

IGS-R-CH-056-2(0)

بهمن ۱۳۹۳

Approved

مصوب



شرکت ملی گاز ایران

مدیریت پژوهش و فناوری

امور تدوین استانداردها

IGS

دستورالعمل

آنالیز محصولات حاصل از فساد آلکانول آمین ها به عنوان حلال واحد شیرین
سازی گاز

Analysis instruction for determination of degradation
products from decay Alkanol Amines as the solvent for gas
sweetening units



تاریخ: ۱۳۹۴/۳/۲
شماره: گ.دب/۰-۸۷/۰-۱۷۳۱۷

شرکت ملی گاز ایران

دفتر مدیر عامل



ابلاغ مصوبه هیأت مدیره



مدیر محترم پژوهش و فناوری

باسلام،

به استحضار می‌رساند در جلسه ۱۶۲۷ مورخ ۱۳۹۴/۱/۱۶ هیأت مدیره، نامه شماره گ.۱۸۷۳۹۳/۰۰۰/۹ مورخ ۹۳/۱۲/۲۴ مدیر پژوهش و فناوری در مورد تصویب نهایی استانداردها طبق جدول ذیل مطرح و مورد تصویب قرار گرفت.

ردیف	عنوان	شماره استاندارد
۱	دستورالعمل اندازه گیری کمی اجزاء نمک‌های گرما مقاوم و نمک‌های آلی توسط دستگاه کروماتوگرافی یونی	IGS-R-CH-056-1(0)
۲	دستورالعمل آنالیز محصولات حاصل از فساد آلکانول آمین‌ها به عنوان حلال واحد شیرین سازی گاز	IGS-R-CH-056-2(0)
۳	دستورالعمل اندازه‌گیری آروماتیک‌های سبک در محلول آمین	IGS-R-CH-056-3(0)

ناصر آبگون
دبیر هیأت مدیره

رونوشت: مدیرعامل محترم شرکت ملی گاز ایران و نایب رئیس هیأت مدیره

: معاون محترم مدیر عامل

: اعضای محترم هیأت مدیره

: مشاور عالی محترم مدیرعامل

: مشاور محترم مدیر عامل و رئیس دفتر

: مدیر محترم گازرسانی

: مدیر محترم توسعه منابع انسانی

: رئیس کل محترم امور حسابرسی داخلی

: رئیس محترم امور حقوقی

: رئیس محترم امور مجامع



فهرست

صفحه	عنوان
۲	پیشگفتار
۳	۱- هدف
۳	۲- منابع
۳	۳- نمونه گیری
۴	۴- روش آنالیز
۴	۴-۱- دستگاهی
۵	۴-۲- محلول ها
۵	۴-۳- روش کار
۵	۴-۴- محاسبات
۷	۵- نکات مهم
۹	پیوست الف - روش سنتز اهم ترکیبات حاصل از فساد آمین

پیشگفتار

جهت آنالیز حلال های تصفیه گاز نیاز است روش استاندارد آنالیز تهیه و تدوین گردد که البته در برخی از موارد این روش ها موجود بوده و در پاره ای از موارد روش های آنالیز مدون تا کنون به وجود نیامده است. روش ارائه شده در دستورالعمل حاضر بر مبنای استفاده از تکنیک کروماتوگرافی گازی بوده که شامل کالیبراسیون و آنالیز نمونه های مجهول می باشد. با عنایت به در دسترس بودن و دقت بالای دستگاه کروماتوگرافی گازی، این روش می تواند به عنوان یکی از روش های مفید و با دقت و صحت مناسب ارزیابی گردد. به طوریکه در مورد برخی ترکیبات فساد آمین حد تشخیص ۴۰ ppm نیز قابل دسترسی می باشد. این ترکیبات شامل هیدروکسی اتیل اکسازولیدون (HEOD)، تریس هیدروکسی اتیل اتیلن دی آمین (THEED)، هیدروکسی متیل پپیرازین (HMP)، هیدروکسی متیل پروپیل اکسازولیدینون (HMPO)، هیدروکسی اتیل ایمیدازولیدینون (HEI)، هیدروکسی اتیل سارکوزین، دی اتانول آمین فرمامید (DEA-F)، بیس هیدروکسی اتیل پپیرازین (BHEP) و بیسین (Bicine) می باشد.

۱- هدف

۱-۱- هدف از این دستورالعمل شناسایی کمی و کیفی محصولات حاصل از فساد آمین در آلکانول آمین کارکرده صنایع پالایش گاز می باشد و این روش قادر است تا غلظت ۰/۰۲ درصد محصولات فساد آمین را در محلول های آمین شناسایی کرده و به صورت کمی و کیفی مورد ارزیابی قرار دهد.

۱-۲- این تکنیک درخصوص آنالیز آمین های کار کرده و تازه صنایع پالایش گاز شامل MDEA و یا DEA و یا هر دو همزمان کاربرد دارد.

۲- منابع

در تدوین دستورالعمل حاضر از منابع زیر استفاده شده است:

Kenard M.L., Meisen A., Control DEA degradation, *Hydrocarbon Proc.*, 59, 1980, 103-106.

