтингугуртлитабиий газлар таркибидан олтингугуртли бирикмалардан тозалашда қўлланиладиган самарали абсорбентлар.

Тадқиқот предмети. Азот сақлаган сувда эрувчан полимернинг (АССЭП) кимёвий, технологик ва олтингугуртни ютувчанлик хоссаларини ва

уни табиий газ таркибидан олтингугуртдан ва бирикмаларидан тозалаш учун қўллаш имкониятини ўрганиш.

Тадқиқотнинг асосий вазифалари.

- табиий газларни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш замонавий жараёнлари таҳлил қилиш;
- табиий газларни олтингугурт бирикмаларидан азот сақлаган сувда эрувчан полимер ёрдамида тозалаш технологиясини лаборатория қурилмасида тадқиқ қилиш;
- азот таркибли сувли эритувчи полимерлар орқали кам олтингугуртли табиий газлар таркибидан олтингугурт бирикмаларидан тозалашда самарали қўлланишини асослаш.

Қўйилган масалаларни ечиш усуллари.

- олтингугурт бирикмаларидан газни тозалаш учун азот сақлаган сувда эрувчан полимернинг кимёвий таркибини ва тузилишини ўрганиш;
- азот сақлаган сувда эрувчан полимернинг асосий таснифини аниқлаш;
- қўлланилаётган азот сақлаган сувда эрувчан полимернинг синтез хусусиятларини ва уни таркибига режим кўрсаткичларининг таъсирини ўрганиш;
- углеводород газларни азот сақлаган сувда эрувчан полимерни қўллаш орқали олтингугурт бирикмаларидан самарали тозалашни лаборатория қурилмасида тадқиқ қилиш.

Илмий янгилиги. Илмий ишда водород сульфид миқдори $0,5 \text{ г/м}^3$ дан ошмайдиган табиий газни тозалаш жараёни тадқиқоти бажарилди. Дастлабки газда водород сульфид юқорироқ миқдорида реагент сезиларли сарфи сабабли олтингугуртдан тозалаш жараёни норентабель бўлади. Таклиф қилинган технология асосий технология бўйича “дағал” тозалашдан ўтган углеводород газини олтингугуртли бирикмалардан қўшимча тозалаш учун ишлатиш тавсия қилинади.

Чоп этилган ишлар.

- 1.Бозоров Г.Р., Темиров Ф.Ф. Исследование основных характеристик жидких поглотителей для очистки газов от кислых компонентов. Международный научно-практический журнал. Теория и практика современной науки. 2019. №3 (45).
2. Темиров Ф.Ф., Бозоров Г.Р. Процессы очистки газа с использованием физических растворителей.Вопросы науки и образования. Научно-теоретический электронный журнал. 2018. № 4 (16). С. 27 -29.

Ишнинг ҳажми. Ушбу магистрлик диссертацияси кириш қисми, учта асосий бўлим, хулоса ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат бўлиб, шу жумладан матн 81 саҳифадан, 14 та чизмадан ва 14 та жадвалдан ташкил топган.

I-БОБ. Табиий газларни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш замонавий жараёнлари таҳлили

Табиий газлар таркибида заҳарли ва коррозия-агрессив водород сульфиддан ташқари бу газлар шунингдек CO_2 , тиоллар (меркаптанлар), COS , CS_2 ва алкилсульфидларни сақлаб, улар газни қайта ишлаш илк босқичларида чиқариб олиниши лозим [4, 5]

Газнинг ОСТ 51.40-93 [11] бўйича тозалиги қўйидаги чегараларда бўлиши шарт:

водород сульфид - $0,007 \text{ г/м}^3$;

меркаптанлар - $0,016 \text{ г/м}^3$;

Олтингугуртнинг меркаптанлар, карбонилсульфид (COS), углерод дисульфид (CS_2) ва сульфидлар (RSR) каби бирикмалардан тозалаш олтингугуртнинг талаб қилинган миқдоригача ўтказилиши лозим.

Газ транспортировкасида унинг таркибида углерод диоксид мавжудлиги, унинг газ ёниш иссиқлигини пасайтириши ва қувурларнинг ўказувчанлигини пасайтиришини ҳисобга олмасак, муаммоларни чақирмайди. Одатда CO_2 газдан тижорат мақсадларда ёки газнинг ёниш иссиқлигини ошириш мақсадида ажратиб олинади.

1.1 Табиий газларни олтингугуртли бирикмалардан тозалашнинг суюқлик воситасидаги жараёнлари

Суюқлик воситали жараёнлар шартли равишда қўйидаги гуруҳларга ажратилиши мумкин [3, 4, 94]:

1. Газни алкалоаминларнинг: моноэтаноамин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), дигликольамин (ДГА) ва бошқ. сувли эритмалари бўлган ютувчилар ёрдамида тозалаш хемосорбцион жараёнлари [10,12-14]. Улар компонентларнинг абсорбент фаол, реакция қисми бўлган алканоламинлар билан кимёвий реакциясига асосланади. Мазкур гуруҳга поташли тозалаш жараёнлари ҳам киритилади.

Аминли жараёнлар газларни водород сульфид ва CO_2 дан уларнинг бошланғич ҳом-ашёдаги турли концентрацияларида ва ишчи режимларда тозалашни таъминлайди; бу абсорбентларда углеводородларнинг эрувчанлиги кичик бўлади. Жараёнларнинг технологик ва аппаратура жиҳозланиши соддалиги ва ишончилиги билан ажралиб туради.

2. Кислотали компонентларни органик эритувчилар: пропиленкарбонат, полиэтиленгликоль диметил эфири (ДМЭПЭГ), N-метилпирролидон ва бошқ. физик абсорбциясига асосланган газларни тозалаш жараёнлари. [8-10, 12, 13, 15-18].

Органик эритувчилар умуман олинганда газларни водород сульфид, CO_2 , RSH , COS ва CS_2 дан комплекс тозалаш учун уларнинг абсорбцияси шароитларида юқори парциал босимда қўлланилиши мумкин; бу абсорбентлар одатда кўпикланмайди ва аппаратура ва жиҳозларни коррозияламайди, уларнинг кўпчилиги паст музлаш ҳароратига эга, бу эса овуқ иқлим шароитларида жараёнларнинг қўлланилишида жуда муҳим ҳисобланади.

Комбинацияланган жараёнлар – алканоламин сувли эритмаси ва органик эритувчилар – сульфолан, метанол ва бошқ. аралашмаси бўлган эритувчилар ёрдамида газларни кислотали компонентлардан тозалаш жараёнлари [8-10, 14-16, 19-21]. У кислотали компонентларни органик эритувчилар томонидан физик абсорбциясига, ва абсорбентнинг фаол реактив қисми бўлган алканоламинлар билан ўзаро кимёвий таъсирлашига асосланади. Мазкур жараёнлар ўзида кимёвий ва физик абсорбциянинг кўплаб афзалликларини сақлайди. Ушбу жаарёнлардан Сульфинол энг кўп тарқалган бўлиб, бунда ютиб олувчи сифатида сульфолан (тетрагидротиофен диоксиди) бирон-бир бошқа ютиб олувчи билан комбинацияда ишлатилади. Кимёвий ютиб олувчи сифатида аминлар, биринчи навбатда диизопропаноламин (ДИПА) қўлланилади [8-10, 1416, 19-21].

Оксидловчи жараёнлар – ютиб олинган водород сульфиднинг элементар олтингурутга қайтмас ўзгаришига асосланган жараёнлар [8-10, 13,15, 22,24].

Мазкур жараёнларнинг мисоллари бўлиб Джаммарко-Ветрокок ёки Стретфорд жараёнларини келтириш мумкин.

Адсорбцион жараёнлар. Бу жараёнлар асосан газни олтингугуртли бирикмалардан чуқур тозалаш талаб қилинган ҳолатларда ишлатилади. Мазкур жараёнларда адсорбент сифатида кўпинча молекуляр элақлар – цеолитлар ишлатилади [10, 11].

Мембранали жараёнлар – газ компонентларининг уларнинг парциал босимлари фарқ қилиши ҳисобидан қисман ажратиб олиниши содир бўлади [10].

Табиий газларни тозалаш соҳасида йиғилган жаҳон амалиёти тажрибаси таҳлили шуни кўрсатадики, газ катта оқимларини қайта ишлаш учун асосий жараёнлар сифатида кимёвий ва физик абсорбентлар ва уларнинг комбинацияларидан фойдаланиб абсорбцион регенератив жараёнларни ўтказиш ҳисобланади [3-5, 10, 11, 13, 25, 26]. Оксидловчи ва адсорбцион жараёнлар одатда газнинг кичк оқимларини ёки уни майин тозалаш учун ишлатилади. Мембранали технологиялар фақатгина кислотали компонентларни қисман йўқотилишини таъминлайди, ва иқтисодий нуқтаи назардан газни тозалаш юқори даражасига эришиш учун мақбул ҳисобланмайди.

1.1.1 Тозалашнинг хемосорбцион жараёнлари

Қўлланиладиган хемосорбентлар табиатига мувофиқ бу жараёнлар икки турга ажратилиши мумкин:

- алканоламинлар эритмаларидан фойдаланиб ўтказиладиган жараёнлар;
- иссиқ карбонат (сода) эритмаларидан фойдаланиб ўтказиладиган жараёнлар («Хот-пот» жараёнлари) [11].

Табиий газни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш кўплаб факторлардан боғлиқ бўлиб, уларнинг асосийлари бўлиб қўйидагилар ҳисобланади: хом-ашё газининг таркиби ва параметрлари, товар газининг

тозалашнинг талаб қилинадиган даражаси ва қўлланилиш соҳаси, энергия манбалари мавжудлиги ва параметрлари ва бошқ.

Газни водород сульфиддан тозалаш усуллари характеристикаси

1.1-жадвал.

Газни H_2S дан тозалаш усули	H_2S миқдори, %мол.	CO_2 миқдори, % мол.	Қўлланилиш и соҳаси	Изоҳ
Амин ли	0,5 дан юқори	1,3-1,4	Табиий ва нефть газлари	Афзалликлари: Бошланғич хом-ашёда H_2S ва CO_2 турли ишчи босим ва концентрацияларида газларни улардан тозалашни таъминлайди, бу абсорбентларда углеводородларнинг эрувчанлиги юқори эмас. Камчиликлари: H_2S ва CO_2 сақлаган газлардан H_2S ни селектив ажратиб олиш имконияти йўқлиги; аминларнинг регенерациясидан сўнг ажралиб чиқадиган кислотали газларни қайта ишлаш блокларини курмасдан газни тозалаш қурилмасини қуриб бўлмайди; қурилмаларнинг эксплуатацион харажатлари ва капитал сармоялар юқори.

Цеолитли	Кўпи билан 0,1	Чегараланмаган	Табиий газлар	Афзалликлари: юқори адсорбцион қобилиятда шудринг нуқтасининг жуда паст ҳароратини таъминлайди, адсорбентлар сув томчилари билан таъсирда барқарор бўлади. Цеолитлар газнинг исталган нисбий намлигида деярли доимий адсорбцион қобилиятга эга бўлади. Шу сабабли цеолитлар сув буғларининг паст парциал босимларида юқори фаолликни намоён қилади; демак, мазкур адсорбентлар кам сув миқдорига эга газларни қуриштида қўлланилиши мумкин. Ундан ташқари, молекуляр элақлар ҳароратнинг кенг интервалида юқори фаолликни сақлаб қолади. Камчиликлари: тозалаш жараёни даврийлиги, адсорбентлар регенерацияси қимматлиги ва аппаратуранинг нисбатан паст самарадорлиги
Уч валентли темир гидроксиди	1 гача	Чегараланмаган	Табиий газлар	Афзалликлари: H_2S нинг бошланғич газдаги концентрациясидан қатъий назар унинг газлан деярли тўлиқ йўқотилиши, CO_2 га нисбаан инертлиги, кичик капитал сармоялар. Камчиликлари: жараён даврийлиги, бунинг натижасида қурилманинг икки марта кўп сонини қўйиш, ёки регенерация вақтида газ тозаланишини тўхтатиш, ёки ютиб олувчини алмаштириш зарур бўлади, гидрат ҳосил бўлиш ҳароратига яқин ҳароратларда ва юқори босимларда гидратларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги
Поташли тозалаш (K_2CO_3)	3	10	Табиий газлар	Афзалликлари: жараён узлуксизлиги ва реагент арзонлиги, изотермиклик (кислотали газларнинг абсорбцияси ва десорбцияси бир хил ҳароратда амалга ошади, бу туфайли жараён схемасида совитгич бўлмайди); ютилган компонентларнинг эритмадан десорбцияси учун аминли тозалашга нисбатан камроқ сув буғи талаб қилинади. Камчиликлари: магистраль қворлар

				бўйлаб ташиладиган газга қўйилган меъёрларгача карбонат эритмалари билан тозалаш иқтисодий номувофиқ; бу ҳолатда газдан кислотали компонентларни аминли тозалаш орқали қўшимча чиқаришга тўғри келади; бу жараён коррозия хисобланади, шунингдек эритмадан қаттиқ заррачаларни чиқариш, кўпик ҳосил бўлишига қарши кураш муаммоси мавжуд.
Трилон-Б асосидаги ютиб олувчи эритма	0,15 гача	Чегараланмаган	Табиий газлар	Афзалликлари: H_2S ва CO_2 сақлаган газлардан H_2S ни селектив ажратиб олиш имконияти, бунда осон регенерацияланадиган реагент қўлланилади; регенерация учун ҳаво кислороди қўлланилади (жараён $0,8 \text{ кгс/см}^3$ ортиқча босимда олиб борилади, на вакуум, на регенерацияланадиган эритмаларни кейинчалик совитишли иситиш талаб қилинмайди); регенерация жараёнида элементар олтингугурт ҳосил бўлиб, уни чиқариш қийинчилик туғдирмайди. Камчиликлари: H_2S концентрацияси ошганида капитал сармоялар ошади

Триа- зин асоси- даги ютиб олувчи эритма	0,1 гача	Чегара ланмаг ан	Табиий ва нефть газлари	Афзалликлари: мазкур усул газ оқимларида мавжуд олтингугуртли бирикмалар билан селектив ва тезкор реакцияни таъминлаб, қаттиқ моддалар чўкмаларини ҳосил қилмайди ва атроф-муҳитга зарарли моддаларни чиқармайди. Реакция маҳсулотлари оқимдаги CO_2 миқдоридан қатъий назар газсимон ёки суюқ углеводородли оқимларда мавжуд сульфидлар билан селектив таъсирлашиб, сувда эрувчан ва осон чиқариладиган маҳсулотларни ҳосил қилади. Камчиликлари: бошланғич газда водород сульфид юқорироқ миқдоридан (1 г/м^3 дан ортиқ) реагентнинг сезиларли сарфи сабабли олтингугуртдан тозалаш жараёни рентабель бўлмайди.
--	-------------	------------------------	----------------------------------	--

Алканоламинли тозалаш

Газни олтингугуртдан тозалаш учун қўлланиладиган алканоламинлар ўзининг структураси бўйича бирламчи – моноэтаноамин (МЭА) ва дигликольамин (ДГА); иккиламчи – диэтаноамин (ДЭА) ва диизопропаноамин (ДИПА), учламчи – триэтаноамин (ТЭА) ва метилдиэтаноамин (МДЭА) турларига бўлинади. 1.1.2-жадвалда алканоламинлар ва уларнинг сувли эритмалари асосий физик-кимёвий хоссалари келтирилган [3, 13,25, 27].

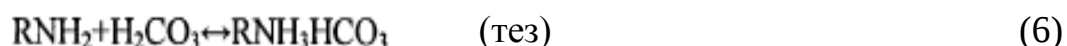
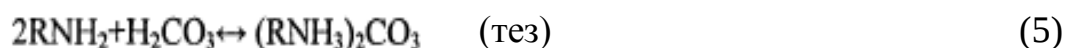
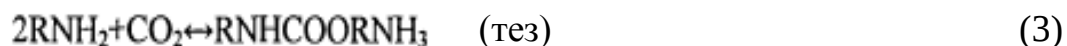
H_2S , CO_2 ва бошқа олтингугуртли компонентларнинг алканоламинлар сувли эритмалари билан ютилиши механизми.

Алканоламинлар кучсиз асослар бўлиб, кислотали компонентлар H_2S ва CO_2 билан осон реакцияга киришиб, сувда эрувчан тузларни ҳосил қилади.

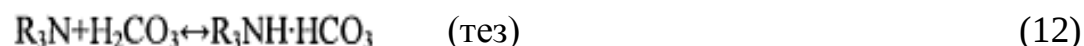
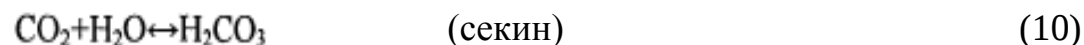
Алканоламинларнинг реакция қобиляти бирламчи > иккиламчи > учламчи каторда ўзгариб боради, ва ишқорийлиги билан корреляцияланади.

1. Водород сульфид билан ўзаро таъсири [28].

Барча алканоламинларнинг (бирламчи > иккиламчи > учламчи) водород сульфид билан ўзаро таъсирида мувофиқ сульфидлар ва гидросульфидлар ҳосил бўлиши содир бўлади.



Учламчи алканоламин

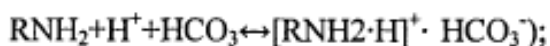
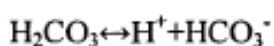
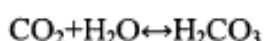


Келтирилган тенгламалардан кўриниб турибдики, бирламчи, иккиламчи ва учламчи алканоламинлар водород сульфид билан бир хил тарзда амин гидросульфиди ёки сульфиди ҳосил бўлиши билан таъирлашади, жумладан реакция дарҳол борадиган деб классификацияланади; CO_2 бирламчи ва иккиламчи алканоламинлар билан карбамат (ўрин алмашган карбамин кислотаси тузи RNHCOOH), яъни моноэтаноламмоний карбамати RNCOORNH_3 , диэтаноаммоний карбамати $\text{R}_2\text{NCOOR}_2\text{NH}_2$, шунингдек карбонат $(\text{RNH}_3)_2\text{CO}_3$ ва бикарбонат RNH_3HCO_3 ҳосил бўлиши билан таъсирлашиши мумкин. Иккала реакция ҳам тез деб классификацияланади, бироқ карбонат ва бикарбонат ҳосил бўлишига CO_2 сувда кўмир кислотаси H_2CO_3 ҳосил бўлиши билан секин реакция тўсқинлик қилиши мумкин.

Амин карбаматлари – нотурғун бирикмалар; ишқорий муҳитда улар бикарбонат ҳосил бўлиши билан секин парчаланadi (бирламчи амин мисолида):



Учламчи алканоламинда амин гуруҳда ($>\text{N}-$) атом H^+ мавжуд бўлмайди, шунинг учун карбамат ҳосил бўлиши билан тўғридан-тўғри реакция CO_2 бормайди, ўзаро таъсир эса кўмир кислотаси H_2CO_3 ҳосил бўлиши секин босқичи орқали боради:



якуний маҳсулотлар бўлиб бикарбонат ва карбонат ҳисобланади. Шундай қилиб, учламчи алканоламинларнинг H_2S (дарҳол реакция) ва CO_2 (секин реакция) тезликлари орасидаги фарқ бирламчи ва иккиламчи алканоламинларга нисбатан анча сезиларли бўлади.

Аминларнинг H_2S ва CO_2 билан реакциялари тезликлари орасидаги фарқ шунга олиб келадики, H_2S нинг аминлар билан ютилишида чегараловчи босқич бўлиб, одатда, унинг газ фазадан масса узатилиши, CO_2 нинг аминлар билан ютилишида эса – суюқ фазада диссоциацияси ҳисобланади. Бу ҳолат амалиётда H_2S нинг CO_2 билан аралашмаларида H_2S ни селектив ажратиб олиш учун қўлланилади.

Саноатда қўлланиладиган алканоламинларнинг физик-кимёвий хоссалари

1.2-жадвал.

Хоссалар кўрсаткичлари	Алканоламинлар					
	бирламчи		иккиламчи		учламчи	
	МЭА	ДГА	ДЭА	ДИПА	ТЭА	МДЭА
1	2	3	4	5	6	7
Молекуляр масса	61	105	105	133	149	119
Ионизация $\lg(K)$ си (pK_b)	4,71	4,58	5,22	5,47	6,35	6,17

Реакция иссиқлиги, кДж/моль, H ₂ S	51,51	53,39	39,99	41,52	31,70	35,69
CO ₂	84,46	86,96	66,50	71,65	64,47	58,97
0,1МПа да қайнаш харорати, °С	172	221	268	252	360	250
Термик парчаланиш бошланиши харорати, °С	230	220	210	210	190	230
Зичлик, ρ ₂₀ , г/см ³	1,015	1,085	1,094	1,006	1,126	1,038
Музлаш харорати, С	10,5	минус 9,5	27,5	42,0	21,2	минус 21
30°С даги солиштира иссиқлик сиғими, кДж/кг-С	2,72	3,4 (60% ρ- ρ, t=80 С)	2,47	2,89	2,26	2,32
Одатда қўлланиладиган сувли эритмалар концентрацияси, %масс.	20 гача	65-75	28 гача	-	-	35-50

Газни олтингугуртдан аминли тозалаш саноат жараёнлари.

XX асрнинг 50-йилларигача нефть ва табиий газлардан кислотали компонентларни (H₂S ва CO₂) ажратиб олишнинг ягона усули бўлиб [77,78] МЭА-жаарёни ҳисобланган. Уларни ютиб олувчи сифатида моноэтаноламин (МЭА) кенг қўлланилиши унинг юқори реакцион қобилият, тўйинган эритмаларнинг регенерацияси оддийлиги, H₂S дан тозалашнинг юқори даражасига эришиш имконияти, паст нархи каби афзалликлар билан белгиланган. Унинг камчиликлари бўлиб буғларининг юқори босими ҳисобланади, бу эса унинг ҳам тозаланган газ билан, ҳам тўйинган эритма регенерациясида кўп йўқотишлари ҳисобланади. МЭА COS ва CS₂ билан

кайтмас реакцияларга киришади, шунингдек МЭА регенерациясига нисбатан кўп иссиқлик сарфланади, чунки, юқорида айтиб ўтганимиздек, МЭА кислотали компонентлар билан фаол реакцияларга киришади, ва ҳосил бўлган бирикмаларни парчалаш учун кўпроқ энергия талаб қилинади. Газларни олтингугуртдан тозалаш жараёнлари техник-иқтисодий кўрсаткичлари нисбий таҳлили [13,93] шундай хулоса қилиш имконин бердики, моноэтанолламин кислотали компонентларни сақлаган парциал босими 0,15 МПа дан кичик бўлган газларни тозалаш учун жуда самарали абсорбент бўлиб ҳисобланади. МЭА-жараён тозаланадиган газнинг ҳатто паст босимларида ҳам (0,2 МПа гача) самарадорлигини сақлаб қолади. Бирок газ таркибида COS ва CS₂ мавжудлигида ундан фойдаланиш мақсадга мувофиқ бўлмайди.

