

ISSN 2518-1491 (Online),  
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Д.В.Сокольский атындағы «Жанармай,  
катализ және электрохимия институты» АҚ

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
АО «Институт топлива, катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского»

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis  
and electrochemistry»

**SERIES**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**1 (439)**

**JANUARY – FEBRUARY 2020**

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

---

*NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of chemistry and technologies scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of chemistry and technologies in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of chemical sciences to our community.*

*Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы "ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы" ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді химиялық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.*

*НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия химии и технологий» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество и глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному контенту по химическим наукам для нашего сообщества.*

Б а с р е д а к т о р ы

х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі  
**М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

**Ағабеков В.Е.** проф., академик (Белорус)  
**Волков С.В.** проф., академик (Украина)  
**Воротынцев М.А.** проф., академик (Ресей)  
**Газалиев А.М.** проф., академик (Қазақстан)  
**Ергожин Е.Е.** проф., академик (Қазақстан)  
**Жармағамбетова А.К.** проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары  
**Жоробекова Ш.Ж.** проф., академик (Қырғыстан)  
**Иткулова Ш.С.** проф. (Қазақстан)  
**Манташян А.А.** проф., академик (Армения)  
**Пралиев К.Д.** проф., академик (Қазақстан)  
**Баешов А.Б.** проф., академик (Қазақстан)  
**Бүркітбаев М.М.** проф., академик (Қазақстан)  
**Джусипбеков У.Ж.** проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Молдахметов М.З.** проф., академик (Қазақстан)  
**Мансуров З.А.** проф. (Қазақстан)  
**Наурызбаев М.К.** проф. (Қазақстан)  
**Рудик В.** проф., академик (Молдова)  
**Рахимов К.Д.** проф. академик (Қазақстан)  
**Стрельцов Е.** проф. (Белорус)  
**Тәшімов Л.Т.** проф., академик (Қазақстан)  
**Тодераш И.** проф., академик (Молдова)  
**Халиков Д.Х.** проф., академик (Тәжікстан)  
**Фарзалиев В.** проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

[ISSN 2518-1491 \(Online\)](#)

[ISSN 2224-5286 \(Print\)](#)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28; 219, 220 бөл.; тел.: 272-13-19; 272-13-18,  
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

---

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2020

Типографияның мекенжайы: «NurNaz GRACE», Алматы қ., Рысқұлов көш., 103.

Главный редактор

д.х.н., проф., академик НАН РК

**М. Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

**Агабеков В.Е.** проф., академик (Беларусь)  
**Волков С.В.** проф., академик (Украина)  
**Воротынцев М.А.** проф., академик (Россия)  
**Газалиев А.М.** проф., академик (Казахстан)  
**Ергожин Е.Е.** проф., академик (Казахстан)  
**Жармагамбетова А.К.** проф. (Казахстан), зам. гл. ред.  
**Жоробекова Ш.Ж.** проф., академик (Кыргызстан)  
**Иткулова Ш.С.** проф. (Казахстан)  
**Манташян А.А.** проф., академик (Армения)  
**Пралиев К.Д.** проф., академик (Казахстан)  
**Баешов А.Б.** проф., академик (Казахстан)  
**Буркитбаев М.М.** проф., академик (Казахстан)  
**Джусипбеков У.Ж.** проф. чл.-корр. (Казахстан)  
**Мулдахметов М.З.** проф., академик (Казахстан)  
**Мансуров З.А.** проф. (Казахстан)  
**Наурызбаев М.К.** проф. (Казахстан)  
**Рудик В.** проф., академик (Молдова)  
**Рахимов К.Д.** проф. академик (Казахстан)  
**Стрельцов Е.** проф. (Беларусь)  
**Ташимов Л.Т.** проф., академик (Казахстан)  
**Тодераш И.** проф., академик (Молдова)  
**Халиков Д.Х.** проф., академик (Таджикистан)  
**Фарзалиев В.** проф., академик (Азербайджан)

**«Известия НАН РК. Серия химии и технологии».**

[ISSN 2518-1491 \(Online\)](#)

[ISSN 2224-5286 \(Print\)](#)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28; ком. 219, 220; тел. 272-13-19; 272-13-18,

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

---

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2020

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,  
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,  
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: «NurNaz GRACE», г. Алматы, ул. Рыскулова, 103.