Kim C.J., Sartori G., Kinetics and mechanism of diethanolamine degradation in aqueous solutions containing carbon dioxide, *Int. Chem. Kinet.*, 16, 1984, 1257-1266.

Kennard, M.L., and Meisen, A., Mechanisms and kinetics of diethanolamine degradation, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 24, 1985, 129-140.

Chakma A. and Meisen A., Identification of methyl diethanolamine degradation products by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromat.* 457, 1988, 287-297.

Kenard M.L., Meisen A., Control DEA degradation, *Hydrocarbon Proc.*, 59, 1980, 103-106.

۳- نمونه گیری

نمونه گیری از آمین موجود در واحد شیرین سازی گاز باید طبق نظر بهره بردار از محل مناسب و با ظرف نمونه گیری مناسب انجام گردد.

۴- روش آنالیز

۴-۱- دستگاهی

۴-۱-۱- دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکار ساز یونش شعله ای (FID) و قابلیت برنامه ریزی دمایی آون ستون به همراه ستون DB-WAX (ساخت شرکت J&W Scientific) به مشخصات جدول شماره ۱.

۴-۱-۱-۱- ستون های مشابه به صورت زیر می باشد:

HP-20M , SUPELCOWAX 10 , CP-WAX 52 CB , SUPEROX II , CB-WAX , Stabilwax , BP-20 , 007-CW , Carbowax , HP-INNOWax , Rtx-WAX , ZB-WAX

جدول ۱ - شرایط دستگاه گاز کروماتوگراف بر اساس ستون DB-WAX

دمای محفظه تزریق نمونه	۳۰۰ درجه سانتیگراد
دمای آون آشکار ساز (FID)	۳۰۰ درجه سانتیگراد
دمای اولیه آون ستون	۱۵۰ درجه سانتیگراد (۲ دقیقه)
دمای نهایی آون ستون	۲۳۰ درجه سانتیگراد (۴۸ دقیقه)
شیب دمایی آون ستون	۳۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه
مدت زمان کل آنالیز نمونه	۶۰ دقیقه
حجم تزریق نمونه	پنج میکرولیتر
مقدار جریان گاز حامل (هلیوم)	۱۰ میلی لیتر بر دقیقه
نسبت split	خاموش
نام ستون	DB-WAX
طول ستون	۱۵ متر
قطر ستون	۰/۵۳ میلی متر
ضخامت فیلم	یک میکرومتر

۴-۱-۲- ترازوی دقیق با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم جهت ساخت نمونه های استاندارد.

۴-۲- محلول ها

۴-۲-۱- محلول استاندارد شامل نمونه های مورد نظر در حلال آبی و در حداقل چهار غلظت مختلف تهیه می شود.

۴-۲-۲- نمونه مجهول توسط آب دیونیزه با توجه به حد پایین تشخیص رقیق می شود تا غلظت مورد نظر در محدوده فوق قرار گیرد.

۴-۲-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده باید HPLC Grade^۱ باشد.

۴-۲-۴- روش ساخت ترکیبات حاصل از فساد آمین در پیوست الف آمده است.

۴-۳- روش کار

نمونه های استاندارد شامل اجزای مورد نظر به دستگاه تزریق شده و سپس زمان بازداری هر ترکیب مشخص شود. در مرحله بعد نمونه استاندارد شامل تمام ترکیبات در حداقل چهار غلظت تهیه شده و به ترتیب به دستگاه تزریق گردد. سپس این غلظت ها به عنوان نمونه معلوم به دستگاه معرفی شده و کالیبره شود. در مرحله بعد نمونه مجهول به حجم رسانده شده به دستگاه تزریق شده و غلظت های دقیق نمونه بدست آید.

۴-۴- محاسبات

۴-۴-۱- باید محدوده کالیبراسیون دستگاه در بر گیرنده محدوده غلظتی مورد نظر باشد.

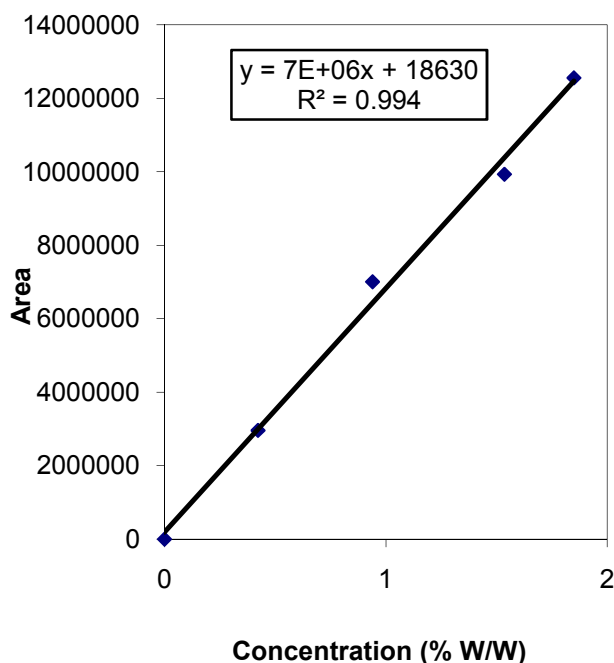
۴-۴-۲- ضریب همبستگی^۲ هر منحنی کالیبراسیون باید بیشتر از ۰/۹۹ باشد.

