



УДК 541.64.

## RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF GLYCOLS

---

*Zaripov G.B., Abdinazarova S.E.*

*Bukhara Engineering-Technological Institute, Bukhara, Uzbekistan*

**Annotation.** Improvement of technical and economic indicators of gas field operation and reduction of previously listed negative factors can be achieved by obtaining a regenerated absorbent with a residual water content of no more than 0.5% when operating a desorption column with a bottom temperature value not approaching the thermal decomposition temperature used glycol. The paper discusses alternative ways to increase the efficiency of mass transfer processes of water molecules from the produced reservoir gas to the phase of glycol on the absorber plates and boiling water from the saturated volume of absorbent in its regeneration unit.

**Keywords:** absorbent, regeneration, residual water content, glycol, mass transfer, absorber plate, reservoir gas, diethylene glycol, triethylene glycol.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЛИКОЛЕЙ

---

Зарипов Ф.Б., Абдиназарова С.Е.

Бухарский инженерно-технологический институт, Бухара, Узбекистан

**Аннотация:** Улучшение технико-экономических показателей эксплуатации газовых промыслов и сокращение ранее перечисленных негативных факторов может быть достигнуто получением регенерированного абсорбента с остаточным содержанием воды на уровне не более 0.5 % при эксплуатации десорбционной колонны с значением температуры низа не приближающимся к температуре термодеструкции применяемого гликоля. В работе рассмотрены альтернативные способы повышения эффективности процессов массопередачи молекул воды из добываемого пластового газа в фазу гликоля на тарелках абсорбера и выкипания воды из насыщенного объема абсорбента в блоке его регенерации.

**Ключевые слова:** абсорбент, регенерация, остаточное содержание воды, гликоль, массопередача, тарелка абсорбера, пластовый газ, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль.



**Введение.** Как известно добываемый природный газ содержит пары воды, которые при изменении термобарических параметров в системе магистрального транспорта приведут к образованию свободной воды, льда или гидратов. Это в свою очередь вызовет проблемы с магистральным транспортом добываемого природного газа связанные с накоплением жидкости в прямолинейной части трубопроводов, ее коррозией, образованием гидратных пробок и выходом из строя газоперекачивающих агрегатов. Поэтому добываемый природный газ перед магистральным транспортом проходит подготовку, основной целью которой является удаление из его состава содержащейся влаги до определенного количества. Наиболее распространенным способом подготовки природного газа к магистральному транспорту является процесс его абсорбционной осушки гликолями (диэтиленгликолем или триэтиленгликолем). При увеличении времени разработки газового месторождения происходит падение пластового давления и повышение влагосодержания добываемого природного газа. Это приводит к возникновению проблем в процессе его подготовки методом абсорбционной осушки гликолями, которые связаны с ухудшением качества подготавливаемого газа вследствие снижения эффективности массопередачи молекул воды из добываемого флюида в фазу гликоля на тарелках абсорбера и сокращения извлечения воды из насыщенного абсорбента в блоке его регенерации.

На основании сказанного выше видно, что в целях обеспечения стратегических и экономических интересов страны необходимо развивать технологический процесс абсорбционной осушки природного газа гликолями. [1-4]

**Методы и материалы.** В настоящее время большая часть разрабатываемых газовых месторождений находится в периоде падающей добычи или на приближении к поздней стадии разработки. Добываемый на данных месторождениях природный газ имеет значительно сниженное давление и повышенное влагосодержание относительно первоначальных (проектных) значений. Вследствие этого, при достижении требуемой степени осушки природного газа по точке росе по воде в эксплуатации установок его абсорбционной осушки гликолями наблюдается следующий ряд проблем: повышается кратность циркуляции абсорбента в системе; постоянно увеличивается содержание продуктов термодеструкции и минерализация абсорбента; повышается капельный унос абсорбента с осушенным газом в



