

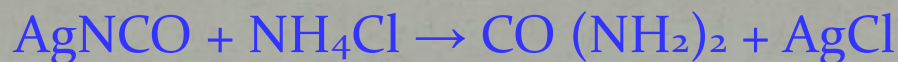
فرایندهای پترو شیمی واحد تولید اوره



Hiostory

- اوره برای نخستین بار، در سال ۱۷۷۳ میلادی توسط شیمیدان فرانسوی به نام هیلاری رول Hillarie Rouelle کشف گردید.

- در سال ۱۸۲۸ میلادی، شیمیدان آلمانی Friedrich، اوره را از واکنش ایزوسیانات نقره با کلرید آمونیوم بدست آورد.



- این اولین باری بود که یک ترکیب آلی به صورت مصنوعی از یک ترکیب غیره آلی حاصل می شد.

اوره (Urea)



- فرمول مولکولی: $\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}$

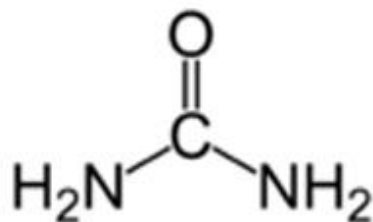
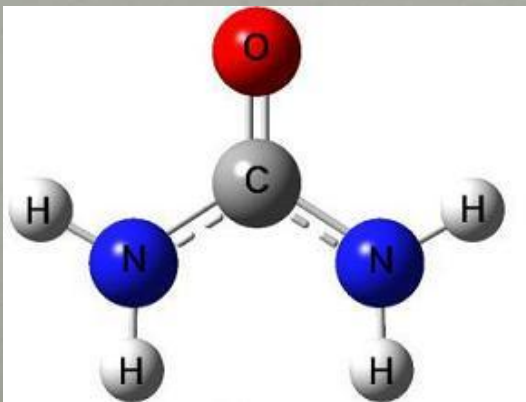
- حالت فیزیکی: جامد

- دمای ذوب: 132.7°C

- جرم مولکولی: 60.06 gr/mol

- چگالی: 1.335 gr/cm^3

- قبل از رسیدن به نقطه جوش تجزیه می شود.



حالت فیزیکی	جامد
شکل فیزیکی	گرانول ، پودر یا گلوله مانند.
رنگ	سفید
بو	وقتی در مجاورت رطوبت قرار می گیرد، کمی بوی آمونیاک می دهد
اسیدیته	۷/۲ (محلول ۱۰٪ اوره در آب)
حلالیت آب	حلالیت بسیار بالایی دارد. (۵۱/۶ میلی گرم در ۱۰۰ گرم یا ۱۰۰ میلی گرم در ۱۰۰ میلی لیتر آب ۲۰ درجه)
حلالیت در حلالهای آلی	در اتانول، متانول و گلیسرین قابلیت انحلال بالایی دارد، در اسیداستیک، پریمیدین و اسید هیدروکلریک حل میشود. در اکثر مواقع در کلروفرم و دی اتیل اتر حل نمی شود و در بنزن غیرقابل حل است.
وزن مخصوص نسبت به آب	۱/۳۳۵ در ۲۰ درجه سانتیگراد، ۱/۳۲۳ در ۲۰ درجه سانتیگراد
حد انفجار پایین	مشخص نشده است.
دمای خود آتشگیری	اطلاعاتی در دسترس نمی باشد.
نقطه اشتعال	اوره قابلیت احتراق در بیشتر موقعیت ها را ندارد.
نقطه ذوب	۱۳۲ درجه سانتیگراد
نقطه جوش	قبل از رسیدن به نقطه جوش، تجزیه میشود.
فشار بخار	۱/۲۱۰۵ میلیمتر جیوه در ۲۵ درجه سانتی گراد (شکل بخار به خود نمی گیرد)
گران روی	۱/۹۶ سانتی پواز در ۲۰ درجه سانتیگراد

کاربردها

❖ کشاورزی



✓ یکی از مواد مهم و حیاتی برای تولید کودهاست.