۴-۴-۳- نرم افزار دستگاه به طور اتوماتیک و با توجه به منحنی کالیبراسیون برای هر ترکیب، غلظت را بیان می کند. در ضمن فاکتور رقت نیز باید در نتیجه محاسبات لحاظ شود.

^۱High Performance Liquid Chromatography

^۲Correlation Factor

۴-۴-۴- محاسبات کالیبراسیون دستگاه همانگونه که در بخش قبل بیان گردید مبتنی بر محاسبه سطح زیر منحنی بر حسب غلظت نمونه استاندارد می باشد. به عنوان مثال در شکل ۱ منحنی کالیبراسیون مربوط به ترکیب Bicine رسم شده است.



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون Bicine تحت شرایط جدول ۱

با توجه به معادله خط رسم شده اگر نمونه مجهولی شامل Bicine به دستگاه تزریق گردد می توان مقدار دقیق آن را با استفاده از معادله خط رسم شده محاسبه نمود. لازم به ذکر است این مطلب برای تمامی ترکیبات دیگر نیز صادق می باشد.

۴-۴-۵- حد تشخیص و گستره خطی بودن پاسخ دستگاه به صورت جدول ۲ می باشد. لازم به ذکر است در صورتی که غلظت این اجزا در محدوده خطی بودن قرار نگیرد، با توجه به حلالیت کامل این ترکیبات در آب، می توان با استفاده از آب، محلول را رقیق نموده تا در محدوده خطی قرار گیرد.
نکته: مقاومت ویژه آب خالص مورد استفاده باید بالای 18Ω باشد.

جدول ۲- محدوده قابل اندازه گیری و گستره خطی بودن ترکیبات فساد آمین توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی با استفاده از شرایط جدول

۱

DEA-F	HMP	BHEP	HE-Sarcosine	Bicine	HEOD	HMPO	HEI	THEED	نام ترکیب
۲۰۰	۴۰	۴۰	۱۰۰	۲۰۰	۲۰۰	۴۰	۱۰۰	۷۰	حد تشخیص (ppm)
۲۰۰-۱۰۰۰	۴۰-۱۰۰۰	۴۰-۱۰۰۰	۱۰۰-۱۰۰۰	۲۰۰-۱۰۰۰	۲۰۰-۱۰۰۰	۴۰-۱۰۰۰	۱۰۰-۱۰۰۰	۷۰-۱۰۰۰	گستره خطی بودن (ppm)

۵- نکات مهم

۵-۱- اعتبار روش - با عنایت به دقت و صحت روش کروماتوگرافی گازی و نیز کاربرد روش به منظور جداسازی ترکیبات مختلف از هم، این روش بسیار مناسب آنالیز ترکیبات حاصل از فساد محلول آمین می باشد.

۵-۲- منابع خطا - منابع خطا در این روش می تواند شامل خطاهای سیستماتیک در وزن کردن و ساختن محلول های استاندارد کالیبراسیون و نیز خطای تزریق به دستگاه باشد.

۵-۳- نکات ایمنی - با توجه به اینکه تمامی محلول ها توسط آب به حجم رسانده می شود می توان گفت که این روش خطر خاصی ندارد با فرض اینکه گازهای مورد استفاده دستگاه که شامل هیدروژن و هوا و هلیم است هیچگونه نشستی نداشته باشند.

۵-۴- تکرار پذیری روش^۳ - با عنایت به اینکه آزمایشات فقط توسط فرد آزمایش کننده انجام شده است، لذا بحث تکرار پذیری در این خصوص منتفی می باشد.

۵-۵- تکرار پذیری^۴ - تکرار پذیری پاسخ ها از رابطه زیر و این واقعیت که هر نقطه سه بار باید تکرار شده باشد محاسبه می شود:

$$\text{خطای مطلق} = \frac{\sum |X_i - \bar{X}|}{N}$$

³ Reproducibility

⁴ Repeatability

که در این رابطه X_i مقدار تجربی نمونه، \bar{X} مقدار میانگین مجموعه داده ها شامل نمونه و N تعداد نقاط می باشد.

۵-۶- محدودیت ها - اگر مواد خالص ترکیبات مورد نظر در دسترس باشد این روش محدودیت خاصی ندارد. ضمن اینکه حد تشخیص این روش برای ترکیبات مختلف به شرح جدول ۲ می باشد.

۵-۷- توجه - نکته حائز اهمیت این است که شرایط دستگاه باید در موقعی که دستگاه کالیبره شده و زمانی که نمونه واقعی تزریق می شود دقیقاً یکسان باشد و هر گونه اختلاف باعث می شود که دقت کاهش یابد. به عبارت دیگر اگر کوچکترین تغییری در دما و یا سرعت جریان گاز حامل برای هر قسمت از دستگاه روی دهد، نیاز است که دستگاه دوباره کالیبره شود چون کالیبراسیون دستگاه برای آن شرایط صادق است.