систему магистрального транспорта; усиливается коррозия оборудования; повышается потеря абсорбента вследствие испарения; сокращается время замены абсорбента; увеличивается энергопотребление на проведение процесса. [5-8]

Перечисленные проблемы в эксплуатации установок абсорбционной осушки природного газа гликолями связаны с ухудшающейся эффективностью массо- передачи молекул воды из добываемого газа в фазу гликоля на тарелках абсорбера и снижающейся степенью регенерации насыщенного водой абсорбента в десорбционной колонне. [9,10]

Улучшение технико-экономических показателей эксплуатации газовых промыслов и сокращение ранее перечисленных негативных факторов может быть достигнуто получением регенерированного абсорбента с остаточным содержанием воды на уровне не более 0.5 % при эксплуатации десорбционной колонны с значением температуры низа не приближающимся к температуре термодеструкции применяемого гликоля. Это может быть обеспечено переводом блоков регенерации абсорбента на схему работы с использованием азеотропной перегонки. Однако, данный вопрос является слабо изученным в существующей научно- технической литературе по рассматриваемому процессу и эксплуатируемые установки не имеют возможности перевода блоков регенерации абсорбента на работу с использованием азеотропной перегонки. Проработка данного вопроса требует значительных временных и капитальных затрат. [11]

В связи с этим являются актуальными проведение научных исследований, направленных на разработку альтернативных способов повышения эффективности процессов массопередачи молекул воды из добываемого пластового газа в фазу гликоля на тарелках абсорбера и выкипания воды из насыщенного объема абсорбента в блоке его регенерации.

Согласно сведений, приведенных в основной научно-технической литературе по процессу абсорбционной осушки природного газа абсорбент должен обладать следующими основными свойствами [12]:

- высокая гигроскопичность воды из потока добываемого природного газа;
- слабая взаимная растворимость абсорбента и углеводородных компонентов природного газа;
- низкое давление насыщенных паров;



- легкость регенерации до высоких концентраций;
- низкая вязкость при условиях эксплуатации абсорбера;
- высокая стойкость к термическому разложению и окислению;
- малая коррозионная активность при условиях эксплуатации;
- малая склонность к пенообразованию;
- не вступление в химические реакции с природным газом и его примесями.

Всем выше перечисленным требованиям в оптимальной мере отвечают гликоли. Они обладают высокой гигроскопичностью по отношению к воде, имеют небольшую упругость паров, легко регенерируются до высоких концентраций при нагреве, не вступают в химические реакции с компонентами природного газа и его примесями, их чистые растворы имеют низкую вероятность.

В настоящее время в процессе абсорбционной осушки природного газа в качестве абсорбента используются гликоли, а именно, диэтиленгликоль и триэтиленгликоль. В большинстве случаев нашел применение диэтиленгликоль. В зарубежной практике в основном применяется триэтиленгликоль. Основной причиной этого является наличие промышленной базы на химических предприятиях для его производства. Также следует отметить, что стоимость диэтиленгликоля ниже стоимости триэтиленгликоля. В момент начала эксплуатации установок абсорбционной осушки природного газа гликолями происходила частая замена абсорбента вследствие его большого уноса с осушенным газом.

В существующей научно-технической литературе подробно рассмотрены физико-химические свойства гликолей (диэтиленгликоля и триэтиленгликоля). В таблице 1.1 приведены общие физико-химические свойства диэтиленгликоля и триэтиленгликоля.

Данные таблицы 1.1 показывают, что основные физико-химические свойства диэтиленгликоля и триэтиленгликоля относительно сопоставимы между собой. Основные значимые различия для процесса абсорбционной осушки природного газа заключаются в различии значений для диэтиленгликоля и триэтиленгликоля вязкости, температуры разложения. Эти параметры существенно влияют на технологические параметры работы абсорбера и десорбера. Вязкость гликолей определяет температурный режим работы абсорбера для обеспечения требуемой гигроскопичности гликоля. Температура деструкции гликолей вносит ограничения по температуре их



нагрева в нижней части десорбционной колонны, следовательно, этот параметр влияет на степень регенерации абсорбента. Взаимосвязь показателей физико-химических свойств гликолей и технологических параметров эксплуатации соответствующего технологического оборудования будет рассмотрена позднее.