Шу сабабли сўнгги пайтларда диэтанолламин (ДЭА) кенг қўлланилишга эга бўлиб қолди. ДЭА буғлари таранглиги МЭА га нисбатан пастроқ бўлади, бу эса унинг буғланишдан йўқотишларини камайтиради, ва регенерацияланган эритманинг абсорбцияга юқорироқ ҳароратда берилишига, ва шу орқали регенерацияланган эритмани совитишга харажатларни камайтиришга имкон беради. ДЭА қўлланилиши айниқса юқори босимда, H₂S ва CO₂ дан ташқари меркаптан, COS ва CS₂ сақлаган газларни тозалаш учун айниқса мақбулдир, чунки ДЭА улар билан регенерация босқичида осон диссоциацияланадиган бирикмаларни ҳосил қилади.

Берлин М.А.[1] маълумотларига кўра, эритмада ДЭА миқдори бошланғич хом-ашёда кислотали газларнинг миқдоридан ва эритманинг тўйиниш даражасидан боғлиқ равишда 20 дан 30% масс гача ўзгаради; эритмада кислотали газларнинг 0,05-0,08 м³/л концентрациясида 20-25%-ли диэтанолламин, 0,14-0,15 м³/л концентрациясида - 25-27%-ли эритма, кислотали газларнинг 0,15-0,17 м³/л концентрациясида эса 25-30%-ли диэтанолламин эритмаси ишлатилади (SPNA-ДЭА жараёни).

Диэтаноламин 25-27% концентрациясида ДЭА-тозалаш жараёнини кислотали газларнинг 0,2 МПа ва ундан ортиқ парциал босимларида [79] қўлланилади, SPNA-ДЭА (25-30% фаол модда) жараёни кислотали газларнинг 0,4 МПа ва ундан ортиқ парциал босимларида ишлатилади. Бу эритманинг керакли тўйинишини таъминлаш, ва бу орқали жараён афзалликларидан фойдаланиш имконини беради: SPNA-ДЭА жараёнида эритманинг тўйиниш даражаси 1-1,3 моль/моль ДЭА гача етади (МЭА-жараён учун 0,3-0,4 га қарши). Бироқ эритувчининг SPNA-ДЭА жараёнида юқори тўйиниш даражасига қарамай, ДЭА эритмасининг ютиб олиш қобилияти МЭА эритмасига нисбатан паст бўлади. Бунинг сабаби шундаки, МЭА кичикроқ молекуляр массага эга, демак, бир хил массавий концентрацияда у юқорироқ абсорбцион сифимга эга бўлади [12, 30-32].

Жараён афзалликлари: газнинг H_2S ва CO_2 дан COS ва CS_2 иштирокида (диэтаноламиннинг COS ва CS_2 билан реакцияси маҳсулотлари эритувчи регенерациясида H_2S ва CO_2 гача гидролизланади) майин тозаланиши таъминланади; диэтаноламин эритмаси жараён шароитларида кимёвий барқарор бўлади, осон регенерацияланади, тўйинган буғларнинг пст ҳароратига эга бўлади; жараённинг технологик ва конструктив жиҳозланиши қурилманинг тўғри эксплуатациясида соддалиги ва юқори ишончилиги билан ажралиб туради; абсорбция МЭА-жараёнга нисбатан 10-20 °C юқорироқ ҳароратда олиб борилади, бу эса оғир углеводородлар юқори миқдорини сақлаган газларни тозалашда (ёки эритмага суяқ углеводородлар тушиб қолишида) эритманинг интенсив кўпикланишини олдини олади.

Жараён камчиликлари: эритувчининг паст ютиб олиш қобилияти, абсорбент юқори солиштира сарфлари ва эксплуатацион харажатлар; хом-ашё газларда сақланган баъзи аралашмалар эритувчи билан қисман (CO_2) ёки тўлиқ (HCN) таъсирлашиб, регенерацияланмайдиган бирикмалар ҳосил қилади; меркаптан ва бошқа олтингугурт-органик бирикмаларнинг паст чиқарилиши.

МЭА-ва ДЭА-жараёнларнинг технологик схемалари, эритмани регенерацияланмайдиган бирикмалардан тозалаш узелидан ташқари, деярли фарқланмайди [80,82]. ДЭА-тозалаш курилмаларида уларни эритмани филтрлаш цўли билан йўқотилади (филтрлар орқали 10% гача циркуляцияланадиган эритма ўтказилади). МЭА-тозалаш курилмаларида бу мақсадда дистилляция ва филтрация ишлатилади (бу система орқали 4% гача эритма циркуляцияланади).

Шу қаторда турли хил алканоламинлардан фойдаланиб ишлаб чиқилган бир қатор махсус жараёнлар ва ютиб олувчилар ишлаб чиқилган [81]. Уларнинг ҳар бири ўз афзалликлари ва камчиликларига эга. Асосийлари бўлиб қўйидагилар ҳиобланади:

- Econamine жараёни, Fluor Daniel компанияси томонидан дигликольамин (ДГА) асосида ишлаб чиқилган [10, 12, 13, 15];

- Shell фирмаси томонидан ишлаб чиқилган абсорбент сифатида диизопропаноламин (ДИПА) қўллайдиган Adip жараёни [4, 12, 13];

- BASF фирмаси томонидан ишлаб чиқилган фаоллаштирилган МДЭА жараёни, бунда МДЭА оддий сувли эритмасига хос H_2S га селективликни бартараф қиладиган махсус активаторлар қўлланилади [11];

- Еххон фирмаси томонидан ишлаб чиқилган фазовий-мураккаблаштирилган аминлар қўлловчи Flexsorb абсорбентлар серияси [8-10, 33];

- МДЭА асосида ишлаб чиқилган Ucarsol эритувчилар туркуми, UOP компанияси [10, 34];

- ВНИИгаз томонидан МДЭА, ДЭА ва МСЭ (метил спирти эфирлари) аралашмасидан фойдаланиб ишлаб чиқилган комплекс абсорбент [35-38].

Эконамин жараёни.

Эритувчи сифатида фаол модда концентрацияси 60-65% масс (ДЭА-жараёндагига қарши 20-30%) бўлган дигликольамин (ДГА) сувли эритмаси ишлатилади. Мазкур эритувчи ёрдамида H_2S дан майин тозалашга (5,7 мг/м³ гача) эришилади. Дигликольаминнинг CO_2 , COS , CS_2 ва меркаптанлар билан

ўзаро таъсирлашишида осон регенерацияланадиган бирикмалар ҳосил бўлади (ДГА нинг CO_2 бўйича фаоллиги МЭА фаоллигига нисбатан юқори бўлади). Тозалаш жараёнида CO_2 , COS , CS_2 ва меркаптанларнинг юқори ажратиб олиниши таъминланади. ДГА эритмасининг тўйиниш даражаси 1л эритмага 4050 л кислотали газларгача етиши мумкин (МЭА-тозалашдаги 30-35л/л ўрнига) [1].

Қуйида газни МЭА (ДЭА) ва ДГА ёрдамида водород сульфиддан тозалашнинг баъзи технологик кўрсаткичлари келтирилган (бошланғи газда 5% ҳажм. атрофида H_2S бўлган) [4, 97]:

Газни МЭА (ДЭА) ва ДГА ёрдамида водород сульфиддан тозалашнинг
технологик кўрсаткичлари

1.3-жадвал

Кўрсаткичлар номи	МЭА+ДЭА	ДГА
Хом газ бўйича унумдорлик, минг $\text{м}^3/\text{соат}$	142,9	142,9
Циркуляцияланадиган эритма ҳажми, $\text{м}^3/\text{ч}$	163	126
Ютиб олувчининг ютиб олиш қобиляти, $\text{м}^3/\text{м}^3$	30	41
Тозаланган газдаги миқдори, л H_2S , $\text{мг}/\text{м}^3$ CO_2 , % ҳажм.	5,7 0,01	5,7 0,01
Эритувчи йўқотишлари (парчаланиш, олиб кетилиши ва бошқ.), $\text{м}^3/\text{йил}$	77,6 (ДЭГ-35,6%, МЭА-64,4%)	56,9

Жараёни бошланғис хом-ашёда кислотали газларнинг 1,5-8% миқдорида олиб бориш тавсия этилади. Дигликольамин тўйинган эритмаси регенерациясини вакуум сотида 13-17 кПа босимда ва регенератор пастки қисмининг 160- 170°C ҳароратида олиб бориш тавсия этилади. МЭА ва ДГА тозалаш технологик схемалари ва режимлари жەяarli бир хил. МЭА ва ДГА

алмаштирилиши абсорбент сарфини ва иссиқлик-энергия харажатларини 25-40% га пасайтиришга имкон беради.

Адип жараёни.

Эритувчи сифатида диизопропаноламин (ДИПА) сувли эритмаси ишлатилади—ундаги фаол модда миқдори 40% гача етиши мумкин [1]. Мазкур эритувчи ёрдамида газни водород сульфиддан майин тозалаш ($1,5\text{ мг/м}^3$ гача) таъминланади, диизопропаноламин бир вақтнинг ўзида газни углерод диоксиддан, COS ва RSR дан тозалай олади. ДИПА эритмасининг CO_2 бўйича фаоллиги МЭА эритмасига нисбатан паст. Тозалаш жараёнида 40-50% гача COS ва RSR ажратиб олинади. Диизпропаноламиннинг CO_2 , COS ва RSR билан ўзаро таъсирлашишида осон регенерацияланадиган бирикмалар ҳосил бўлади, шунинг учун ДИПА нинг олтингугурт ва кислород сақлаган бирикмалар билан ўзаро таъсирлашишидан парчаланиши МЭА-жараёнга нисбатан анча камроқ (ДИПА эритмаси регенерациясига буғ сарфи МЭА-жараёнга нисбатан 2 марта кам, ва тахминан 1 кг/м^3 кислотали газни ташкил қилади).

Адип жараёнида углеводородларнинг эрувчанлиги катта эмас, шунинг учун уларнинг кислотали газлардаги миқдори 0,5% ҳажм. дан ошмайди. МЭА-тозалаш ва Адип жараёни технологик схемалари бир-биридан кўп фарқ қилмайди, шунинг учун МЭА-тозалаш қурилмалари диизопропаноламин билан ишлашга осон ўтказилиши мумкин.

Қуйида МЭА ни диизопропаноламинга алмаштиришдан сўнг қурилмалар бирининг баъзи технологик кўрсаткичлари келтирилган [1]:

Газни диизопропаноламин ёрдамида водород сульфиддан тозалаш
технологик кўрсаткичлари

1.4-жадвал.

Кўрсаткичлар	МЭА-жараён	Адип жараёни
Хом газ бўйича унумдорлик, минг м^3 /соат	156,25	156,25
Циркуляцияланадиган эритма ҳажми, м^3 /ч	162	126

Тозаланган газдаги миқдори, л H_2S , мг/м ³ CO_2 , % хажм.	5,7 0,01	5,7 0,01
Ютиб олувчининг ютиб олиш қобилияти, м ³ кислотали газлар 1 м ³ эритувчига	30	41
Буғ сарфи, т/соат	23	18,2

BASF фирмаси томонидан ишлаб чиқилган фаоллаштирилган (CO_2 ютилишига нисбатан) МДЭА эритмасидан фойдаланиб жараёни [11,64,65]. Бунда қўлланиладиган махсус активаторлар МДЭА оддий сувли эритмасига хос H_2S га селективликни бартараф қилади, ва эритувчи кимёвий (оғир углеводородлар ютиб олинишига нисбатан инертлик) ва физикавий (декомпрессия йўли билан қисман регенерация имконияти) абсорбентлар афзалликларини мужассамлаштирган хоссаларни намоён қилиб, бу МЭА ва ДЭА-жараёнларга нисбатан сезиларли тежамликни олиш имконини беради. Бироқ қайд этиб ўтиш лозимки, бу ҳолат фақатгина газнинг ўртача ва юқори босимларида мос келади.

Еххон компанияси (США) [11, 64, 65] фазовий-мураккаблаштирилган аминлар қўлловчи Flexsorb абсорбентлар сериясини ишлаб чиқди. Масалан, Flexsorb-SE эритувчиси CO_2 юқори миқдорини сақлаган газдан H_2S ни селектив йўқотиш имконини беради. Унинг асосида модификацияланган Flexsorb-SE Plus эритувчиси яратилган бўлиб, ундан водород сульфид десорбцияси осонлаштирилган.

UOP компанияси Ucarsol эритувчилар туркумини ишлаб чиқарди. Бу эритувчилар МДЭА асосида ишлаб чиқилган, ва H_2S га нисбатан юқори селективликка, кимёвий барқарорликка эга, уларнинг эритмада 50% гача массавий миқдорида ҳам коррозия бўлмайди. Улар шунингдек паст кўпикланишга, буғларнинг паст босимида эга, ва тўйинган эритма регенерацияси учун кам иссиқликни истеъмол қилади.

1.1.2.Физик эритувчилардан фойдаланиб газни тозалаш жараёнлари

Физик абсорбцияга асосланган жараёнлар асосан C_{5+} миқдори минимал бўлган “қуруқ” газларни тозалашда, ва парциал босим 0,2-0,4МПа да қўлланилади.

Физик абсорбция учун [11,64,70] одатда эрийдиган газ билан реакцияга киришмайдиган сув, органик эритувчилар – ноелектролитлар, ва уларнинг суви эритмалари ишлатилади. Газларни тозалаш амалга ошириладиган ҳарорат ва босим интервалларида босим ошиши ва ҳарорат пасайишида табиий газлар компонентларининг физик ютиб олувчилардаги эрувчанлиги ошади. Шунинг учун газларни кислотали компонентлардан тозалашни газ аралашмасидаги юқори парциал босимларда амалга ошириш мақсадга мувофиқ бўлади. Бунга абсорберга киришдан олдин газ босимини ошириш йўли билан эришилса бўлади, бироқ газ босимини ошириш шу қаторда аралашмадаги углеводородлар парциал босимлари ошишига ҳам олиб келади, ва бу орқали уларнинг физик ютиб олувчилардаги эрувчанлигини оширади. Шу сабабли аралашмадаги кислотали компонентлар паст концентрацияларида газ босими ошиши ютиб олувчининг солиштира сарфи камайишига олиб келса ҳам, газни тозалаш жараёнлари самарадорлигини ошириш учун етарли бўлмайди, чунки углеводородлар эрувчанлиги ошиши натижасида жараён танлаб олиш қобилияти паст даражада қолаверади. Ундан ташқари, қурилмада паст босимдаги газларнинг чиқиши ошади. Газ олтингугурти олиш қурилмалари талабларига жавоб берадиган кислотали газ олинишини таъминлаш учун десорбердан олдин тўйинган эритманинг кўп босқичли газсизлантирилишини ўтказиш лозим, бу эса қурилманинг металл сарфини оширади. Сепарациянинг турли босқичларида олинадиган газлар маълум миқдорда олтингугуртли бирикмаларни сақлайди. Бу оқимларнинг утилизацияси жиддий муаммо бўлиб ҳисобланади, чунки қўшимча тозалаш билан, бир қатор ҳолларда эса яна оқимга хом-ашё газини компримерлаш ва узатиш билан ҳам боғиқ бўлади. Шунинг учун газларни тозалаш учун физик ютиб олувчилардан фойдаланиш фақатгина аралашмадан ажратиб

олинадиган компонентларнинг юқори концентрациясида амалга ошириш мақсадга мувофиқ.

Физик жараёнлардан энг кўп қўлланиладиган турлари бўлиб Флюор, Селексол, Пуризол жараёнлари ҳисобланади.

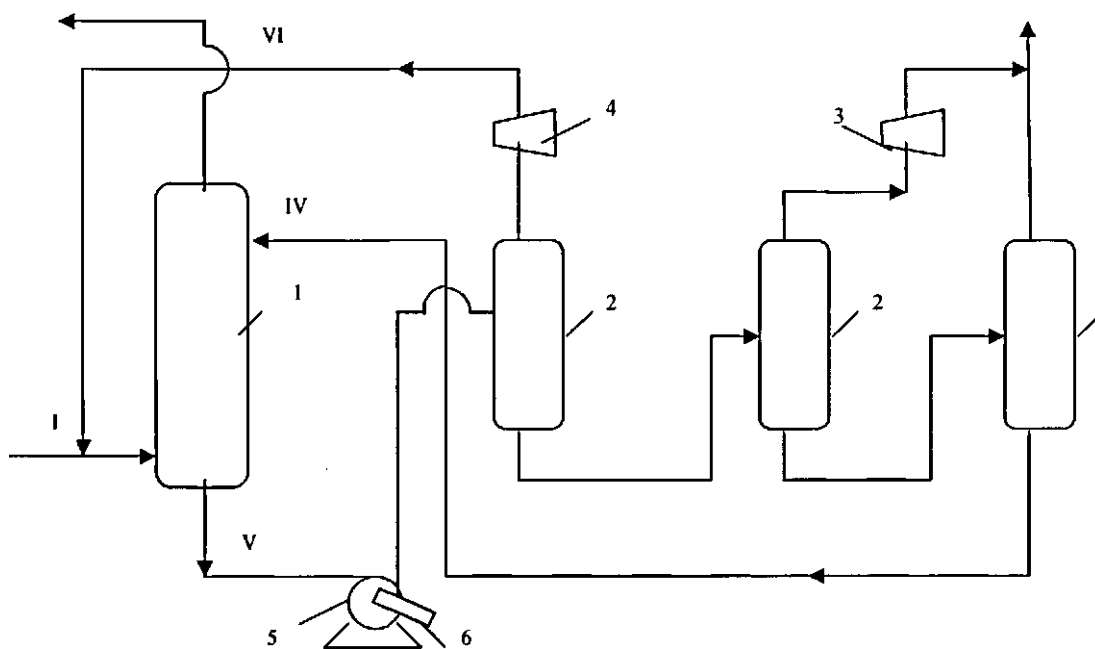
Флюор жараёни. Абсорбент сифатида пропиленкарбонат кенг қўлланилади. Пропиленкарбонат водород сульфидни, CO_2 , COS , CS_2 , RCH ва углеводородларни яхши эритади, оддий углеродли пўлатларга нисбатан кучсиз коррозия таъир кўрсатишга эга, жараён шароитларида кимёвий барқарор, тўйинган буғлар паст босимига эга. Флюор жараёни CO_2 юқори миқдорига ва $\text{CO}_2\text{:H}_2\text{S}$ кичик нисбатига эга табиий, нефть ва технологик куруқ газларни тозалаш учун ишлатилиши мумкин [11, 65, 70].

Бошланғич хом-ашёда кислотали компонентларнинг умумий парциал босими 0,4МПа дан юқори бўлганида энг қулай шароитлар яратилади.

Абсорбция 0 дан -6С гача интервалда олиб борилади (совитиш аммиакли совитиш цикли ҳисобидан амалга оширилади).

Абсорбент регенерацияси [84, 85] одатда иссиқлик келтирмасдан босимни босқичли пасайтириш йўли билан амалга оширилади – бунинг учун курилмада бир нечта сепаратор мавжуд.

Биринчи сепаратордан кейин чиқадиган экспанзер газ компримерланади, ва бошланғич хом-ашё гази билан абсорберга узатилади, чунки унинг таркибида катта миқдорда углеводородлар ва кислотали компонентлар мавжуд бўлади. Мазкур газ олтингугурт ишлаб чиқариш курилмаларида хом-ашё сифатида, ёки ёқилғи сифатида ишлатила олмайди [90, 95].



1.1-расм. Флюор жараёнининг технологик схемаси:

1-абсорбер; 2-сепаратор; 3-турбодетандер; 4-компрессор; 5- гидравлик турбина; 6-узатма.

I- хом газ; II- кислотали газ; III-тозаланган газ; IV-регенерацияланган абсорбент; V-тўйинган абсорбент; VI-рециркулят-газ.

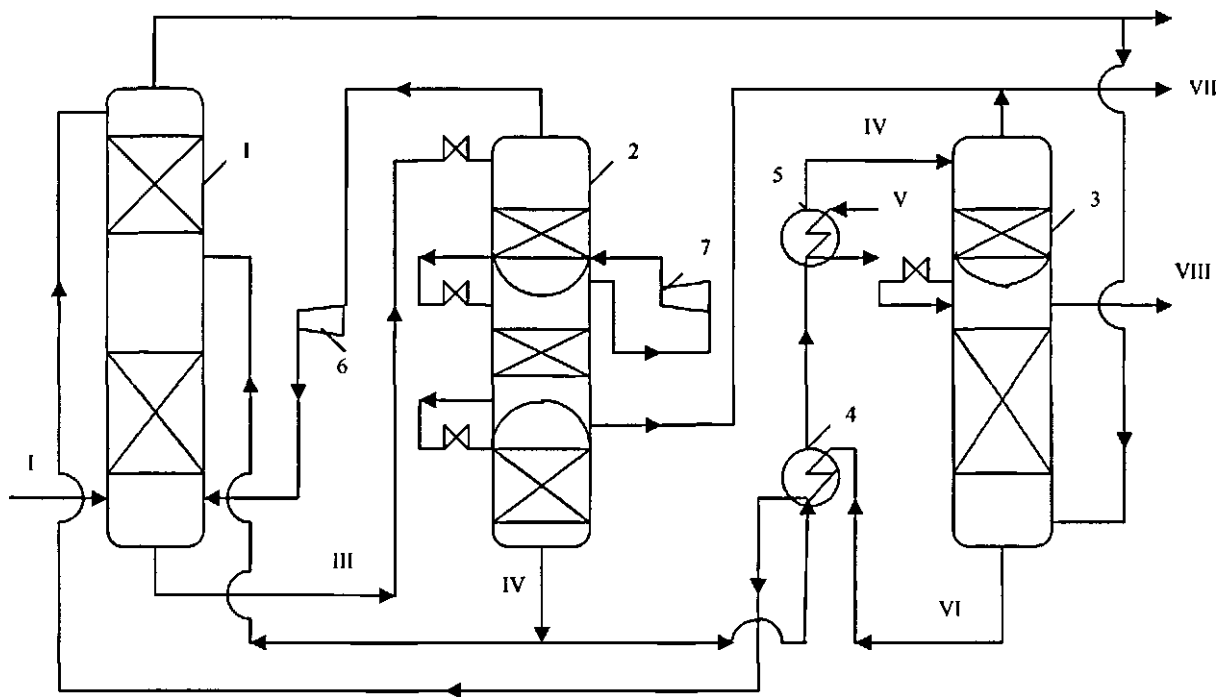
Флюор жараёнида эритмани дросселлашда бўшаб чиқадиган тўйинган абсорбент энергияси гидротурбинада регенерацияланган абсорбентни хайдайдиган насос узатмаси учун ишлатилади (абсорбент йўқотишлари 16г/1000м³ хом газни ашқил қилади).