E d i t o r i n c h i e f

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK  
**M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l b o a r d:

**Agabekov V.Ye.** prof., academician (Belarus)  
**Volkov S.V.** prof., academician (Ukraine)  
**Vorotyntsev M.A.** prof., academician (Russia)  
**Gazaliyev A.M.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Yergozhin Ye.Ye.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Zharmagambetova A.K.** prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief  
**Zhorobekova Sh.Zh.** prof., academician (Kyrgyzstan)  
**Itkulova Sh.S.** prof. (Kazakhstan)  
**Mantashyan A.A.** prof., academician (Armenia)  
**Praliyev K.D.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Bayeshov A.B.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Burkitbayev M.M.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Dzhusipbekov U.Zh.** prof., corr. member (Kazakhstan)  
**Muldakhmetov M.Z.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Mansurov Z.A.** prof. (Kazakhstan)  
**Nauryzbayev M.K.** prof. (Kazakhstan)  
**Rudik V.** prof., academician (Moldova)  
**Rakhimov K.D.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Streltsov Ye.** prof. (Belarus)  
**Tashimov L.T.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Toderash I.** prof., academician (Moldova)  
**Khalikov D.Kh.** prof., academician (Tadjikistan)  
**Farzaliyev V.** prof., academician (Azerbaijan)

**News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.**  
[ISSN 2518-1491 \(Online\)](#)

[ISSN 2224-5286 \(Print\)](#)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19; 272-13-18,  
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

---

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2020

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky  
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,  
e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Address of printing house: «NurNaz GRACE», 103, Ryskulov str, Almaty.

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.9>

Volume 1, Number 439 (2020), 72 – 78

UDC 665.63.048; 544.726; 66.048

**N.S. Ivanov, A.Z. Abilmagzhanov, I.Y. Adelbayev, A.E. Nurtazina**

JSC "Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V. Sokolsky", Almaty, Republic of Kazakhstan  
[xumuk777@mail.ru](mailto:xumuk777@mail.ru), [a.abilmagzhanov@ifce.kz](mailto:a.abilmagzhanov@ifce.kz), [clerikc88@mail.ru](mailto:clerikc88@mail.ru), [nurtazina.aizhan@bk.ru](mailto:nurtazina.aizhan@bk.ru)

**COMPARATIVE EVALUATION OF DIETHANOLAMINE  
SOLUTION PURIFICATION TECHNOLOGIES  
FROM HEAT-STABLE SALTS AND BONDED AMINE**

**Abstract.** The article presents the comparative tests results of the purification of diethanolamine (DEA) aqueous solution by distillation method under reduced pressure and ion exchange from heat-stable salts (HSS) and a bound amine. It was shown that regardless of the cleaning method, there is a significant improvement in organoleptic characteristics (color, smell), but also in the foamy characteristics of solution. For industrial implementation, the vacuum distillation method can be described as mid-complexity, it requires the cost of solution's heating, but its actualization does not require additional reagents. The addition of alkali could lead to extra increasing of amine concentration due to the return of the bound amine; however, distillation in the alkali presence is difficult due to its crystallization upon distillation of a significant part of the water. The distillation was carried out in two ways at a temperature of 130-150°C: with the addition of alkali and without it, with the return of the first fractions to an additional extraction of ethanolamine. Distillation by the first method allowed you to extract about 2.5% of the amine and was not of practical interest. The distillation by the second method allowed to recover up to 88.2% of diethanolamine, at the same time, there was a complete purification from heat-stable salts and bound amine, foam characteristics also returned to normal. Various types of anion exchangers were tested: gel and several macroporous, of different alkalinity. A comprehensive assessment of anion exchangers of various manufacturers by several parameters was performed. Purification by ion exchange method allows you to increase the amine concentration in the purified solution due to its regeneration from the protonated form. The presented research work was carried out with a solution of regenerated diethanolamine from one of the oil refineries in Kazakhstan.

**Key words:** diethanolamine, heat-stable salt, bound amine, distillation, ion exchange, foaming.

**Introduction.** Gas and condensates conversion process necessarily includes their purification from acidic components that cause corrosion of manufacturing facilities and are undesirable impurities in commercial products. According to the technological regulations, operating at sulfur removal units, two indicators of desulfurized gas are normalized: the content of hydrogen sulfide and carbon dioxide. The choice of purification technology depends on the acidic components contained in them, however, leading place in world practice in desulfurization field is occupied by absorption purification using alkanolamines, among which monoethanolamine, diethanolamine, methyldiethanolamine and others are used [1-4].

The logic of the alkanolamine desulfurization units provides for main processes reversibility, and the relative simplicity of their implementation and high efficiency explains wide-spread occurrence. Apart from advantages, the process has several disadvantages. Experience has proven that the main cause of problems encountered during operation is the thermochemical decomposition of alkanolamines when interacting with carbon dioxide contained in purifield gas, during which various disruptive products are formed [5-9].

Amount of formed compounds is large, but additively this leads to bound amine formation or protonated amine, which is ballast and is not involved in the main process. In parallel, HSS are formed - residues of various acids that are not removed by thermal desorption of the compound. In general, aqueous solutions of alkanolamines do not exhibit corrosive activity, but in the presence of impurities, corrosion

becomes noticeable and mechanical impurities appear in the solution [10, 11]. Along with this, the foamy characteristics of solutions noticeably deteriorate.

