

فرایندهای پتروشیمی واحد تولید آمونیاک

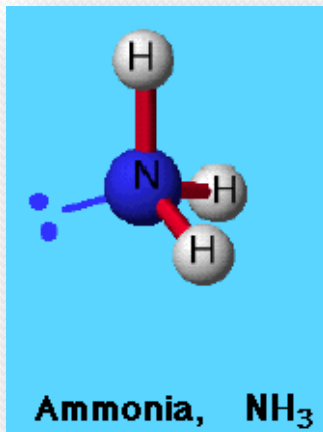


Hiostory

- آمونیاک به شکل نمک آمونیاک نخستین بار توسط شیمیدان مسلمان جابر ابن حیان (شیمیدان ایرانی) Geber در قرن ۸ شناخته شد.
- آمونیاک برای نخستین بار، در سال ۱۷۷۳ میلادی از حرارت دادن کلروآمونیم با آهک توسط پریستلی (priestly) کشف گردید.
- سنتز آمونیاک اولین بار در سال ۱۹۱۲ توسط فرتیز هابر و کارل بوش بنیان نهاده شد.
- اولین واحد تولید آمونیاک ایران در شیراز (سال ۱۳۴۲) احداث گردید.

ویژگیها

- آمونیاک مهم‌ترین ترکیب هیدروژنه ازت، گازی بی رنگ، با مزه فوق العاده تند و زننده که اشک آور و خفه کننده است.
- شکل فضایی آمونیاک هرمی بوده و زاویه پیوندی بین هر دو اتم هیدروژن $107/8$ درجه است.
- گاز آمونیاک از هوا سبک تر بوده و به سهولت به مایع تبدیل می‌شود.
- آمونیاک در آب بسیار محلول بوده و در منفی $77/7$ درجه سانتیگراد منجمد و در منفی $33/3$ درجه سانتیگراد به جوش در می‌آید.



- وزن مخصوص محلول اشباع آمونیاک ۸۸ گرم بر سانتیمتر مکعب است.
- گاز آمونیاک قابل اشتعال و حدود اشتعالش ۱۶-۲۵ درصد حجمی گاز آمونیاک در هوا است.
- مجاورت و تماس آمونیاک با نقره و جیوه تولید " فورمینات نقره و جیوه " می کند که موادی شدیداً قابل انفجار هستند.
- گاز آمونیاک در اثر گرمای بالاتر از ۴۰۰ درجه تجزیه شده و تولید هیدروژن می کند.

مصارف آمونیاک

- حدود ۶۰٪ از تولید جهانی آمونیاک در سال ۲۰۱۱ به تولید کودهای شیمیایی بویژه اوره اختصاص یافته و مابقی جهت ساخت محصولات دیگر صنایع شیمیایی بکار رفته است.
- از آمونیاک جهت تامین ازت مورد نیاز گیاهان در کودهای شیمیایی مانند اوره، نترات آمونیوم، دی آمونیوم فسفات ، و بطور مستقیم یا محلول در خاک بکار می رود.
- آمونیاک مصارف دیگری مانند تهیه اسید نیتریک، دترجنت و تمیز کننده ها، صنایع کاغذسازی، پالایش نفت، صنایع چوب، صنعت نساجی، بخش تبرید و صنعت خنک سازی، صنایع لاستیک و رزین ها، مواد آتش زا و منفجره و در صنایع غذایی استفاده می شود.

محصولات تهیه شده از آمونیاک

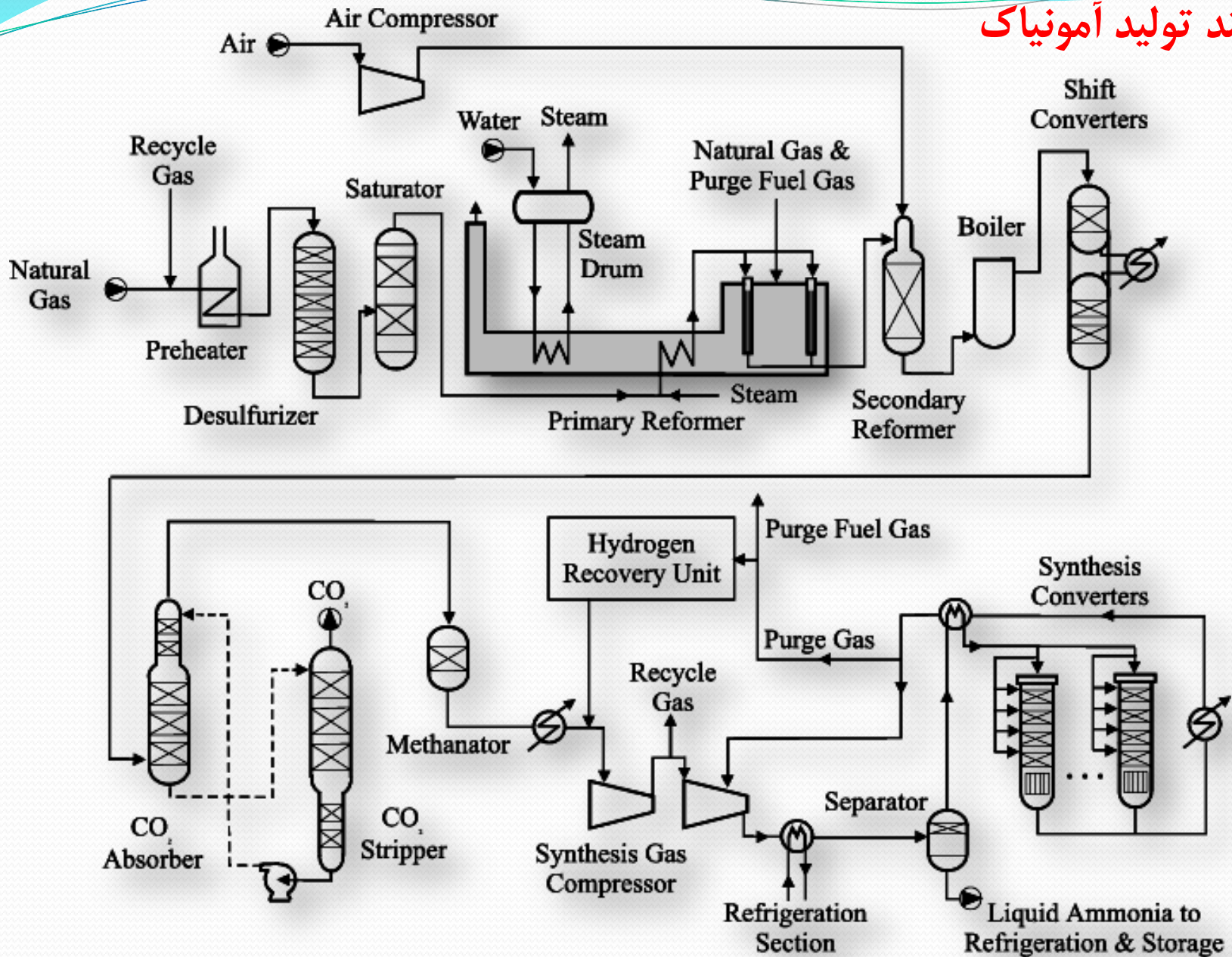
ردیف محصول	ردیف محصول	ردیف محصول	ردیف محصول
1 ملامین	11 اسید نیتریک	21 متیل دی اتانل آمین	31 دی متیل آمین
2 ملامین فرمالدهید	12 دی اتانل آمین	22 اوره- فرمالدئید	32 تری متیل آمین
3 سودااش(کربنات سدیم)	13 اتیلن دی آمین	23 نایلون 6	33 مونو اتانول آمین
4 بی کربنات سدیم	14 دی آتیلن تری آمین	24 نیترو بنزن	34 تری اتانول آمین
5 اسید لاکتیک	15 تری اتیلن تترا آمین	25 آنیلین	35
6 منوآمونیم فسفات	16 تترا اتیلن پنتا آمین	26 هیدروژن سیانید	36
7 دی آمونیم فسفات	17 کاپرولاکتام	27 مونو متیل آمین	37
8 آمونیم فسفات سیال	18 هگزامتیلن دی آمین HMDA	28 پیریدین	38
9 آمونیم سولفات	19 نایلون 66	29 اوره با پوشش گوگردی	39
10 آمونیم نیترات	20 منومتیل آمین	30 اوره با پوشش پلیمری	40