Анализ суммарных потерь гликолей в процессе абсорбционной осушки природного газа, приведенный в работе, показал, что при сопоставимых технологических параметрах эксплуатации установки потери триэтиленгликоля в 2.0-2.5 раза ниже чем диэтиленгликоля. Существенным недостатком триэтиленгликоля, как абсорбента в процессе абсорбционной осушки природного газа, является его склонность к поглощению в небольшом количестве тяжелых и ароматических углеводородов.

Таблица 1

Общие физико-химические свойства диэтиленгликоля и триэтиленгликоля

Наименование показателя	Значение показателя для соответствующего гликоля	
	диэтиленгликоль (ДЭГ)	триэтиленгликоль (ТЭГ)
Молекулярная масса, кг/кмоль	106.12	150.18
Относительная плотность, единицы	1.1180	1.1274
Давление насыщенных паров при 20 °С, МПа	0.01	0.01
Температура, °С		
замерзания	-8.0	-7.2
кипения	244.8	278.3
разложения	164	206
вспышки (в открытом тигле)	143.3	165.5
Скрытая теплота парообразования, ккал/кг	150	99.4
Вязкость (абсолютная) при 20 °С, МПа* с	35.7	47.8
Коэффициент преломления, единицы	1.4472	1.4531
Поверхностное натяжение при 20 °С, мН/м	48.3	45.2



Удельная теплоемкость, кДж/(кг*К)	2.09	2.20
Электропроводимость при 25 °С, Ом/см <sup>1</sup>	3.1*10	8.4*10
Дипольный момент при 30 °С	2.69	3.00
Критическая температура, °С	410	440
Критическое давление, МПа	5.10	3.72

В настоящее время осуществлены работы по рассмотрению возможности перевода установок абсорбционной осушки природного газа с применения в качестве абсорбента диэтиленгликоля на триэтиленгликоль, но широкого практического применения это не получило. Причиной является то, что установки абсорбционной осушки природного газа гликолями в основном находятся на территории крайнего севера. В таких условиях предпочтительнее является абсорбент, имеющий меньшую вязкость.

На основании описанного выше в настоящее время в процессе абсорбционной осушки природного газа гликолями однозначно не отдано предпочтение ни диэтиленгликоля ни триэтиленгликолю.

Также в существующей основной научно-технической литературе по данному процессу подробно рассмотрено изменение физико-химических свойств гликолей от температуры и концентрации воды в растворе абсорбента. Изучено изменение плотности, вязкости, давления насыщенных паров и гигроскопичности. Однако, в существующей основной научно-технической литературе подробно не рассматривается изменение физико-химических свойств гликолей в зависимости от изменения давления в системе абсорбционной осушки. Также не уделено должного внимания рассмотрению изменения поверхностного натяжения от термобарических параметров (температуры и давления).

В настоящее время большая часть блоков регенерации гликолей эксплуатируется при температуре низа десорбционной колонны приближенной к температуре термодеструкции используемого гликоля поэтому является важным оценка изменения эксплуатационных свойств абсорбента в зависимости от накапливающегося в его объеме продуктов термодеструкции.

В основной научно-технической литературе по данному процессу не сформулирован перечень значимых эксплуатационных показателей гликоля как абсорбента. В последнее время приводятся данные по изменению



гигроскопичности гликолей в зависимости от концентрации воды и ее минерализации. Также представлены данные по испаряемости гликолей при изменении температуры. Нет данных по рассмотрению изменения склонности к вспениванию и коррозионной активности гликолей при изменении содержания в абсорбенте продуктов термодеструкции. Данные проблемы в настоящее время решаются введением в абсорбент пакета присадок, обладающего антипенными и антикоррозионными свойствами. Информация по применяемым пакетам присадок в научно-технической литературе подробно не освещается [12].