۵-۸- به جهت بررسی اثر دمای محفظه تزریق بر روی ایجاد محصولات فساد آمین دو نمونه شامل متیل دی اتانول آمین و دیگری شامل دی اتانول آمین خالص به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق شد که همانطوری که از اشکال ۳ و ۴ و ۵ مشخص است هیچگونه محصولات فساد آمین بدست نیامده است. بنابراین می توان ادعا کرد در شرایط دستگاه شکسته شدن MDEA و DEA به محصولات فساد عملاً انجام نمی شود.

پیوست الف - روش سنتز اهم ترکیبات حاصل از فساد آمین

الف - ۱ - روش سنتز HEOD

جهت تهیه نمونه HEOD، ابتدا دو مول DEA معادل ۲۱۰ گرم با دو مول دی اتیل کربنات معادل ۲۳۶ گرم توزین شده و سپس وارد یک بالن ته گرد به حجم ۵۰۰ میلی لیتر می گردد. به منظور تسریع در انجام واکنش حدود ۰/۵ گرم سدیم فلزی به مخلوط اضافه شده و دمای مخلوط به کمک یک حمام روغن به ۱۲۰ درجه سانتیگراد می رسد. لازم به توضیح است که واکنش ها و مراحل خالص سازی باید در اتمسفر نیتروژن صورت پذیرند. سپس به مدت دو ساعت مخلوط واکنش رفلاکس شده و توسط یک همزن مکانیکی تا یکنواخت شدن کامل همزده می شود. بدلیل دو فاز شدن این دو ماده ضروری است که مخلوط واکنش توسط یک همزن مکانیکی به شدت همزده شود. پس از انجام واکنش به منظور خالص سازی، محصول نهایی در شرایط خلاء (در حدود ۱۰ mmHg) تقطیر شده تا اتانول تولید شده در حین واکنش تا حد امکان جدا گردد. برای خالص سازی نهایی مجدداً مخلوط در شرایط خلاء در حدود ۱ تا ۱/۵ متر جیوه تقطیر می گردد. نقطه جوش محصول ۱۹۴ درجه سانتیگراد می باشد. نمک های سدیم و فلز سدیم پس از خارج شدن HEOD در ته ظرف باقی می ماند.

الف - ۲ - روش سنتز THEED

در این راستا مخلوطی از شش مول DEA و یک مول HEOD وارد یک بالن ته گرد می شود. طی مدت زمان یک ساعت دمای مخلوط از دمای محیط به ۲۰۰ درجه سانتیگراد افزایش یافته و سپس به مدت یک ساعت در همین دما رفلاکس می گردد. لازم به توضیح است در این واکنش نظیر سنتز HEOD کلیه مراحل سنتز و خالص سازی باید در اتمسفر نیتروژن (عاری از اکسیژن) انجام پذیرد. پس از کامل شدن واکنش مخلوط واکنش در فشار ۱ تا ۱/۵ میلی متر جیوه تقطیر می گردد. ابتدا DEA واکنش نکرده در دمای تقریبی ۱۲۰ درجه سانتیگراد از مخلوط خارج شده، سپس دما تا مقدار ۱۶۴-۱۶۲ درجه سانتیگراد در فشار خلاء ۱ تا ۱/۵ میلی متر جیوه افزایش و در این مرحله محصول اصلی واکنش یعنی THEED از مخلوط خارج می شود. لازم به توضیح است به منظور رسیدن خلوص محصول THEED به ۹۷٪ باید عمل تقطیر در خلاء مطابق با شرایط ذکر شده تکرار شود.

الف - ۳ - روش سنتز HEI

نسبت های مولی یکسان از N- (هیدروکسی اتیل) - اتیل دی آمین و دی اتیل کربنات (در حدود ۱۵۰ میلی مول) در یک بالن دو دهانه ته گرد شیشه ای (۱۰۰ سی سی) به هم اضافه شده و تحت شرایط حرارتی بالا در حدود 170°C (رفلاکس) و هم زدن شدید مورد واکنش قرار می گیرند. واکنش بدون حضور حلال و در حمام روغن سیلیکون انجام شده و مدت زمان لازم برای انجام واکنش در حدود ۷۲ ساعت تخمین زده می شود. در ابتدای افزایش دو ماده اولیه به هم یک سیستم دو فازی در بالن واکنش ایجاد می شود اما با هم زدن شدید و ادامه و تشدید حرارت ابتدا رنگ قرمز گلی ایجاد شده و در نهایت رنگ زرد طلایی بعد از اتمام انجام واکنش مشاهده می شود. در کنار محصول اصلی، اتانول نیز به عنوان محصول جانبی آزاد می شود و پس از تقطیر به منظور خالص سازی و خروج ناخالصی هایی مانند اتانول، محصول اصلی N- (۲- هیدروکسی اتیل) - ایمید ازولیدنیون (HEI) با خلوص و راندمان بالا (در حدود ۹۶٪) به صورت مایع ویسکوز شفاف و زرد رنگ به دست می آید.