پتروشیمی های تولید کننده آمونیاک

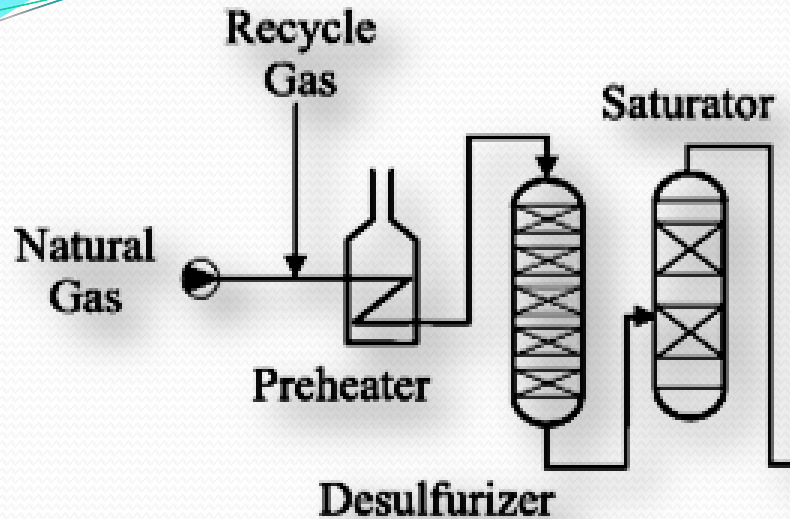
- پتروشیمی شیراز
- (واحد ۱: لیسانس فاسترویلر آمریکا و آمونیاک کازال سوئیس / واحد ۲: لیسانس CI انگلیس)
- پتروشیمی رازی
- لیسانس شرکت کازاله (Ammonia Casale)
- پتروشیمی بجنورد
- (کنرسیوم شرکت های تومن (TOMEN) و کاواساکی ژاپن و شرکت ناموران ایران)
- پتروشیمی پردیس
- (لیسانس Toyo - Chiyoda ژاپن)

- پتروشیمی کرمانشاه
- (طراحی و لیسانس کلاگ)
- طرح آمونیاک ۳ شیراز
- (لیسانس آمونیاکازاله سوئیس)
- طرح آمونیاک گلستان
- (لیسانس واحد آمونیاک از آمونیاکازاله سوئیس و لیسانس واحد اوره از استامی کربن هلند)

فرایند تولید آمونیاک



واحد کراکینگ:



• گاز طبیعی (شامل : ۹۴/۸ متان، ۵ درصد هیدروکربنهای سنگینتر، حدود 800 ppm ترکیبات گوگردی و مقداری آب و دی اکسید کربن) تا دمای 350°C گرم شده و وارد راکتوری پر شده از کبالت-مولیبدن می شود.

• دمای راکتور $300-380^{\circ}\text{C}$ و فشار 40 atm می باشد.

• گازی که از واحد تصفیه گاز خارج شده حاوی مقدار کمی H_2S و سولفور در حالت ترکیب با کربن (مرکاپتان) می باشد در راکتور مرکاپتانهای موجود به H_2S تبدیل می شود.

$$\text{H}_2 + \text{COS} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$$

• جهت جذب H_2S با محلول ۱۵ درصد منواتانول آمین شسته می شود.

