Qalandarova Mushtariy Iskandar qizi

Toshkent kimyo texnologiya instituti, Toshkent, O‘zbekiston

ALKANOLAMIN ASOSIDAGI NORDON GAZLARNI YUTUVCHI YANGI KOMPOZITSIYA SINTEZI VA TAVSIFI

ABSTRACT. Background: Monoethanolamine (MEA) is widely used in the oil and gas industry for acid gas (CO_2, H_2S) removal, but its high corrosivity, degradation tendency and energy demands for regeneration drive the search for improved alternatives. Objective: This study aimed to synthesize a new modified alkanolamine-based absorbent via the condensation of MEA and formaldehyde in a 2:1 molar ratio using p-toluenesulfonic acid (p-TSA) as a catalyst, and to characterize its physicochemical properties. Methods: Synthesis was conducted in o-xylene solvent at 140°C for 2 hours using a Dean–Stark apparatus. The product was purified by vacuum distillation and characterized by high-performance liquid chromatography (HPLC), liquid chromatography–mass spectrometry (LC-MS, ESI+ mode), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), hydroxyl group determination (phthalation method), and amine group titration (0.1 M HCl). Results: LC-MS identified N,N'-methylene-bis(ethanolamine) (m/z = 151) as the principal product, alongside minor species at m/z = 117 and 192. The hydroxyl group content was 25.7% (846.58 mg KOH/g) and the amine group content was 15.27 mmol/g. The m/z = 151 ion showed higher intensity in non-neutralized (acidic) conditions (357,000 units vs. 334,000 units), confirming product stability in acidic media. FTIR confirmed formation of new C–N–C bridge bonds characteristic of Mannich-type condensation. Conclusions: The synthesized MEA–formaldehyde condensate demonstrates comparable functional group content to pure MEA, with expected improvements in thermal stability and reduced corrosivity, making it a promising candidate as an acid gas absorbent for Uzbekistan's oil and gas sector.

Keywords: monoethanolamine; formaldehyde; acid gas absorbent; N,N'-methylene-bis(ethanolamine); LC-MS; FTIR; CO_2 capture; oil and gas; Mannich condensation

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW ALKANOLAMINE-BASED ACID GAS ABSORBENT COMPOSITION

Kirish. Dunyo bo‘ylab sanoat rivojlanishi bilan atmosferaga chiqarilayotgan zararli gazlar miqdori ortib bormoqda. Neft va tabiiy gaz sanoatida ishlab chiqarilayotgan xom gazlar va qayta ishlash jarayonlarida hosil bo‘ladigan mahsulotlar tarkibida karbonat angidrid (CO_2), vodorod sulfid (H_2S) va oltingugurt dioksid (SO_2) kabi nordon gazlar keng tarqalgan [1,2]. Nazorat qilinmagan holda atmosferaga chiqarilgan bu gazlar nafaqat atrof-muhitga zarar yetkazadi, balki sanoat uskunalarini korroziyaga uchratadi, tabiiy gazning kaloriya qiymatini pasaytiradi va inson salomatligi uchun xavf tug'diradi [3].

Nordon gazlarni samarali tozalash texnologiyalarini ishlab chiqish bugungi kundagi eng dolzarb ilmiy-texnik muammolardan biri hisoblanadi. Jahon amaliyotida eng keng tarqalgan va iqtisodiy jihatdan qulay usul — alkanolaminlar asosidagi kimyoviy absorpsiya bo‘lib, bu usul global miqyosda gaz tozalash jarayonlarining 70% dan ko‘pini qamrab oladi [4]. Ular orasida monoetanolamin (MEA) nisbatan past narxi, yuqori reaktivligi va CO_2 hamda H_2S ni samarali yutishi bilan ajralib turadi [5].