✓ بیشتر از ۹۰٪ از اوره تولیدی دنیا، به منظور استفاده به عنوان کودهای شیمیایی حاوی نیتروژن است.

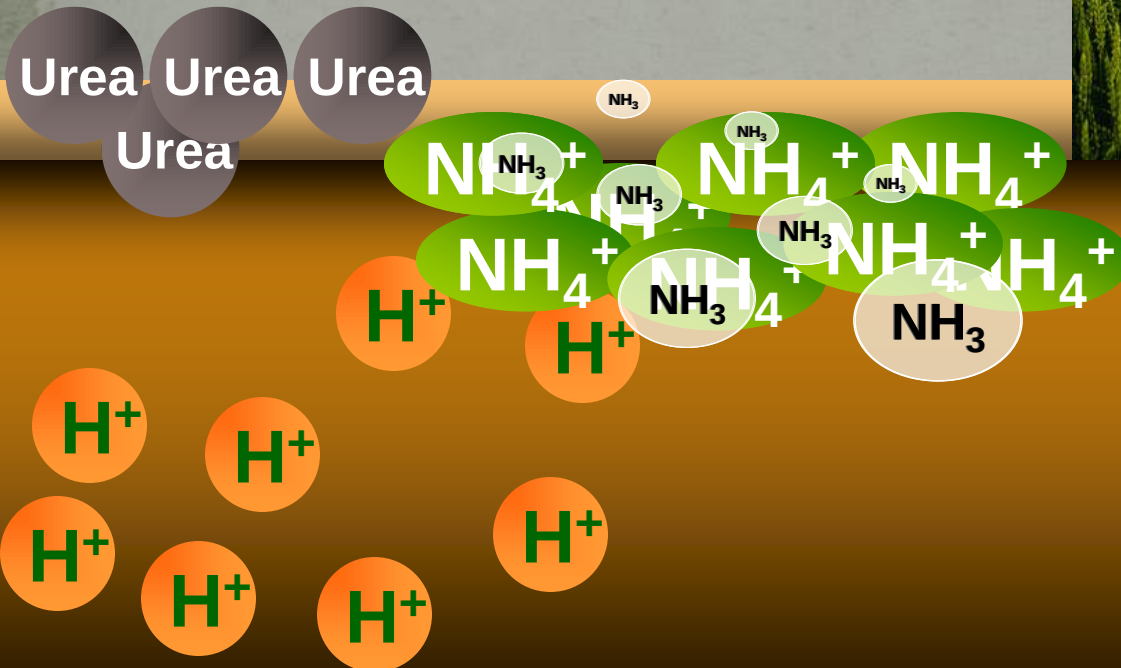
✓ اوره کود مورد نیاز بیش از ۴۰٪ غذای دنیا را تامین می کند.

✓ اوره با ۴۶/۷٪ دارای بالاترین مقدار ازت در میان تمامی کودهای جامد نیتروژنی می باشد.

✓ اوره به عنوان مکمل در خوراک دامداری ها نیز مورد استفاده قرار می گیرد.

هیدرولیز اوره در سطح خاک:

Atmosphere



کاربردها

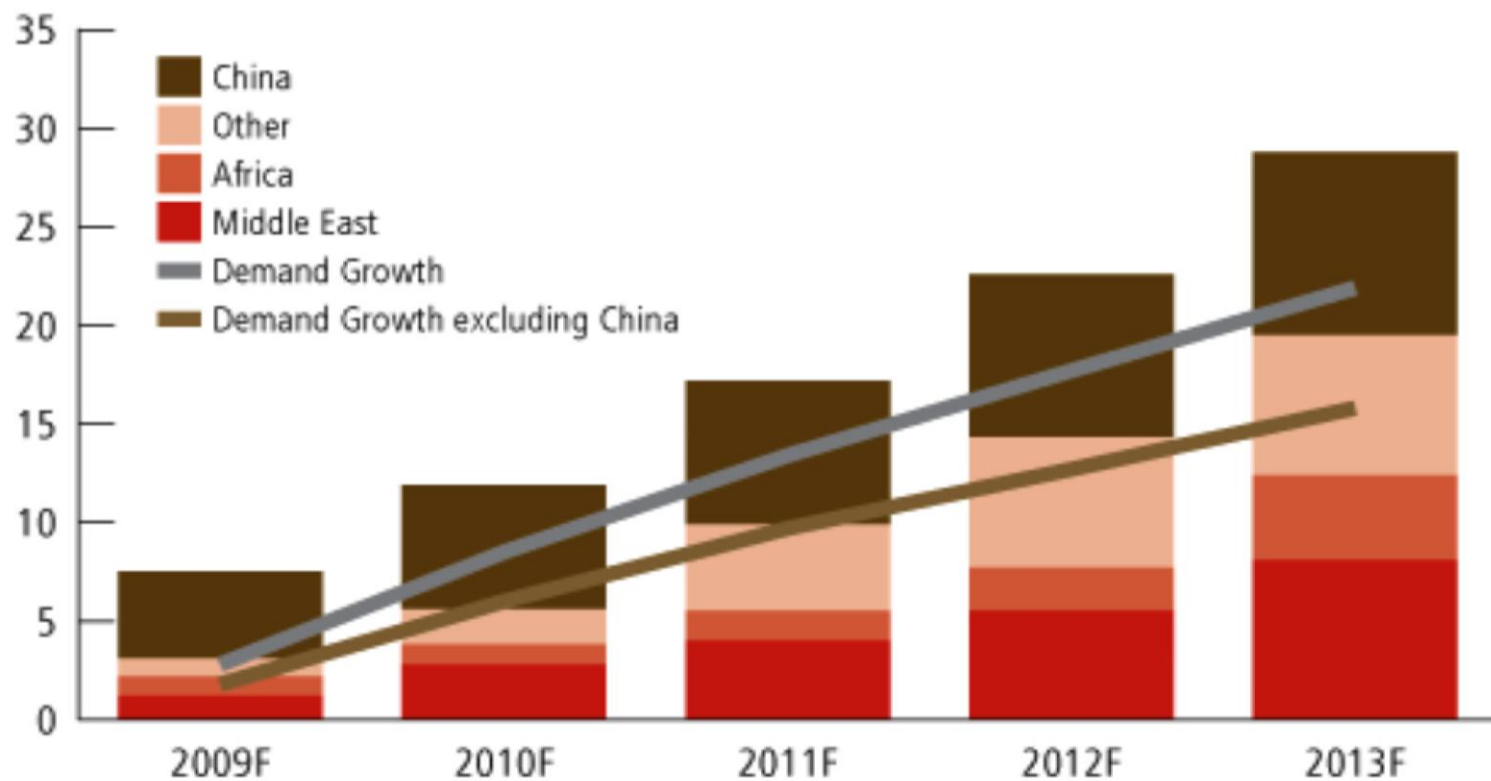
❖ صنایع شیمیایی

اوره ماده اولیه برای تولید بسیاری از ترکیبات شیمیایی مهم است، مانند:

- ✓ رزین‌های اوره فرمالدئید
- ✓ انواع چسب، همچون اوره فرمالدئید و اوره ملامین فرمالدئید
- ✓ سیانات پتاسیم، یکی دیگر از محصولات صنعتی (خوراکی).
- ✓ نیترات اوره، یک نوع ماده منفجره.