الف - ۴ - روش سنتز HMPO

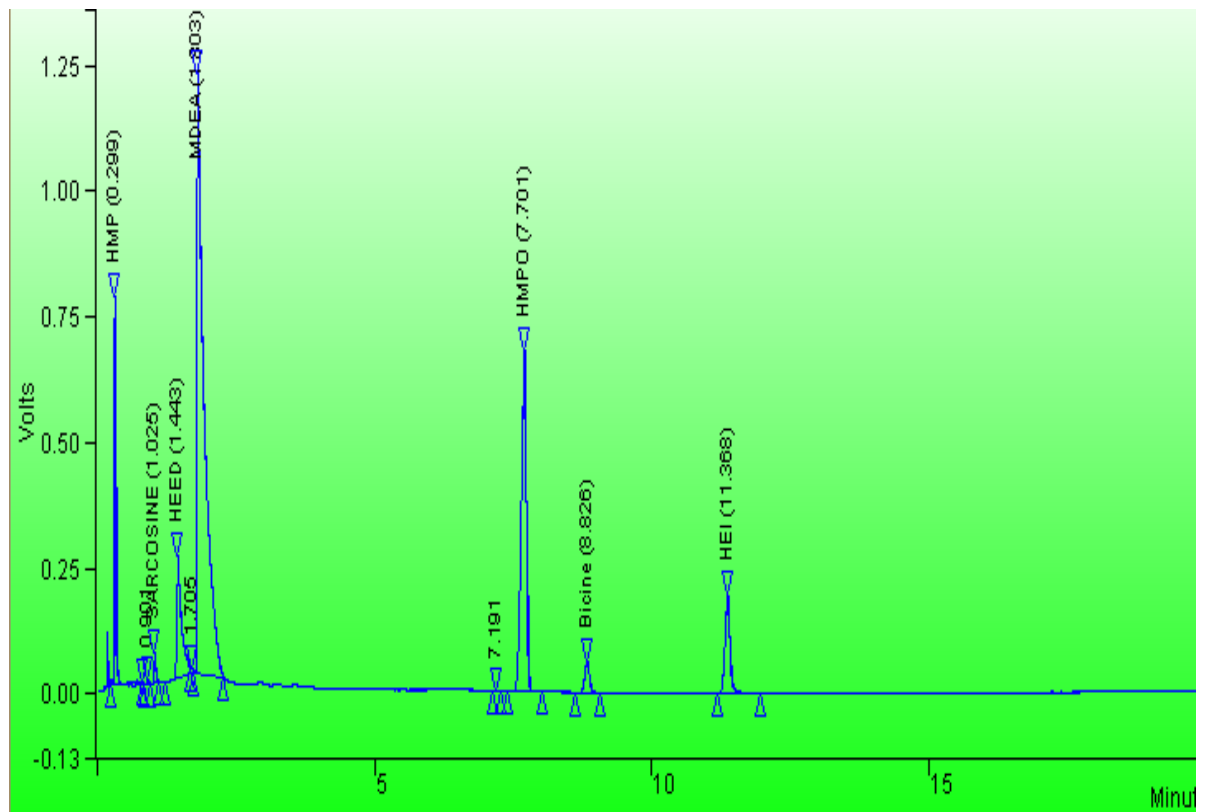
در طی یک واکنش یک مرحله ای مقدار ۱۵۰ میلی مول از دی ایزوپروپانول آمین (حدود ۲۰ gr) و مقدار کمی والانی برابر از دی اتیل کربنات یعنی ۱۵۰ میلی مول (معادل ۱۷/۷ gr) در یک بالن ۱۰۰ سی سی دو دهانه ریخته و به آن مقدار کم در حد کاتالیستی از فلز سدیم یعنی ۱/۵ میلی مول (۳۴/۵ gr) اضافه کرده، و با گذاشتن یک دماسنج در داخل یکی از ورودیهای دهانه بالن، آن را به یک کندانسور وصل کرده و در حمام روغن تحت هم زدن شدید و افزایش تدریجی حرارت قرار داده می شود. مدت زمان لازم برای انجام واکنش ۴۸ ساعت تخمین زده می شود. در این مدت مقدار دمای داخل حمام روغن به حدود 180°C و مقدار حرارت داخل بالن محتوی واکنش به حدود 90°C می رسد. پس از این مدت، نوبت به خالص سازی محصول تشکیل شده می رسد که به این منظور از سیستم تقطیر ساده به کمک پمپ خلاء برای کاهش نقطه جوش محصول استفاده کرده و محصول خالص می شود. دمای

خالص سازی محصول که آن را از باقیمانده مواد واکنش نداده، ناخالصی ها و اتانول تشکیل شده به عنوان محصول جانبی جدا و تقطیر می نماید در حدود 145°C - 140°C است. مایع حاصل شده نیز زرد و شفاف می باشد.