Obviously, it is necessary to take measures to combat the negative consequences. Some researchers propose to reduce corrosion using coatings [12], use anti-foaming agents to fight foam [13-15]. Finding ways to purify amine solutions seems more rational than dealing with the consequences.

To date, several technologies have found application to purify amine solutions [16]. Distillation purification at atmospheric or reduced pressure, based on distillation, as a result of which two fractions are formed: amine and still bottoms [17]. This technology is widely used; however, its disadvantage is the large loss of the amine with a still residue, which also needs to be disposed of. Sorption technology using activated carbon has not been widely used due to low efficiency.

The ion exchange method of amine solutions purification has been successfully using by a number of western companies over the past 20-25 years. Currently the most well-known companies distributing this technology are MPR Services, Inc (USA) with HSSX® technology (Ion Exchange Heat Stable Salt Removal Process) and Eco-Tec, Inc (Canada) with AmiPur™ technology. Works in this direction are being carried out at the present time [18–20], although the industries for metals mining remain traditional for resins application [21].

**Experimental procedure.** To determine the concentration of free amine, bound amine, and heat-stable salts, the conductometric titration method was used, which gives more accurate results compared to potentiometric titration [22, 23].

Excess alkali in the absorbing solution, free amine content, amine content, bound to anions of weak acid (HSS) were determined by titration of aliquot with hydrochloric acid.

Titration of solution's sample with sodium hydroxide gives results regarding amine bound content in both thermostable and thermolabile salts. By the sum of free and bound amine content, the total amine content in the solution is calculated, the content of heat-stable salts is determined by the difference in bound amine content and the amine bound to anions of weak acids.

The calculation of amine concentration in % was calculated according to the formula 1:

$$W = \frac{V \cdot N \cdot 105}{m \cdot 10}, \quad (1)$$

where V – the amount of acid or alkali used for titration, N – concentration, m – weight of sample taken for titration, 105 – molar mass of diethanolamine.

Determination of the foamy characteristics of the amine solution was carried out according to the methodology «Absorbents for natural gases purification from H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>. Determination of foamy characteristics» P51-00158623-11-95.

To select the resin, a laboratory setup was used, the basis of which is a B3-V PER peristaltic pump with a capacity of up to 1 l/h and an ion-exchange column with a volume of 240 ml.

**Result and discussion.** Testings were carried out with diethanolamine solution with the following indicators: *the concentration of free amine is 14.99%, the content of heat-stable salts is 1.78%, the bound amine is 1.10%.*

In this work, distillation at a residual pressure of 2 kPa was carried out in two ways:

1) With the addition of sodium hydroxide to a concentration of 2.3% with four times working solution resupply, residual distillation was carried out by adding more diluted primary fractions.

2) Without sodium hydroxide addition, with distilling off the first fraction with a volume of 50-70% of parent solution, with its subsequent recycling to distill off the residue.

In view of distillation results of according to method 1, a total 2.64% of the initial amine content was recovered, which is extremely small. This low yield is explained by the impossibility of continuing distillation due to salt incrustation formation on solution's surface as a result of the addition of alkali, which leads to difficulty in boiling, which is accompanied by sharp emissions, polluting the clean solution. Also, boiling point exceeds 150°C, as a result of which the distillation had to be stopped.

For distilling over in the second method, 100 ml of solution was used. Initially, 50, 60 and 70 ml were distilled off as the primary fraction, which were then returned to the distillation flask. Temperature of

distillation was maintained in the range of 130-150<sup>0</sup>C so that when reaching 150<sup>0</sup>C a new portion of the primary fraction was added to the flask. Table 1 shows the data obtained by the specified method.

Table 1 – Volumes and compositions of solutions after distillation according to method 2

Ratio of the primary fraction to the total volume, %	The volume of solution taken for rectification, ml	Outlet volume of solution, ml	Amine concentration, %	Degree of extraction, %
50.0	100.0	92.0	12.6	70.6
60.0	100.0	93.0	13.7	77.6
70.0	100.0	94.0	15.4	88.2

Data verification of the obtained samples for foaming are shown in table 2.

Table 2 – Foaming test results after distillation

Indicator	50/50	60/40	70/30
Height of foam, mm	5	5	5
Foam formation	low	low	low
Destruction time of foam, s	4	4	3
Foam stability	low	low	low

Figure 1 shows primary amine samples and samples after distilling over.

