

UDC 546.17

SCOPUS CODE 1501

<https://doi.org/10.36073/1512-0996-2022-2-33-38>

ამიაკისა და ციანმჟავას წარმოებებში გამოყენებული აბსორბენტების შეცვლა მაღალტექნოლოგიური აქტივირებული აბსორბენტებით

ნინო მერებაშვილი ქიმიის დეპარტამენტი, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, საქართველო, 0160, თბილისი, მ. კოსტავას 69
E-mail: nmerebashvili@rustaviazot.ge

რეცენზენტები:

თ. მამაგულიშვილი, სს „რუსთავის აზოტის“ ცენტრალიზებული ტექნიკური კონტროლის განყოფილების ლაბორატორიის უფროსი, ქიმიის და ბიოლოგიური ინჟინერიის აკადემიური დოქტორი

E-mail: tamuna.mamagulishvili@gmail.com

მ. მშვილდაძე, სტუ-ის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის პროფესორი

E-mail: maia_mshvildadze@gtu.ge

ანოტაცია. სს „რუსთავის აზოტში“ ამიაკის წარმოებაში კონვერტირებული აირის CO₂-საგან გასაწმენდად სხვადასხვა აბსორბენტიდან შერჩეულია პიპერაზინით აქტივირებული მეთილდიეთანოლამინი. კონვერტირებული აირის ნახშირორჟანგისაგან გაწმენდის მიზანია ამიაკის სინთეზის კატალიზატორის დაცვა მოწამვლისა და დეაქტივაციისაგან. აბსორბენტი შეირჩა ნახშირორჟანგის მიმართ მისი მაღალი ტევადობის, ასევე ცირკულაციის და რეგენერაციის სტადიაზე სხვა აბსორბენტთან შედარებით ორთქლის ნაკლები დანახარჯის გამო. გამოთავისუფლებული ორთქლის ხარჯზე დაინერგა კონდენ-

საციური ელექტროსადგური, რის საშუალებითაც ქარხანა გამოიმუშავებს ელექტროენერგიას.

ციანმჟავას წარმოებაში პოლიმერიზაციის პროცესის თავიდან აცილების მიზნით წლების განმავლობაში გამოიყენებოდა ორთოფოსფორმჟავა, რომელიც კონტაქტური აირებიდან იკავშირებდა ნარჩენ ამიაკს. წარმოებაში არსებული ტექნოლოგიური რეჟიმებიდან გამომდინარე, ორთოფოსფორმჟავას მხოლოდ საერთო რაოდენობის შესამედს აქვს უნარი ამიაკთან წარმოქმნას მდგრადი ერთხანაცვლებული ფოსფატი, შესაბამისად სისტემაზე ის მუშაობდა როგორც ერთფუძიანი მჟავა. მოგვიანებით ორთოფოსფორმჟავას ჩანაცვლება მოხდა უფრო მაღალტექნოლოგიური აბსორბენტით – მმარმჟავათი. მმარმჟავა ერთფუძი-

ნი აქროლადი მჟავაა, რომელსაც ორთოფოსფორმჟავასაგან განსხვავებით აქვს უნარი მოახდინოს ციანმჟავას სტაბილიზაცია როგორც თხევად, ისე აირად ფაზაში და ამიაკთან წარმოქმნას სტაბილური ნაერთი ამონიუმის აცეტატი. ახალი ინჰიბიტორის დაწერვამ წარმოება გახადა უფრო სტაბილური და უსაფრთხო.

საკვანძო სიტყვები: აბსორბცია-რექტიფიკაციის სტადია; აბსორბენტი; აბსორბციის სტადია; აბსორბციის ხარისხი; აქტივაცია; მეთილდიეთანოლამინი; ნახშირორჟანგის მიმართ ტევადობა; ორთოფოსფორმჟავა; პიპერაზინი; ციანმჟავას პოლიმერიზაცია; ძმარმჟავა.

შესავალი

სს „რუსთავის აზოტში“ ამიაკისა და ციანმჟავას წარმოებები მუშაობს დაახლოებით 7 ათეული წლის განმავლობაში და ამ წარმოებებში ერთ-ერთი ტექნოლოგიური სტადია არის აბსორბციის სტადია.

ამიაკის წარმოებისათვის ბუნებრივი აირი პირველ ეტაპზე გადის პირველადი და მეორადი რიფორმინგის სტადიებს. პირველადი რიფორმინგის სტადიაზე ბუნებრივი აირისა და წყლის ორთქლის ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული წყალბადი და ნახშირჟანგი გადის მეორადი რიფორმინგის სტადიას. მეორადი რიფორმინგის სტადიაზე, პირველადი რიფორმინგის მიღმა გასული, გარდაქმნების გარეშე არსებული, მეთანი განიცდის კონვერსიას, რის შედეგადაც მიიღება დამატებითი წყალბადი და ნახშირორჟანგი. ნახშირჟანგი შემდეგ დაბალტემპერატურული და მაღალტემპერატურული

კონვერსიის სტადიებზე წარმოქმნის დამატებითი რაოდენობის ნახშირორჟანგს და წყალბადს. ზემოთ ჩამოთვლილი ტექნოლოგიური სტადიების შემდეგ კონვერტირებულ აირში გროვდება მნიშვნელოვანი რაოდენობის ნახშირორჟანგი. ამიტომ კონვერტირებული აირი საჭიროებს მისგან გაწმენდას.