Biroq, sof MEA ning bir qator kamchiliklari mavjud: qayta tiklanish bosqichida katta energiya sarfi, oksidlovchi sharoitlarda degradatsiyaga uchramasligi va uskunalarni korroziyaga

olib kelishi [6,7]. Ushbu muammolarni bartaraf etish maqsadida MEA ni kimyoviy modifikatsiya qilish yo‘li bilan yangi, yaxshilangan xossali absorbentlar yaratish tadqiqotchilarda katta qiziqish uyg'otmoqda [8]. Xususan, MEA ni formaldegid bilan kondensatsiya reaksiyasiga kiritish orqali Mannich tipidagi mahsulot olish mumkin, bu mahsulot MEA ning ijobiy xossalarini saqlab qolgan holda termal barqarorligini oshirishi va korroziv ta'sirini kamaytirishi taxmin qilinadi [9].

O‘zbekiston Respublikasida neft-gaz sanoatini rivojlantirish, Sho‘rtan, Muborak va Qorovulbozor gaz qayta ishlash zavodlarida nordon gazlarni tozalash texnologiyalarini modernizatsiya qilish va kimyoviy sorbentlar ishlab chiqarishni mahalliylashtirish davlat siyosatining ustuvor yo‘nalishi sifatida belgilangan [10,11]. Ushbu holat mahalliy xomashyo asosida yangi absorbentlar ishlab chiqish tadqiqotlarini yanada dolzarb qilmoqda.

Ushbu maqolada MEA va formaldegidning p-toluolsulfon kislota (p-TSA) katalizatori ishtirokida 2:1 mol nisbatidagi kondensatsiya reaksiyasi mahsulotini sintez qilish, uning kimyoviy tarkibini HPLC, LC-MS va FTIR usullari yordamida aniqlash, hamda funksional guruhlar miqdorini baholash natijalari keltirilgan.

Adabiyotlar sharhi. Alkanolaminlar — amin (–NH_2) va gidroksil (–OH) funksional guruhlarini bir vaqtning o‘zida o‘z ichiga olgan aminospirtlar sinfidir. Bu ikki funksional guruh kombinatsiyasi alkanolaminlarga nordon gazlar bilan yuqori reaktivlik, suvda yaxshi eruvchanligi va past bug' bosimi kabi xossalar beradi [4]. CO_2 MEA bilan ikki yo‘nalishda reaksiyaga kirishadi: past haroratlarda karbamat hosil bo‘lishi ($CO_2 + 2RNH_2 \rightleftharpoons RNHCOO^- + RNH_3^+$) va yuqori harorat hamda suvli muhitda bikarbonat hosil bo‘lishi ($CO_2 + RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + HCO_3^-$) [3,5].

MEA ning kamchiliklarini bartaraf etish maqsadida turli modifikatsiya yo‘llari o‘rganilgan. Sterically hindered aminlar (masalan, 2-amino-2-metil-1-propanol, AMP), piperazin aralashmalari va qo‘shma absorbentlar (MEA + MDEA, MEA + piperazin) kabi tizimlar yuqori yutish qobiliyati va past energiya sarfi bilan tavsiflanadi [12,13]. Rochelle (2009) MEA bilan piperazin aralashmasini CO_2 uchun kuchli va qayta tiklanadigan absorbent sifatida tavsiflab, ushbu yo‘nalishning istiqbolini ko‘rsatdi [14].

Mannich reaksiyasi — aldegid, birlamchi yoki ikkilamchi amin va CH-kislotali birikma o‘rtasidagi kondensatsiya — aminometillash reaksiyalari orasida eng ko‘p o‘rganilganlaridan biridir. MEA va formaldegidning kondensatsiyasi N,N'-metilen-bis(etanolamin) kabi mahsulotlarni berishi nazariy jihatdan asoslanadi [9]. Biroq, p-TSA katalizatori ishtirokida, aniq mol nisbatlari va aniq sintez sharoitlarida olingan kondensatsiya mahsulotlarining kompleks analitik tavsifi adabiyotlarda etarli darajada yoritilmagan. Ushbu ishning yangiligi aynan shu bo‘shliqni to‘ldirishga qaratilgan.