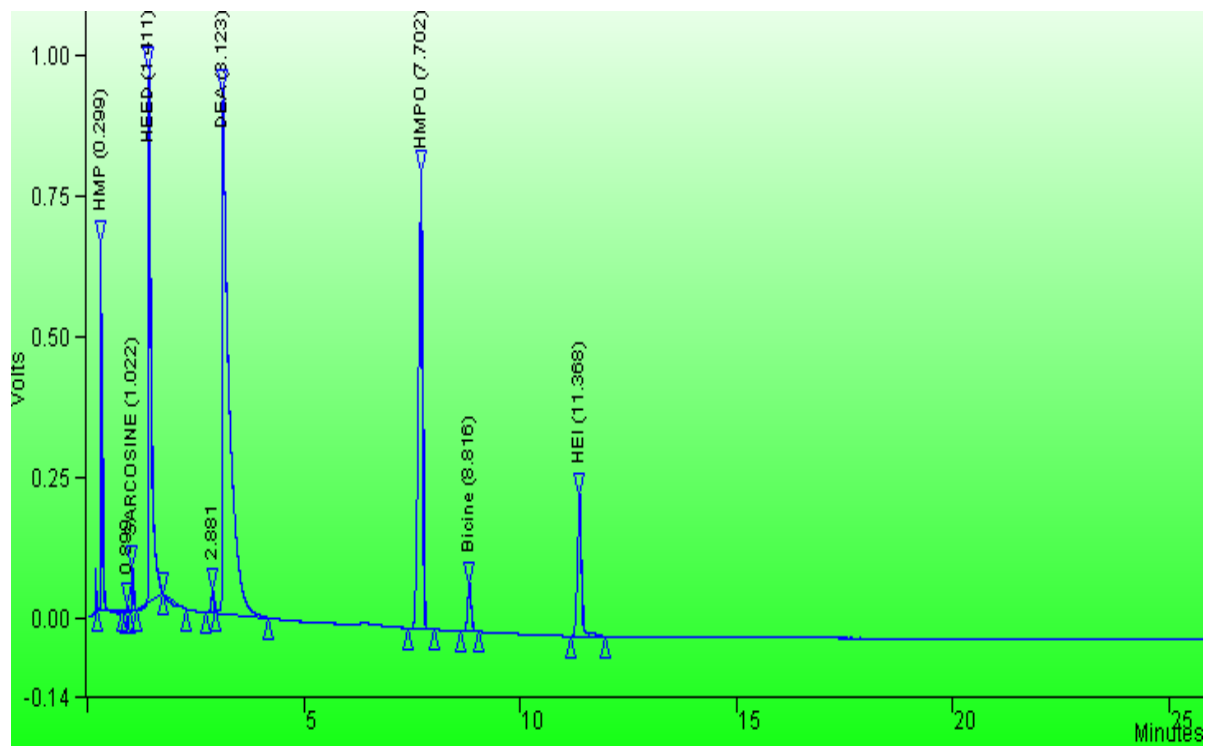
الف - ۵ - روش سنتز HMP

ابتدا مقدار ۰/۲۲۵ مول (۱۹/۴ gr) از پیرازین را در آب دیونیزه حل کرده و سپس مقدار ۰/۱ مول (۸/۴۵ gr) محلول فرم آلدئید ۳۷٪ وزنی آرام آرام در حال هم زدن به پیرازین اضافه می شود کم کم رسوب سفید رنگ ژله ای و ویسکوز در ظرف واکنش پدیدار می شود. بعد از افزایش فرم آلدئید، ژل سفید رنگ ژله ای حاصل با استفاده از قیف بوختر و پمپ خلاء صاف شده و چندین بار با آب شسته می شود. پس از آن ژل سفید رنگ در داخل آون به مدت حدود ۵ ساعت در دمای حدود 110°C قرار داده می شود تا کاملاً خشک گردد. همانگونه که اشاره شد این جامد سفید رنگ پلیمر N-متیلن پی پیرازین است. پس از خشک شدن کامل، ۱۰۰ میلی لیتر محلول اسید هیدروکلریک (HCl) یک نرمال تهیه کرده و به تدریج این ژل پلیمری را به آن افزوده و کاملاً حل می کنیم در صورتی که کاملاً حل نشد می توان از حمام اولتراسونیک^۵ استفاده نمود. پس از آن ظرف شفاف ترکیب حل شده را در دمای $20-30^{\circ}\text{C}$ داخل یک دسیکاتور خلاء حاوی مواد جاذب الرطوبه قرار داده و دسیکاتور به پمپ خلاء (مقدار خلاء ایجاد شده ۰/۵ میلی بار است) وصل می شود. استفاده از خلاء باید تا زمانی پیش رود که آب داخل ظرف کاملاً خارج شده و محصول نهایی که نمک مونو-N-هیدروکسی متیل پی پیرازین هیدروکلراید است به صورت رسوبات زرد کمرنگ در ته ظرف ظاهر شود.