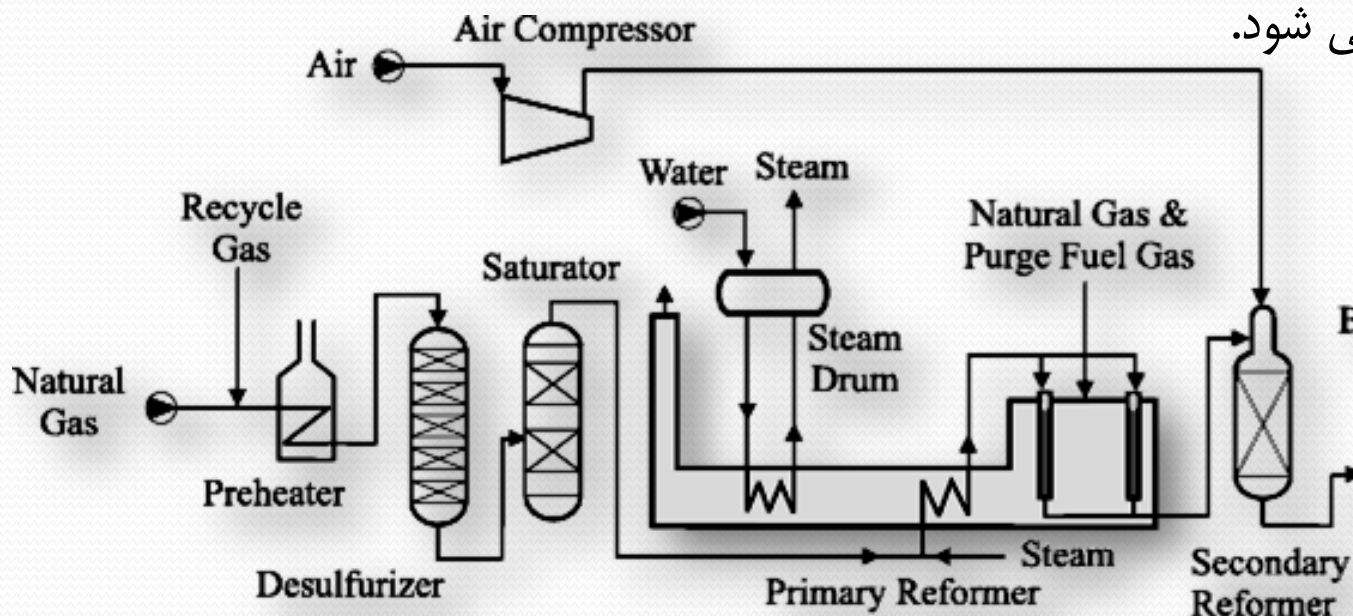


واحد ریفرمر اولیه

- گازهای عاری از ترکیبات گوگردی تا 520°C گرم شده و همراه با بخار آب به واحد ریفرمر اولیه می شود. بخار آب به نسبت بیش از استوکیومتری و حدود ۴ برابر به گاز تزریق می گردد.
- در واحد با تولید هزار تن آمونیاک در روز باید ۷۸ تن بخار در ساعت به $19/2$ تن متان تزریق شود.
- در این ریفرم گاز در حضور کاتالیزور اکسید نیکل به هیدروژن و اکسیدهای کربن تبدیل می شود.

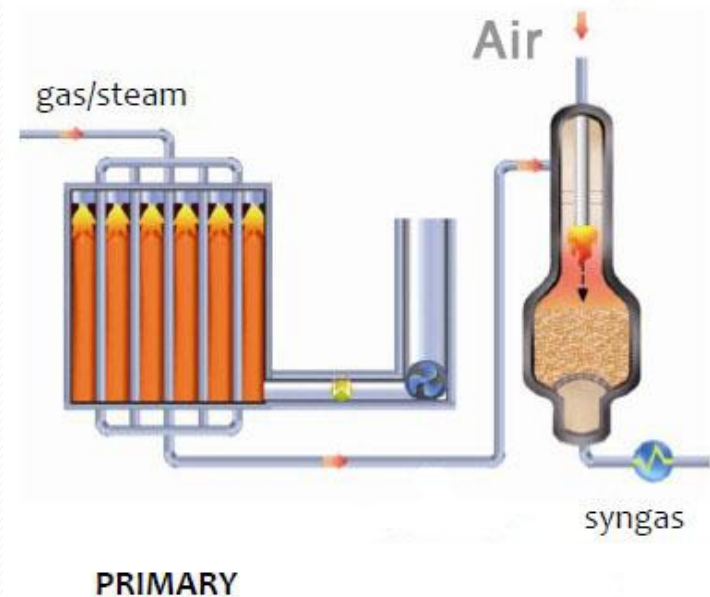


- واکنش در حضور کاتالیست نیکل در دمای $750-780^{\circ}\text{C}$ و فشار بین 30-40 bar انجام شده و حدود ۹۰٪ متان تبدیل می شود.