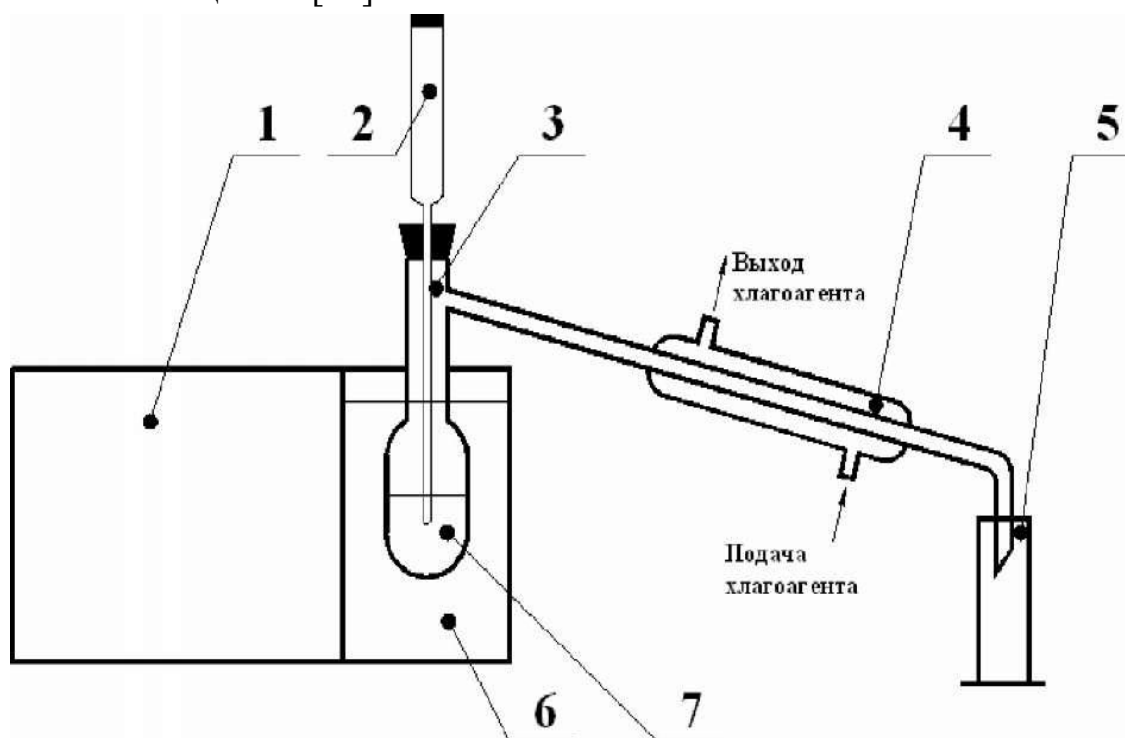


Рис 1. Принципиальная схема собранной лабораторной установки по изучению влияния поверхностно-активных веществ на скорость выкипания воды из объема гликоля. 1 - ультратермостат; 2 - термометр для контроля температуры раствора воды с гликолем; 3 - колба для помещения раствора воды с гликолем в рабочую жидкость ультратермостата; 4 - холодильник для охлаждения и конденсации выкипающей воды из раствора с гликолем; 5 - мерный цилиндр для накопления выкипающей воды из объема гликоля; 6 - объем рабочей жидкости ультра- мтермостата; 7 - объем раствора воды с гликолем, помещаемый в рабочую жидкость ультратермостата.

**Результаты и обсуждение.** Для проведения исследований по влиянию поверхностно-активных веществ, присутствующих в гликоле, на скорость выкипания воды из насыщенного водой гликоля осуществлен на собранной



лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 1.