Селексолжараёни. Абсорбент сифатида полиэтиленгликоль диметил эфири (ДМЭПЭГ) ишлатилади. Бу эритувчи захарли эмас, жараёни шароитларида кимёвий барқарор, кўпикланмайди, коррозия фаолликка эга эмас, оқова сувларини биологик тозалашда осон парчаланади, юқори селективликка эга ва CO₂ иштирокида водород сульфидни ажратиб олиб чиқаришни таъминлайди (20С да ва 0,1МПа босимда H₂S эрувчанлиги CO₂ га нисбатан 10 марта юқори) [65, 64, 98].

Селексол жараёни Эллайд Кемикл Корпорейшн фирмаси томонидан 1960-йиллар охирида ишлаб чиқилган. Биринчи қурилма CO₂ юқори миқдорига ва водород сульфид кичик миқдорига эга сунъий углеводород

газини тозалаш учун мўлжалланган. 1970-йилларда жараён водород сульфид ва CO_2 ўртача ва юқори миқдорида эга табиий газларни майин тозалаш учун қўлланилди (мазкур жараёни ёрдамида 97% гача водород сульфид ва 85% гача углерод диоксиди ажратиб олинади). Полиэтиленгликоль диметил эфири эритувчилик қобилияти турли моддаларга нисбатан қўйидагича ошиб боради: $\text{C}_2\text{H}_6 < \text{CO}_2 < \text{C}_3\text{H}_8 < \text{C}_4\text{H}_{10} < \text{COS} < \text{C}_5\text{H}_{12} < \text{H}_2\text{S} < \text{CH}_3\text{SH} < \text{CS}_2 < \text{C}_7\text{H}_{16} < \text{H}_2\text{O}$. Бу ердан кўриниб турибдики, ДМЭПЭГ кислотали компонентлар билан бир каторда углеводородларни ҳам яхши эритади. Бу жараён қўлланилиши соҳасини чегаралайди – оғир углеводородларни дастлаб чиқариб олмасдан у фақатгина курук газларни куритиш учун ишлатилиши мумкин.

ДМЭПЭГ эритувчиси юқори селективликка эга, ва CO_2 иштирокида водород сульфидни ажратиб чиқаришни таъминлайди. Кўрсатилган хусусият муҳим амалий аҳамият касб этади, чунки бу ҳолатда тозалашнинг икки босқичидан фойдаланиб, биринчи босқичда олтингугурт ишлаб чиқариш учун яхши хом-ашёни олиш (кисотали газлар H_2S юқори концентрациясига эга), ва иккинчи босқичда товар углерод диоксид олиш учун яхши хом-ашёни олиш мумкин. Шунинг учун Селексол жараёни иккала маҳсулотни ишлаб чиқариш зарёриятида анча самарали бўлиши мумкин. Ишчи босим оширилишида ва бошланғич газдаги H_2S ва CO_2 миқдори оширилишида жараён самарадорлиги ҳам ортади ($15,6^\circ\text{C}$ ва $6,9\text{МПа}$ да H_2S эрувчанлиги CO_2 га нисбатан 9,6 марта юқори бўлади). Селексол жараёни [65, 70] юқори мослашувчанликка эга – бошланғич газдаги кислотали компонентлар миқдори тозалаш сифатини ёмонлаштирмасдан кенг диапазонларда ўзгариши мумкин. Абсорбент сарфи – 1000 м^3 бошланғич хом газга тахминан 1 м^3 . Селексол усули бўйича газни тозалашда одатда кўпи билан 50% CO_2 ажратиб олинади. Селексол қурилмаларида абсорбция жараёнининг технологик режими: ҳарорат турли объектларда 10 дан 15°C гача ўзгариб туради, босим одатда 6,8-7 МПа чегарасида ушлаб турилади.



1.2-расм. Селексол жараёнининг технологик схемаси:

1-абсорбер; 2- I босқич регенератори; 3- II босқич регенератори; 4- иссиқлик алмашиниш қурилмаси; 5-буғ иситгич; 6, 7- компрессорлар

I-хом газ; II- тозаланган газ; III- тўйинган абсорбент; IV- қисман регенерацияланган абсорбент; V- сув буғи; VI-регенерацияланган абсорбент; VII-кислотали ва бошқа газлар; VIII-ёқилғига регенерация газ.

Газни дағал тозалашда абсорбент регенерацияси иссиқлик келтирмасдан системадаги босимни кўп босқичли пасайтириш йўли билан амалга оширилади. Газни майин тозалашда (масалан, CO_2 миқдорини 0,5% ва ундан кичик) регенерация жараёни юосимни дросселлаш ва иссиқликни келтириш йўли билан амалга оширилади, баъзи ҳолаларда эса – ажратиб олинадиган компонентларнинг чуқур буғлатилишини таъминлаш учун – буғлатиш колоннасининг куб қисмига ҳаво, табиий ёки бошқа (бизнинг ҳолатда инерт) газ узатилади.

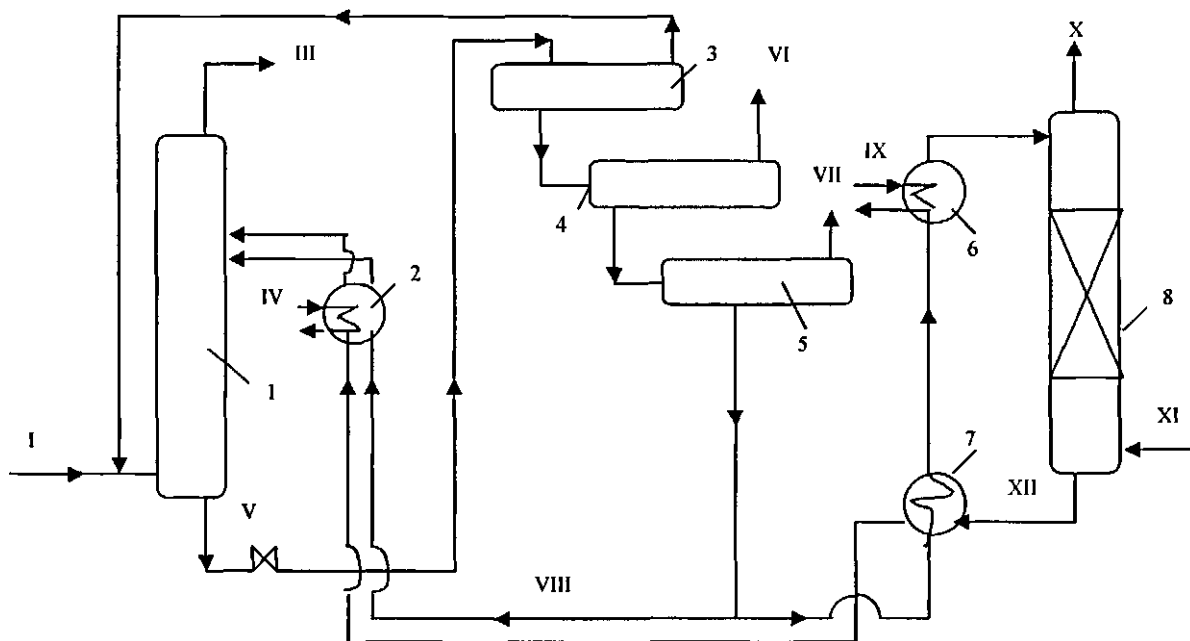
Эритмани дросселлашда ҳосил бўладиган энергия насос ва компрессорлар учун совуқлик ишлаб чиқариш ва узатма учун ишлатилади. Селексол жараёнини амалга ошириш учун МЭА-жараёнга нисбатан анча

камроқ эксплуатацион ва капитал харажатлар талаб қилинади: эксплуатацион харажатлар 30% га, капитал харажатлар 70% га камаяди.

Пуризол жараёни. Абсорбент сифатида N-метилпирролидон (NMP) ишлатилади. N-метилпирролидон захарли эмас, водород сульфид, CO_2 , RSH и углеводородларни яхши эритади, сув буғларини ютиб олади, коррозион таъсир кўрсатмайди, кимёвий барқарор, оқова сувларини биологик тозалашда осон парчаланади, юқори селективлик билан характерланади, ва CO_2 иштирокида водород сульфидни ажратиб чиқаради [99]. Системада суяк углеводородларнинг мавжудлигида N-метилпирролидон кўпикланади. N-метилпирролидон тўйинган буғлари юқори босими сабабли махсус чоралар кўрилмаганида уларнинг йўқотишлари жиддий бўлиши мумкин: NMP йўқотишларини камайтириш учун тозаланган газ Пуризол курилмаларида тозаланади.

Жараён Лурги фирмаси томонидан ишлаб чиқилган. Биринчи саноат курилмаси 1963й илда ФРГ да, табиий газни CO_2 ва H_2S дан тозалаш учун йўлга қўйилган (газ бўйича унумдорлик - 50 минг.м³/соат, олтингугурт бўйича унумдорлик - 4,2 т/соат) [64, 65]. Пуризол-жараён газларни CO_2 ва H_2S дан уларнинг бошланғич хом-ашёдаги турли концентрацияларида майин ва дағал тозалаш учун ишлатилади. NMP эритувчининг юқори селективлиги сабабли Пуризол курилмалари кислотали газлари анча юқори $\text{H}_2\text{S}:\text{CO}_2$ нисбатига эга, шунинг учун улардан Клаус усули бўйича олтингугурт ишлаб чиқариш учун ишлатиш мумкин. CO_2 ва H_2S миқдоридан ва тозалашнинг зарури йчуқурлигидан келиб чиққан ҳолда кислотали компонентлар абсорбциясини мазкур курилмаларда бир ёки икки босқичда амалга оширилади. Абсорбция жараёнининг технологик режими: бошланғич абсорбент ҳарорати 20-28°C, хом газ ҳарорати турли объектларда 0 дан 15°C гача ўзгариб туради, босим 5-7,5 МПа чегараларида ушлаб турилади.

1.3-расмда H_2S юқори миқдорига (4-34% ҳажм.) ва CO_2 нисбатан паст миқдорига (6-11% ҳажм.) эга газни тозалаш учун мўлжалланган Пуризол курилмасининг принципиал технологик схемаси келтирилган.



1.3-расм. Пуризол қурилмасининг принципиал технологик схемаси:

1-абсорбер; 2-совитгич; 3,4,5 –юқори, ўртача ва паст босим сепараторлари; 6,7 –иссиқлик алмашилиш қурилмалари; 8-буғлатиш колоннаси.

I-хом газ; II- H_2S ва CO_2 юқори миқдорига эга циркуляцион газ; III- тозаланган газ; IV- совитиш агенти; V- тўйинган абсорбент; VI, VII- ёқилғига экспанзер газ; VIII- қисман регенерацияланган абсорбент; IX- иссиқлик ташувчиси; X-кислотали ва бошқа газлар; XI- табиий газ (H_2S ва CO_2 буғлатилишини яхшилаш учун узатилади) XII- регенерацияланган абсорбент.

Газни дағал тозалашда абсорбент регенерацияси одатда иссиқлик келтирмасдан системада босимни кўп босқичли пасайтириш йўли билан амалга оширилади, газни майин тозалашда эса (масалан, H_2S миқдорини 5,7 мг/м³ ва ундан пас миқдоргача келтиришда) босимни дросселлаш ва иссиқлик келтириб йўли билан амалга оширилади.

Баъзи ҳолларда кислотали компонентларни чуқур буғлатишни таъминлаш учун эритувчини паст қолдиқ босимда регенерацияланади, колонна-регенератор куб қисмига эса инерт газ (азот, ҳаво ва бошқ.) узатилади. Регенерация I босқичи экспанзер газни системада рециркуляцияланади, чунки

у асосан энгил углеводородлардан ва кислотали компонентлардан иборат бўлади. Абсорбердан чикувчи тозаланган газ NMP эритувчисини сақлайди, шунинг учун у сув билан суғориладиган махсус колоннага келиб тушиб, бу ерда газдан эритувчи ажратиб олинади (сувли эритманинг регенерациясидан сўнг N-метилпирролидон системага қайтарилади).

1.1.3 Аралаш эритувчилар билан абсорбция

Сўнгги йилларда алканоламинларнинг органик эритувчилардаги аралашмалари (ёки сув ва органик эритувчилар аралашмаларида) газни тозалаш усуллари ишлаб чиқилди [11, 64, 65]. Пастроқ иссиқлик сиғимлари, тўйинган буғлар босими ва буғланиш иссиқликларидан ташқари, органик эритувчиларнинг афзаллиги бўлиб шу ҳисобланадики, босим остида абсорбцияда уларнинг ўзлари CO_2 ни ютиб олишни бошлашади (физик абсорбция ҳисобидан), жумладан эриган газнинг бу қисмининг десорбцияси фақатгина босимни олиб ташлаш орқали эришилади.

Эритмада органик абсорбентларнинг мавжудлиги турли аралашмадан, масалан алканоламинлар билан таъсирлашмайдиган органик олтингугуртли бирикмалардан комплекс тозалашни амалга ошириши имконини беради. Шунингдек, эритмадаги сувнинг кичик концентрациясида тозалаш билан бир қаторда газни қуриштиришни ҳам амалга оширса бўлади. Фақатгина физик абсорбциядан ташқари бу ҳолатда тозалашнинг майин даражасига ҳам эришса бўлади.

Мазкур жараённинг турли хил вариантлари ишлаб чиқилган [3]. Алканоламин сифатида МЭА, ДЭА, ДИПА ишлатилади, органик суюлтирувчи сифатида эса сульфолан («Сульфинол» жараёни), метанол («Амизол» жараёни), шунингдек N-метилпирролидон, тетрагидрофурил спирти, бензил спирти ва органик бирикмаларнинг турли синфларига мансуб бошқа маҳсулотлар ҳам ишлатилади.

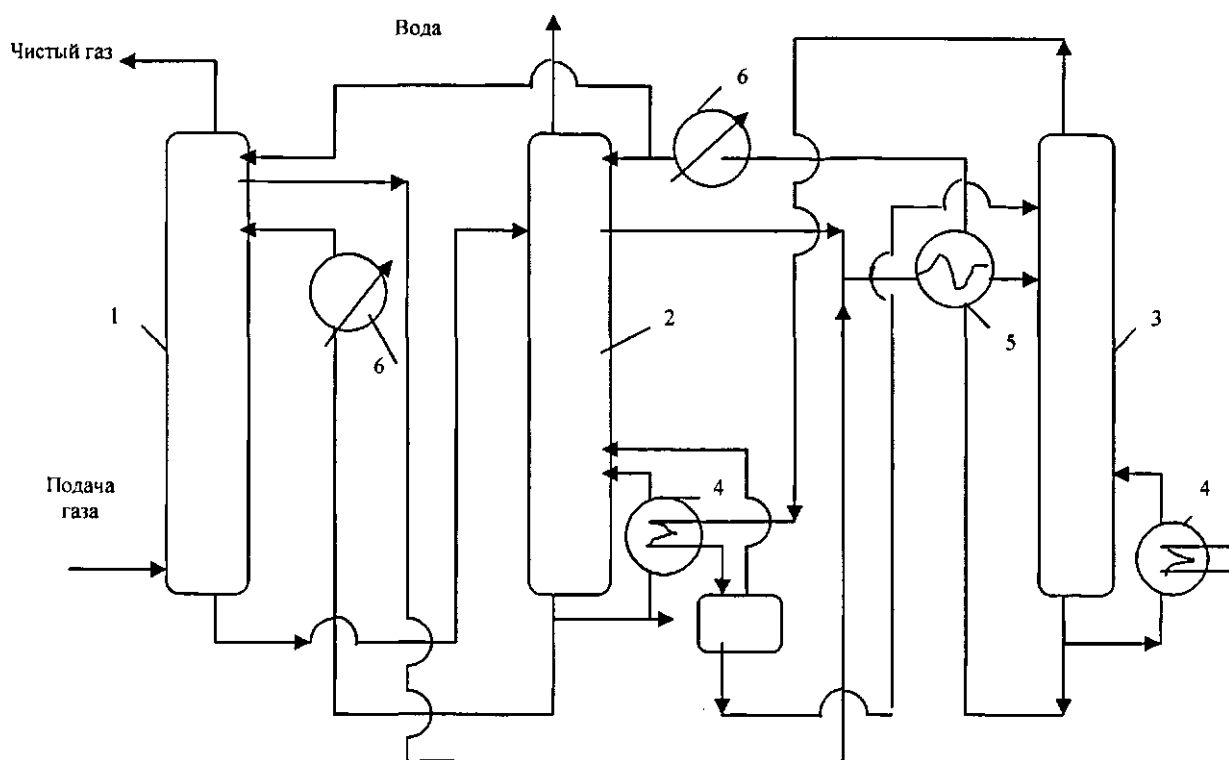
“Амизол” жараёни. Мазкур жараён ДЭА ёки МЭА нинг метанолдаги эритмалари билан абсорбциясига асосланади. Жараён схемаси 1.4-расмда

келтирилган. Абсорбент комплекс тарзда H_2S , CO_2 , меркаптанларни, углеводородларни ва намликни ютиб олади. Абсорбция жараёни 35 С да, регенерация жараёни эса 80 С да олиб борилади. Бу илгари маълум жараёнларга нисбатан иссиқлик сарфини, иссиқлик алмашилиш қурилма харажатларини камайтириш имконини беради [64, 65, 70].

Жараён камчилиги – метанол буғлари катта миқдорининг олиб кетилиши, шунинг учун газни сув билан ювиш зарур бўлади, бироқ ювиш сувлари ретификацияси учун иссиқлик сарфи катта эмас, метанол йўқотишлари эса кичик бўлади. Жараён 2,94 МПа (30кгс/см²) ва 20°С да ўрганилди [3]. Этаноламинларнинг CO_2 ва COS билан иккиламчи реакциялари сувли эритмаларга нисбатан анча секин боради (уларнинг тезлиги МЭА-тозалашга нисбатан 10 марта , ва ДЭА-тозалашга нисбатан 100 марта пастроқ бўлади). Эритмадаги аралашмаларнинг концентрацияси аста-секин ошиб боради, ва эксплуатациянинг 1-2 йилидан сўнг эритманиқайта ҳайдаш лозим.

“Амизол” жараёни аммиак ишлаб чиқаришда табиий газни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш учун ва конвертацияланган газни CO_2 дан тозалаш учун ишлатилиши мумкин. Мазкур схемада абсорбент оқимлари табиий ва конвертацияланган газни тозалашдан сўнг битта регенераторда регенерацияланади.

1.4-расмда “Амизол” жараёнининг принципиал технологик схемаси келтирилган

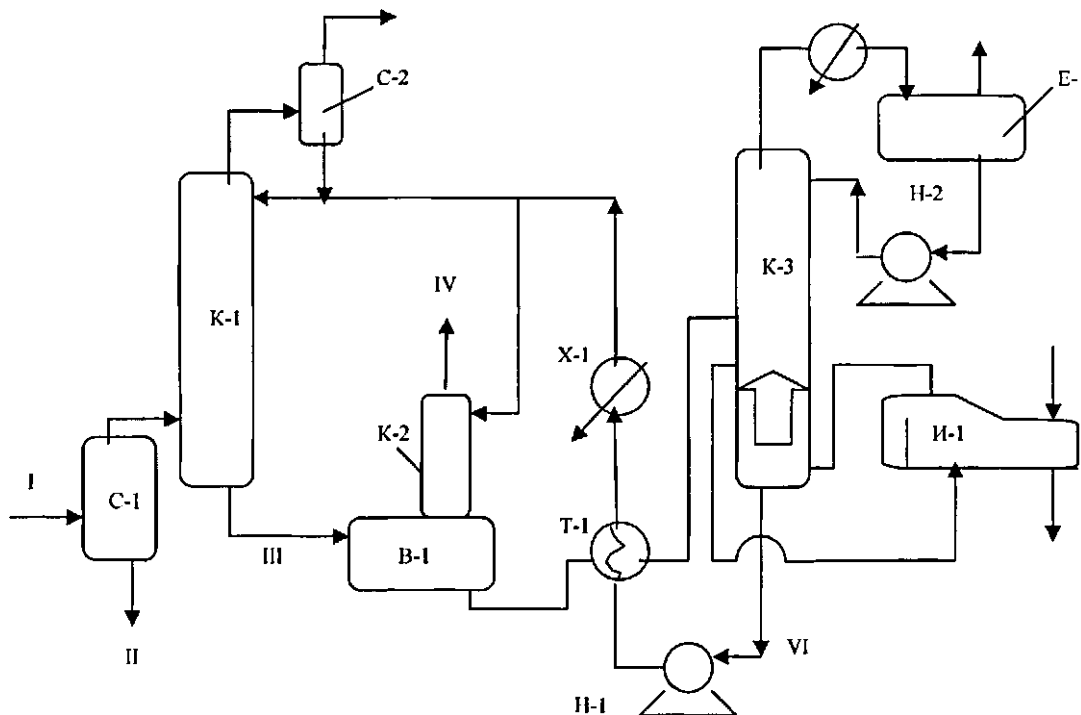


1.4-расм. “Амизол” жараёнининг схемаси

1-абсорбер; 2-регенератор; 3- метанол ректификацияси колоннаси; 4- кайнатгичлар; 5- иссиқлик алмашилиш қурилмалари; 6- совитгичлар.

Физик ва кимёвий ютиб олувчилар аралашмасини ишлатувчи жараёнлар орасидан энг кўп қўлланилишга “Шелл Ойл Компани” фирмаси томонидан ишлаб чиқилган Сульфинол жараёни эга [64,65,70]. Бу жараёнда ютиб олувчиларнинг асосий компоненти бўлиб тетрагидротиофен диоксиди $(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2$ ҳисобланади (техник номи сульфолан). Эритманинг иккинчи компоненти сифатида диизопропаноламин (ДИПА) қўлланилади. Бу компонентларнинг нисбати тозаланадиган газ таркибидан боғлиқ равишда турлича бўлиши мумкин. Абсорбентнинг тахминий таркиби: 30% ДИПА, 64% сульфолан ва 6% сув. Эритмада сувнинг мавжудлиги унинг қотиш ҳароратини 8-10 дан -2°C гача туширади. Сульфолан газ компонентларига нисбатан кимёвий инерт ҳисобланади, ва физик ютиб олувчи сифатида ҳаракат қилади. ДИПА кислотали компонентларни уларнинг аралашмадаги парциал босимга деярли сезилувчан бўлмаган хемосорбция натижасида ажратиб олади. Шу сабабли комбинацияланган абсорбент паст, ўртача ва

юқори парциал босимларда юқори ютиб олиш сиғимига эга бўлади. Сульфинол учун кислотали газлар бўйича сиғим газ таркибидан ва жараёни олиб бориш шароитларидан боғлиқ равишда 30 дан 127 м³/м³ гача ўзгариб туради (таққос учун, МЭА эритмасида 23-30 м³/м³).