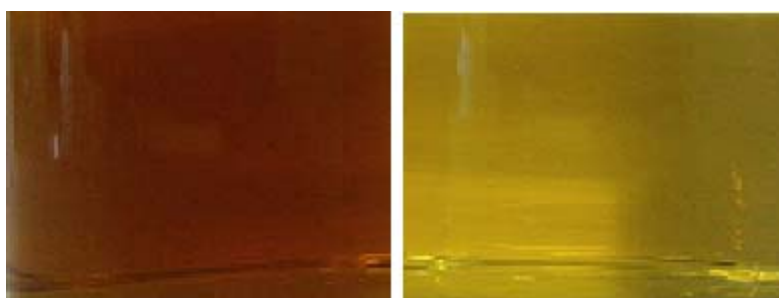


Figure 1 – Diethanolamine samples

Selection of anion exchange resin was carried out from the following range of resins: macroporous weakly base anion exchanger Lewatit A365, macroporous strongly base anion exchanger Lewatit TP107, gel strongly base anion exchange resin Tokem-840 and macroporous strongly base Purolite A500Plus anion exchange resin. The best results were achieved with Tokem-840 resin, table 3 shows the test results. According to the table, specified resin copes with heat-stable salts and neutralizes the bound amine by exchanging the anions present in the solution for hydroxide ion, which in turn neutralizes the acidic form of the amine to free amine and water, as a result, there is an increase in free amine concentration relative to the state before purification.

Table 3 – The composition of DEA solution after purification

Volume of solution, ml	C amine, %	C HSS calculated as amine, %	C bound amine, %	Cycle number	Volume of solution, ml	C HSS calculated as amine, %	C bound amine, %
240	13.23	0	0	1440	17.20	0	0
480	17.40	0	0	1680	17.50	0	0
720	17.60	0	0	1920	17.46	0	0.
960	17.20	0	0	2160	17.10	0	0.30
1200	17.20	0	0	2400	17.00	0	0.97

According to the results shown in table 4, purification of DEA by ion exchange on Tokem-840 resin has the most positive effect on the foaming of amine solution. Foamy characteristics are in accordance with the standards.



Table 4 – Foaming test results after Tokem-840

Indicator	Cycle number									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Height of foam, mm	2	3	3	6	8	12	13	13	13	14
Foam formation	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Destruction time of foam, s	3	3	3	4	4	5	5	6	6	7
Foam stability	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
L – low										

Table 5 includes the integral estimation of work of the tested resins on a five-point scale. Considering the different significance of the criteria for HSS, bound amine and foamability, a factor of 1 is adopted, and for a color index of 0.5.

Table 5 – Comparative performances of resins exposure

Resin	HSS	Bound amine	Foaming	Color	Sum
Lewatit A365	5	2	1	1*0.5	8.5
Lewatit TP107	5	1	1	2*0.5	8.0
Purolite A500Plus	2	2	5	5*0.5	11.5
Tokem-840	5	5	5	5*0.5	17.5

**Conclusion.** The vacuum distillation method allows the amine to be completely purified from mechanical impurities, heat-stable salts and foaming agents. Under these circumstances, the loss of amine is 11.8-29.4%. Distillation flashing should be carried out at the boiling point of the solution no more than 150°C. Colority of the solution depends on the ratio of the first fraction to the total amount of the distilled solution. Altogether the method is characterized by medium complexities of the implementation, but requires significant energy costs for solution heating, as well as the consumption of back water for cooling the condensate.

Usage of anion-exchange resins allows, with correct selection, to purify the regenerated solution from heat-stable salts and a bound amine, while the foamy characteristics return to normal and the color index improves. Various types of anion exchangers were tested: gel and several macroporous, of different alkalinity. By indicators sum, the best results were obtained using gel strongly base anion exchange resin. In general, the ion exchange method seems to be more efficient and less costly than vacuum distillation.

**Н.С. Иванов, А.З. Абильмагжанов, И.Е. Адельбаев, А.Е. Нуртазина**

АҚ "Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты", Алматы, Қазақстан Республикасы

### **ЫСТЫҚҚА ТӨЗІМДІ ТҮЗДАРДАН ЖӘНЕ БАЙЛАНЫСТЫ АМИНДЕРДЕН ДИЭТАНОЛАМИН ЕРІТІНДІСІН ТАЗАРТУҒА АРНАЛҒАН ТЕХНОЛОГИЯЛАРДЫ САЛЫСТЫРМАЛЫ ТҮРДЕ БАҒАЛАУ**

**Аннотация.** Аминдік процестің пайда болуынан бастап газды қышқыл компоненттерден тазарту процесінде алканолламин ерітінділері коррозиялық белсенділігі бар қосылыстар түзетіні белгілі. Әр түрлі авторлар жүргізген зертханалық зерттеулер абсорбенттің жұмыс ерітіндісіндегі жағымсыз компоненттер тек әр түрлі шыққан механикалық қоспалар (құм, металл сульфидтері және т.б.) ғана емес, сонымен қатар аминді термиялық деструкция өнімі (диэтанолпиперазин, N(гидроксиэтил) имидазолидон, трис(гидроксиэтил) этилендиамин, N,N' бис(гидроксиэтил) имидазолидон, N(гидроксиэтил) пиперазин, N(гидроксиэтил) оксазолидон) болып табылатындығын көрсетті. Қазіргі уақытта этаноламиндердің жылу және химиялық ыдырауы нәтижесінде түзілген қосылыстар туралы ақпарат едәуір үлкен көлемде жинақталған. Бұл процестер көмірқышқыл газы мен күкірторганикалық қосылыстарының, оттегі, қышқылдар және т.б. әсерінен жүзеге асырылады. Деградацияның ең көп таралған түрлері: 1. Көмірқышқыл газының бастапқы және қайталама аминдердің деградациясы. CO<sub>2</sub>-ны газдан шығару кезінде онымен карбамат түзілуімен кері реакцияға түседі. Карбаматтар өз кезегінде сол немесе басқа қайтымсыз реакцияға түседі; 2. Тазартылатын газда оттегінің болуына байланысты оттектік деградациясы; 3. Аминдердің термиялық жойылуы. Бұл