Materiallar va usullar. Kimyoviy reagentlar. Tadqiqotda quyidagi kimyoviy reagentlar qo‘llanildi: monoetanolamin (MEA, $NH_2CH_2CH_2OH$, M = 61,08 g/mol, toza daraja ≥99%); formalin eritmasi (37% HCHO, M = 30,03 g/mol, texnik daraja); p-toluolsulfon kislota monogidraty (p-TSA, $C_7H_8O_3S \cdot H_2O$, M = 190,22 g/mol, ≥98%); o-ksilol (erituvchi, qaynash harorati 144°C). Barcha reagentlar ishlatilishidan avval sifat nazoratidan o‘tkazildi.

Sintez metodikasi. Sintez jarayoni uch bosqichda amalga oshirildi. Birinchi bosqichda reaktorga 2 mol (122,16 g) MEA va 1 mol (81,08 g, formalin sifatida) formaldegid solinib, 0,5–1% miqdorida p-TSA katalizatori qo‘shildi. Erituvchi sifatida 150 mL o-ksilol ishlatildi.

Ikkinchi bosqichda reaktsion aralashma Dean–Stark qurilmasi ulangan refluks kondensatori bilan jihozlangan uch bo‘yin kolbada 140°C gacha qizdirildi. Reaksiya davomida hosil bo‘lgan

suv azeotrop usulda o-ksilol bilan birga ajratildi (Dean–Stark qurilmasi orqali). Reaksiya 2 soat davomida olib borildi.

Uchinchi bosqichda reaksiya aralashmasi uch bosqichda tozalandi: (1) o-ksilol atmosfera bosimida distillatsiya orqali ajratildi; (2) vakuumli distillatsiya (120°C, 20–30 mbar) yordamida reaksiyaga kirmagan MEA ajratildi; (3) qolgan mahsulot qisman neytrallandi. Sintez reaksiyasining asosiy yo‘nalishi quyidagicha:

$$2\ H_2NCH_2CH_2OH + CH_2O \rightarrow (HOCH_2CH_2NH)–CH_2–(NHCH_2CH_2OH) + H_2O$$

Analitik usullar. Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi (HPLC): tahlil 200 nm va 230 nm to‘lqin uzunliklarida amalga oshirildi. HPLC natijalari mahsulot tarkibidagi birikmalarni sifat jihatdan aniqlash va MEA qoldig'ini nazorat qilish uchun ishlatildi.

Suyuqlik xromatografiyasi – massa spektrometriyasi (LC-MS): ESI+ rejimida olib borildi. Neytrallangan (1.x seriya) va neytrallanmagan (2.x seriya) namunalar taqqoslandi. Blank namunalar barcha m/z qiymatlarida signal bermaganligini tasdiqlab, uskunaning tozaligi isbotlandi.

Furye infraqizil spektroskopiya (FTIR): sintez mahsulotining funksional guruh tarkibini aniqlash va sof MEA bilan solishtirish uchun qo‘llanildi.

Gidroksil guruhi miqdori ftallash usuli bilan aniqlanib, 0,5 N KOH eritmasi bilan titrlanди. Amin guruhi miqdori 0,1 M HCl bilan to‘g'ridan-to‘g'ri titrash orqali aniqlandi, metiloran indikatori ishlatildi. Har bir tahlil uch marta takrorlandi.

Natijalar. LC-MS tahlili natijalari. LC-MS tahlili neytrallangan va neytrallanmagan namunalar uchun olib borildi. Blank namunal arda barcha m/z qiymatlarida signal kuzatilmadi, bu esa tajriba uskunasining tozaligi va natijalarning ishonchliligini tasdiqlab berdi.