1.5-расм. Газни “Сульфинол” жараёни бўйича тозалаш қурилмасининг принципаал технологик схемаси

С-1, С-2 - сепараторлар; К-1, К-2- абсорберлар; К-3- десорбер; В-1 - дегазатор; И-1 - буғлатгич; Е-1 –суғориш сиғими; Х-1, Х-2 - совитгичлар; Т-1 – рекуператив иссиқлик алмашиниш қурилмаси; Н-1, Н-2 - насослар;

І-хом-ашё газ; ІІ- томчили суюқлик; ІІІ- қуритишга тозаланган газ; ІV- дегазация тозаланган газ; V- Клаус қурилмасига кислотали газ; VI- сульфинол регенерацияланган эритмаси.

Сульфинол юқорироқ сиғими унинг кичикроқ солиштирма сиғимини белгилайди, габаритлари кичикроқ қурилмани ва ташиш системасини талаб қилади. Тўйинган сульфинол регенерацияси учун аминли жараёнларга нисбатан 30-80% камроқ энергия талаб қилинади.

Сульфинол у билан таъсирлашадиган пўлат сиртларда химоя плёнкасини ҳосил қилиш қобилияти сабабли ҳатто водород сульфиди билан тўйинишида ҳам қурилманинг коррозиясини деярли чақирмайди. Ундан ташқари, эритма

газда оғир углеводородлар мавжудлигида ҳам кўпик ҳосил қилишга қарши барқарор бўлади.

Сульфинолнинг бошқа яна бир афзаллиги бўлиб газни бир вақтнинг ўзида нафақат H_2S ва CO_2 дан, балки янада COS , CS_2 ва тиоллардан тозалаш қобилияти ҳам ҳисобланади. МЭА дан фарқли равишда ДИПА углерод олтингугурт оксиди билан регенерацияланмайдиган бирикмасини ҳосил қилмайди, бу эса унинг йўқотишларини камайтиради. ДИПА углерод олтингугурт оксиди билан ДИПА-оксазолидон ҳосил қилиб, у ўз навбатида газнинг кислотали компонентларининг яхши ютиб олувчиси бўлиб ҳисобланади. ДИПА-оксазолидон эритманинг фильтрациясида ундан осон чиқарилади.

Сульфолан ва ДИПА газни тозалаш шароитларида тўйинган буғларнинг паст босимларига эга бўлади [64, 65, 70], шунинг учун унинг тозаланган газ билан йўқотишлари сезилмас бўлади.

Сульфинол жараёнида газни тозалашда абсорбентнинг углеводородлар билан тўйинганлиги аминли эритмаларга нисбатан юқори бўлади. Демак, дегазация газлари юқори чиқиши эҳтимоли мавжуд. Дегазация газларида H_2S концентрацияси ҳам аминли қурилмаларда аналогик шароитларда юқори бўлади. Шунинг учун дегазация газларини алоҳида колоннада тозалаш (1.5-расм), ёки компрессор ёрдамида асосий абсорберга узатиш тавсия қилинади. Кўп ҳолларда паст босим абсорбери иккала абсорбер учун умумий бўлган дегазатор устига ўрнатилади.

“Сульфинол” тозалаш қурилмалари эксплуатацияси жараёнида маълум қийинчиликлар юзага келди. Масалан, абсорбердан сўнг тўйинган эритма линиясида босим олиб ташланишида газнинг тез десорбцияси бошланади. Икки фазали оқим ҳаракати натижасида кавитация ҳисобидан қувурлар вибрацияси содир бўлиб, у қувурларнинг шикастланишига олиб келиши мумкин (агар махсус чоралар кўрилмаган бўлса). Ундан ташқари, эритманинг кўпикланиши ҳам содир бўлиш эҳтимоли мавжуд бўлиб, унинг олдини олиш учун кўпикланишга қарши восита қўшилиши талаб қилинади.

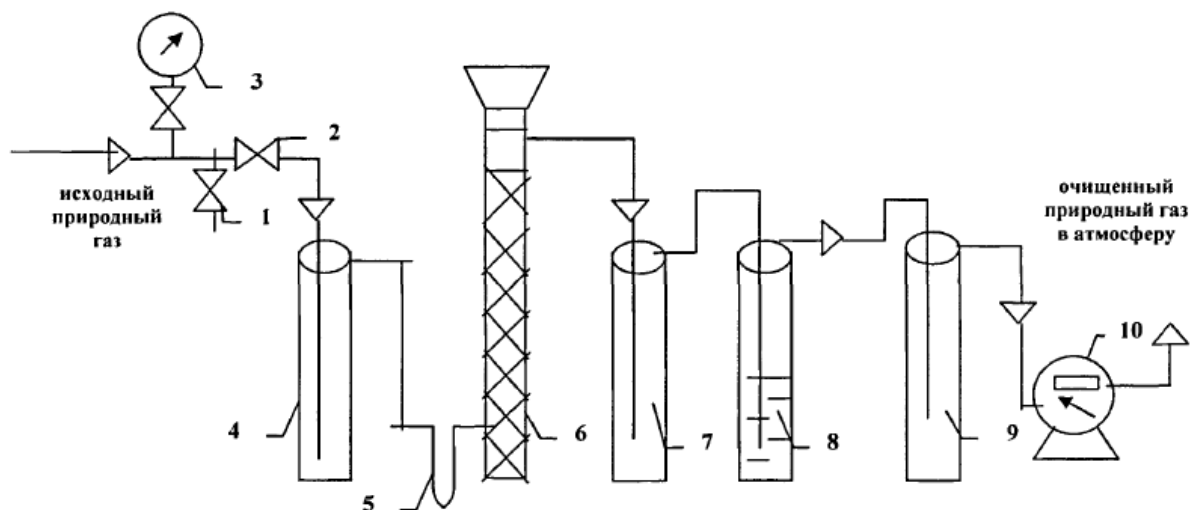
II-БОВ. Табиий газни олтингугурт бирикмаларидан азот сақлаган сувда эрувчан полимер ёрдамида тозалаш технологиясини ўрганиш методикаси.

2.1. Лаборатория қурилмаси схемаси ва аппаратураси тавсифи

Қурилма вазифаси: Шиша контакторли лаборатория миқёсидаги тажриба қурилмаси (схемаси 2.1.-расмда кўрсатилган) Зеварда кони табиий газини олтингугурт бирикмаларидан азот сақлаган сувда эрувчан полимер (АССЭП) ёрдамида тозалаш технологиясини ўрганиш учун мўлжалланган.

Тажриба қурилмаси технологик схемаси 2.1-расмда кўрсатилган.

Қурилма ишлаши кўйидагича амалга оширилади. Параметрлари олдиндан маълум бўлган табиий газ узатишнинг танланган сарфи бўйича майин назорат қилиш вентили 2 орқали Дрексель идиши 4 ва гидрозатвор 5 орқали контактор 6 га (баландлиги - 1000мм, диаметри - 25 мм) узатилади. Контакттор насадкалар (чинни “маржонлар”, диаметри 0 5 мм) билан тўлдирилган ва унга маълум миқдордаги АССЭП солинган. Газ контактор орқали ўтиб, унда АССЭП эритмаси олтингугуртли бирикмалар билан таъсирлашади. Тозаланган газ олиб кетилган реагент учун “қопқон” вазифасини бажарувчи бўш Дрексель идиши 7 га келиб тушади. Дрексель идиши 7 дан газ кадмий хлорид эритмаси билан тўлдирилган Дрексель идиши 8 га келиб тушади (тозаланган газдаги водород сульфид миқдорини аниқлаш учун). Бундан сўнг газ кадмий хлорид томчилари учун “қопқон” вазифасини бажарувчи бўш Дрексель идиши 9 га келиб тушади. Кейин тозаланган газ ГСБ-400 туридаги газ ҳисоблагичи (ўтказилган газ миқдорини ва узатиш тезлигини назорат қилиш учун) орқали атмосферага чиқарилади.



2.1-расм. АССЭП ёрдамида табиий газни водород сульфидидан тозалаш лаборатория тажриба қурилмаси технологик схемаси

Белгилашлар: 1- бошланғич газни ажратиб олиш; 2- майин назорат қилиш вентили; 3- манометр; 4, 7, 8,9 – Дрексель идиши; 5- гидрозатвор; 6 - насадка ва реагентли контактор; 10- газ ҳисоблагич

2.2. Назорат белгиланган параметрлари ва режалаштирилган таҳлиллари рўйхати

Тажриба қурилмаси ишлаши жараёнида Кошехабл кониГКТҚ қўйидаги параметрлари назорат қилинади:

- ГКТҚ дан чиқишдаги газ сарфи;
- босим;
- газ ҳарорати.

Водород сульфид миқдори аниқланади:

- УКТГ га киришда;
- СГ-3 сепаратордан чиқишда.

Тажриба қурилмаси параметрлари:

- контактордаги АССЭП эритмаси бошланғич ҳажми ;
- ҳисоблагич дастлабки ва якуний кўрсаткичлари;
- ўтказилган газ ҳажми (л, м³);
- газ узатиш бошланиши ва тугаши вақти;

- газ узатиш умумий вақти (соат);
- газнинг соатлаб сарфи (л/соат).

Кадмий хлорид ранги ўзгаришидан сўнг Дрексель идиши 9 дан чиқувчи тозаланган газдаги водород сульфид миқдори аниқланади.

2.3. Ишланган реагентдаги углеводород газ, водород сульфид ва боғланган олтингугурт таҳлили методикаси

Углеводород газ таҳлили методикаси иссиқлик ўтказувчанлиги бўйича детектордан фойдаланган ҳолда (ГОСТ 23781-87) газ-суюқлик ва газ-адсорбцион хроматография усуллари биргаликда қўллашга асосланган [9]. C_1 - C_6 углеводородлари ва карбонат ангидриди газ-суюқлик хроматографияси усулида, ноуглеводород компонентлар эса (водород, кислород, азот, гелий) - газоадсорбцион хроматография усулида ажратилади. Таҳлил изотермик режимда параллель равишда иккита колонкада олиб борилади. Табиий газ компонент таркибини аниқлашнинг хроматографик усули учун хроматограф - «Кристалл 4000 Люкс» қўлланилди, ноуглеводород компонентларни (О, Н, гелий) ажратиш колонкасида NaX молекуляр элакар, углеводород таркибни ажратиш учун эса тўлдирувчи - ПОРАПАК R ишлатилади.

Табиий газдаги водород сульфид миқдорини аниқлаш усули ундаги водород сульфидни кадмий хлориди кислоталанган эритмалари (газда меркаптанлар мавжудлиги ҳолатида) ёки кадмий ацетат эритмалари (газда меркаптанлар йўқлиги ҳолатида) билан ютилишига, ва кейинчалик ҳосил бўлган кадмий сульфиди йодометрик титрланишига (ГОСТ 22387.2-97) асосланади [10].

АССЭП ишланган реагентида боғланган олтингугурт миқдорини аниқлаш учун қўйидаги методика ишлаб чиқилди. Массаси 0,4-0,5 г ишланган АССЭП ўлчанмасини ҳажми 100 мл конуссимон колбада 0,0002 г аниқликда ўлчанди.

Унга 20 мл 85%-ли нитрат кислотаси қўшилади ва плитkada кислота бўғланганича қиздирилади. Кейин яна 20 мл кислота қўшилади ва бўғлатиш

такрорланади. Ҳосил бўлган қолдиққа 25 мл дистилланган сув ва 25 мл концентрацияси 0,1 Н бўлган барий хлориди қўшилади. Эритма аралаштирилади ва ҳажми 100 мл ўлчов колбасига филтрланади. Филтрдаги чўкинди дистилланган сувда ювилади. Филтрат белгигача етказилади. Олинган эритмадан 25 мл олиб титрлаш колбасига ўтказилади, 20 мл буфер эритмаси билан аралаштирилади ва 50 мл қора эриохром ЕТ-00 аралаштирилади. Индикатор ранги ўтишигача концентрацияси 0,05 М бўлган ЭДТА эритмаси билан тўлиқ титрланади.

2.3-жадвалда иккита намунада олтингугурт миқдорини аниқлаш натижалари келтирилган.

АССЭП №4 ва №5 ишланган намуналарида олтингугурт миқдори

2.1-жадвал.

Таҷриба №	Олтингугурт миқдори, % масс, суюлтирилмаган реагент ҳисобида	Реагент солиштира сарф коэффициенти, л/г H ₂ S
20/4	7,14	0,0144
21/5	6,25	0,0190

2.4. Азот сақлаган сувда эрувчан полимер структурасини ўрганиш методикаси ва ўрганиладиган реагент тавсифи

МЭА ва формалин синтези йўли билан олинган ютиб олувчи структурасини аниқлаш учун ядровий-магнит резонанс (ЯМР) усули қўлланилди.

ЯМР усули оптик спектроскопия усуллари билан бир қаторда органик бирикмаларнинг структурасини ўрганиш учун кенг қўлланилади. ЯМР спектрларини олиш учун намуна кучли бир жинсли магнит майдонга жойлаштирилади ва унга радиочастотали нурланиш билан таъсир этилади. Магнит доимий майдонига перпендикуляр бўлган магнит майдонни қўзғатувчи генератор частотасини ўзгартириб, энергия резонанс ютилиши шартларига эришилади. Резонанс частота доимий магнит майдон

кучланганлиги ва ядролар магнит моменти қийматидан боғлиқ бўлади. Органик бирикмалар тадқиқотларида кўпинча протон магнит резонанси (ПМР) қўлланилади. ПМР спектрлари протон кимёвий силжишлари қийматлари билан характерланади. Кимёвий силжиш нисбий бирликларда – майдон ёки резонанс частотанинг миллиондан бир улушларида (м.д.) ўлчанади. Кимёвий силжиш молекулалар структурасидан – протон олдида электрон зичликдан ва қўшни атомлар электронлари ҳаракати натижасида юзага келадиган иккиламчи магнит майдонлар кучланганлигидан боғлиқ бўлади. ПМР усули ароматик халқалар, гетероатомлар билан боғланган водород тақсимланиши, шунингдек таркибига кирувчи металл, метилен ва метан гуруҳлар ҳақида маълумот беради. Агар фракциянинг элемент таркиби ва ўртача молекуляр массаси бўйича ҳисобланадиган ўртача эмпирик формула маълум бўлса, у ҳолда водород атомларини структуравий гуруҳлар бўйича тақсимлаш мумкин. ¹H ЯМР спектроскопияси “ўртача молекула” бўйича кўплаб структуравий-гуруҳ характеристикаларини олиш имконини беради.

Бажарилган тадқиқотлар асосида, параформ ва моноэтаноламин асосидаги синтез маҳсулоти азот сақлаган сувда эрувчан полимер (АССЭП) деб номланди.

АССЭП физик-кимёвий хоссалари моноэтаноламин (МЭА) ва формалин (ёки параформальдегид) ўзаро таъсири натижасидаги маҳсулот ҳисобланади. Маҳсулот рангсиз ёки оч-сарик рангдаги мойли суюқликдан иборат. Зичлиги 1,0 г/см³ дан юқори. Сувда яхши эрийди. Ёнғинга хавfli эмас. Водород сульфид ва бошқа олтингугуртли бирикмалар билан фаол ва селектив ўзаро таъсирлашади. Карбонат ангидриди билан ўзаро таъсирлашмайди. Водород сульфид ва бошқа олтингугуртли бирикмалар билан ўзаро таъсирлашганида қаттиқ фазани ҳосил қилмайди.

АССЭП ишланган эритмаси. АССЭП ишланган эритмаси паст формалин ҳидли қаҳрабо ёки оч-жигарранг қовушқоқ мойли суюқликдан иборат. Сувда яхши эрийди. Буғлари билан нафас олинганида заҳарли таъсир кўрсатмайди.

2.5 Газни олтингугуртдан тозалаш технологиясини текшириш, АССЭП солиштирма сарф коэффициентини ҳисоблаш, контакторда газ чизиқли тезлигини ҳисоблаш ва унинг фазавий таъсирлашиш зонасида вақтини ҳисоблаш методикалари

Тажриба қурилмаси ўрнатилганидан сўнг жиҳознинг ишлаш қобилияти, назорат нуқталари ва намуналарни ажратиб олиш текшируви амалга оширилади. Тажрибани ўтказиш кунда ГКТҚ стационар режимида режим варағига мувофиқ барча кўрсаткичлар ёзиб олинади. Вентиль 2 билан назорат қилинадиган газнинг контактор 6 га узатилиши бошланади. Ҳисоблагичнинг бошланғич кўрсатмалари ва газнинг контактор 6 га узатилиши вақти ёзиб олинади. Газни узатиш бошланганидан 1 минутдан сўнг газнинг контактор 6 орқали сарфи катталиги аниқланади. Зарурият туғилганида газ сарфи керак бўлган томонга буралади. Газ узатилиши Дрексель идиши 8 да кадмий хлориди ранги ўзгарганича давом эттирилади. Газни узатиш тугатилиши вақти қайд қилинади. Ҳисоблагичнинг якуний кўрсатмалари тажриба режим варағига ёзиб олинади. Дрексель идиши 9 дан чиқишдаги газнинг таркибидаги водород сульфид миқдори аниқланади. АССЭП солиштирма сарф коэффициентини ҳисолаш амалга оширилади.

АССЭП солиштирма сарф коэффициенти табиий газда мавжуд 1 г водород сульфидни кимёвий боғлаш учун зарур бўлган АССЭП (л) миқдорини кўрсатади. АССЭП солиштирма сарф коэффициентини ҳисолаш тартиби:

1) Тажриба бутун вақти давомида реакцияга киришган водород сульфид умумий миқдори аниқланади:

$$G_c = Q_r (C_c^{\text{нач}} - C_c^{\text{кон}}) \quad (2.8)$$

бу ерда G_c - реакцияга киришган водород сульфид умумий миқдори, г; Q_r - тажриба вақти давомида қўшимча тозаланган газ умумий сарфи, м³; $C_c^{\text{нач}}$, $C_c^{\text{кон}}$ – газдаги водород сульфид бошланғич ва якуний концентрацияси, г/м³

2) АССЭП солиштирма массавий сарф коэффициенти ҳисобланади:

$$g_{ABП} = \frac{V_{ABП} \cdot \rho_{ABП} \cdot C_{OB}}{G_c} \quad (2.9)$$

бу ерда $g_{ACCЭП}$ - АССЭП солиштирма массавий сарф коэффициентлари, кг/г H_2S ; $V_{ACCЭП}$ — конакторга юкланган АССЭП умумий ҳажми, л; ρ — АССЭП зичлиги, кг/л; G_c - АССЭП эритмасидаги асосий модда улуши, кг/кг; G_c - реакцияга киришган водород сульфид умумий миқдори, г.

3) Контакттордаги газнинг чизиқли тезлиги ҳисоблаб чиқилади:

$$W = \frac{0,354 \cdot Q_r}{10^6 \cdot d_k^2} \quad (2.10)$$

бу ерда w - газнинг чизиқли тезлиги, м/сек; Q_r — газнинг соатдаги сарфи, л/соат; d_k — контакттор ички диаметри, м.

4) Газнинг фазавий контакт зонасида бўлиш вақти аниқланади:

$$t = \frac{2,826 \cdot d_k^2 \cdot H_{P3} \cdot 10^6}{Q_r} \quad (2.11)$$

бу ерда t - газнинг фазавий контакт зонасида бўлиш вақти, сек; Q_r — газнинг соатдаги сарфи, л/соат; H_{P3} — реакцион зона баландлиги, м; d_k — контакттор ички диаметри, м.

5) АССЭП солиштирма ҳажмий сарф коэффициентлари ҳисоблаб чиқилади:

$$g_{ABП} = \frac{V_{ABП}}{G_c} \quad (2.12)$$

бу ерда $g_{ACCЭП}$ - АССЭП солиштирма ҳажмий сарф коэффициентлари, л/г; $V_{ACCЭП}$ — конакторга юкланган АССЭП умумий ҳажми, л; G_c - реакцияга киришган водород сульфид умумий миқдори, г.

Олинган маълумотлар асосида солиштирма сарф коэффициентининг газ чизиқли тезлигидан ва унинг фазавий контакт зонасида бўлиш вақтидан боғлиқликлари тузилади. Олинган АССЭП солиштирма сарф коэффициентлари Т.Диллон (АҚШ) [6] маълумотлари бўйича ҳисоблаб чиқилган коэффициент билан таққосланади. Таққослаш натижалари бўйича АССЭП дан фойдаланган ҳолда газни қўшимча тозалаш жараёнини Кошехабл УКПГ да саноат миқёсида жорий этиш мақсадга мувофиқлиги тўғрисида хулоса шакллантирилади.

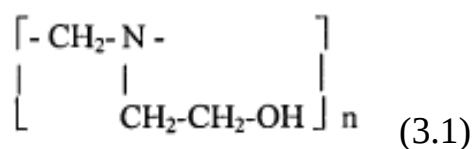
III-БОБ. Азот таркибли сувли эритувчи полимерлар билан табиий газлардан олтингугурт бирикмаларини ажратишни такомиллаштириш

Азот сақлаган сувда эрувчан полимер структурасини ўрганишга киришишдан олдин Э.Т. Диллон патентига [7] тавсиф бўйича гексагидротриазин синтезини амалга оширишга қарор қилинди. Синтез танланган режимининг ягона фарқи унинг ҳарорати бўлди: патентга тавсиф бўйича 57-60°C ўрнида 45-50°C. Кошехабл газни комплекс қайта ишлаш курилмаси (ГКТҚГ) реал шароитларида ўтказилган лаборатория миқёсидаги тажриба табиий газни олтингугуртдан тозалаш мақсадида ишлатиладиган МЭА ва формалин синтези олинган маҳсулоти юқори самарадорлигини исботлади. Бу ўз навбатида синтезланган бирикмаларнинг структурасини янада чуқур ўрганишга туртки бўлди. Тадқиқотлар Кубань Давлат технология университетида ўтказилди. Таҳлилнинг қўйидаги усуллари қўлланилди: ЯМР-спектроскопия, ингичка қатламли хроматография (ТСХ) ва потенциометрик титрлаш. Биринчи синтезни амалга оширишда бир молли формалин (формальдегиднинг сувдаги 38%-ли эритмаси) улушига бир молли тозаланган МЭА улуши қўшилди.