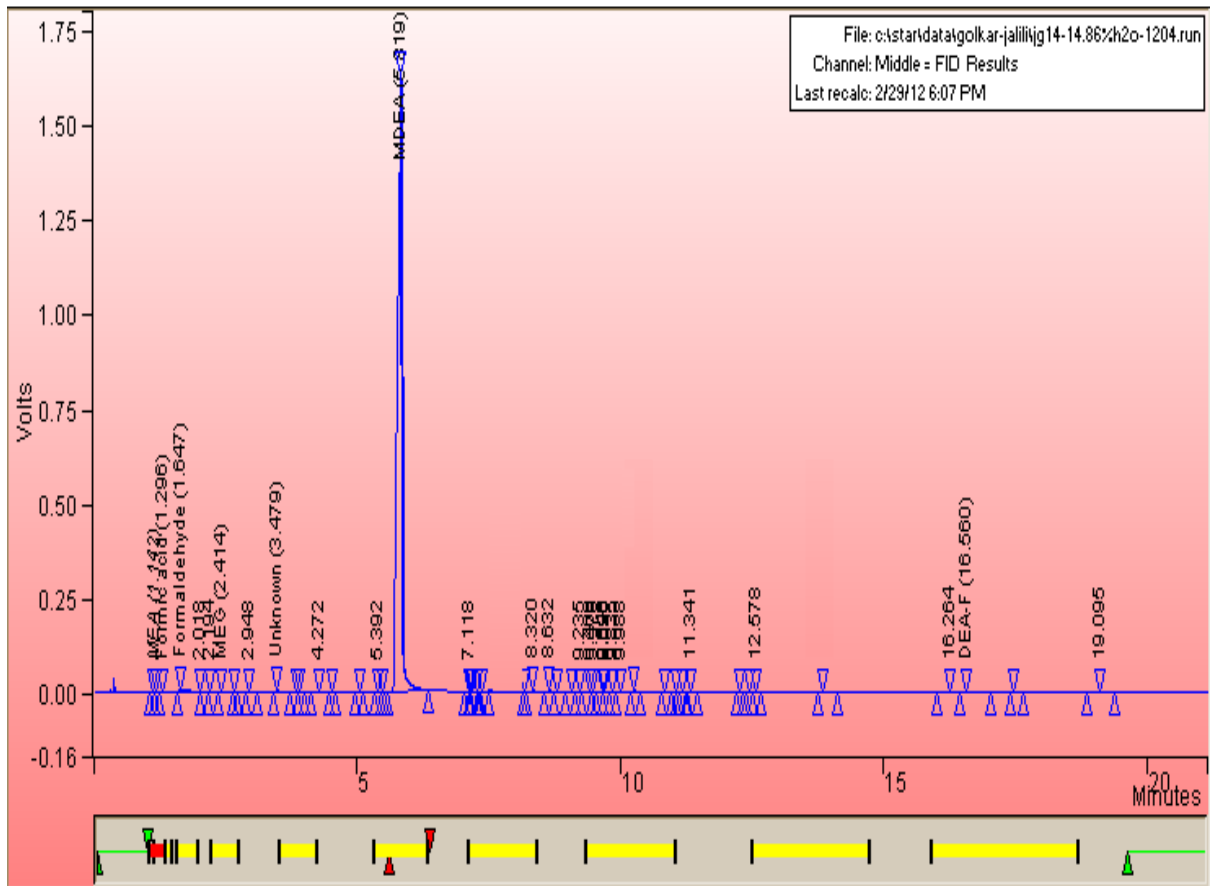
⁵ Ultrasonic Bath



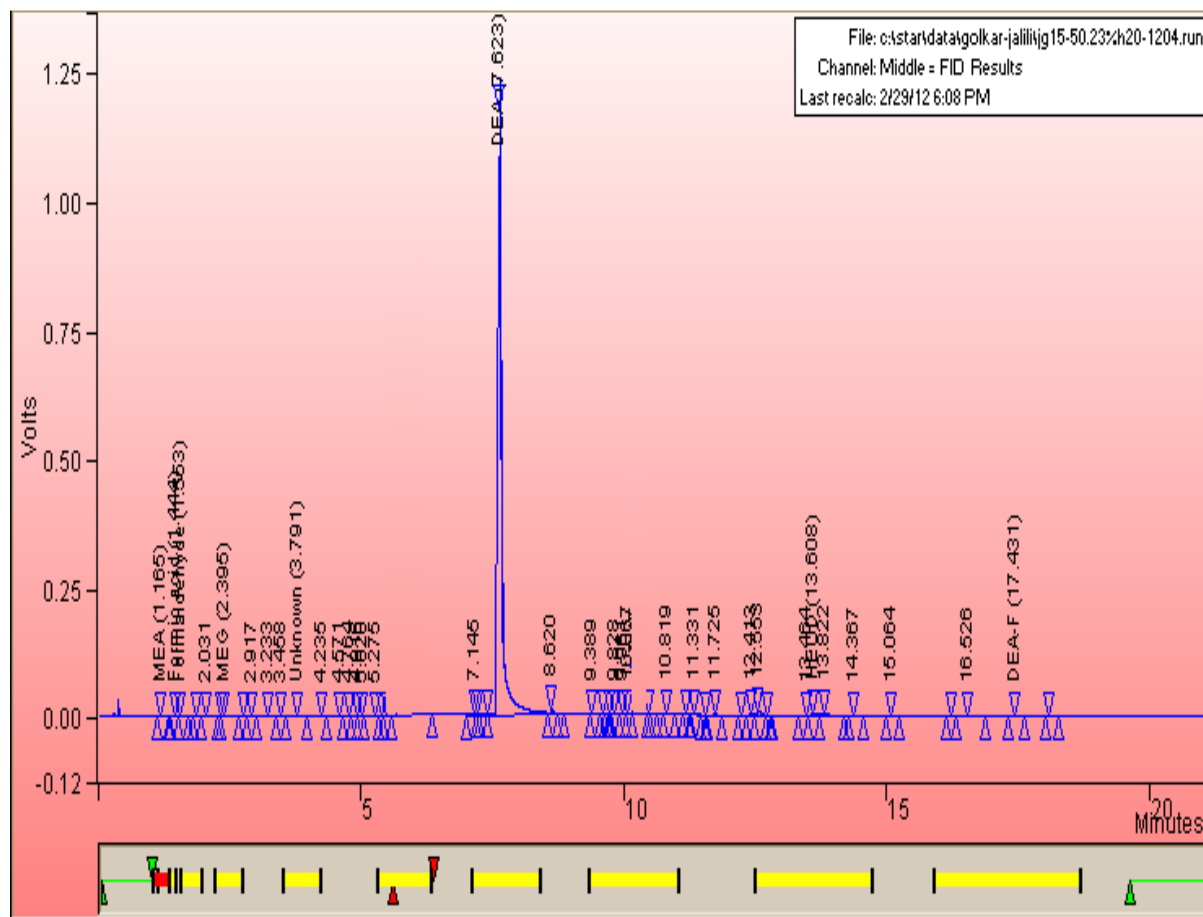
شکل ۱- کروماتوگرام آنالیز ترکیبات حاصل از فساد آمین مورد نظر در نمونه MDEA با استفاده از شرایط جدول ۱