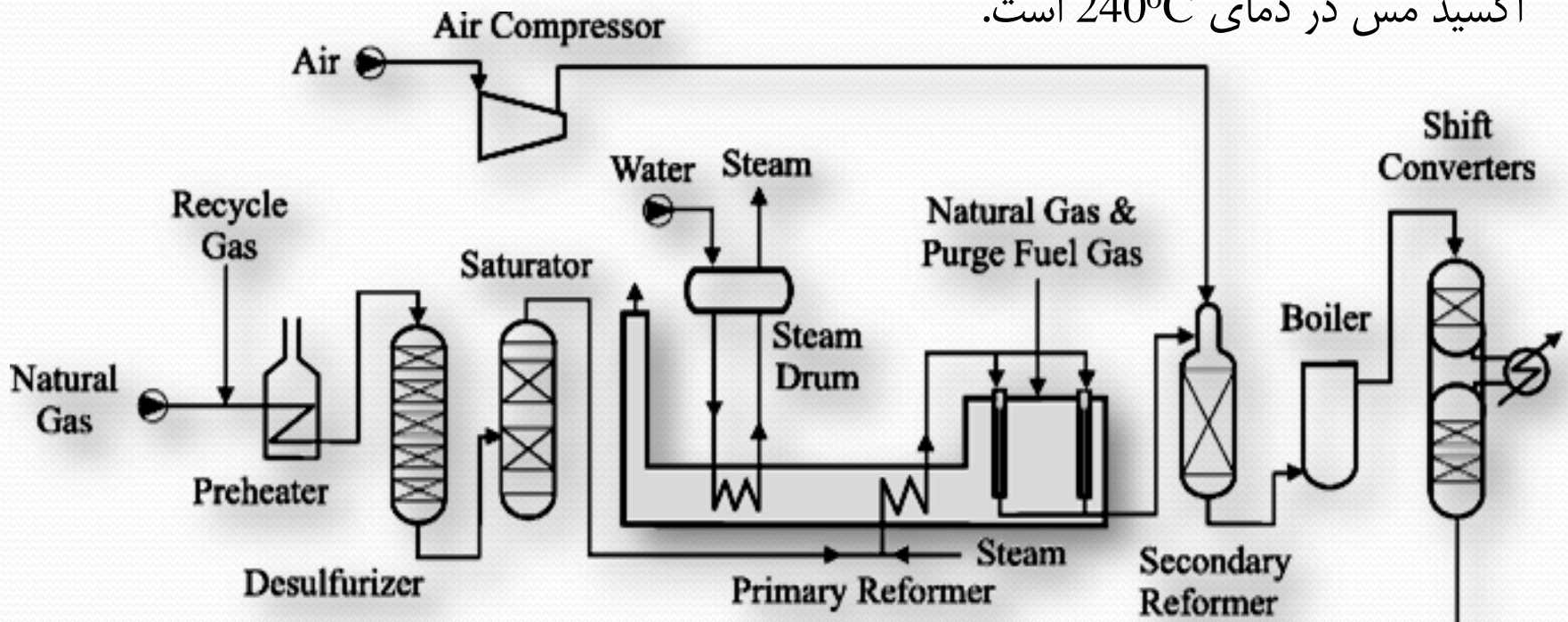
● واحد ریفرمر اولیه

- گاز خروجی جهت تبدیل ۱۰٪ باقیمانده متان وارد واحد ریفرم ثانویه می شود
- در این ریفرم نیز گاز باقیمانده به هیدروژن و اکسیدهای کربن تبدیل می شود.
- گاز با هوا در بالای ریفرمر مخلوط شده و احتراق صورت می گیرد و محصول از روی اکسید نیکل به پایین جریان می یابد.



• واحد تبدیل CO

- گازهای خروجی با دمای 360°C وارد راکتور تبدیل مونواکسید کربن به دی اکسید کربن وارد می شود.
- طبقه اول راکتور (High Temperature Shift) HTS حاوی کاتالیزور اکسید آهن در دمای 370°C و طبقه دوم راکتور (Low Temperature Shift) LTS حاوی کاتالیزور اکسید مس در دمای 240°C است.

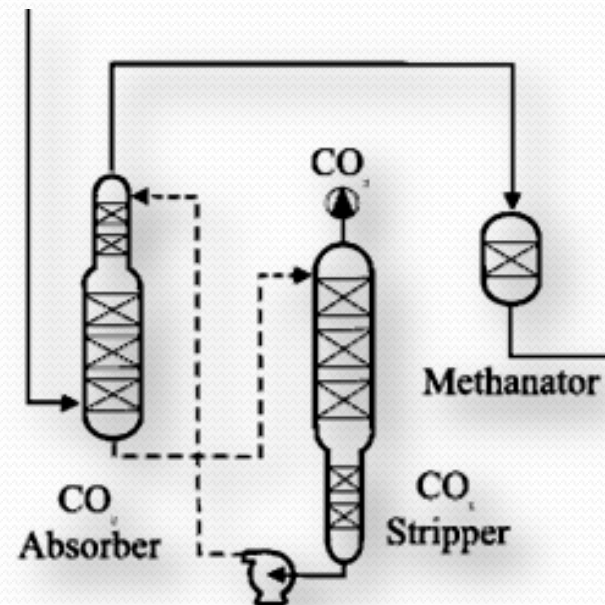




- میزان CO خروجی از HTS حدود ۳٪ می رسد و برای کاهش آن از بستر کاتالیستی LTS استفاده می شود .
- معمولا در طراحی تبدیل CO تولیدی ریفرمر اولیه در HTS و CO تولیدی در ریفرمر ثانویه در LTS به CO₂ در نظر گرفته می شود .
- گاز با دمای ۱۸۰-۱۹۵°C وارد LTS شده و واکنش گرمزای زیر دمای گاز خروجی را به ۲۲۰-۲۳۰°C می رساند.
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \Delta H = - 41 \text{ kJ/mol}$$
- مقدار CO از ۳٪ به زیر ۰/۳٪ رسیده و بستگی به ظرفیت واحد ، دما ، میزان CO ورودی و عمر کاتالیست تغییر خواهد کرد.

● واحد جداسازی CO₂

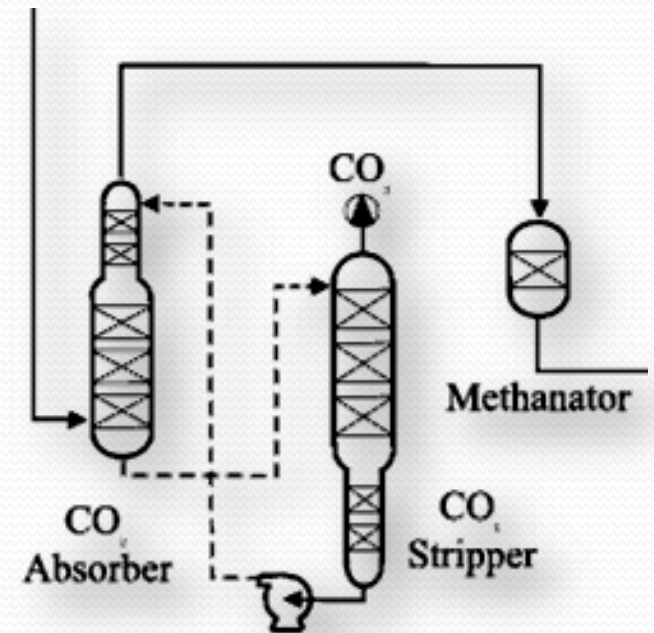
- گاز پروسس ورودی به بخش جذب CO₂ جهت حذف CO₂ با استفاده از یک محلول جاذب در برج جذب وارد و در برج دفع با استریپر با گرم کردن محلول CO₂ جدا می گردد.
- از محلولهای مختلفی مانند محلول ۱۵ درصد منو اتانول آمین برای جذب CO₂ استفاده می شود که بستگی به قدمت ، ظرفیت و طراح تفاوت می کند. جدیدترین ماده جاذب متیل دی اتانول آمین MDEA بوده که در واحدهای آمونیاک پردیس عسلویه ، آمونیاک کرمانشاه و واحد آمونیاک ۳ پتروشیمی رازی استفاده می شود .