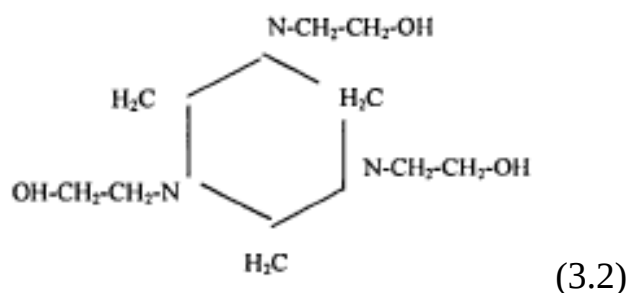
Олинган синтез маҳсулоти рангсиз ва шаффоф бўлиб, юқори қовушқоқлик билан ажралиб турарди, бу эса унда мазкур бирикмалардаги полимер структуралар мавжудлиги ҳақида тахмин қилиш учун асос бўлди.

Ингичка қатламли хроматография усули маҳсулотларда бешта модда мавжудлигини кўрсатиб, улардан икkitаси қўйидаги миқдорларда мавжуд бўлган.

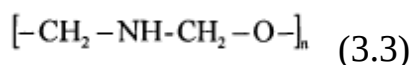
ЯМР-спектрларни олиш учун маҳсулотлардан реакцион сув йўқотилди. ЯМР-спектрограммаларни қайта ишлаш натижалари реакция маҳсулотларида сақланган учта асосий модда полимер структурасини кўрсатди (3.1-расмга қараңг). Спектограммада 4,20-4,50 ppm орасида жойлашган пентет (I) шу ҳақида хабар берадики, МЭА нинг формалин билан 45-50°C да таъсирлашиши натижасида умумий формуласи қўйидагича бўлган полимер ҳосил бўлади:



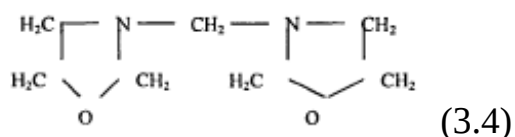
2,70 ppm даги анъанавий триплет (II) (3.1)-бирикма ва гексагидротриазин учун бир хил бўлган структуравий бир хиллик $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ га мос келди



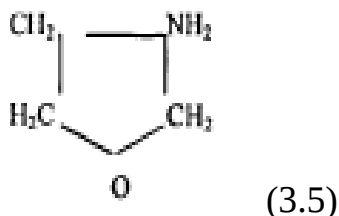
ЯМР-спектрограммада мавжуд 4,75 ppm ва 4,80 ppm (III) чўққилар бирикманинг урта асосий моддадан биттасида қўйидаги полимер структура мавжудлигини яққол ифодалайди:

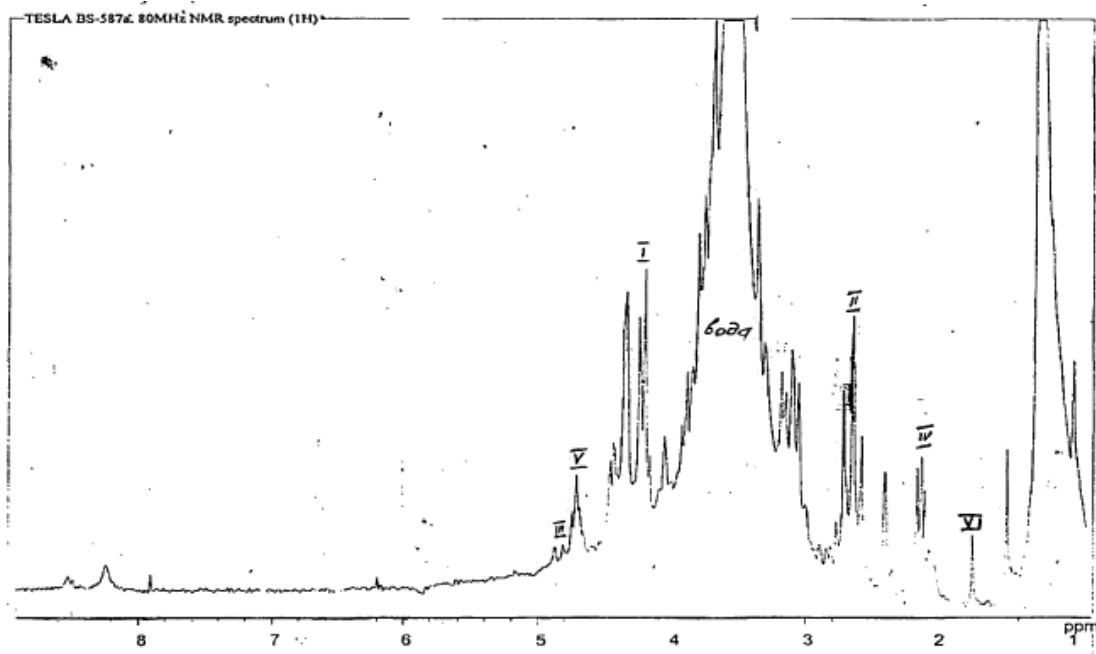


Патентга [7] тавсифда келтирилган гексагидротриазин ва -N,N,-метиленбисоксазолидинда азотнинг иккиламчи атоми мавжуд бўлмайди.



Полимер бирикма (3.3) оксазолидиннинг ҳосил бўлиш моментида МЭА ва формалин ўзаро таъсирида ҳосил қилинган:





3.1-расм. МЭА ва формалин реакцияси маҳсулотлари ЯМР-спектрограммасы

Мавжуд маълумотларга асосан [100], эркин ҳолатида бирикма (3.4) мавжуд бўла олмайди.

1,85 ppm да (3.1-расмдаги VI) мураккаб тақсимотли чўққилар (пентет ёки иккита триплет) азотнинг учламчи атоми билан боғланган оксиэтил гуруҳга мувофиқ келади: $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (3.6)

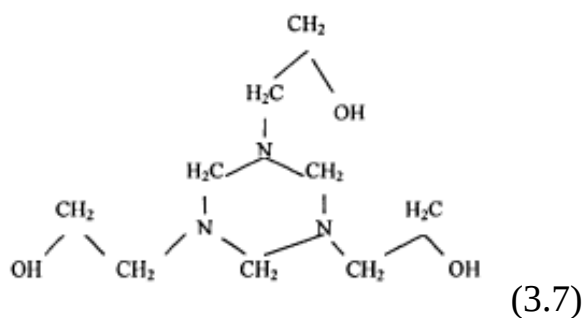
Бу гуруҳ гексагидротриазин ва (3.1)-бирикмада мавжуд бўлади.

Реакция маҳсулотларида микроаралашма сифатида $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (3.7) бирикмаси мавжуд бўлиши мумкин.

(3.7) бирикма $>\text{NH}$ функционал гуруҳлари спектри 4,75 ppm частотага эга бўлади (3.1-расмдаги V). Бу модда полимер структуралар ҳосил бўлишида оралиқ бўлиши мумкин. Синтез танланган шароитларида МЭА ва формалин ўзаро таъсири маҳсулотлари ЯМР-спектрларини қайта ишлаш ва таҳлил қилиш шуни кўрсатадики, реакция маҳсулотларида гексагидротриазин мавжуд бўлса ҳам, изли миқдорларида мавжуд бўлади, -N-N- метиленбисоксазолидин бирикмаси эса умуман мавжуд бўлмайди.

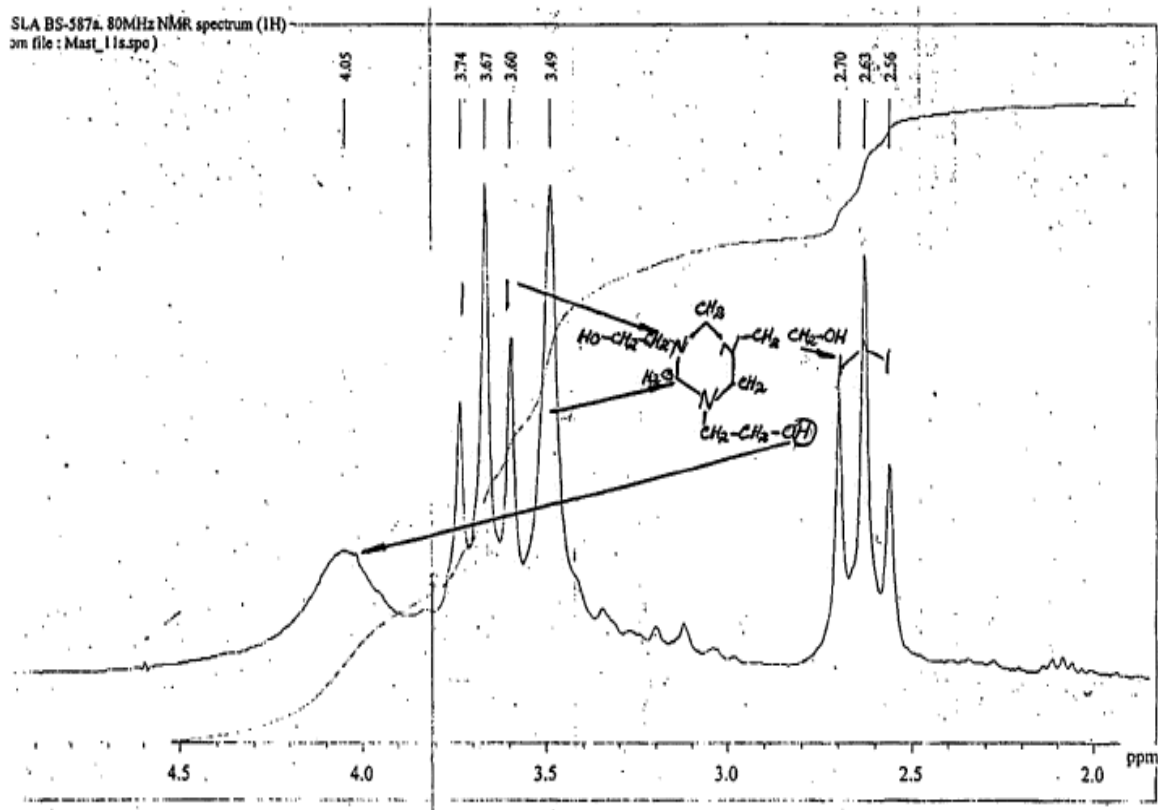
Иккинчи синтезда юкланган параформга сув қўшилди, ва кейин 3 соат мобайнида аста-секин МЭА қўшилди. Аралашма ҳарорати 30°C дан

оширмаган ҳолда ушлаб турилди. Тадқиқотларни ўтказишда “сув:МЭА” учта масса нисбатларда: 1) 4:1; 2) 2:1; 3) 1:1 да тўққизта тажриба бажарилди. Биринчи синтез маҳсулотларининг ТСХ да таҳлилида “гувоҳ” – формалин 2,4-динитрофенилгидразони ишлатилди. Хроматография “бензол-этилацетат” (10:1) системасида бажарилди. ТСХ да таҳлил натижалари барча уччала тажрибаларда реакция маҳсулотларида формалин ортиқча миқдорини ва карбоциклик моддалар йўқлигини кўрсатди. ЯМР да МЭА ва параформ синтези маҳсулотлари иккита намунаси таҳлил қилинди. №1 намуна - 0°C да синтези маҳсулоти. Визуал кўриниши шаффоф сарғиш рангли суюқлик бўлган. Ацетон d6 да ЯМР ¹H спектри 3.2-расмда келтирилган. Маҳсулотнинг асосий массасини иккита триплетга эга индивидуал модда ташкил қилади (3.2-расмдаги 2,63 ва 3,67 м.д.). модданинг энг эҳтимолли структураси бўлиб қўйидаги ҳисобланади:

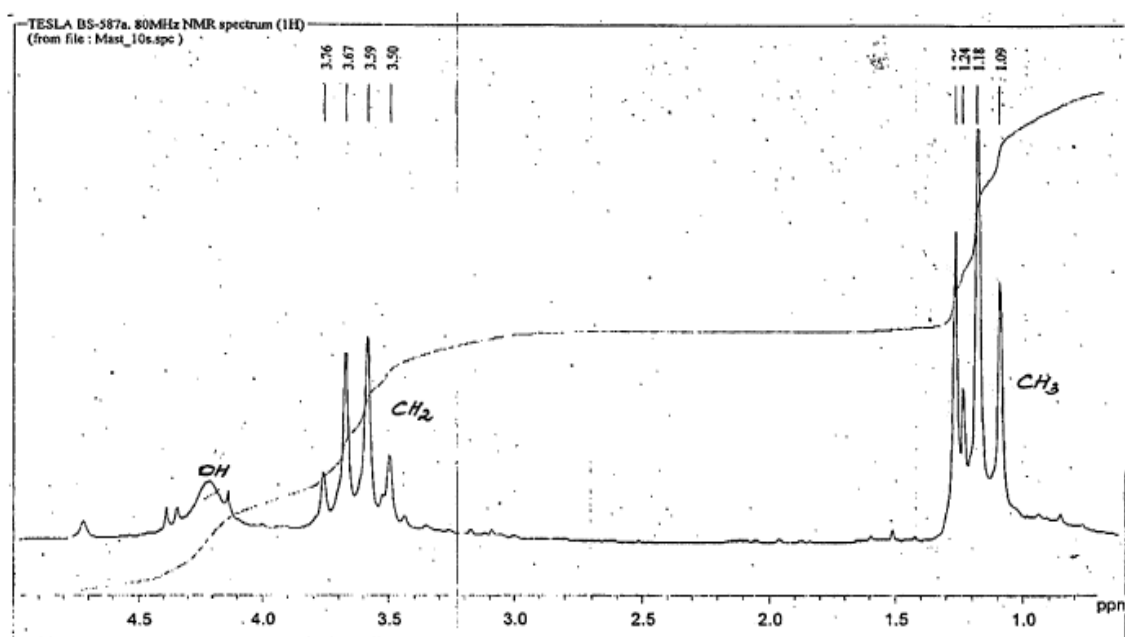


бу ерда синглет триазин халқанинг CH₂ протонларига тегишли, триплетлар эса - -CH₂-CH₂ қолдиқнинг - CH₂ гуруҳ протонларига тегишли бўлади. 4 м.д. ноҳиясидаги кенг сигнал -ОН гуруҳнинг протонларига тегишли бўлади.

№2 намунанинг ацетон d6 даги ЯМР ¹H спектри 3.3-расмда келтирилган. Иккинчи намунанинг асосий массасини триплет 1.17 м.д., кватрет 3.63 м.д. ва 4.2. м.д. ноҳиясидаги кенг сигналга эга бўлган индивидуал модда ташкил қилади. Бу маълумотлардан келиб чиқиб, модда ўзининг таркибида CH₃-CH₂- гуруҳига эга бўлган, ва этанол сифатида идентификацияланган.



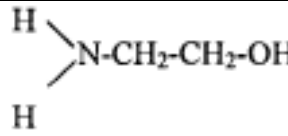
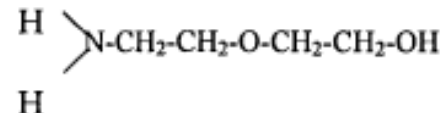
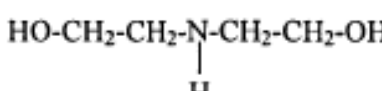
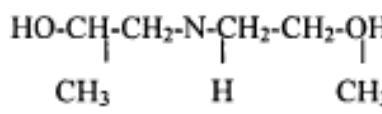
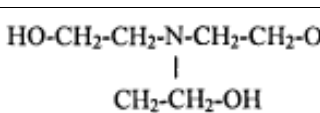
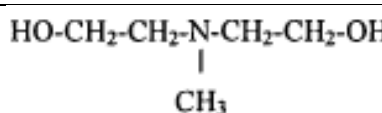
3.2-расм. №1 намунанинг ацетон d6 даги ЯМР ^1H спектри



3.3-расм. №2 намунанинг ацетон d6 даги ЯМР ^1H спектри

3.1. Аминлар, триазинлар ва азот сақлаган сувда эрувчан полимер кимёвий хоссалари ва структурасини таққослаш

Аминлар кимёвий хоссалари ва структурасини кўриб чиқамиз.

Аминлар	Структура	Молекуляр массаси	Функционал гуруҳлар сони		
			N-H	-OH	-CH _m
МЭА		61,1	1	1	2
ДГА		105,1	1	1	4
ДЭА		105,1	1	2	4
ДИПА		133,2	1	2	6
ТЭА		149,2	1	3	6
МДЭА		119,2	1	2	5

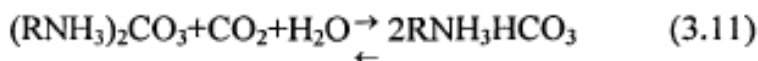
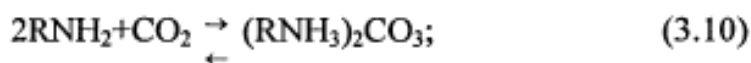
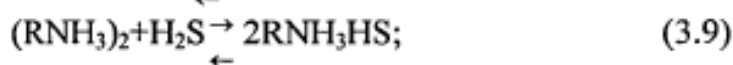
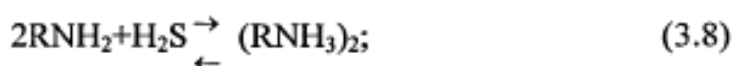
Азот марказий атомининг алкил радикаллар билан алмашиши даражаси бўйича аминал бирламчи (МЭА, ДГА), иккиламчи (ДЭА, ДИПА) ва учламчи (ТЭА, МДЭА) аминларга бўлинади [11, 64, 65]. Аминлар функционал гуруҳларнинг учта турини (N-H, -OH, -CH_m) сақлайди. Кўрсатилган гуруҳларнинг аминлар хоссаларига таъсири қўйидагича характерланади [64]:

- метилен гуруҳларнинг сони ошиши аминнинг углеводородларда эрувчанлигини оширади ва сувда эрувчанлигини камайтиради;

- окси-гуруҳлар аминлар тўйинган буғларининг эритма устидаги босимини камайтиради; молекулада уларнинг сони ортиши аминнинг сувда эрувчанлигини оширади ва углеводородларда эрувчанлигини камайтиради;

- аминокислоталар уларнинг сувдаги эритмаларига асослик хоссасини бериб, углеводородларнинг аминлардаги эрувчанлигига сезиларсиз таъсир кўрсатади. Айтилган фикрлардан келиб чиқиб, окси-гуруҳ юқори сони (иккита) ва метилен гуруҳларнинг кичик сони (тўртта) натижасида ДЭА нинг углеводородларга нисбатан энг юқори ажратиб олувчи қобилияти тўғрисида хулоса қилиш мумкин. в МЭА ва ДИПА да углеводородлар яқин эрувчанлик қийматларига эга. ДГА фақатгина битта окси-гуруҳга ва метилен гуруҳларнинг ўртача сонига эга, шу сабабли у углеводородларга энг катта яқинликка, ва бундан, уларга нисбатан паст ажратиб олувчи қобилиятига эга.

Газларни H_2S ва CO_2 дан тозалаш жараёни шунга асосланадики, улар сувда эритилганида кучсиз кислоталар ҳосил бўлиши билан диссоциацияланади, аминлар кучсиз асослар бўлиб ҳисобланади [11,70]. Аминларнинг кислотали газлар билан ўзаро таъсирида тузлар ҳосил бўлиб, бунинг ҳисобидан газнинг тозаланиши содир бўлади. Ҳосил бўлган тузлар тўйинган эритманинг иситилишида осон парчаланади. МЭА учун бу реакциялар қўйидаги тенгламалар билан тавсифланади:



Бу ерда $R - HO-CH_2-CH_2-$ гуруҳи.

Ле-Шателье тамойилига кўра, ҳарорат пасайтирилиши ва босим оширилиши (1)-(5) реакциялар тўғри йўналишда боришига, ҳарорат оширилиши ва босим пасайтирилиши эса қарама-қарши йўналишда боришига ёрдам беради. Бу ҳолат газни тозалаш ва тўйинган абсорбент

регенерацияси режимларини танлашда белгиловчи бўлиб ҳисобланади. Кўрсатилган реакциялар иссиқлик ажралиши билан боради.

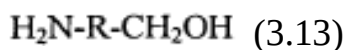
Бирламчи аминлар иккиламчи ва учламчи аминларга нисбатан кучлироқ асослар бўлиб, H_2S ва CO_2 билан осонроқ реакцияга кирази ва улар билан мустаҳкамроқ боғни ҳосил қилади, яъни қийинроқ регенерацияланади. Газларни водород сульфид ва углерод диоксиддан тозалаш учун барча аминлар орасида моно- ва диэтаноламин кўпроқ ишлатилиб, бу уларнинг юқори реакцион қобилияти ва ютиб олувчанлик юқори сиғими билан изоҳланади. Ундан ташқари, МЭА эритмасини регенерациялаш ва турли аралашмалардан тозалаш нисбатан осонроқдир. МЭА эритмасининг ДЭА га нисбатан ютиб олувчанлик юқорироқ сиғими яна шу билан тушунтириладики, МЭА молекуляр массаси 44 бирликка ёки 1,72 марта кичикроқдир. Демак, бир хил моляр концентрацияли эритмаларни тайёрлаш учун 1,72 марта камроқ МЭА талаб қилинади. МЭА асосий камчилиги бўлиб унинг углерот олтингугурт оксиди билан қайтмас ўзаро таъсир бўлиб, бунда регенерацияланмайдиган бирикмалар ҳосил бўлади ва МЭА йўқотишлари ортади.

H_2S :амин исталган моляр нисбатида бирламчи аминлар юқорироқ реакцион қобилиятга эга бўлади, ва суёқ фазада уларнинг тўйинган буғлари босими пастроқ бўлади. Иккиламчи аминлардан энг юқори реакцион қобилиятига ДЭА аминлар эга бўлади.

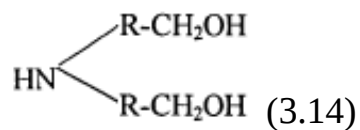
Тўйинган эритмаларнинг регенерациясида иссиқлик шунингдек кимёвий боғнинг узилишига ҳам сарфланади. Аминнинг реакцион қобилияти қанча юқори бўлса, унинг эритмаси регенерацияси учун шунча кўпроқ энергия сарфланади. Демак, иккиламчи аминларнинг регенерацияси жараёнлари камроқ энергия сиғимига эга, чунки улар кичикроқ реакцион қобилиятига эга.