В составе лабораторной установки, принципиальная схема которой приведена на рисунке 1 использован ультратермостат, позволяющий поддерживать постоянную температуру рабочей среды в диапазоне до 250 °С. В качестве рабочей среды в ультратермостате при проведении исследований использовалось трансформаторное масло. В качестве хладагента в холодильнике для охлаждения и конденсации выкипающей воды из раствора с гликолем использовалась вода с начальной температурой 20 °С.

Для перегонки использовались растворы воды с гликолями (диэтиленгликолем и триэтиленгликолем) с различной концентрацией поверхностно-активного вещества  $Ni(RCOO)_2$ . Для приготовления растворов воды с гликолями использованы химически чистые диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и дистиллированная вода. Концентрация воды в растворе с гликолями для проведения исследований принята равной 5.0 % об. Среднее содержание воды в насыщенном абсорбенте, который поступает в блок регенерации, находится на уровне 5.0 % об. Рассмотрено влияние на процесс выкипания воды из раствора с гликолями ввода поверхностно-активного вещества  $Ni(RCOO)_2$  при изменении концентрации в выбранном рабочем диапазоне на основании ранее проведенных исследований. Ввод поверхностно-активного вещества  $Ni(RCOO)_2$  в водный раствор гликолей осуществлялся на потенциальное содержание гликоля.

Исследования по влиянию поверхностно-активного вещества на скорость выкипания воды из объема гликоля проведен в диапазоне температур 120-150 °С. Данный диапазон температур выбран на основании данных по изменению диапазона рабочей температуры низа десорбционной колонны блока регенерации насыщенного водой абсорбента, приведенный в научнотехнической литературе по процессу абсорбционной осушки природного газа гликолями. Верхнее значение диапазона температур нагрева водных растворов гликолей в ультратермостате выбран на уровне 150 °С с целью не приближения к температуре термодеструкции диэтиленгликоля. Нижнее значение рассмотренного диапазона температур выбрано с целью обеспечения стабильного устойчивого режима кипения воды.

При проведении исследований по влиянию поверхностно-активных веществ на скорость выкипания воды из объема гликоля температура нагрева





водного раствора гликоля в ультратермостате в диапазоне 120-150 °С изменялась с шагом в 10 °С.

В ходе проведения данного исследования осуществлялся контроль времени выкипания воды из объема гликоля с использованием секундомера. Отгонка воды из объема гликоля в каждом конкретном случае осуществлялась до остаточного содержания воды перегоняемом растворе на уровне 0.5 % об.

Контроль объема отогнанной воды из объема гликоля осуществлялся по шкале мерного цилиндра, который использовался в качестве приемника.

При постановке методики проведения эксперимента осуществлен ряд исследований по сведению материального баланса по воде на основании сопоставления первоначального объема воды, который смешивался с гликолем, и объемов уловленной воды в приемнике и оставшейся в объеме гликоля. Оставшийся объем воды в гликоле определялся с использованием стандартной хроматографической методики, которая описана в ГОСТ 14870-77. Эти исследования показали, что потери воды при проведении перегонки находятся на уровне следовых количеств. Поэтому принято было решение контроля отогнанной воды из объема гликоля по уровню в мерном цилиндре, который использовался как приемник.

При проведении исследования по влиянию поверхностно-активных веществ на скорость выкипания воды из объема гликолей при каждой температуре в рассматриваемом диапазоне проводились следующие серии разгонок:

- отгонка воды из объема гликоля без ввода в гликоль поверхностно-активного вещества;

- отгонка воды из объема гликоля при вводе поверхностно-активного вещества в определенной концентрации, рассчитанной на потенциальное содержание гликоля.

На основании полученных значений определялось различие в скорости выкипания воды из объема гликоля в зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества относительно результатов отгонки воды из объема гликоля без присутствия поверхностно-активного вещества. По результатам проведенного эксперимента сделаны заключение о влиянии поверхностно-активного вещества, присутствующего гликоле, на скорость выкипания из его объема воды и определена оптимальная концентрация поверхностно-активного вещества, которая обеспечивает максимальный эффект.