ციანმჟავას წარმოებისთვის აბსორბციის სტადია გამოიყენება კონტაქტური აირებიდან ამიაკის შთანთქმისათვის. პლატინის კატალიზატორის ზედაპირზე წარმოიქმნება ციანმჟავა და ციანმჟავასთან ერთად კონტაქტურ აირებში ასევე გვაქვს ამიაკი, რომელიც არის ციანმჟავას პოლიმერიზაციის ინიციატორი. სწორედ ამიტომ უნდა იქნეს ის მოცილებული კონტაქტური აირებისგან.

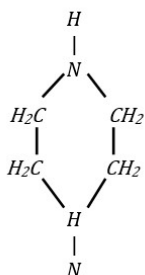
ძირითადი ნაწილი

ზოგადად ამიაკის წარმოებებში კონვერტირებული აირის გასაწმენდად გამოიყენება სხვადასხვა აბსორბენტი. მათ შორის არის პოტაში, მონოეთანოლამინი, მეთილდიეთანოლამინი, აქტივირებული მეთილდიეთანოლამინი და სხვ.

სს „რუსთავის აზოტის“ ამიაკის წარმოებაში წლების განმავლობაში იყენებდნენ მონოეთანოლამინს, რომლის საშუალებითაც კონვერტირებული აირი ნახშირორჟანგისგან იწმინდებოდა. მონოეთანოლამინი, როგორც აბსორბენტი, ხასიათდება უარყოფითი ტექნოლოგიური თვისებებით, რაც იმით გამოიხატება, რომ გარკვეული დროის ექსპლუატაციის შემდეგ მონოეთანოლამინი ხდება კოროზიული, როგორც უჟანგავი, ისე ჩვეულებრივი ფოლადის მიმართ, რაც იწვევს სისტემაზე აბსორბენტის გაშვებების წარმოქმნას.

$\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ მონოეთანოლამინი

$\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ მეთილდიეთანოლამინი



პიპერაზინი

გარდა ამისა, მონოეთანოლამინის ხსნარი შეზღუდულია კონცენტრაციით. კონვერტირებული აირის ნახშირორჟანგისაგან გასაწმენდად საჭიროა მონოეთანოლამინის ხსნარის მაღალი ცირკულაცია. თვითონ სისტემაზე მონოეთანოლამინი ცირკულირებს აბსორბერსა და რეგენერატორს შორის და, შესაბამისად, ხსნარის დაბალი კონცენტრაციის გამო, ცირკულაციაზე მაღალი ხარჯია, ხოლო შესაბამისად რეგენერაციაზე საჭიროა დიდი რაოდენობის ორთქლის მიწოდება. ეს კი განპირობებულია იმით, რომ მონოეთანოლამინის ხსნარს არ შეუძლია ნახშირორჟანგის დიდი რაოდენობის ათვისება. ზოგადად აბსორბენტებს ამიაკის წარმოებაში აქვს გარკვეული ტევადობა ნახშირორჟანგის მიმართ და მონოეთანოლამინი ამ მხრივ ხასიათდება ნახშირორჟანგის დაბალი ტევადობით.

ჩამოთვლილი უარყოფითი ტექნოლოგიური თვისებებიდან გამომდინარე, მონოეთანოლამინის ხსნარი საჭიროებდა უფრო მაღალტექნოლოგიური აბსორბენტით ჩანაცვლებას. მოძიებული და შესწავლილ იქნა მსოფლიოს წამყვანი წარმოებებისა და მეცნიერების მიერ აღმოჩენილი ახალი აბსორბენტის მეთილდიეთანოლამინის გამოყენება. მეთილდიე-

თანოლამინს ნახშირორჟანგის მიმართ დიდი ტევადობა ახასიათებს, საჭიროებს ხსნარის ნაკლებ ცირკულაციას და, შესაბამისად, ორთქლის ნაკლები რაოდენობის ხარჯვას რეგენერაციის სტადიაზე. გარდა ამისა, მეთილდიეთანოლამინის ხსნარი არ არის კოროზიული და მის უსაფრთხო და ხანგრძლივ გამოყენებას უწყობს ხელს. ცალკე მეთილდიეთანოლამინი აბსორბციის მაღალეფექტურობას არ განაპირობებს, თუ ის არ იქნება აქტივირებული.