Алканоламинларнинг умумий формулалари [92, 96], қўйидаги кўринишга эга:

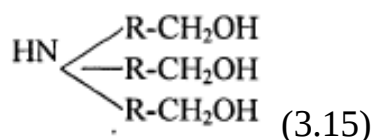
Моноалканоламинлар



Диалканоламинлар



Триалканоламинлар

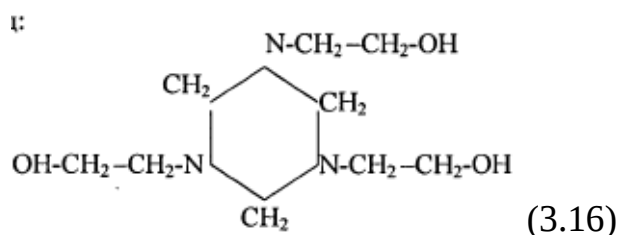


Учламчи аминлар альдегидлар билан таъсирлашмайди

Бу ерда R – умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ бўлган углеводород радикал

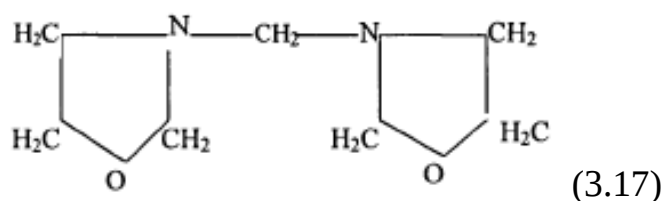
(3.14) ва (3.15) формулалар учун радикаллар ҳар хил ёки бир хил бўлиши мумкин.

Э.Т.Диллон томонидан ҳисоботда [6] келтирилган гексагидротриазин формуласи қўйидаги кўринишга эга:

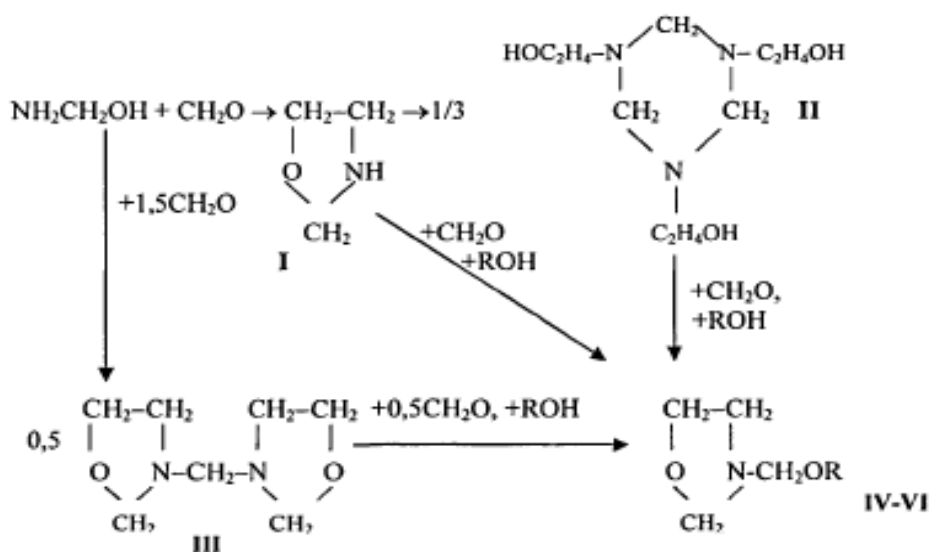


(3.13), (3.14), (3.15) ва (3.16) структуравий формулаларни таққослаш кўрсатадики, бу моддалар турли хил бўлади. (3.16) формула билан тавсифланган модда – 1,3,5-три-(2-оксиэтил)-гексагидротриазин халқада симметрик жойлашган учта азот гетероатомларига (1, 3, 5-ҳолатлар) ва ҳар бир азот атоми олдида оксиэтил ўрин алмашганларга эга олти аъзоли гетероциклдан иборат. (3.16) формула кимёвий тузилишини ҳисобга олиб, уни бирламчи ёки иккиламчи алканоламинлар синфига мансуб қилиб бўлмайди. Уни фақатгина триазинларга мансуб қилиш мумкин.

Патентга [7] тавсифда Э.Т.Диллон газни водород сульфиддан тозалаш учун қўлланиладиган яна бир бирикмани – N,N-метиленбисоксазолидинни келтириб ўтади:



Моно- ёки диэтаноламинларнинг иккитадан еттитагача углерод атомларини сақлаган альдегидлар билан конденсацияси [86, 88, 89] орқали олинадиган оксазолидинлар самарали ингибиторлар бўлиб ҳисобланади. Илмий ишда [61] формальдегид ва моноэтаноламин ҳосилалари бўлган оксазолидинлар синтези кўриб чиқилган, ва уларнинг антикоррозион хослаари ўрганилган. Маълумки, реагентлар нисбатидан боғлиқ равишда моноэтаноламин ва формальдегид конденсацияси йўли билан фақатгина иккита бирикма: нобарқарор оксазолидин (I) тримеризацияси маҳсулоти бўлган 1,3,5 - трис (2- оксиэтил) гексагидротриазин (II); ва бис(оксазолидил-3)метан (III) олиниши мумкин.



Бу ерда $R = C_3H_7$ (IV), $CH_2CH=CH_2$ (V), $CH_2C \equiv CH$ (VI) } .18)

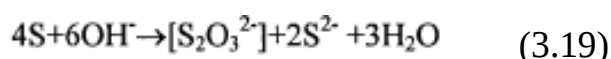
Бирок оксазолидинлар сони қўшимча реагентлар иштироки билан конденсацияни ўтказиш ҳисобидан оширилиши мумкин. Оксазолидинлар (IV)-(VI) ҳам формальдегид, моноэтаноламин ва спиртлар (пропил, аллил ва пропаргил) тўғридан-тўғри ўзаро таъсири, ҳам бу спиртларнинг

формальдегиднинг оксазолидин (II) ёки (III) ёки триазин (II) билан аралашмалари билан аминометиллаш орқали синтези имконияти ўрганилди.

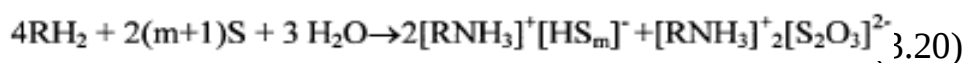
3.2. Олтингугурт ва водород сульфиднинг турли азот сақлаган органик бирикмалар билан ўзаро таъсирлашиши тадқиқотлари

Элементар олтингугурт ва водород сульфиднинг реакциялари йўналиши реакциялар борадиган суяқ фаза табиатидан [87] сезиларли равишда боғлиқ бўлади. Органик бирикмаларнинг олтингугурт билан реакцияларини ўтказишда сув анча кам ишлатилади. Олтингугуртнинг баъзи ароматик аминлар ёки алифатик диаминлар билан реакциялари ҳолатида ўзаро таъсирни сувли ва сув-спиртли муҳитларда ўтказиш мақсадга мувофиқ бўлади.

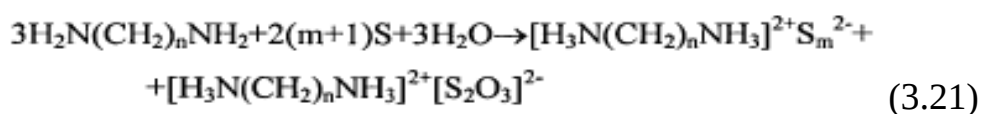
Олтингугуртнинг алифатик моно- ва диаминлар билан сувли муҳитларда водород сульфид акцепторларисиз ва унинг қўшимча киритишсиз ўзаро таъсирида бирламчи жараён бўлиб OH^- ионларнинг реакцияда иштироки ҳисобидан олтингугуртнинг тиосульфат ва сульфид-анионларга ўзгариши содир бўлади [53]:



Алкиламинларнинг олтингугурт билан реакцияси натижасида аминларнинг кислотали гидрополисульфидлари ва тиосульфатлари аралашмаси ҳосил бўлади [1]:



Диаминлар иккала аминогуруҳлар иштирокида аналогик тарзда реакцияга киришади [1]:



Реакциянинг сув йўқлигида, масалан бензол ёки бензинда ўтказишда тиосульфатлар ҳосил бўлмайди, ва асосий маҳсулотлар бўлиб гидрополисульфидлар ҳисобланади [53].

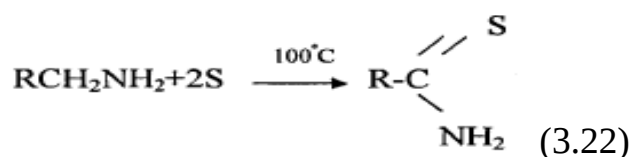
Олтингугурт ва водород сульфиднинг аминлар билан ўзаро таъсирлашиши ҳам уларнинг бошқа органик бирикмалар билан реакцияларини таҳлил қилиш учун, ҳам бевосита олтингугурт сақлаган бирикмаларнинг аминлар билан реакцияси маҳсулотларини олиш учун қўлланилади.

Кўп ҳолларда юқори бўлмаган ҳароратларда олтингугурт учламчи аминлар билан реакцияга киришмайди.

Етарлича асослик хоссасига эга бирламчи ва иккиламчи аминлар олтингугурт ва водород сульфид билан анча фаол реакцияга киришади. Олтингугурт ва водород сульфиднинг аминлардаги эритмаси ранги (тўқ-сарик, сабзиранг, қизил, яшил) реакция бошида донор-акцепторлик комплекси ҳосил бўлиши мумкинлиги ҳақида тахмин қилиш имконини беради.

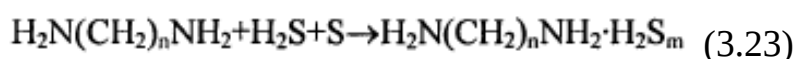
Н-алкиламинлар олтингугурт билан инерт эритувчида ёки инерт эритувчисиз иситишда реакцияга кириб, мувофиқ тиамидларни ҳосил қилади [54].

реагируют с серой при нагревании в инертном растворителе или без него с образованием соответствующих тиамидов [54].



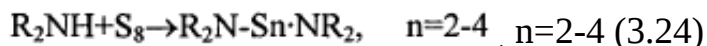
Олтингугурт ва водород сульфиднинг α- ва ω-диаминоалканларга бир вақтдаги таъсири иситишда сабзиранг-қизил гидрополисульфидлар ҳосил бўлишига олиб келади [54]:

Совместное действие сероводорода и серы на α, ω-диаминоалканы приводит при нагревании к оранжево-красным гидрополисульфидам [54]:

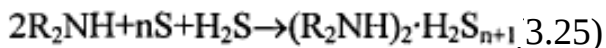


M=3; 5; 7.

Алифатик иккиламчи аминлар реакциялари йўналишлари уларни ўтказиш шароитларидан боғлиқ бўлади. Масалан, 20-50°C ҳароратда бис-диалкиламинополисульфанлар осон ҳосил бўлади [3]:

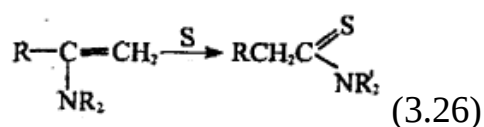


Олтингугурт ва водород сульфиднинг иккиламчи аминларга бир вақтдаги таъсири мувофиқ полисульфидлар ҳосил бўлишига олиб келади:

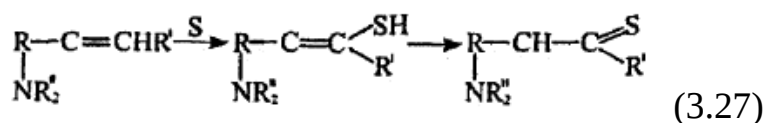


Енаминлар олтингугурт ва водород сульфид билан осон таъсирлашади.

Метиленаминнинг ва параформнинг водород сульфид билан таъсирлашишида шароитлардан боғлиқ равишда 1,3-тиазетидинлар, дигидро-1,3,5-дитиазинлар, тетрагидро-1,3,5-тиадиазинлар ҳосил бўлади [55]. Алифатик енаминлар олтингугурт ва водород сульфид билан диметилформаидда хона ҳароратидаёқ осон таъсирлашади [4]:

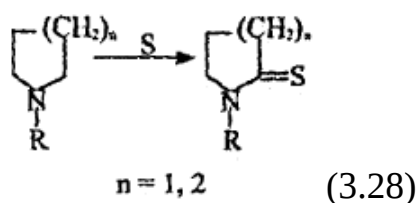


Олтингугурт ва водород сульфиднинг α- ва β-ночегаравий тўйинмаган аминлар билан ўзаро таъсири водород атомларининг азот атомига β-ҳолатида мавжудлигида осон кечади [5]:

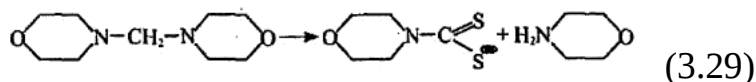


3.3 Олтингугурт ва олтингугурт сақлаган моддаларнинг азот сақлаган гетероциклик бирикмалар билан ўзаро таъсирлашиши

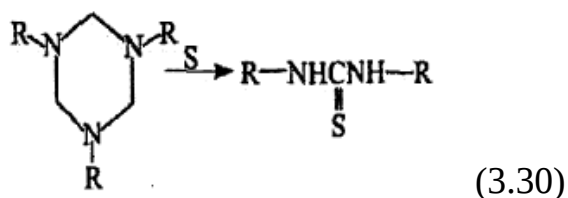
Олтингугуртнинг алкилпирролидинлар ва пиперидинлар билан ўзаро таъсирида α-метилен гуруҳ реакцияга киради [58]:



метилен-бис-(4-морфолин) олтингугурт билан ўзаро таъсирлашиши ҳам α -метилен гуруҳ иштирокида амалга ошади [58]:



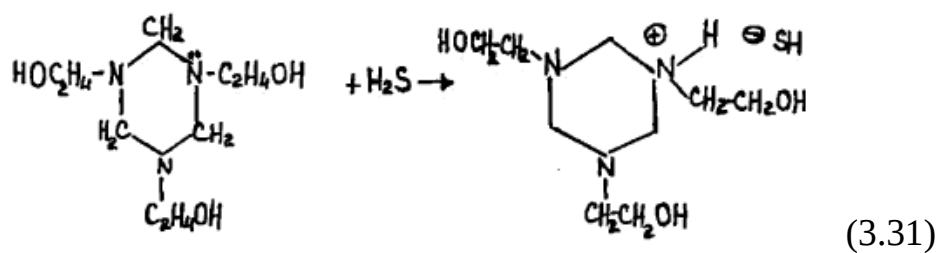
Илмий адабиётларда [59, 60, 62] олтингугурт ва водород сульфиднинг 1, 3, 5 — триамингексагидротриазин лар билан реакциялари кўрсатмалари мавжуд:



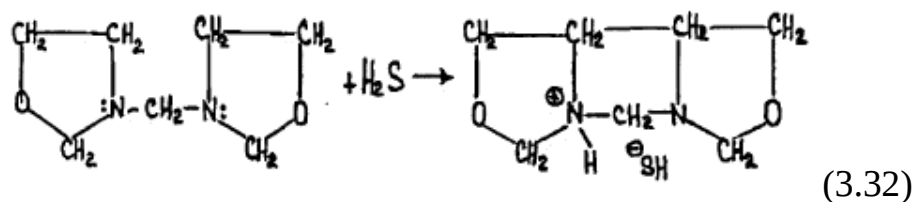
Бажарилган тадқиқотлар (IV бўлимга қаранг) кўрсатдики, АССЭП эритмасида миқдорий жиҳатдан триазин ва оксозалидин структурали бирикмалар кўпроқ бўлади. Шу сабабдан бу моддаларнинг олтингугурт ёки олтингугурт сақлаган бошқа бирикмалар билан ўзаро реакцияларини кўриб чиқиш қизиқиш уйғотди. Адабиётларда мазкур реакциялар бўйича маълумотлар топилмади. Кўрсатилган масала бўйича Э.Т. Диллон томонидан ҳисоботда [6] келтирилган маълумотлари танқидни кўтара олмайди, чунки у олти аъзоли ҳалқада азотни олтингугуртга алмаштиришни тахмин қилади. Бу кам эҳтимолидир, чунки водород сульфиднинг реагент билан реакцияси паст ҳароратда дарҳол ўтади.

Бизнинг фикримизча, водород сульфиднинг АССЭП асосий компонентлари билан ўзаро таъсири қўйидаги йўналишларда бориши мумкин:

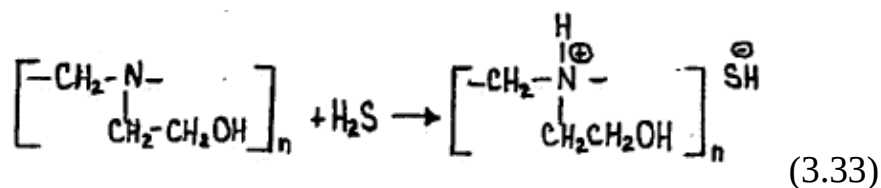
- 1) триазин учун



2) оксазолидин учун



3) полимер структура учун



АССЭП ишланган бирикмаларида олтингугуртнинг ҳисобланган миқдори қўйидагини ташкил қилди:

(3.24) учун - 12,7 % масс.

(3.25) учун - 15,38 % масс.

(3.26) учун - 17,9 % масс.

АССЭП ишланган бирикмаларида олтингугуртнинг тажриба миқдори (2.3-жадвал) 6-7% масс. ташкил қилди

Келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, водород сульфиднинг, шунингдек элементар олтингугуртнинг Льюис асосли органик бирикмалари билан реакциялари турлича бўлиб, олтингугурт ва водород сульфид учун ўхшаб кетади. Агар реагент аралашма бўлса, ишланган реагент таҳлили

кийин бўлади. Бунинг ўзи реагентнинг ишланганлиги экспресс-назорати усуллариға ҳам тегишли бўлади.

Газни олтинугугуртдан тозалаш учун мўлжалланган реакцион аралашмаларда бир нечта маҳсулотларнинг аралашмаси ҳосил бўлишини (бу реакциянинг ўзининг хусусиятлари, ҳам олинадиган аралашма мувозанатли характери билан изоҳланади), шунингдек олтинугурт ва водород сульфиднинг азот сақлаган бирикмалар билан реакциялар хилма-хиллигини инобатга олиб, қўйидаги операцияларни ўтказиш зарурияти пайдо бўлди:

- аралашманинг алоҳида компонентларини аналитик ёки препаратли усулларда ажратиб олиш, ва уларнинг таркиби ва тузилишини аниқлаш;
- олтинугурт ютилиши жараёни кинетикаси ва реагент ишланганлиги экспресс-назорати усулларини ишлаб чиқиш.

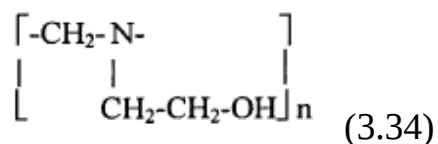
3.4. Азот сақлаган сувда эрувчан полимерлар синтези ва хоссаларини ўрганиш

3.4.1 Формалин ва МЭА реакцияси асосида маҳсулотлар синтези имкониятларини аниқлаш

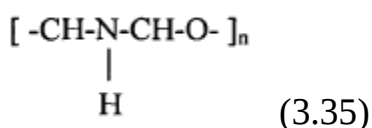
Э.Т.Диллон, газни олтинугугуртли бирикмалардан триазинли тозалашнинг усулларини таклиф қилиб [6], [7], ва ижобий натижаларни олиб, мазкур йўналишни ривожлантирмади ва чуқурлаштирмади. Ҳарорат бўйича “93,3 С дан юқори бўлмаган” ноаниқ чеклов, эритувчининг (сув ёки алканолламин ортиқча миқдори) табиати таъсири ҳисобга олинмаганлиги, альдегиднинг аниқ кўрсатилмаган фазавий ҳолати (сувли эритма ёки газсимон ҳолати) каби мезонлар РФ патентида [7] тавсифланган Э.Т.Диллон усули натижаларини қатъий такрорлаш олтинугурт ютиб олувчи реагентларнинг кимёвий таркиби бўйича бошқа натижалар берганлигини изоҳлайди.

Биринчи синтезни амалга оширишда бир молли формалин (формальдегиднинг сувдаги 38%-ли эритмаси) улушига бир молли тозаланган МЭА улуши қўшилди.

Триазин синтези иккиламчи маҳсулотлар ҳосил бўлишини олдини олиш учун 35-40°C ҳароратда ўтказилди. Олинган маҳсулотлар Кошехабл УҚПГ шароитларида синовдан ўтказилди, ва олтингугуртли бирикмалардан тозалаш юқори самарадорликни намоён қилди. Олинган маҳсулотларни ЯМР усулидан фойдаланиб ўрганиш уларнинг қўйидаги полимер структураларга эгаллиги тўғрисида тахмин қилиш имконини берди:



ва иккиламчи аминогуруҳ билан:



Маҳсулотда мавжуд бирикмаларнинг миқдорини кўпроқ аниқлаш учун ингичка қатламли хроматография (ТСХ) усули қўлланилди. Таҳлил маҳсулотда 3 та компонент мавжудлигини кўрсатди. Бунда битта компонентнинг миқдори тахминий (визуал) тарзда бошқа иккита компонентдан 20-30 марта кўпроқ бўлган. Маҳсулот намунасини 3 ой давомида сақлашдан сўнг ингичка қатламли хроматография (ТСХ) усулида бажарилган таҳлил маҳсулотда 4 та модда мавжудлигини кўрсатди. Бу олинган маҳсулотларнинг нобарқарорлигини, ва сақлаш давомида янги бирикмаларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллигини изоҳлади.

Бажарилган иш натижалари бўйича маълум бўлдики, МЭА нинг формалин билан реакцияси маҳсулотлари таркиби синтез ҳароратидан сезиларли боғлиқ бўлади. Шунингдек тахмин қилиш мумкинки, реакция маҳсулотлари таркибига эритувчи мавжудлиги ёки йўқлиги ҳам таъсир кўрсатиши мумкин. Мазкур ҳолатда бу сув бўлган. Олинган натижаларнинг таҳлилидан сўнг юқори даражада ишончлилик билан тахмин қилиш мумкинки, Э.Т.Диллон сувсиз газсимон мономер формальдегид билан ишлаган. Бу ҳақида патент ихтироси формуласи п.1 таҳрири характери кўрсатма беради.

3.4.2. Реакция иссиқлик эффектини аниқлаш

Калориметрик тадқиқотлар шуни кўрсатдики, умумий синтез бир нечта босқичда боради, бироқ ҳар бир босқич деярли дарҳол, ўзининг иссиқлик эффекти билан ўтади. Реакция боришининг асосий хусусияти бўлиб унинг иссиқлик эффекти реакцион аралашма ҳароратидан боғлиқлиги бўлиб чиқди. 25 С ҳароратда реакция иссиқлик эффекти МЭА га ҳисобланганда 48 ккал/г-град ни ташкил қилди. Реакциянинг 35°C ҳароратида у 47 ккал/г-град ни ташкил қилди, яъни сезиларсиз ўзгаради.