негізінен жұмыс ерітінділерінің жалпы және (немесе) жергілікті қызып кетуінен болады; 4. Газмен енгізілген қышқыл сипаттағы ұшпа қоспалар: құмырсқа қышқылы мен сірке қышқылы, формальдегид, көгертетін қышқыл; 5. COS және CS<sub>2</sub> деградациясы - бастапқы аминдерге тән; 6. Металдармен катализделген СО гидролизімен байланысты деградация; 7. Күшті қышқылдар аниондарының әсерінен деградация (хлоридтер, сульфаттар, фосфаттар); 8. Беттік белсенді заттарды енгізу (ББЗ). Бүгінгі таңда амин ерітінділерін тазартуға арналған бірнеше технологиялар қосымшаны тапты. Айыру негізінде атмосфералық немесе төмендетілген қысым кезінде дистилляция, нәтижесінде екі фракция пайда болады: амин және әлі де түб. Бұл технология кеңінен қолданылады, бірақ оның кемшілігі - түбіндегі қалдық бар аминнің үлкен жоғалуы, оны жою керек. Белсендірілген көмірді қолдану арқылы сорбциялық технология төмен тиімділікке байланысты кең қолданылмайды. Вакуумдық дистилляция вакуум астында жұмсалған амин ерітіндісін айдау арқылы жүзеге асырылады. Бұл МДЭА өте жоғары қайнау температурасына байланысты, және одан да жоғары және ДЭА үшін одан да жоғары. Нәтижесінде, бұл аминдер ерітіндіден су буымен «ұшып кетпейді». Көрсетілген МЭА-мен салыстырғанда дистилляция арқылы МДЭА және ДЭА қалпына келтіру процесінің едәуір қиындауын тудырады. Алдымен, өте терең емес вакууммен су бөлінеді, содан кейін вакуум тереңдеген сайын бас фракциясы алынады, содан кейін тотықсызданған амин бөлінеді. Айыру өнімдері арнайы вакуумдық конденсаторға конденсацияланады. Жоғары қайнаған қоспалар, ұшпайтын ЫТТ және шайырлау өнімдері сұйық затты қайнататын ыдыста қалады. Бұл энергияны көп қажет ететін әдіс. Бұл әдіс барлық ұшпайтын қоспаларды (ЫТТ және жоғары молекулалы қосылыстардан) алып тастауға кепілдік береді, сонымен қатар ұшпа қоспаларды өте жақсы кетіреді, олардың қайнау температурасы аминнің қайнау температурасынан өзгеше болады. Алайда, қоспаның қайнау температурасы мақсатты жұмыс аминнің қайнау температурасына қаншалықты жақын болса, соғұрлым қоспаның бөлінуі нашар болады. Алканол амин ерітінділерін тазартудың ең перспективті әдісі - ион алмасу. Бұл термостабелді тұздардан, ал жақсартылған сүзгілеу кезінде термиялық және химиялық деструкцияның жоғары молекулалық салмақ өнімдерінен, қарамайлаудан құтылуға мүмкіндік береді. МДЭА және ДЭА тікелей сулы ерітіндіде азаяды, аздап шоғырланған болуы мүмкін. Сондықтан артықшылығы - қалпына келтіру кезінде суды бөлудің қажеті жоқ. Тағы бір артықшылығы - (ион алмастырғыш элементтерді дұрыс таңдау арқылы) бицинен (ең коррозиялық қоспалардың бірі) толықтай арылуға мүмкіндік береді. Мақалада диэтанол аминнің (ДЭА) сулы ерітіндісін тазартуға арналған салыстырмалы зерттеулердің нәтижелері келтірілген: төмендетілген қысымда дистилляция әдісі және ыстыққа төзімді тұздардан (ЫТТ), байланысты аминдерден ион алмасуы. Тазарту әдісіне қарамастан, органолептикалық сипаттамалардың (түс, иіс) айтарлықтай жақсару байқалады, сонымен қатар ерітіндінің көбік сипаттамалары жақсарады. Өнеркәсіптік енгізу үшін вакуумдық дистилляция әдісін орташа күрделі деп сипаттауға болады, ол ерітіндіні жылыту құнын талап етеді, бірақ оны жүзеге асыру үшін қосымша реагенттер қажет емес. Байланысты аминнің қайтарылуы есебінен, сілтінің қосылуы амин концентрациясының қосымша артуына әкелуі мүмкін, алайда сілтінің қатысуымен тазарту судың едәуір бөлігін айдау кезінде оның кристалдануына байланысты қиын болады. Дистилляция екі жолмен 130-150<sup>0</sup>С температурада жүргізілді: сілтінің қосылуымен және онсыз, этанол аминнің қосымша экстракциясы үшін алғашқы фракциялардың қайтарылуымен. Бірінші әдіс бойынша айдау шамамен 2,5% аминді алуға мүмкіндік береді және практикалық қызығушылық тудырмайды. Екінші әдіспен дистилляция 88,2% диэтанол аминді қалпына келтіруге мүмкіндік берді, ал ыстыққа төзімді тұздардан және байланысқан аминдерден толық тазарту жүргізілді, көбік сипаттамалары да қалпына келтірілді. Анион алмастырғыштардың әр түрлі түрлері сыналды: гель және бірнеше ірі кеуекті аниониттер, әртүрлі сілтілігі. Әр түрлі өндірушілердің анион алмастырғыштарын кешенді бағалау бірнеше параметрлер бойынша жүргізілді. Ион алмасу әдісімен тазарту протондалған формадан қалпына келуіне байланысты тазартылған ерітіндідегі амин концентрациясын арттыруға мүмкіндік береді. Ұсынылған жұмыс Қазақстандағы мұнай өңдеу зауыттарының бірінен қалпына келтірілген диэтанол амин ерітіндісімен жүргізілді.