محلولهای جاذب CO₂ مورد استفاده در واحدهای آمونیاک

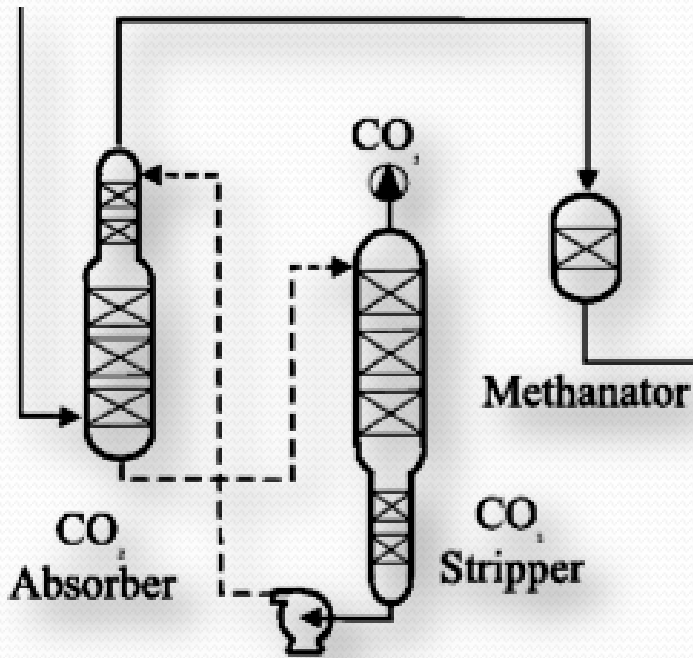
Process	Chemical	Explain
Benfield	Aqueous potassium carbonate	--
DEA/Benfield	Aqueous potassium carbonate with 3% diethanolamine	--
Sulfinol	Sulfolane, water, di-2-propanolamine	--
MEA, DEA	Mono- or di-ethanolamine in aqueous solution	--
MDEA	Aqueous solution of Methyl-di ethanolamine	--
Rectisol	Methanol	--
Catacarb	Aqueous potassium carbonate with borate additive	--
Selexol	Dimethyl ether of polyethylene glycol	--

- محلول خروجی از برج جذب در استریپر گرم و CO_2 آن آزاد شده و با فشار حدود 1bar و خلوص بالای ۹۹٪ به سمت واحد تولید اوره فرستاده و در صورت عدم نیاز واحد اوره به هوا فرستاده می شود .
- هر ساعت حدود ۴۵ تن CO_2 به ازای حدود ۲۰ تن گاز متان در یک واحد آمونیاک هزار تن در روز، تولید می گردد.



واحد متانیتور (Methanator)

- در HTS و LTS سعی شد تمام CO به CO₂ تبدیل و در بخش جذب CO₂، همه آن از گاز جدا گردد.



- مقدار ناچیزی در حد ماکزیمم چند صد ppm از CO₂ و ۰.۶ درصد از CO باقی مانده و باید به نحوی جدا یا به ماده دیگری تبدیل شود.

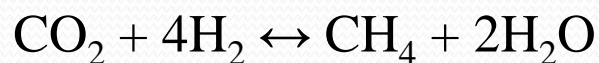
- این دو ماده مسموم کننده کاتالیست کانورتور بوده و همچنین در مجاورت با آمونیاک در کمپرسور سنتز باعث ایجاد کربمات آمونیوم و کربنات آمونیوم در پره های کمپرسور می شود.



- متان مشکلات فوق را نداشته و با تبدیل CO و CO₂ به متان در متانیتور طبق واکنش زیر در مجاورت کاتالیست در دمای حدود ۳۱۰-۲۷۵ درجه سانتی گراد انجام می گیرد :