Бу реакциянинг кўп босқичлилиги, ва экзотермик ва эндотермик босқичлар мавжудлиги тахминини исботлайди. Бунда ҳар бир босқич учун маълум эндотермик “остона” зарур бўлади.

Реакция иссиқлик эффектини аниқлаш таҳлилидан сўнг, тадқиқотларнинг мантиқий давоми бўлиб реакцияни 0 дан 5°C гача ҳарорат интервалида ўтказиш бўлди. Маҳсулотлар таҳлилида ТСХ усули битта модда мавжудлигини дарҳол кўрсатди, ЯМР усули эса бу модда бўлиб фақатгина гексагидротриазин, яъни Э.Т.Диллон ўзининг патентида кўрсатган модда бўлишини исботлади.

3.4.3. Параформ ва МЭА ўзаро таъсири маҳсулотлари синтези натижалари

Параформальдегид (параформ) умумий $[-CH_2O-]_n$ формулага эга бўлиб, бу ерда $n=8-100$. Рангсиз кристаллардан иборат. Эриш ҳарорати 120-150°C. Параформ формальдегид манбаи бўлиб ҳисобланади. Сақлаш ва ташишда қулай. Органик синтезда ва полимерлар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Формалин суюқ фазада бўлган, ва унга порциялаб МЭА қўшилган биринчи синтездан фарқли равишда, иккинчи синтезда параформга сув қўшилди, ва кейинчалик аста-секин, 3 соат мобайнида МЭА қўшилди. Аралашма ҳарорати 30 °C дан оширилмади.

Тадқиқотларни ўтказишда “сув:МЭА” учта масса нисбатларида: 1) 4:1; 2) 2:1; 3) 1:1 иборат 9 та тажриба бажарилди. Тажрибаларнинг ўртача олинган натижалари 3.1-жадвалда келтирилган.

Ҳароратнинг сакраб ошиши билан қайд этилган реакция дарҳол ўтадиган биринчи синтездан фарқли равишда, иккинчи синтезда реакция иссиқлик эффекти 1,5-2 соатдан қайд этилди. Буни параформнинг сувда эришига вақт сарфланиши билан тушунтириш мумкин. Бошқа жиҳатлар бўйича реакция биринчи синтезга аналогик тарзда ўтди.

Тажрибаларнинг ўртача олинган натижалари

3.2-жадвал.

Тажриба	“сув:МЭА” нисбатлари	Ҳарорат напори, С	Иссиқлик эффекти ккал/г-град.
1	4:1	5,18	41,8
2	2:1	10,51	54,05
3	1:1	14,90	46,00

3.4.4. Тадқиқотларнинг аналитик таъминоти

Тадқиқотларнинг аналитик таъминотида таҳлилнинг замонавий усуллари: ингичка қатламли хроматография (ТСХ), силикагелда колонкали хроматография усуллари ва ядровий-магнит резонанси (ЯМР) қўллаб таҳлил усули қўлланилди.

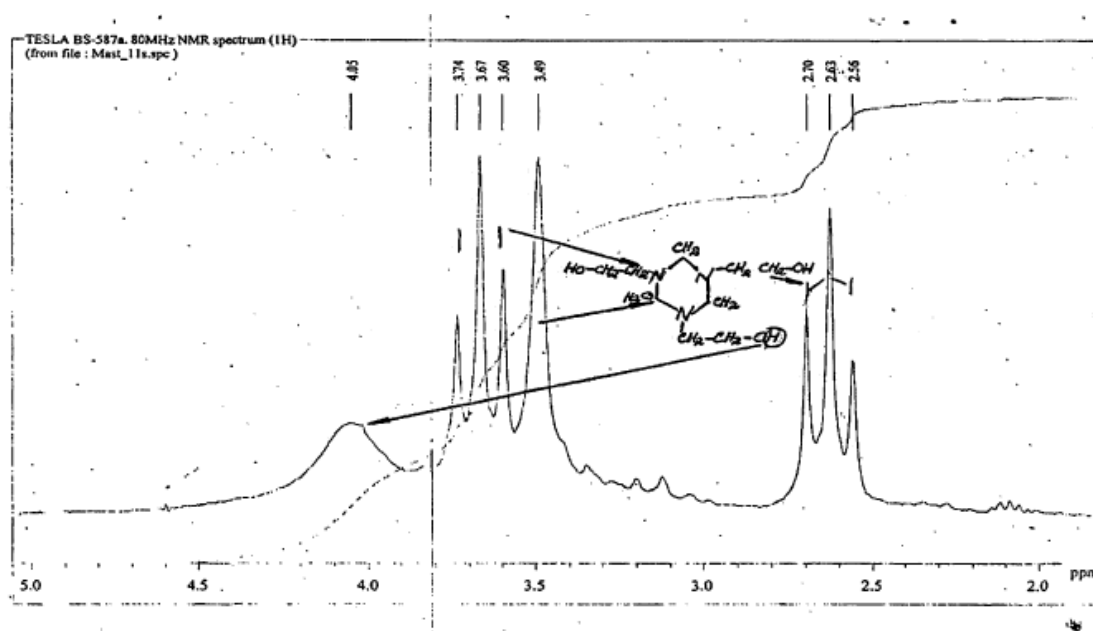
Биринчи синтез маҳсулотларининг ТСХ да таҳлилида “гувоҳ” – формалин 2.4-дигитрофенилгидразон ишлатилди. Хроматография “бензол-этилацетат” системасида (10:1) бажарилди. ТСХ да таҳлиллар уччала тажрибада ҳам формалин ортиқча миқдорини ва реакция маҳсулотларида карбоциклик бирикмаларнинг йўқлигини кўрсатди.

Колонкали хроматографияда таҳлилларни бажаришда ҳаракатчан фаза сифатида “хлороформ-изопропанол” системаси (ҳажм бўйича 8:2 нисбатда) танланди. Намуналарни концентрла ва сувнинг асосий миқдорини йўқотиш

учун азеротроп ҳайдаш усули қўлланилди. Азеротроп ҳосил қилувчи агент сифатида хлороформ ишлатилди.

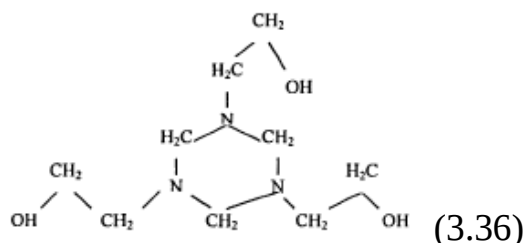
ЯМР да таҳлилларни ишлатиш мисоли учун куйида МЭА ва формалин синтези маҳсулотлари иккита намунаси таҳлили натижалари келтирилади.

№1 намуна – 0°C да синтез маҳсулоти. Визуал кўриниши қовушқоқ шаффоф сарғиш модда. Ацетон d6 да ЯМР ¹H спектри 3.2-расмда келтирилган. Маҳсулотнинг асосий массасини иккита триплетга эга (3.2-расмдаги 2,63 ва 3,67 м.д.) индивидуал модда ташкил қилади.



3.2-расм. №1 намунанинг ацетон d6 да ЯМР ¹H спектри

Модданинг энг эҳтимолли структураси бўлиб кўйидаги ҳисобланади:

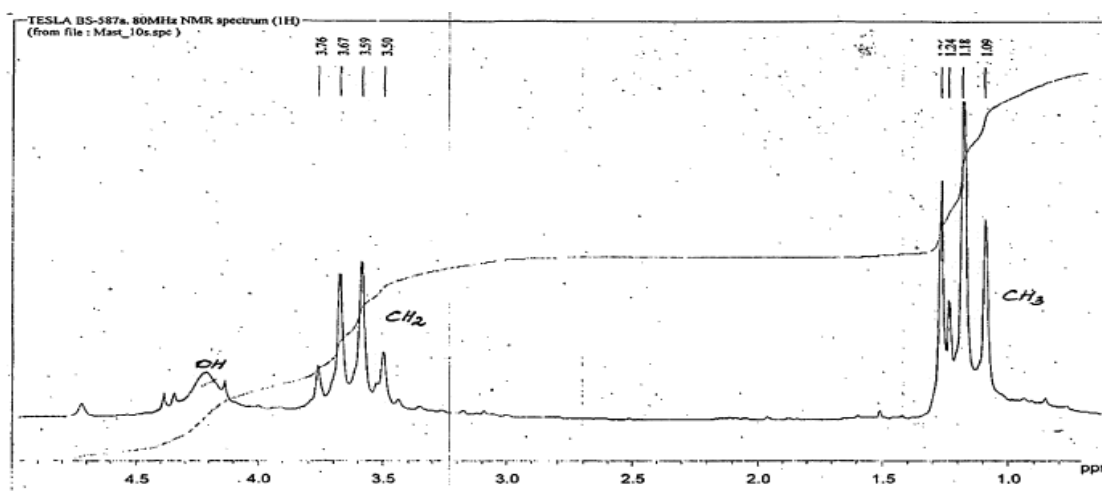


бу ерда синглет триазин халқанинг CH₂ протонларига тегишли, триплетлар эса -CH₂-CH₂- қолдиқнинг CH₂ протонларига тегишли бўлади. 4 м.д. ноҳиясидаги кенг сигнал -ОН протонларига тегишли.

№2 намуна №1 намунанинг хлороформдаги чўзилмасидан иборат Ацетон d6 да ЯМР 'Н спектри 3.3-расмда келтирилган. Асосий массани триплет 1.17 м.д., кватрет 3.63 м.д. ва 4.2 м.д. ноҳиясидаги кенг сигналга эга индивидуал модда ташкил қилади. Бу маълумотлардан келиб чиқиб, модда ўз таркибида CH₃-CH₂- гуруҳига эга, ва этанол деб идентификацияланиши мумкин. Эҳтимол, бу асосий модданинг сақлашдаги парчаланиши маҳсулотидир.

Бажарилган иш натижалари бўйича маълум бўлдики, МЭА нинг формалин билан реакцияси ҳарорат режими реакциянинг маҳсулотлари таркибига ва олинган кимёвий бирикмалар табиатига сезиларли таъсир кўрсатади. Тадқиқотларнинг олинган натижалари шуни исботладики, синтез шароитлари ўзгаришида реакция турли маҳсулотлари ҳосил бўлиб, улар газларни олтингугуртдан тозалашда ва бошқа мақсадларда ишлатилиши мумкин.

Реагент АССЭП №1-3 намуналари Э.Т.Диллон натижаларини текшириш учун синтезланди. Уларнинг синтези учун формалин ишлатилди. Олтингугуртдан тозалаш лаборатория миқёсидаги тажрибалар Зеварда УҚПГ шароитларида амалга оширилди. Улар намуналарнинг юқори самарадорлигини исботлади. Кейинчалик барча синтезларда параформ ишлатилди. Бир моль параформ сифатида шартли равишда параформ мономер бўғини бир моли ҳисобланди.



3.3-расм. №2 намунанинг ацетон d6 да ЯМР 'Н спектри

Намуна №4 синтези лаборатория методикаси қуйида келтирилган.

Аралаштиргичли ва қайтар совитгичли уч оғизли колбага 183 мл (3 моль) моноэтаноламин қўшилди. Аралаштириб ва совитиб, колбанинг бўш оғзи орқали порциялаб параформ киритилди. Аралашма ҳарорати қуйида келтирилган 3.2-жадвалга мувофиқ ушлаб турилди. Параформ унинг эриб бориши бўйича киритилди. Киритилган параформнинг умумий миқдори 87 г (2,9 моль), унинг тўлиқ эриши ва синтезланадиган маҳсулот гомогенлигини таъминлаш учун 3,5% камчиликда. Параформ эриганидан сўнг аралашма яна бир соат аралаштирилади.

3.3-жадвал. АССЭП №4 намуналари синтези режимлари (а, б, в, г)

Намуна №	Реакция ҳарорати, С	Реакция вақти, соат	Маҳсулот ранги
4а	0	7	рангсиз
4б	20-25	3	рангсиз
4в	40-45	1,5	оч-сарик
4г	совитишсиз, 83	1	смоласимон

3.4-жадвал. АССЭП №5 намуналари синтези режимлари (а, б, в, г)

Намуна №	Реакция ҳарорати, С	Реакция вақти, соат	Маҳсулот ранги
5а	0	10	рангсиз, параформ
5б	20-25	6	тўла эримади
5в	40-45	3	рангсиз
5г	совитишсиз, 77	1	рангсиз

МЭА:параформ нисбати 1:1,5 га тенг бўлган АССЭП №5 намуналари синтези бажарилди. Синтез №4 намунадаги каби аналогик тарзда амалга оширилди. Истисно бўлиб параформ миқдори бўлди, уни 135 г (4,5 моль) миқдорида қўшилди.

Олинган намуналарнинг ингичка қатлам хроматограммалари шуни кўрсатдики, №4а, б, в, г намуналар якуний маҳсулотда индивидуал моддаларнинг энг кам миқдorigа эга. Кейинги синовлар учун Зеварда УҚПГ да аралашма моддалар минимал миқдори ва синтез шароитларнинг энг оsonларидан келиб чиқиб, №46 намуна танланди.

Барча намуналар формальдегид қолдиғи мавжудлиги хромотроп кислотаси спиртли эритмаси билан текширилди. Намуна пробалари рангсиздан тўқ-қизилгача рангланади (ижобий реакция). Барча намуналар формальдегид изларига эга бўлишган, бу эса что говорит моноэтаноламиннинг параформ билан мувозанатли реакцияси характери ҳақида гапиради.

Азот сақлаган сувда эрувчан полимер (АССЭП) намунаси характеристикаларини аниқлаш умумқабул қилинган методикалар бўйича амалга оширилиди.

Асосий характеристикалар:

Ташқи кўриниши – рангсиз юқори қовушқоқ суюқлик, сувда исталган нисбатларда эрийди.

Зичлиги-	1,128±0,02 г/мл
Водород кўрсаткичи	- рН - 12,0±0,1
Қуруқ қолдиғи	- 57,2±2 % масс.

Боғланган формальдегид миқдори – камида 15,3 % масс. (24,5% масс. қуруқ моддага)

20°С даги қовушқоқлик - 300±15 сст

АССЭП намунасининг водород кўрсаткичи рН турли ишчи электродлар билан ўлчаш амалга оширилди. ЭДС ўзгаришлари самарали ички қаршилиги $>10^7$ Ом бўлган юқори ом вольтметр МД НОС да 0,01±0,005в аниқликда 25 С ҳароратда таққослаш электроди сифатида ишчи ҳароратда тўйинган хлор-кумуш электродидан фойдаланиб ўтказилди.

3.4-жадвал. Сув билан суюлтирилган АССЭП эритмалари зичлиги

Суюлтириш	Конц.эритма	1:3	1:4	1:5
Зичлик, г/см ³	1,1354	1,1236	1,1226	1,1219

ЭДС ўлчашлар натижалари ўлчашларни $0,1 \pm 0,05$ В аниқликда бажариш имконини берадиган потенциостата ПИ- 50.1-1 кўрсатмалари билан тасдиқланди. рН ўлчашлари ва қайта ҳисоблашлар учун милли рН-метр рН-121 ишлатилди.

Ишчи электродлар сифатида қўйидагилар ишлатилди:

- сурьмали (металлик, лабораторияда ишлаб чиқарилган). Водород сульфиди билан тез заҳарланиши сабабли ундан воз кечилди;

- молибденли (металлик, лабораторияда ишлаб чиқарилган) – электрод мувозанат ўрнатилиши вақти— 600 сек;

- вольфрамли (металлик, лабораторияда ишлаб чиқарилган). Бу электрод молибденли электроддан ҳам Е/рН боғлиқлик характери билан, ҳам стационар потенциал ўрнатилиши вақти билан кўп фарқ қилмади;

- платинали - ПЭВ-10М. Эритманинг магнит аралаштиргич билан аралаштириш тезлиги 100 мин^{-1} . Калибровкакаш эритмалари тайёрланди. Тоза тайёрланган эритма рН кўрсаткичи 12,5, ишланган эритма рН кўрсаткичи эса 10,2 ни ташкил қилди. Платинали электроднинг потенциали ўзгаришининг №4 намуна эритманинг сув билан суюлтирилишидан боғлиқлиги олинди.

Олтингугурт ютилиши кинетикасини кондуктометрик ўрганиш.

Олтингугурт ютилиши кинетикасини ўрганиш ютиб олувчи эритмаси электр ўтказувчанлиги ўзгариши бўйича ўтказилди. Ўлчашлар Уитстон кўприги, генератор Г-6В кўринишидаги ўзгарувчан ток манбаидан фойдаланиб стандарт схема бўйича ўтказилди. Кўприк баланси детектори сифатида осциллограф ЭЛО-5С ишлатилди. Ячейкани термостатлаш термостат ЛПТ-78 да амалга оширилди. Ячейка сифатида иккита платиналанган электродли ПЭВ-10М яхши ўтказувчан электролитлар учун

ўлчаш системаси ишлатилди. Ячейка константасини аниқлаш калий хлориди фиксанал 0,1 М эритмаси бўйича ўтказилди.

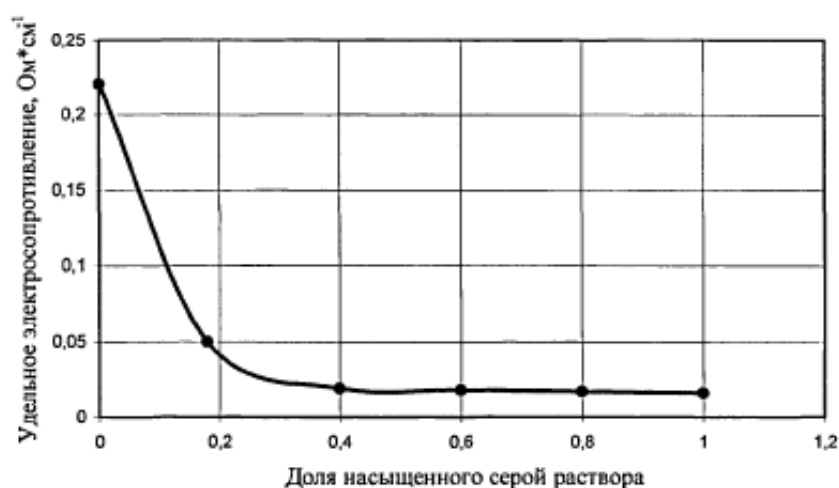
Ўлчашлар учун ютиб олувчининг тоза тайёрланган эритмаси – сув билан 1:3 нисбатда суюлтирилган АССЭП №4 намунаси ва CdCl_2 ли дрексель назорат склянкасига водород сульфид ўтиб кетишигача Зеварда УКПГ да ишланган намунадан фойдаланилди. Иккита намунанинг аралashiши жадвали қуйида келтирилган.

3.5-жадвал. АССЭП №4 намунаси бошланғич ва ишланган эритмалари (1:3) аралashiши

Аралашмада №4 бошланғич намуна миқдори, %	100	80	60	40	20	0
Аралашмада №4 ишланган намуна миқдори, %	0	20	40	60	80	100
Аралашма қаршилиги, Ом	6780	689	568	543	502	489

3.4-расмда №4 намуна (1:3) эритмаси солиштира қаршилигининг бошланғич реагентда ишланган эритма улушидан боғлиқлиги келтирилган.

Келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, АССЭП сувли эритмаси солиштира қаршилиги бошланғич реагентда ишланган эритма пайдо бўлишида кескин пасаяди. Бошланғич реагентда ишланган эритма улуши 20% дан ошганида солиштира қаршилик аста-секин пасаяди. Шу сабабли газни олтингугуртдан тозалашда эритманинг солиштира қаршилиги кўрсаткичи бошланғич реагент ишланганлиги индикатори бўлиб хизмат қилиши мумкин.



3.4-расм. №4 намуна (1:3) эритмаси солиштирма каршилигининг бошланғич реагентда ишланган эритма улушидан боғлиқлиги

АССЭП намуналарининг инфрақизил спектроскопияси

Инфрақизил спектрлар “Инфралюм ФТ-02” серияли Фурье-спектрометрда ўрта ва яқин ноҳияларда ингичка қатламда натрий хлорид иккита пластиналари орасида ёзиб олинди. Спектрлар тўлиқ сонлари диапазони 4000 дан 600 см⁻¹, рухсати 1 см⁻¹. 3.4-расмда АССЭП намуналарининг инфрақизил спектрлари келтирилган. Ютилиш чизиқлари нисбати 3.6-жадвалда берилган.

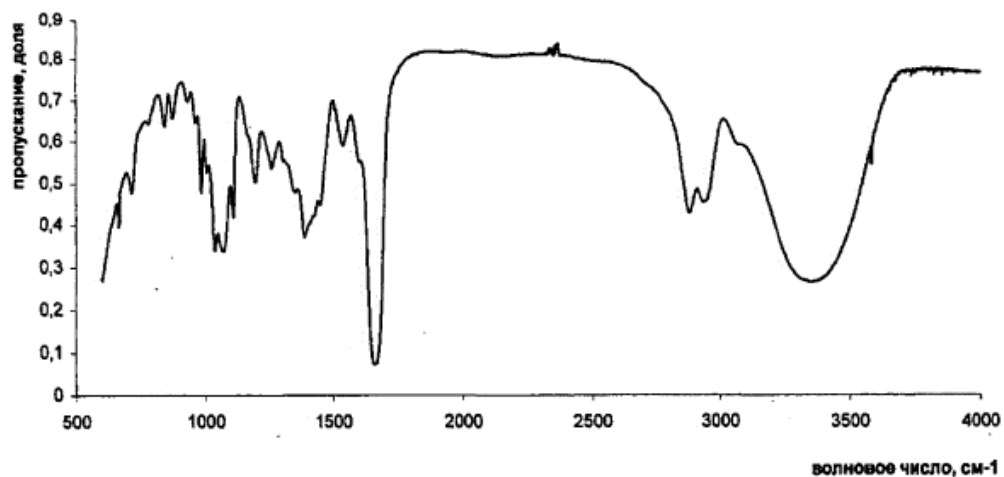
ИК-спектрда №4 намуна ютилиши чизиқлари нисбати

3.6 -жадвал.