ჩვენს შემთხვევაში მეთილდიეთანოლამინი აქტივირებულია პიპერაზინით. პიპერაზინი არის ორფუძიანი ამინი, უფრო მეტი რეაქციისუნარიანობით, ვიდრე მეთილდიეთანოლამინი. მეთილდიეთანოლამინის აქტივაციის არსი სწორედ ის არის, რომ კონვერტირებულ აირში ნახშირორჟანგთან, უპირველეს ყოვლისა, რეაქციაში შედის პიპერაზინი, პიპერაზინი შემდგომ ნახშირორჟანგის მოლეკულას „გადასცემს“ მეთილდიეთანოლამინის მოლეკულას. პიპერაზინით აქტივირებული მეთილდიეთანოლამინი არის შედარებით მაღალი კონცენტრაციის. ჩვენს შემთხვევაში ის 45 ± 5 %-ის ფარგლებში ცვალებადობს და ნახშირორჟანგის მიმართ მაღალი ტევადობა აქვს. მონოეთანოლამინის ჩანაცვლებამ მეთილდიეთანოლამინით განაპირობა ამიაკის საწარმოში ორთქლის მოხმარების შემცირება. გამოთავისუფლებული ორთქლის ხარჯზე რუსთავის აზოტში დაინერგა კონდენსაციური ელექტროსადგური, რაც გულისხმობს ჭარბი ორთქლის გამოყენების საშუალებით ორთქლის ტურბინისა და, შესაბამისად, ელექტროენერჯის გამომუშავებას.

ამჟამად დანერგილი კონდენსაციური ელექტროსადგურის საპროექტო სიმძლავრე 8 მეგავატია. ამიაკის წარმოებაში მონოეთანოლამინის ჩანაცვლებამ

მეთილდიეთანოლამინით წარმოქმნა საჭიროება, დამუშავებულიყო ახალი აბსორბენტის და, შესაბამისად, მისი აქტივატორის ანალიზის მეთოდები, რაც უკვე განხორციელებული და დანერგილია.

სს „რუსთავის აზოტში“ ციანმჟავას წარმოებაში აბსორბციის პროცესი ხორციელდება გოგირდმჟავას მეშვეობით, რის შედეგადაც მიიღება ამონიუმის სულფატი. აღნიშნული პროცესი ხორციელდება სულფატის სკრუბერში და სკრუბერის მიღმა ადგილი აქვს კონტაქტურ აირებში ამიაკის მინიმალური რაოდენობით გაპარვას, რომელიც შემდგომ ტექნოლოგიურ სტადიაზე, აბსორბცია-რექტიფიკაციის სტადიაზე წარმოქმნის ციანმჟავას პოლიმერიზაციის საშიშროებას.

იმისათვის, რომ არ მოხდეს ამიაკით ციანმჟავას პოლიმერიზაცია, აბსორბცია-რექტიფიკაციის სტადიაზე გამოყენებულია ისეთი აბსორბენტი, რომელშიც არის მჟავური ბუნების ნივთიერება. სისტემაზე მმარმჟავას დანერგვამდე იყენებდნენ ორთოფოსფორმჟავას. ორთოფოსფორმჟავას რამდენიმე ნაკლი აქვს, კერძოდ, მართალია, ორთოფოსფორმჟავა სამფუძიანი მჟავაა, მაგრამ მისი მხოლოდ ერთი წყალბადია გამოყენებული, რადგან მეორე და მესამე ჩანაცვლებული უკვე ქმნის ამიაკის გამოყოფის საშიშროე-

ბას მოლეკულიდანაც, რაც განაპირობებს პოლიმერიზაციას. ამიტომ სისტემაზე რომ არ მოხდეს ციანმჟავას პოლიმერიზაცია, რაც, თავის მხრივ, ფეთქებადსაშიმ გარემოს წარმოქმნას განაპირობებს, საჭირო იყო მისი ჩანაცვლება უფრო მაღალტექნოლოგიური აბსორბენტით. ჩვენს შემთხვევაში იგი ჩანაცვლეთ მმარმჟავათი, რომელიც ერთფუძიანი, აქროლადი მჟავაა და ამიაკთან იძლევა სტაბილურად მდგრად ნაერთს – ამონიუმის აცეტატს, რომელიც შემდგომი ექსპლუატაციის პირობებში არ იშლება. ამიტომ ციანმჟავას წარმოებაში დაინერგა ციანმჟავას პოლიმერიზაციის ინჰიბიტორად მმარმჟავას გამოყენება.