$$\Delta H = -206.2 \text{ kJ/mol}$$



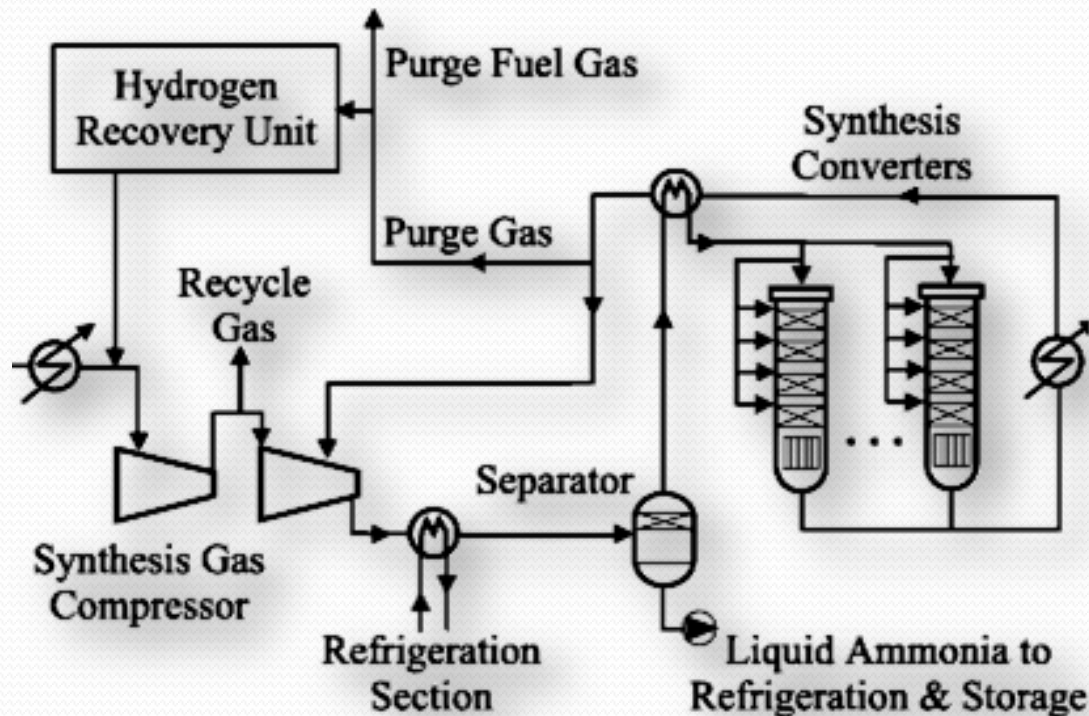
$$\Delta H = -165.0 \text{ kJ/mol}$$

- گاز خروجی از متانیتور در حالت نرمال گرم بوده و در چند مبدل جهت تولید بخار استفاده می شود .

تولید آمونیاک در کانورتور (synthesis converters)

- گازی خروجی متانیتور که به آن گاز سنتز گفته می شود دارای ترکیب درصد بین ۷۵-۷۰٪ هیدروژن ، کمتر از ۵/۰٪ آرگون، ۲۴ تا ۲۸٪ ازت و کمتر از ۲٪ متان است.

- این گاز با فشار حدود 20-26 bar وارد کمپرسور سنتز شده و با فشار 100-170 bar و دمای ۴۰۰-۴۵۰ درجه سانتی گراد وارد راکتور تولید آمونیاک که کانورتور نامیده و با کاتالیست آهن پر شده، می گردد.

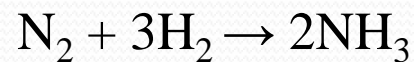




- واکنش گازی تشکیل آمونیاک با کاهش مولها همراه بوده پس با افزایش فشار واکنش به سمت جلو و کاهش مول و در نتیجه افزایش درصد تبدیل می رود.

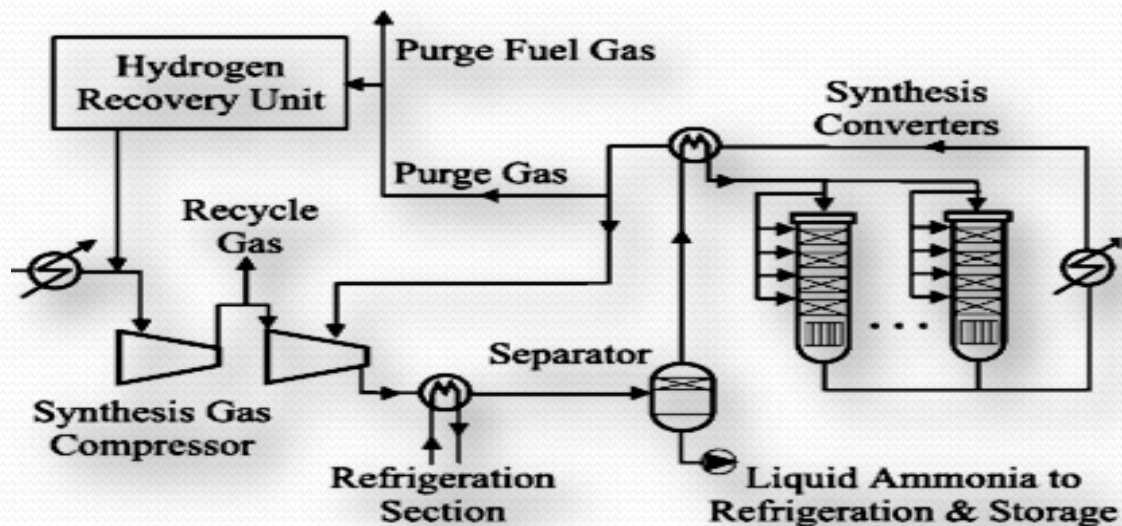
- با افزایش فشار میزان تولید بالاتر می رود.

- افزایش فشار همراه با محدودیت هایی مانند ساخت تجهیزات که با فشار و دمای بالا کارکنند و نیاز به کمپرسورهایی با توان خیلی بالا همراه است .