**Түйін сөздер:** диэтанол амин, ыстыққа төзімді тұз, байланысты амин, вспениваедистилляция, ион алмасу, көпіршіктену.

**Н.С. Иванов, А.З. Абилямганов, И.Е. Адельбаев, А.Е. Нуртазина**

АО "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского", Алматы, Казахстан

### **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ РАСТВОРА ДИЭТАНОЛАМИНА ОТ ТЕРМОСТОЙКИХ СОЛЕЙ И СВЯЗАННОГО АМИНА**

**Аннотация.** О том, что растворы алканол аминов в процессе очистки газов от кислых компонентов образуют соединения, обладающие коррозионной активностью, известно с начала появления аминового процесса. Лабораторные исследования, проведенные разными авторами, показали, что нежелательными компонентами в рабочем растворе абсорбента являются не только механические примеси различного

происхождения (песок, сульфиды металлов и т.д.), но и продукты термической деструкции амина (диэтанолпиперазин, N(гидроксиэтил) имидазолидон, трис(гидроксиэтил) этилендиамин, N,N' бис(гидроксиэтил) имидазолидон, N(гидроксиэтил) пиперазин, N(гидроксиэтил) оксазолидон и т.д. К настоящему времени сведений о соединениях, образующихся в результате термического и химического разложения этаноламинов под действием углекислого газа и сероорганических соединений, кислорода, кислот и др., накопилось в достаточно большом объеме. К наиболее распространенным типам деградации можно отнести: 1. Углекислотная деградация первичных и вторичных аминов, которые в процессе удаления  $\text{CO}_2$  из газа обратимо реагируют с ним с образованием карбаматов, которые, в свою очередь, вступают в те или иные необратимые реакции. 2. Кислородная деградация, обусловленная присутствием кислорода в очищаемом газе. 3. Термическая деструкция аминов. Вызывается, в основном, общими и (или) локальными перегревами рабочих растворов. 4. Привнесенные с газом летучие примеси кислотного характера: муравьиная и уксусная кислоты, формальдегид, синильная кислота. 5.  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  деградация - характерна для первичных аминов. 6. Деградация, связанная с гидролизом  $\text{CO}$ , катализированного металлами. 7. Деградация под воздействием анионов сильных кислот (хлоридов, сульфатов, фосфатов). 8. Привнесенные поверхностно активные вещества (ПАВ).