დასკვნა

მმარმჟავას გამოყენებამ მოგვცა შესაძლებლობა, რომ ციანმჟავას წარმოებას ემუშავა სტაბილურად პოლიმერიზაციის გარეშე და შეექმნა წარმოებისათვის უსაფრთხო გარემო. ისევე როგორც ამიაკის სინთეზის შემთხვევაში, ციანმჟავას შემთხვევაშიც საჭირო გახდა აბსორბენტის ანალიზის მეთოდების დამუშავების აუცილებლობა. ჩვენ განვახორციელეთ და დავნერგეთ ახალი აქტივირებული აბსორბენტის ანალიზის მეთოდები.

ლიტერატურა

1. Sintez-oka. (n.d). Methyl-diethanolamine Modified Special. Main Physical and Chemical Indicators <https://sintez-oka.com/products/alkylethanolamines/mdea-ms/> (In Russian);
2. Technological Regulation of Cyanic Acid Workshop. (2017);
3. Ammonia Synthesis Workshop Technological Regulations. (2017);
4. Lavrentiev, I. A. (2001). Analysis of the Use of New Sorbents in the Processes of Absorption Purification of Industrial and Natural Gases From Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide. *JSC Giprogazochistka*. (In Russian);
5. Gaz Surf. Modular solutions for gas processing. (n.d). Amine cleaning.

- https://gazsurf.com/ru/gazopererabotka/oborudovanie/modelnyj-ryad/item/aminovaya-ochistka?fbclid=IwAR0_VZmVQwOfn_Rvn1bM-cAGHMPCAowBdy4i88WtalyNhXv9QX4vwqaRfmc (In Russian);
6. Panzhev, O. Kh., Kenzhaev, B. N., Zavkiev, M. Z. (2020). Improving the efficiency of regeneration gas purification at amine desulfurization units. *Universum: Chemistry and Biology*, 12(78).
URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10975> (In Russian);
 7. Sokolov, R. S. (2001). *Chemical technology*. Volume 1.
 8. Orthophosphoric acid. (n.d). In *Wikipedia*. https://ru.wikipedia.org/wiki/Ортофосфорная_кислота (In Russian);
 9. Gvasalia, L., Barateli, N., Kukuladze, M. (2019). *Bound Nitrogen Technology*. Tbilisi: Georgian Technical University. (In Georgian);
 10. Tovazhnyansky, L. L., Loboiko, O. Ya., Grin, G.I. (2007). *Bound Nitrogen Technology*. Kharkov: Kharkiv Polytechnic Institute. (In Ukrainian);
 11. Tovazhnyansky, L. L., Loboiko, O. Ya., Slabunb, I.O. (2001). Methods of calculation in production technology. (In Ukrainian).
-

UDC 546.17

SCOPUS CODE 1501

<https://doi.org/10.36073/1512-0996-2022-2-33-38>

Replacement of Absorbents Used in Ammonia and Cyanic Industries with High-tech Activated Absorbents

Nino Merebashvili Department of Chemistry, Georgian Technical University, Tbilisi, 0160, Georgia, 69, M. Kostava str.
E-mail: nmerebashvili@rustaviazot.ge

Reviewers:

T. Mamagulishvili, Head of JSC Rustavi Azot Centralized Technical Control Division Laboratory, Academic Doctor of Chemistry and Biological Engineering

E-mail: tamuna.mamagulishvili@gmail.com

M. Mshvildadze, Professor, Faculty of Chemical Technology and Metallurgy, GTU

E-mail: maia_mshvildadze@gtu.ge

Abstract. Piperazine-activated methyldiethanolamine was selected from various absorbers to purify the converted gas CO₂ in the production of ammonia in Rustavi Azot. Purification of converted gas from carbon dioxide is intended to protect the ammonia synthesis catalyst from poisoning and deactivation. The absorbent was selected

due to its high capacity with respect to carbon dioxide as well as its lower steam consumption compared to other absorbents during the circulation and regeneration stages. At the expense of the released steam, a condensing power plant was introduced, through which the plant will generate electricity.

In the production of cyanic acid, orthophosphoric acid was used for years to bind the residual ammonia from the contact gases to prevent the polymerization process. Due to the technological modes of production, only one third of the total amount of orthophosphoric acid has the ability to form a stable substituent phosphate with ammonia, hence it worked as a monounsaturated acid on the system. Later orthophosphoric acid was replaced by a more high-tech absorbent — acetic acid. Acetic acid is a single-base volatile acid which, unlike orthophosphoric acid, has the ability to stabilize cyanic acid in both the liquid and gaseous phases and to form a stable compound, ammonium acetate, with ammonia. The introduction of a new inhibitor has made production more stable and safer.

Keywords: absorption; absorption-rectification stage; absorption stage; acetic acid; activation; carbon dioxide capacity; degree of absorption; Methyldiethanolamine; orthophosphoric acid; piperazine; polymerization of cyanic acid.

განხილვის თარიღი 27.02.2022

შემოსვლის თარიღი 22.03.2022

ხელმოწერილია დასაბეჭდად 06.06.2022