Тўлқин сони, см ⁻¹	МЭА	CH ₂ =N-CH ₂ CH ₂ OH	H ₂ O	1,3,5-трис(2-оксиэтил)гексагидротриазин	оксазолидин
3350с, ш	$\nu(\text{O-H})$ $\nu(\text{M-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	
3060ck					
2940ch	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$		$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
2878	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$		$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$
1660cp		$\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$			
1600пл	$\delta(\text{N-H})$				
1538сл					

1450ср	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_2)$		$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_2)$
1427пл					
1406пл		$\delta(\text{C-H})_{\text{акт}}$		$\delta(\text{C-H})_{\text{акт}}$	
1386с					
1350пл		$\delta(\text{O-H})$			
1301пл					
1254ср				$\nu(\text{C-H})$	O-C-N
1190ср	$\delta(\text{O-H})$	$\delta(\text{O-H})$		$\nu(\text{C-H})$	O-C-N
1106с					O-C-N
1065с	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-O})$			
1035с	$\nu(\text{C-N})$				
1005пл					
983ср					
960сл	$\delta(\text{N-H})$				
930сл		$\delta(\text{O-H})_{\text{в}} \text{CH}_2=\text{N}$			
873сл	$\delta(\text{C-C})$	$\delta(\text{C-C})$		$\delta(\text{C-C})$	$\delta(\text{C-C})$
841сл					
780сл					
715					

Келтирилган маълумотлардан келиб чиқадики, бошланғич моноэтаноламин характерли чизикларини аниқ ажратиш мумкин бўлиб, буни синтез шароитлари билан тушунтирилади (МЭА 3,5% ортиқча миқдори). ИК-спектр таҳлилдан тахмин қилиш мумкинки, №4 намунада асосан 1,3,5-трис (2-оксиэтил) гексагидротриазин ва оксазолидинларнинг қолдиқ миқдорлари мавжуд бўлади. ИК-спектрдан аниқланиши қийин бўлган бошқа бирикмаларнинг иштироки ҳам эҳтимоли мавжуд. Уларнинг ютилиш чизиклари характери шуни кўрсатмоқдаки, ҳосил бўладиган маҳсулотлар полимер шаклда, яъни поликонденсатлар кўринишида бўлади.



3.5-расм. №46 наmunанинг (матнда №4 намуна) ИК-спектри

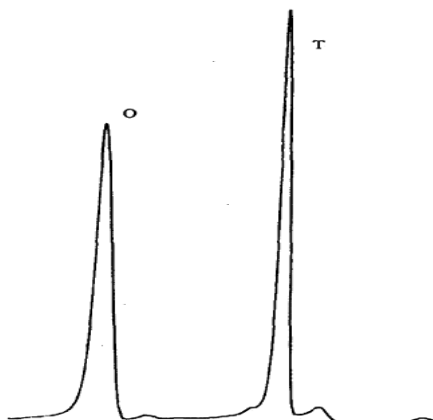
№4 наmunанинг ИК-спектри маълумотлари [64] да келтирилган маълумотлар, шунингдек [65] да келтирилган аминларнинг альдегидлар билан реакцияси схемасига тўғри келади. Бироқ, [65] да келтирилган маълумотлардан фарқли равишда, бизнинг ҳолатимизда нафақат политриазинли, балки яна чизикли поликонденсатлар мавжудлиги эҳтимоли мавжуд.

АССЭП намунаси хромато-масс-спектроскопияси

№4 наmunанинг хроматограммалари ва масс-спектрлари маълумотлари [64] илмий иш натижалари билан мос келади. Асбоб полимер компонентларнинг характерли хроматографик чизикларини ажратмади, бироқ хроматограммада паст молекуляр бирикмаларнинг иккита интенсив чизиклари мавжуд. Бу чизиклардан масс-спектрлар олинди. Асбоб ишлаб чиқарувчи фирма томонидан пестицидлар масс-спектрлари интерпретацияси учун мўлжалланган маълумотлар банки бўйича, бу чизиклар триазин (4.5-расмга ва 4.8-жадвалга қаранг, Т-ҳарфи) ва оксазолидин (О-ҳарфи) структурали бирикмалари каби аниқланади.

3.7-жадвал. №4 ва №5 намуналарнинг осон учувчан фракцияси триазин ва оксазолидин структура чизиқлари сифатида аниқланган характерли хроматографик чўққилар нисбати

Намуна	Молекуляр массанинг зарядга нисбати (m/z)	Максимал чўққига нисбатан бошқа чўққилар интенсивлиги	Нисбат
4	219	43	Триазин халқа фрагментлари (Т)
	84	62	
	45	53	
	44	40	
5	158	17	Оксазолидин структура фрагментлари (О)
	86	120	
	72	49	
	44	31	



3.6-расм. №4 намуна хроматограммаси.

Т- намунанинг осон учувчан қисми триазин компоненти чизиғи; О- намунанинг осон учувчан қисми оксазолидин компоненти чизиғи

№5 намуна учун ҳам масс-спектрограмма олинди. Мазкур чизиқларнинг интенсивлигида фарқлик қайд этилди. №4 намуна учун кўпроқ интенсив

бўлиб Т-чизиқ, №5 намуна учун эса кўпроқ интенсив бўлиб О-чизиқ бўлди. Бундан келиб чиқадики, бошланғич реагентлар нибати ўзгаришида маълум чегараларда оксазолидин ва триазин компонентлар нисбатларини ўзгартириш мумкин. Келтирилган хроматограммалар ва масс-спектрлардан намунанинг полимер қисмидаги иккала структураларнинг нисбати бўйича реал маълумотлар олишга имкон бўлмади.

Тадқиқот натижалари бўйича хулосалар

1. АССЭП реагент синтези барча ҳолатларда 0 дан 80°C гача ҳароратда ўтади. Ҳароратнинг 80°C гача кўтарилиши маҳсулотнинг катронланишига олиб келади (интенсив рангланган юқори молекуляр сувда эрувчан, тахминан поли-триазин тузилишли полимерлар ҳосил бўлади).

2. Олинган намуналарнинг ингичка қатламли хроматограммалари шунини кўрсатадики, моноэтаноламин:параформ 1:1 нисбатида 1:1,5 нисбатига кўра компонентларнинг камроқ миқдори олинади. 0°C ҳароратда 1:1 нисбатида битта компонент олинади, бироқ одатий ҳароратларда сақлашда шунингдек иккита компонент ҳосил бўлади.

3. №4 намунанинг ИК-спектроскопик тадқиқоти триазин ва оксазолидин халқаларнинг структуравий фрагментларини, шунингдек чизиқли, тахминан поликонденсациянинг полимер маҳсулотини аниқлади.

4. №4 ва №5 намуналарнинг хромато-масс-спектроскопик тадқиқотлари маълумотлари бўйича кўришиб турибдики, иккала намунанинг учувчан (мономер) қисмида компонентларнинг триазин ва оксазолидин тузилишига мувофиқ келувчи иккита хроматографик чизиқлар мавжуд. Триазин фрагмент кўпроқ даражада №4 намунага, оксазолидин фрагмент эса №5 намунага мавжуд бўлади. Бундан келиб чиқадики, бошланғич реагентларнинг нисбатини 1:1 дан 1:1,5 гача ўзгартириб, АССЭП реагент таркибини вариациялаш мумкин.

6. №4 намуна ишчи эритмасининг олинган электр қаршилиги боғлиқлиги математик қайта ишлашдан сўнг олтингугурт ютилиши жараёнини назорат қилиш ва бошқариш системасини яратиш имконини беради.

7. АССЭП реагент ишланган эритмаларини коррозия ингибиторлари сифатида ва бошқа мақсадларда ишлатиш учун кейинги тадқиқотларни ўтказиш талаб қилинади.

ХУЛОСАЛАР

1. МЭА (моноэтаноламин) ва параформ асосида синтезланган, кам олтингугуртли табиий газларни тозалаш учун қўлланиладиган олтингугурт ютиб олувчи самарали реагент таклиф қилинди ва тажриба йўли билан асосланди.

2. Таҳлилнинг замонавий усуллари: ЯМР, ингичка қатламли хроматография, хромато-масс-спектроскопия, ИҚ-спектроскопия усуллари ёрдамида табиий газларни олтингугуртдан тозалаш учун қўлланиладиган реагент кимёвий таркиби ва структураси ўрганилди. Кўрсатилдики, азот сақлаган сувда эрувчан полимер (АССЭП) бирикмалар аралашмаси бўлиб, уларнинг асосий қисмини триазин ва оксазолидин структурали бирикмалар ташкил қилади. Аниқландики, АССЭП реагентида триазин ва оксазолидин компонентларнинг нисбати синтез ўтказишда бошланғич реагентлар (параформ ва МЭА) нисбатидан боғлиқ бўлади.

3. Тоза тайёрланган ва ишланган олтингугурт ютиб олувчи реагент АССЭП асосий характеристикалари аниқланди. Кўрсатилдики, тоза тайёрланган АССЭП зичлиги 1,0 г/см³ дан сал юқори, сувда яхши эрувчан, ёнғинга хавфсиз, водород сульфид ва бошқа олтингугуртли бирикмалар билан фаол таъсирлашадиган, карбонат ангидриди билан таъсирлашмайдиган, водород сульфид ва бошқа олтингугуртли бирикмалар билан фаол таъсирлашганда қаттиқ модда ҳосил қилмайдиган қовушқоқ мойли бирикма бўлади. Тоза тайёрланган реагент водород кўрсаткичи 12 ни ташкил қилади.

4. Аниқландики, АССЭП ишланган эритмаси қахрабо ёки оч-жигарранг, формалиннинг паст ҳидли, сувда яхши эрувчан қовушқоқ мойли бирикма бўлиб, буғларини нафас олганда заҳарли таъсир кўрсатмайди. Ишланган реагент водород кўрсаткичи 8 ни ташкил қилади.

5. АССЭП реагенти синтези хусусиятлари ва режим параметрларининг реагент таркибига таъсири ўрганилди. Кўрсатилдики, АССЭП реагенти синтези 0 дан 80°C гача ҳароратда экзотермик боради, синтезда заҳарли

моддалар чиқиши кузатилмайди. Ҳароратнинг 80 °C гача кўтарилиши маҳсулотнинг қатронланишига олиб келади. Синтез жараёнида моноэтаноламин-параформ оптимал нисбати 1:1 бўлди. 1:1,5 нисбатда синтез маҳсулотида компонентларнинг катта сони кузатилди.

6. Тажриба натижалари шуни кўрсатдики, солиштирма сарф коэффициентига таъсир кўрсатадиган асосий омиллар бўлиб газ ва реагент фазавий контакти сирти ошишига ёрдам берадиган омиллар ҳисобланади, яъни АССЭП эритмаси қовушқоқлиги, реакцион зона баландлиги, газнинг ҳажмий ва чизиқли тезликлари, газнинг реакция зонасида бўлиш вақти.

7. Тажриба маълумотларини қайта ишлаш натижасида АССЭП реагентида солиштирма сарф коэффициентининг фазавий контакт зонасида газнинг чизиқли ўртача тезлигидан боғлиқликлари олинди. Олинган боғлиқликлар исталган унумдорликдаги газни олтингугуртдан тозалаш қурилмалари учун контакторлар геометрик ўлчамларини ҳисоблашда қўлланилиши мумкин.

8. Газоконденсат конида газни олтингугуртдан тозалаш мавжуд технологиялари билан биргаликда комбинацияда АССЭП қўлланилиши кўшимча равишда учта кондицион товар маҳсулоти: ТУ 0443-001-0575963-01 бўйича олтингугурт коллоид пастаси, сульфат-пасайтирувчи бактерияларни бостириш учун кўп функционал АССЭП реагенти, коррозия ингибитори сифатида ишланган АССЭП реагенти.

9. АССЭП реагентидан фойдаланиб газни олтингугуртдан тозалаш жараёнини саноатга жорий қилишнинг техник-иқтисодий баҳоланиши бажарилди. Тадқиқотлар шуни кўрсатдики, АССЭП реагенти водород сульфиди миқдори 0,5 г/нм³ гача бўлган углеводородли кам олтингугуртли газларни олтингугуртдан саноат миқёсида тозалаш учун тавсия қилиш имконини берадиган бир қатор ижобий технологик ва техник-иқтисодий хоссаларга эга.

Фойдаланилаги адабиётлар рўйхати

1. 2016-2020 йилларда Углеводород хом ашёсини чуқур қайта ишлаш негизда экспортга йўналтирилган тайёр маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кўпайтириш чора-тадбирлари тўғрисида 28.09.2016 йил ПҚ-2614–сонли Ўзбекистон Республикаси Президенти Қарори.
2. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар Стратегияси тўғрисида 07.02.2017 йил ПФ-4947–сонли Ўзбекистон Республикаси Президенти Фармони.
3. Басарыгин Ю.М. Исследование и разработка технологии промышленной подготовки газа при эксплуатации малосернистых месторождений. Дис. канд. техн. наук, - Краснодар.-2000.-106 с.
4. Бекиров Т.М. Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов. -М.:Недра, 1980.-124 с.
5. Берлин М.А., Гореченков В.Г., Волков Н.П. Переработка нефтяных и природных нефтяных газов. -М.:Химия, -1981.-345 с.
6. Диллон Э.Т. Очистка газов триазидами. // Доклад на заседании Ассоциации переработки газа, г. Сан-Антонио, США, 1991г.
7. Диллон Э.Т. Патент РФ №2080909, 1997.
8. ГОСТ 23781-87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава.
9. ГОСТ 51.40-93. Газы горючие природные, поставляемые и транспортируемые по магистральным газопроводам. Технические условия.
10. Lagas L.A. Selection of Gas Sweetening Processes, Paper presented at the Meeting with Russian Delegation. - May. - 1989. - Amsterdam, The Netherlands.
11. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. Изд.-2-е, исправленное. М.:Химия, 2001, 568 с.
12. Малышев А.П., Грунвальд В.Р. Достижения в области сероочистки природного газа и доочистки отходящих газов установок

- Клауса:Обзорн. Информ.: Сер.: Подготовка и переработка газа и газового конденсата. -М.: ВПИИЭгазпром. - 1985. - 212. -27с.
13. Очистка углеводородных газов от сероводорода. Обзорн. информ.:Сер.: нефтепромысловое дело // Г.Я. Романова, Р.Г. Галеева,И.Н. Дияров и др.: - М.: ВНИИОЭНГ. -1981. - Хел 1. - 44с.
14. Борисенко Е.К., Сидельникова И.М. Методы очистки газа от двуокиси углерода: Обзорн. Информ.: Сер.: нефтепромысловое дело. — М.:ВПИИОЭНГ. -1981. -№6. -37с.
15. Хабибуллин Р.Р., Рогозин В.И., Вышеславцев Ю.Ф. Современные методы очистки газов от кислых компонентов: Обзорн. информ. - М.:ЦНРИШ-ТЭнефтехим. - 1988. -№3. -63 с.
16. Gazzi L., Cotone G. New process makes production of highly acid gas economical. - World Oil, 1982, v.195, №2. P. 73-77, 79.
17. IFPEXOL for Environmentally Sound Gas Processing. /71 st Annual Convention GPA, Anaheim. - Calif - March 16. - 1992.
18. Byeseda J.J., Deetz J.A., Manning W.P. Optisol - A new gas sweetening solvent. - Oil and Gas Journal. -June 10. -1985. - P. 144-146..
19. Щелочно-гидрохиноновый и щелочно-фталоцианиновый методы очистки аспирационных газов от сероводорода: реф. Сб. Промышленная и санитарная очистка газов. - 1976. - №2. -с.3-4.
20. Регенерация поглотительного раствора при очистке газов от сероводорода с получением элементарной серы // В.Т. Яворский, М.А. Менковский, В. Ф. Мельник и др. // Химическая промышленность. -1979.-№7-с.524-527.
21. Бекиров Т. М. Первичная переработка природных газов. -М.: Химия, 1987.253 с.
22. Kohl A.L., Nielsen R.B. Gas Purification, 5 th Ed. - Houston: Gulf Publishing. - 1997.
23. Очистка природного газа алканаминами от сероводорода, диоксида углерода и других примесей. Обзорн. Информ.: Сер.: Подготовка и

переработка газа и газового конденсата //С.З. Алексеев, А.И. Афанасьев, Н.Н. Кисленко и др.: - М.: ИРЦ Газпром. - 1999. -42 с.

24. Афанасьев А.И., Стрючков В.М. и др. Промышленный опыт очистки малосернистого газа МДЭА. //Газовая промышленность. - 1987. - №5. с.14-15.

25. Chludzinski G.T.R. and Wiechter S. Commercial experience with Flexsorb absorbents. - Paper 58 e./AIChE meeting, Houston. — April 9. - 1986.

26. Алексеев С.З., Кисленко Н.Н., Стрючков В.М. Очистка газа абсорбентом МДЭА/ДЭА на Астраханском ГПЗ // Газовая промышленность. - 2000. №6. с.71-72.

27. Совместная очистка сероводородсодержащих природных газов // С.З. Алексеев, Н.Н. Кисленко, В.М. Стрючков и др.// Экология и промышленность России. - октябрь 2000. с.4-5.

28. Алексеев С.З., Афанасьев А.И., Кисленко Н.Н. Применение новых абсорбентов на ГПЗ// Газовая промышленность. - 2000. с.30-31.

29 Wendt C.J., Dailey Jr. and L.W. Gas Treating: The SNPA Process. Hdrocarbon Processing. - vol 46. - JVfolO. - October 1967. - p. 155-157.

30. БасарыгинЮ.М., БудниковВ.Ф., КареповА.А., МясищевЮ.Г.,ЖирноваА.П., ООО«Кубаньгазпром». Результаты испытаний реагентадля поглощения серы из малосернистых газов. // Материалы XXIIВсероссийского межотраслевого совещания. Краснодар, 8-12 сентября2003 г., стр.76-78.

31. Ясьян Ю.П., Будников В.Ф., Жирнова А.П., 0 0 0 «Кубаньгазпром»,Кубанский государственный технологический университет. Извлечениесернистых соединений из природных газов азотсодержащимиводорастворимыми полимерами.// Материалы VII международногоСимпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов. Москва, 2003 г.,стр.62-63.

32. Басарыгин Ю.М., Будников В.Ф., Карепов А.А., Мясищев Ю.Г.,Жирнова А.П., ООО «Кубаньгазпром». Поиск реагентов для

сероочистки малосернистых природных газов.// Сборник научных трудов – Гипотезы поиска прогнозы, выпуск 18, 2003г., стр.9-11.

33. Оаэ Сигеру. Химия органических соединений серы, пер. с япон., М., 1975., с.48-50.

34. Уждавили Э.Р., Токсикология органических соединений серы, Рига, 1986., С.56.

35. Химия органических соединений серы. Общие вопросы. Под ред. Л.И. Беленького, М., 1988., с. 101.

36. Рачинская Ф.Ю., Славачевская Н. Химия аминотиолов и некоторых производных. М.-Л., 1965., с.31.

37. Farrou, Res. Chem. Pros., №29, 85101, 1968., p.52.

38. Дж. Робертс, М. Насерио. Основы органической химии. М.: изд. "Мир", 1978., т.2., с.512.

39. Бекиров Т.М. Первичная переработка природных газов.-М.: Химия, 1987.-124с.

40. Семенова Т.А., Лейтес И.Л., Аксельрод Ю.В. Очистка технологических газов./Под ред. Семеновой Т.А.-М.: Химия, -1977.-392с.

41. Галанин И.А., Мурин В.И., Требин И.С., Шестерикова Р.Е. Безотходная технология исследования скважин на месторождениях сероводородсодержащих газов./Проблемы охраны окружающей среды на объектах газовой промышленности. Сб. научн. тр.-ВНРШЭгазпром.-1984.-С.50-61.

42. Гордиевский А.В., Рошак И.И. Утилизация сероводородсодержащего нефтяного газа насосно-эжекторной установкой.//Нефт. х-во.-1989.-Х<<7.-С.47.

43. Гриценко А.И., Галанин И.А., Зиновьева Л.М., Мурин В.И. Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений. - М.: Недра.-1985.-123с.

44. Гриценко А.И., Галанин И.А., Мурин В.И. Некоторые проблемы освоения месторождений газа, в которых содержится сероводород, в связи с

комплексной переработкой добываемого из недр сырья.//Научн.-техн. прогресс в добыче и транспорте газа. -М.-1979.-С.43-55.

45. Исмаилова Х.И., Мурин В.И., Иванчин О.В., Одина Л.А. АстраханскоеГКМ: Прогнозирование сероотложений в промышленной системе сборагаза.// Газ.пром-ть.-1988.-JVr23-с.40-41.

46. Лунин А.Ф., Хусейн Ахмед Хусейн, Бурдейная Т.Н. Утилизациясероводорода из кислых газов аминовой очистки. //Химия и технологиятоплив и масел. - 1993, JVbl2-с.l3.

47. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. -М.гХимия, 1981.- 476с.

48. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. М.:Высшая школа, 1974.- 450с.

49. Крешков А.П. Основы аналитической химии. — В. 3т.-М.:Химия, 1970. Т.1-456С., т2-472с.

50. Коренман И.М. Методы количественного химического анализа.М.:Химия, - 1989.-с.31.

51. Романков П.Г., Курочкина М.И., Мозжерин Ю.Я., Смирнов Н.Н.Процессы и аннаты химической промышленности. - Л.:Химия,1989.304с.

52. Кафаров В.В. Основы массопередачи.-М.:Высшая школа,-1962.-230с.

53. Некрасов Б.В. Основы обидей химии. В 2 т.-М.:Химия,1973. т.1-656с.,Т.2-688С.

54. ШварцштейнЯ.В., Кузьмин Г.А. Получение элементарной серы. - М.:Химия,-1972.-52с.

55. Рамм В.М. Абсорбционные процессы в химическойпромышленности.- М.:Госхимиздат,-1951.-231с.

56. Гаврюченкова Ф.Г., Курочкина М.И., Нотехина А.А., Рабинович В.А.Химия. Справочное руководство.-Л.:Химия.-1975.-с.101.

57. Голубев Ю.Д., Глебова Е.В., Десьгадо Х.С, Проскуров А.Н. Изучениесостава и превращений загрязнителей на

сероводородсодержащих газовых месторождениях.// Сб. науч. тр. МИНГ. - 1989. -> Го217. - е. 154-157.

58. Настека В.И. Новые технологии очистки высокосернистых природных газов и газовых конденсатов. - М.: Недра, 1996. - с. 36.

59. Климов В.Я. Современные технологии переработки сероводородсодержащих газов.// Газовая промышленность, №7, 1998. - С. 35.

60. Химическая энциклопедия. - Большая Российская энциклопедия, М., 1992, т. 3/681.

61. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. - Изд. - М.: Химия, 1971 - 763 с.

Интернет саҳифалари

www.library.ziynet.uz

www.referat.arxiv.uz

www.uz.m.wikipedia.org

www.slayd.arxiv.info

www.kompy.info

www.howlingpixel.com

www.lex.uz

www.Aim.uz