**Выводы.** Эффективность массопередачи молекул воды из добываемого природного газа в фазу гликоля на тарелках абсорбера и глубина регенерации насыщенного водой абсорбента могут быть повышены в присутствии поверхностно-активного вещества  $Ni(RCOO)_2$  (где  $R = C_9 - C_{15}$ ) в циркулирующем в системе абсорбенте при концентрации 25 прт.

При этом обеспечивается снижение точки росы по воде осушенного газа на  $10^{\circ}C$  при неизменном режиме эксплуатации блока абсорбционной осушки. Достигается степень регенерации насыщенного водой абсорбента до содержания гликоля не менее 99.5 % при температуре низа десорбционной колонны на уровне  $145^{\circ}C$ .

Присутствие в циркулирующем абсорбенте  $Ni(RCOO)_2$  при концентрации 25 прт обеспечивает полное подавление пенообразования, сокращает скорость коррозии в среднем в 8 - 10 раз, снижает склонность к испарению в 2 - 3 раза.

#### Список литературы:

1. Али А.А., Рогалев М.С., Магарил Р.З. Способ повышения эффективности процесса абсорбционной осушки природного и попутного нефтяного газа гликолями. Влияние поверхностных явлений. Сообщение 2 // Известия вузов. Нефть и газ, 2012. - № 4. - С. 108-110.
2. Александров И.А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей. - Л.: Химия, 1975. - 320 с.
3. Бекиров Т.М. Первичная переработка природных газов. - М.: Химия, 1987,-256 с.
4. Берлин М.А., Гореченков В.Г., Волков Н.П. Переработка нефтяных и природных газов. - М.: Химия, 1981. - 472 с.
5. Жумаев К.К. Халимов А. Мухамедов У. Характеристика гликолей применяемых в качестве абсорбента и их влияние на степень осушки природного газа. Международный научно-практический журнал "Теория и практика современной науки". 03(45), 2019 г.
6. Жумаев К.К., Гайбуллаев С.А. Влияние технологических параметров на гликолевую осушку газа. Sciences of Europe #55, 2020.
7. Жумаев К.К., Аслонов Ш., Тухтаев Б. Применение регулярных насадок в контактных теплообменных аппаратах. Научно-теоретический журнал "Вопросы науки и образования". Россия, 2017 г. № 2(3), С.28-29.
8. 1

0

К.К. Djumaev, H. Kh. Djunaidov. Development of a highly saving technology for



purifying natural gas from sulfur – containing compounds. Sciences of Europe No 107, 2022/

9. Нуркеева З.С., Мун Г.А., Сигатов В.Б., Шалтыкова Д.Б. Механизм формирования и свойства гидрогелей виниловых эфиров глукколей // Тез. докл. науч. конф. по общ. и прикладной химии: -Алматы, 1992, -С/26?

10. Нуркеева З.С., Шалтыкова Д.Б., Сигатов В.Б. Изучение механизма формирования гидрогелей винилового эфира диэтиленгликоля методом КР-спектроскопии // Вестник КазГУ, Сер. хим., Алматы. -1994. -С. 25-29.

11. Tilloev, L., Dustov, K., Alimov, A., Bobokulov, F., & Ruziev, F. (2021, April). Research the content of waste (yellow oil) of the shurtan gas chemical complex in Uzbekistan. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 1889, No. 2, p. 022057). IOP Publishing.

12. Tilloev, L., & Dustov, K. (2021, September). Fractional composition of the waste yellow oil. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 839, No. 4, p. 042080). IOP Publishing.

#### **Биографии авторов**

**Жумаев Каюм Каримович**, к.т.н. доцент Бухарского инженерно-технологического института, Бухара, Узбекистан

**Зарипов Голиб Баходирович**, стажер-преподаватель, Бухарского инженерно-технологического института, Бухара, Узбекистан

**Эшқувватов Жавохир Нодирбек угли**, студент Бухарского инженерно-технологического института, Бухара, Узбекистан