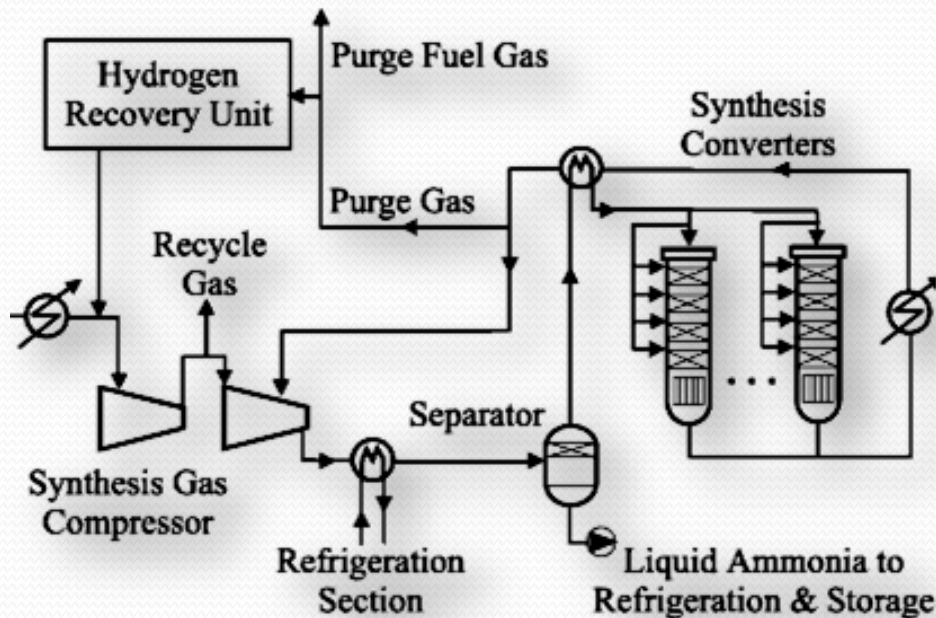
$$\Delta H = - 52.5 \text{ kJ/mol}$$

- بدلیل گرمازا بودن واکنش تولید آمونیاک با خنک کردن گاز و کاهش دمای آن، واکنش به سمت جلو پیش خواهد رفت .
- کانورتور آمونیاک معمولا دارای سه بستر کاتالیست آهن بوده که گاز پس از عبور از هر بستر خنک شده و به بستر دیگر هدایت می شود و حدود ۱۵-۱۸ درصد گاز ورودی به کانورتور تبدیل به آمونیاک شده و خارج می شود .
- این گاز در چند مبدل و چیلر تا حدود ۱۵- خنک شده و آمونیاک گازی آن به حالت مایع درآمده و جدا می گردد .
- باقیمانده گاز سنتز مجدا در کمپرسور سنتز فشرده شده و به کانورتور وارد می شود.



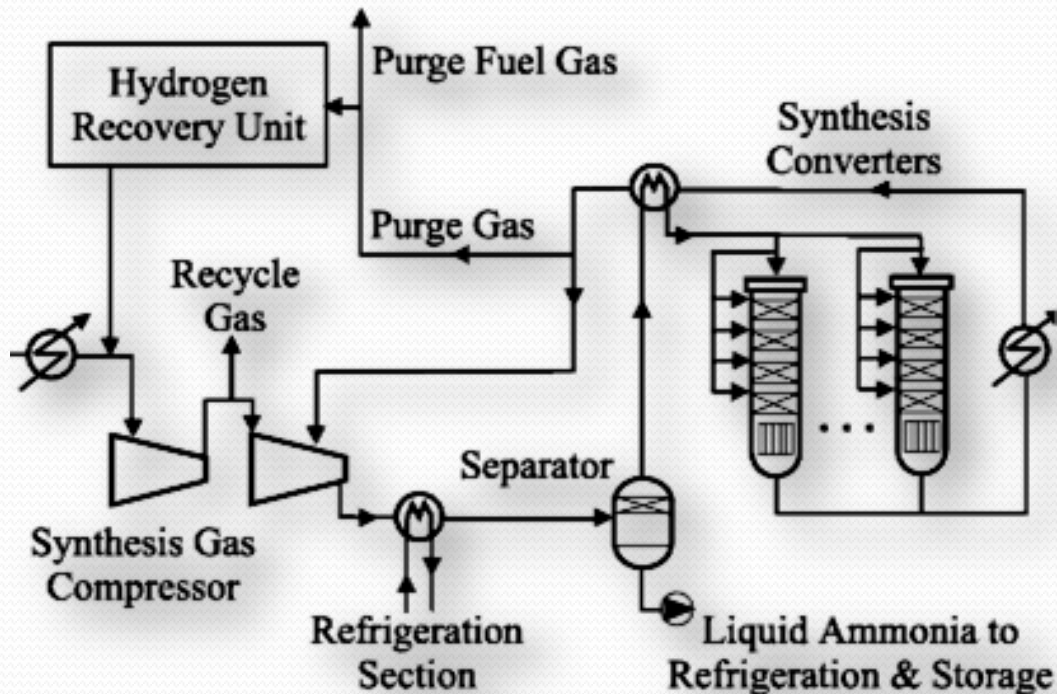
گاز پرچ بخش سنتز

- H_2 و N_2 به شکل آمونیاک از لوپ سنتز خارج شده و درصد CH_4 و Ar (آرگون) و گازهای بی اثر که توسط کمپرسور هوا به پروسس اضافه شده است در لوپ سنتز افزایش می یابد.
- غلظت های بالای ۱۰٪ این گازها در لوپ سنتز، تاثیر منفی روی واکنش تولید آمونیاک داشته و باید غلظت این مواد کاهش داده شود. تنها راه کنترل درصد این مواد بیرون فرستادن جریان از گاز سنتز به بیرون از لوپ سنتز بوده که به این جریان ، گاز پرچ گویند و حدود ۵٪ فلو گاز ورودی به کمپرسور سنتز می باشد.



بخش هیدروژن ریکاوری

- با توجه به ترکیب درصد گاز پرچ (۶۰٪ هیدروژن ، کمتر از ۵٪ آرگون ،حدود ۲۰٪ ازت ، کمتر از ۱۲٪ متان و کمتر از ۳٪ آمونیاک) می توان آمونیاک، هیدروژن و آرگون را بازیافت کرد.
- غلظت آرگون در هوا کمتر از یک درصد است و می توان با استفاده از گاز پرچ و جداسازی آرگون به یک محصول جانبی با ارزش دست یافت. این جداسازی اکنون در واحد آمونیاک ۲ شیراز انجام می گیرد .