На сегодняшний день для очистки аминовых растворов нашли применение несколько технологий. Дистилляционная очистка при атмосферном или пониженном давлении, основанная на перегонке, в результате чего образуется две фракции: аминовая и кубовый остаток. Данная технология широко применяется, однако ее недостатком являются большие потери амина с кубовым остатком, который также необходимо утилизировать. Сорбционная технология использующая активированный уголь не нашла широкого применения в виду низкой эффективности. Вакуумная дистилляция осуществляется путем перегонки отработанного раствора амина под вакуумом, что обусловлено достаточно высокой температурой кипения у МДЭА, и еще большей у ДЭА. В результате указанные амины практически не «улетают» из раствора с парами воды. Указанное обуславливает существенное усложнение процесса восстановления МДЭА и ДЭА дистилляцией по сравнению с МЭА. Вначале при не очень глубоком вакууме отделяется вода, далее, по мере углубления вакуума – снимается головная фракция, а затем – восстановленный амин. Продукты перегонки конденсируются в специальном вакуумном конденсаторе. Высококипящие примеси, а также нелетучие ТСС и продукты осмоления остаются в перегонном кубе. Метод является достаточно энергозатратным. Данный метод гарантированно удаляет все нелетучие примеси (ТСС и высокомолекулярные), а также достаточно хорошо удаляет летучие примеси, у которых температура кипения сильно отличается от температуры кипения амина. Но, чем ближе температура кипения примеси к температуре кипения целевого рабочего амина, тем хуже отделяется примесь. Наиболее перспективным способом очистки растворов алканоламинов представляется ионный обмен. Он позволяет избавиться от термостабильных солей, а при усиленной фильтрации и от высокомолекулярных продуктов термической и химической деструкции и осмоления. МДЭА и ДЭА подвергаются восстановлению прямо в водном растворе, может быть слегка сконцентрированным. Отсюда преимущество – не нужно отделять воду при восстановлении. Также преимущество – возможность (при правильном подборе ионообменных элементов) практически полностью избавиться от бицина - наиболее коррозионно-активной примеси.

В статье приведены результаты сравнительных испытаний очистки водного раствора диэтаноламина (ДЭА) методами дистилляции при пониженном давлении и ионного обмена от термостойких солей (ТСС) и связанного амина. Показано, что независимо от способа очистки происходит значительное улучшение органолептических показателей (цвет, запах), но и пенных характеристик раствора. Для промышленной реализации метод вакуумной дистилляции можно охарактеризовать как средне-сложный, он требует затрат на подогрев раствора, но для его реализации не требуется дополнительных реагентов. Добавление щелочи могло бы привести к дополнительному повышению концентрации амина за счет возврата связанного амина, однако перегонка в присутствии щелочи затруднительна в виду ее кристаллизации при отгонке значительной части воды. Разгонку производили двумя способами при температуре  $130-150^\circ\text{C}$ : с добавлением щелочи и без нее с возвратом первых фракций на дополнительное извлечение этаноламина. Дистилляция по первому способу позволяет извлечь около 2,5% амина и не представляет практического интереса. Разгонка по второму способу позволила извлечь до 88,2% диэтаноламина, при этом произошла полная очистка от термостойких солей и связанного амина, пенные характеристики также пришли в норму. Были испытаны различные виды анионитов: гелевый и несколько макропористых, разной щелочности. Произведена комплексная оценка анионитов различных производителей по нескольким параметрам. Очистка методом ионного обмена позволяет повысить концентрацию амина в очищенном растворе за счет регенерации его из протонированной формы. Работа проводилась с раствором регенерированного диэтаноламина с одного из нефтеперерабатывающих предприятий Казахстана.

**Ключевые слова:** диэтаноламин, термостойкая соль, связанный амин, дистилляция, ионный обмен, вспениваемость.

**Information about authors:**

Ivanov Nikolai Sergeevich – Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher in Laboratory of Applied Research, JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, [n.ivanov@ifce.kz](mailto:n.ivanov@ifce.kz), <https://orcid.org/0000-0002-2153-2802>

Abilmagzhanov Arlan Zainutallaevich – Candidate of Chemical Sciences, head of Applied Research laboratory of JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, [a.abilmagzhanov@ifce.kz](mailto:a.abilmagzhanov@ifce.kz), <https://orcid.org/0000-0001-8355-8031>

Adelbayev Iskander Yersayanovich – master’s degree, senior engineer in Laboratory of Applied Research of JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, [clerikc88@mail.ru](mailto:clerikc88@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1435-8583>

Nurtazina Aizhan Erkinbekkyzy – PhD student, master’s degree, senior engineer of Applied Research laboratory of JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, [nurtazina.aizhan@bk.ru](mailto:nurtazina.aizhan@bk.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7202-5344>