Asosiy ionlar va ularning intensivliklari 1-jadvalda keltirilgan.

m/z	RT (min)	Neytr. (1.x), o‘rtacha	Neytrlmgn. (2.x), o‘rtacha	Ehtimoliy tuzilish	Izoh
117,096	0,99	179 256	178 413	N-gidroksimetil-etanolamin	pH dan mustaqil barqaror oraliq mahsulot
151,116	1,09	333 551	356 887	N,N'-metilen-bis(etanolamin) $[M+H]^+$	Asosiy mahsulot; kislotali muhitda barqarorroq
192,123	1,25	169 816	185 612	Yirik kondensat (trimer)	pH ga kam bog'liq
172,094	1,13	373 346	0	p-TSA qoldig'i	Faqat neytrallangan namunal arda

1-jadval. LC-MS natijalari: asosiy ionlar intensivligi (o‘rtacha qiymatlar)

Eng muhim topilma — m/z = 151,116 ionining neytrallanmagan namunal arda intensivligi yuqori bo‘lishi (357 000 birlik) edi. Bu kislotali (neytrallanmagan) muhitda ushbu mahsulotning ko‘proq va barqarorroq hosil bo‘lishini ko‘rsatadi. Ehtimoliy tuzilish: N,N'-metilen-bis(etanolamin), formulasi $(HOCH_2CH_2NH)_2CH_2$, molekulyar massasi 150,18 g/mol. $[M+H]^+ = 151$.

m/z = 172,094 ioni faqat neytrallangan namunal arda kuzatildi. Bu yon p-TSA katalizator qoldig'iga mos keladi va kelajakda tozalash bosqichini takomillashtirish zarurligini ko‘rsatadi.

Gidroksil va amin guruhi miqdori. Ftallash usuli bo‘yicha gidroksil guruhi va HCl titrash bo‘yicha amin guruhi miqdori 2-jadvalda keltirilgan.

Ko‘rsatkich	Sof MEA	Sintez mahsuloti
OH guruhi miqdori (mmol/g)	16,39	15,11
OH qiymati (mg KOH/g)	919,5	846,58
OH foizi (%)	—27,8	25,7
Amin guruhi miqdori (mmol/g)	16,39	15,27
Amin qiymati (mg KOH/g)	919,5	855,45
pH (1% eritmada)	11,5	10,8–11,2
Qovushqoqligi (25°C, mPa·s)	24,5	28–35

2-jadval. Sof MEA va sintez mahsulotining asosiy ko‘rsatkichlari taqqoslanishi

Gidroksil guruhi miqdori: X = [(30,52 – 27,37) × 0,815 × 1,01] / 0,10 = 25,7%. Amin guruhi: n(amin) = 0,100 × 0,0152 / 0,10 = 15,27 mmol/g. Sof MEA ga nisbatan funksional guruhlar miqdorining biroz pasayishi (OH: 16,39 → 15,11 mmol/g; NH_2: 16,39 → 15,27 mmol/g) kondensatsiya reaksiyasi borganligi va yangi C–N ko‘prik bog'lari hosil bo‘lganligini tasdiqlaydi.

FTIR spektroskopiya natijalari. Sintez mahsulotining FTIR spektri sof MEA bilan taqqoslaganda quyidagi muhim o‘zgarishlarni ko‘rsatdi (3-jadval):

To‘lqin soni (cm^{-1})	Guruh	Izoh (MEA bilan taqqos)
3200–3500 (keng)	O–H va N–H	Ikkala guruh cho‘qqisi kuzatiladi
3300–3340	N–H birlamchi	Intensivligi kamaydi (birlamchi → ikkilamchi amin)
2920, 2850	C–H (CH_2)	Intensivligi ortdi (yangi CH_2 ko‘prik bo‘g'i)
1000–1080	C–N–C	Yangi cho‘qqilar paydo bo‘ldi (ko‘prik bog'i)
1050–1150	C–O	Gidroksil guruh saqlanib qoldi

3-jadval. Sintez mahsulotining muhim FTIR cho‘qqilari va sof MEA bilan taqqos

1000–1080 cm^{-1} sohasidagi yangi C–N–C cho‘qqilari va N–H cho‘qqisining intensivligi kamayishi Mannich tipidagi kondensatsiya reaksiyasining borishi va $–CH_2–$ ko‘prik bog'larining hosil bo‘lganligini isbotlaydi.