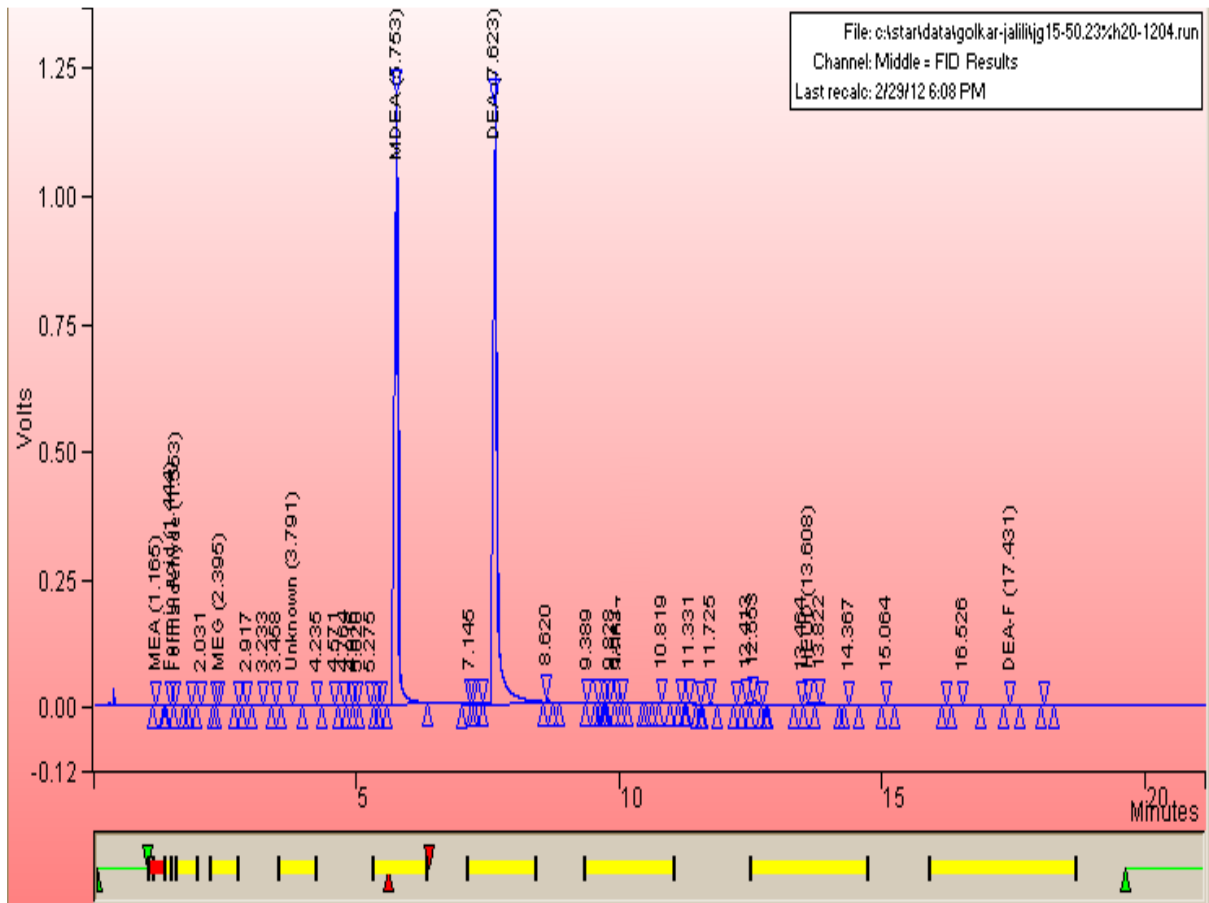
شکل ۲- کروماتوگرام آنالیز ترکیبات حاصل از فساد آمین مورد نظر در نمونه DEA با استفاده از شرایط جدول ۱



شکل ۳- کروماتوگرام آنالیز MDEA خالص با استفاده از شرایط جدول ۱



شکل ۴- کروماتوگرام آنالیز DEA خالص با استفاده از شرایط جدول ۱



شکل ۵- کروماتوگرام آنالیز مخلوط DEA و MDEA خالص با استفاده از شرایط جدول ۱