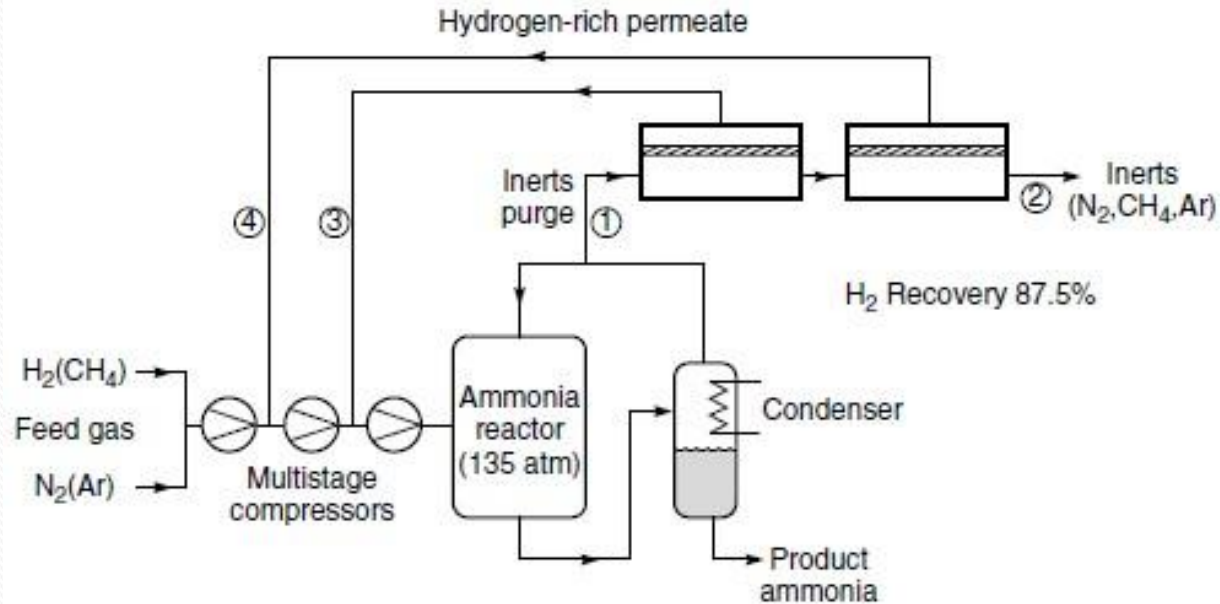




- در بعضی از واحدها مانند آمونیاک ۱ و ۲ رازی، گاز پرچ جهت سوخت ریفرمر اولیه استفاده می شود.

- در واحد آمونیاک پردیس و واحد آمونیاک ۳ رازی جهت بازیافت حدود ۳٪ آمونیاک در گاز پرچ، آنرا وارد برج جذب کرده و با محلول آب، آمونیاک را جذب و در استریپر با گرم کردن محلول آب آمونیاکی، آمونیاک آنرا جدا می کنند. گاز پرچ بدون آمونیاک جهت سوخت ریفرمر اولیه بکار گرفته شده یا ونت می گردد.

بکارگیری ممبران جهت جداسازی هیدروژن از گاز پرج



	Stream Composition (%)			
	Membrane Feed (1)	Membrane Vent (2)	High-Pressure Permeate (3)	Low-Pressure Permeate (4)
Hydrogen	62	21	87.3	84.8
Nitrogen	21	44	7.1	8.4
Methane	11	23	36	4.3
Argon	6	13	2.0	2.5
Pressure (atm)	135	132	70	28
Flow (scfm)	2000	740	830	430

بخش تبرید و جداسازی محصول آمونیاک

- جهت سرد کردن و جدا کردن گاز آمونیاک بصورت مایع از گاز خروجی کانورتور نیاز به سرمایش این گاز تا حدود ۱۵- درجه سانتی گراد است که این عمل با چند مبدل و چیلر انجام می شود.

- با کاهش فشار در چند مرحله ناخالصی های

- موجود در مایع آمونیاک که شامل گاز های

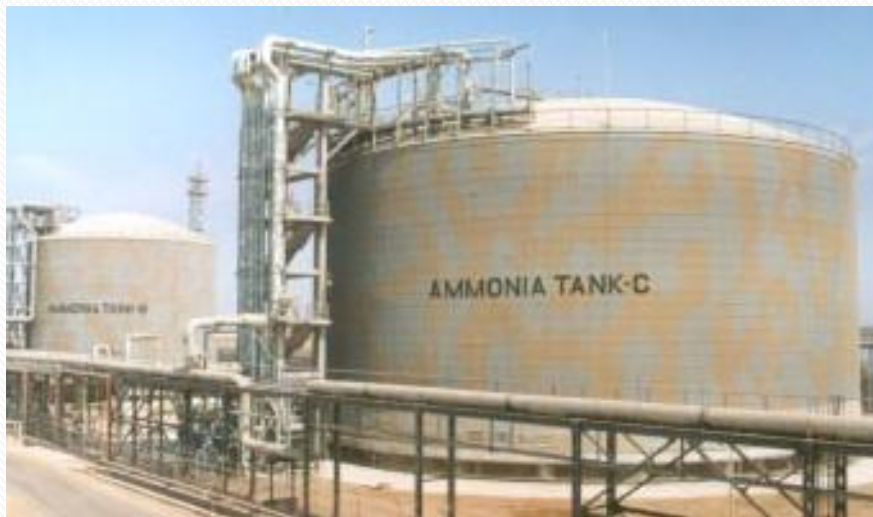
- لوپ سنتز حل شده در آمونیاک مایع بوده

- از آن خارج می شود.



مخازن ذخیره آمونیاک

- با افزایش دما، فشار بخار آمونیاک افزایش داشته و جهت نگهداری آن نیاز به مخازن تحت فشار خواهد داشت .
- محدودیت ساخت مخازن تحت فشار برای حجم بالای تولید و فشار بخار کم آمونیاک در دمای پایین، قابلیت ساخت مخازن بزرگی تا حجم ۳۰ هزار تن یا بیشتر را امکان پذیر ساخته است .
- تولید یک واحد آمونیاک در دمای منفی ۳۳ به مخازن بزرگ آمونیاک با فشار کمتر از ۰.۱ اتمسفر



(تحت وکیوم) فرستاده می شود که در این فشار دمای آمونیاک مایع حدود منفی ۳۳ درجه (نقطه جوش آمونیاک) در حال تعادل با گاز آن بوده و بخارات بالای سطح مایع توسط یک کمپرسور با ظرفیت ۲۰-۵۰ تن در روز گرفته و پس از فشردن و مایع کردن در دمای پایین به مخزن برمی گردد.