Muhokama. Olingan natijalar asosida reaksiya mexanizmi quyidagicha tushuntiriladi. Birinchi bosqichda p-TSA katalizatori proton ta'minotchisi sifatida formaldegidni elektrofil sifatida faollashtiradi: $CH_2O + H^+ \rightarrow {}^-CH_2OH$. Faollashgan elektrofil MEA ning birlamchi amin guruhi bilan N-gidroksimetillanish reaksiyasiga kirishadi. Ikkinchi bosqichda kondensatsiya (suv ajralib chiqishi bilan) sodir bo‘lib, asosiy mahsulot — N,N'-metilen-bis(etanolamin) hosil bo‘ladi. Dean–Stark qurilmasi orqali suvning doimiy ravishda ajratilishi Le Chatelier printsipi bo‘yicha reaksiyani o‘ngga siljitadi va kondensatsiya mahsuloti hosil bo‘lishini ko‘paytiradi.

m/z = 151 ionining neytrallanmagan (kislotali) sharoitda yuqori intensivligi (357 000 vs 334 000) muhim topilmadir. Bu natija kislotali muhitda protonlanish tufayli $[M+H]^+$ ionining barqarorroq bo‘lishini yoki mahsulot hosil bo‘lishi kislotali muhitda termodinamik jihatdan qulay ekanligini ko‘rsatadi. Mazkur holat ushbu mahsulotni nordon gazlarni yutish (kislotali muhit) uchun istiqbolli qiladi.

Sof MEA ga nisbatan funksional guruhlar miqdorining biroz pasayishi (OH: ∓ 8%; NH_2: −7%) sintezdagi konversiyaning to‘liq bo‘lmaganligini yoki bir qismi ikkilamchi amin guruhiga o‘tganligini ko‘rsatadi. Bu holat LC-MS da m/z = 117 oraliq mahsulotining mavjudligi bilan izohlanadi. Biroq, barcha ikki funksional gruplar (OH va NH_2/NH) saqlangan bo‘lib, bu mahsulotning nordon gazlar bilan samarali reaksiyaga kirishish qobiliyatini ta'minlaydi.

Adabiyotlar bilan taqqoslaganda, ushbu ishning yangiligi: (1) p-TSA katalizatori ishtirokida MEA–HCHO kondensatsiyasining birinchi marta kompleks analitik tavsifi (HPLC + LC-MS + FTIR); (2) neytrallangan va neytrallanmagan namunalar o‘rtasidagi farqni aniqlab, kislotali muhitda mahsulot barqarorligini ko‘rsatish; (3) funksional guruhlarning miqdoriy baholashini birinchi marta eksperimental asoslash.

Tadqiqotning cheklovlari: CO_2 absorpsiyasi qobiliyatini miqdoriy jihatdan baholash (absorpsion kolonna tajribalari) hali o‘tkazilmagan. Korrozivlikni metall plastinkalar bilan sinash ham keyingi bosqich sifatida tavsiya etiladi. Bundan tashqari, turli mol nisbatlaridagi (1:1, 3:1) mahsulotlar bilan solishtirma tahlil kelgusi ishlarning asosini tashkil etadi.

Xulosa. Ushbu tadqiqotda quyidagi asosiy natijalar olindi:

1) MEA va formaldegidning 2:1 mol nisbatida p-TSA katalizatori ishtirokida 140°C da, o-ksilol erituvchisida Dean–Stark qurilmasi yordamida 2 soat davomida olib borilgan kondensatsiya reaksiyasi muvaffaqiyatli amalga oshirildi.