**REFERENCES**

- [1] Garipov AZ., Khomenko AA (2016) Bulletin of Kazan Technological University [Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta] 10: 53-55 (in Russ.).
- [2] Nabokov SV, Petkina NP (2015) News of gas science [Vesti gazovoj nauki] 1: 3-8 (in Russ.).
- [3] Muhametgaliev IM, Cherkasova EI, Mullahmetova LI, Laskovenokova EA (2017) Bulletin of Kazan Technological University [Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta] 3: 54-59 (in Russ.).
- [4] Polasek J, Bullin JA (1994) Selecting Amines for Sweetening Units, Energy Progress, 4: 146-150. <https://www.bre.com/PDF/Selecting-Amines-for-Sweetening-Units.pdf> (in Eng.).
- [5] Olukayode FD, Axel M. (1996) Degradation of aqueous diethanolamine solutions by carbon disulfide, Gas Separation & Purification, 10: 1-11. DOI: 10.1016/0950-4214(95)00012-7 (in Eng.).
- [6] Xinlei Ge, Stephanie L. Shaw, and Qi Zhang. (2014) Toward understanding amines and their degradation products from postcombustion CO<sub>2</sub> capture processes with aerosol mass spectrometry, Environmental Science & Technology, 48: 5066-5075. DOI: 10.1021/es4056966 (in Eng.).
- [7] Malcolm LK, Axel M. (1985) Mechanisms and kinetics of diethanolamine degradation, Industrial & Engineering Chem. Fund, 24: 129-140. DOI: 10.1021/i100018a002 (in Eng.).
- [8] Saeed IM, Lee, VS, Mazari, SA, et al. (2017) Thermal degradation of aqueous 2-aminoethylethanolamine in CO<sub>2</sub> capture; identification of degradation products, reaction mechanisms and computational studies, Chemistry Central Journal, 11: 2-12. DOI: 10.1186/s13065-016-0231-7 (in Eng.).
- [9] Chang SH, Kim CJ (1985) Diethanolamine (DEA) degradation under gas-treating conditions, Industrial & Engineering Chem. Product Research and Develop, 24: 630-635. DOI: 10.1021/i300020a025 (in Eng.).
- [10] Atash Jameh A. (2014) Amine Solution Recovery package and controlling corrosion in regeneration tower, J. Materials and Metall. Engineering, 4: 544-547. DOI: 10.5281/zenodo.1061727 (in Eng.).
- [11] Sunil DS, Shao J (2011) Continuous removal of contaminants from amine solutions, Petroleum technology quarterly, 81-87. <https://www.yumpu.com/en/document/read/10735248/continuous-removal-of-contaminants-from-amine-solutions-eco-tec/2> (in Eng.).
- [12] Shirokov SN, Geras'kin VI, Emel'kina VA, Alimova MS, Mirovskaja EA (2008) Exposition Oil Gas [Jekspozicija Neft' Gaz] 5: 36-38 (in Russ.).
- [13] Chudievich DA, Al'girieva RR (2016) Bulletin of ASTU [Vestnik AGTU] 1: 22-27 (in Russ.).
- [14] Pivovarov NA, Gibadullin RF, Salmahaev RD, Sasina TI (2018) Bulletin of ASTU [Vestnik AGTU] 2: 77-83 (in Russ.).
- [15] Keewan M, Banat F, Alhseinat E, Zain J, Pal P. (2018) Effect of operating parameters and corrosion inhibitors on foaming behavior of aqueous methyldiethanolamine solutions, J. Petroleum Sci. and Engineering, 165: 358-364. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.02.046 (in Eng.).
- [16] Majid AA (1997) Purification of partially degraded diethanolamine solutions, A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy, Vancouver, P.274. <https://pdfs.semanticscholar.org/e962/206a3999afe1a09eacd6157485e464476b82.pdf> (in Eng.).
- [17] Nabokov SV, Shkljar RL, Petkina NP (2015) News of gas science [Vesti gazovoj nauki] 1: 22-28 (in Russ.).
- [18] Bayati B, Mirshekari M, Veisy A et al. (2019) Removal of HSS from industrial amine solution by anionic resin, Chem. Papers, 73: 491–500. DOI:10.1007/s11696-018-0598-0 (in Eng.).
- [19] Matulionytė J, Vengris T, Ragauskas R, Padarauskas A. (2007) Removal of various components from fixing rinse water by anion-exchange resins, Desalination, 208: 81-88. DOI: 10.1016/j.desal.2006.03.585 (in Eng.).
- [20] Pal P, Banat F, Alshoabi A. (2013) Adsorptive removal of heat stable salt anions from industrial lean amine solvent using anion exchange resins from gas sweetening unit, J. Natural Gas Sci. and Engineering, 15: 14-21. DOI: 10.1016/j.jngse.2013.08.001 (in Eng.).
- [21] Ivanov NS, Shokobayev NM, Adelbayev IY, Abilmagzhanov AZ, Nurtazina AE (2019) Investigation of concentration method of scandium-containing solutions, News of NAS RK, 6: 12-20. DOI: 10.32014/2019.2518-1491.68 (in Eng.).
- [22] Cummings AL, Veatch FC, Keller AE, Mecum S, Robert M, Kammiller R. (1990) Analysis method for determining bound and free alkanolamines in HSS contaminated solutions. [www.digitalrefining.com/article/1000273](http://www.digitalrefining.com/article/1000273). (in Eng.).
- [23] Kostenko AV, Bannikov LP (2013) Coal Chemical Journal [Uglehimicheskij zhurnal] 3-4: 28-32 (in Russ.).

## **Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct ([http://publicationethics.org/files/u2/New\\_Code.pdf](http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf)). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации  
в журнале смотреть на сайте:

[www.nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

[ISSN 2518-1491 \(Online\)](#), [ISSN 2224-5286 \(Print\)](#)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Г. Б. Халидуллаева, Д. С. Аленов*  
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 13.02.2020.

Формат 60x88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
7,8 п.л. Тираж 300. Заказ 1.