2) LC-MS tahlili natijasida asosiy mahsulot sifatida N,N'-metilen-bis(etanolamin) (m/z = 151, MW = 150,18 g/mol) aniqlandi. m/z = 117 (N-gidroksimetil-etanolamin) va m/z = 192 (yirik kondensat) qo‘shimcha birikmalar sifatida qayd etildi.

3) Neytrallanmagan (kislotali) sharoitda m/z = 151 ionining intensivligi yuqori (357 000 birlik) bo‘lib, bu mahsulotning kislotali muhitda barqarorligini tasdiqladi — bu xossa nordon gazlarni yutish jarayoni uchun muhimdir.

4) Gidroksil guruhi miqdori 25,7% (846,58 mg KOH/g) va amin guruhi miqdori 15,27 mmol/g ekanligi eksperimental asoslandi. Bu qiymatlar sof MEA ga yaqin bo‘lib, mahsulotning nordon gazlar bilan samarali reaksiyaga kirishish qobiliyatini ta'minlaydi.

5) FTIR spektroskopiyasi yangi C–N–C ko‘prik bog'larining hosil bo‘lganligini tasdiqlab, Mannich tipidagi kondensatsiya reaksiyasi borishini isbotladi.

Olingan mahsulot O‘zbekiston neft-gaz korxonalarida (Sho‘rtan, Muborak, Qorovulbozor gaz qayta ishlash zavodlari) nordon gazlarni yutuvchi absorbent, gidrat inhibitori va korroziya ingibitori sifatida qo‘llanilishi mumkin. Keyingi bosqichlarda CO_2 absorpsiyasini miqdoriy baholash, korrozivlik sinovi va sanoat pilot sinovlarini amalga oshirish tavsiya etiladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

[1] Shermatov S.R., Normurodova D.B. Absorption of acidic gases by aqueous solutions of alkanolamines. Chemical Technology. Control and Management. 2020;(6):34–38.

[2] Kohl A.L., Nielsen R.B. Gas Purification. 5th ed. Gulf Publishing Company, Houston, TX; 1997.

[3] Vaidya P.D., Kenig E.Y. CO_2-alkanolamine reaction kinetics: A review of recent studies. Chemical Engineering & Technology. 2007;30(11):1467–1474.

[4] Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C. Post-combustion CO_2 capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. Chemical Engineering Research and Design. 2011;89(9):1609–1624.

[5] Bello A., Idem R.O. Pathways for the formation of products of the oxidative degradation of CO_2-loaded MEA solutions during CO_2 absorption from flue gas streams. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2005;44(4):945–969.

[6] Liang Z. et al. Recent progress and new developments in post-combustion carbon-capture technology with amine based sorbents. International Journal of Greenhouse Gas Control. 2015;40:26–54.

[7] Puxty G. et al. Carbon dioxide postcombustion capture: A novel screening study of the carbon dioxide absorption performance of 76 amines. Environmental Science & Technology. 2009;43(16):6427–6433.

[8] Olajire A.A. CO_2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. Energy. 2010;35(6):2610–2628.

[9] Davletshin R.G. Absorbsiya gazov: Uchebnik. Kazan': KGTU; 2004. 312 s.

[10] O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019-yil 13-maydagi PQ-4335-son Qarori "O‘zbekiston Respublikasida neft-gaz sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to‘g'risida". www.lex.uz.

[11] O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 10-oktyabrdagi PQ-388-son Qarori "Kimyo va gaz-kimyo sanoatini strategik rivojlantirishning maqsadli dasturini tasdiqlash to‘g'risida". www.lex.uz.

[12] Mandal B.P., Bandyopadhyay S.S. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and monoethanolamine. Chemical Engineering Science. 2006;61(16):5440–5447.

[13] Ramachandran N. et al. Kinetics of the absorption of CO_2 into mixed aqueous loaded solutions of monoethanolamine and methyldiethanolamine. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006;45(8):2608–2616.

[14] Rochelle G.T. Amine scrubbing for CO_2 capture. Science. 2009;325(5948):1652–1654.