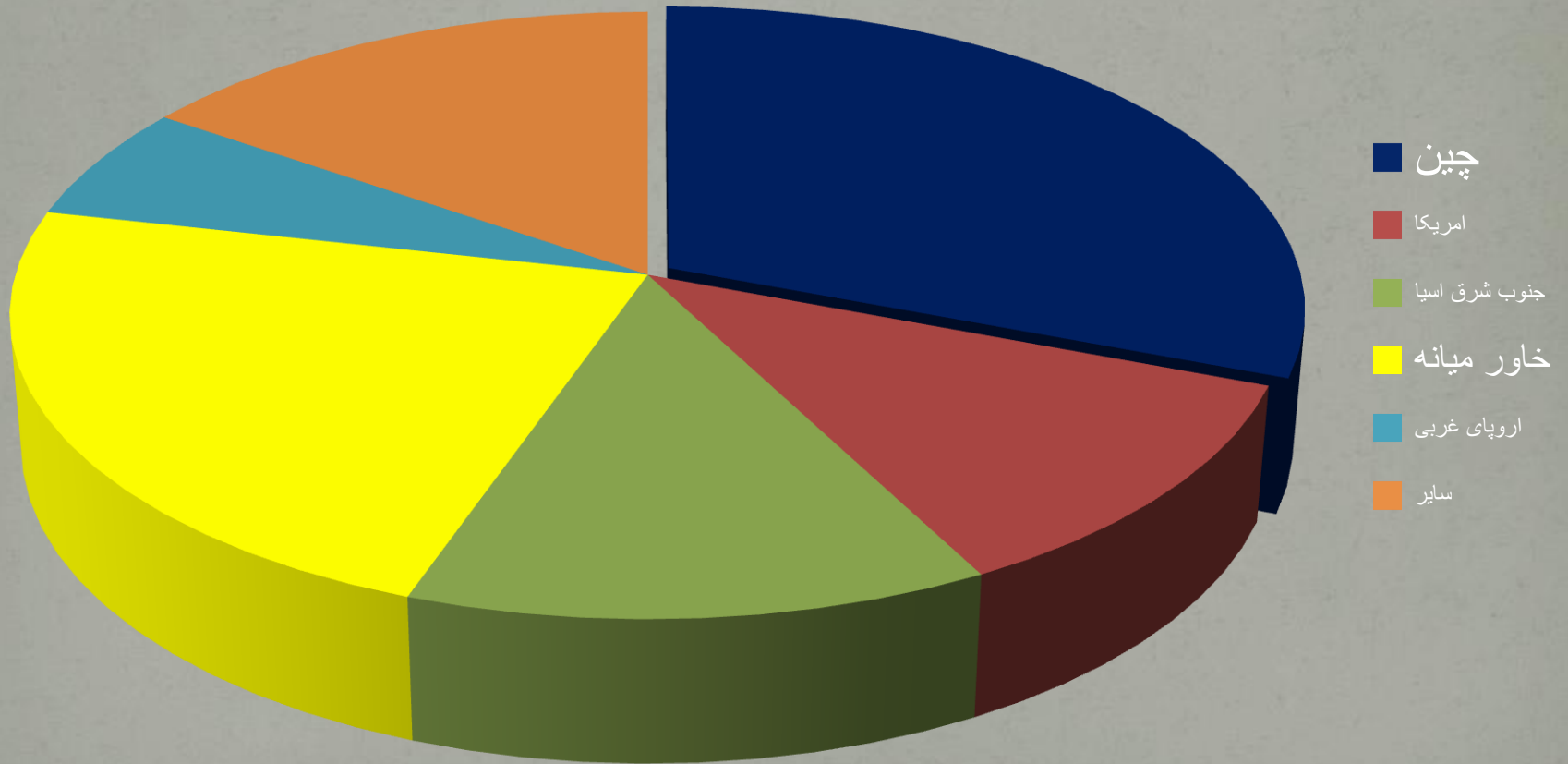
الگوی تولید و مصرف اوره در نقاط مختلف جهان

Million Tonnes Product, Cumulative Growth



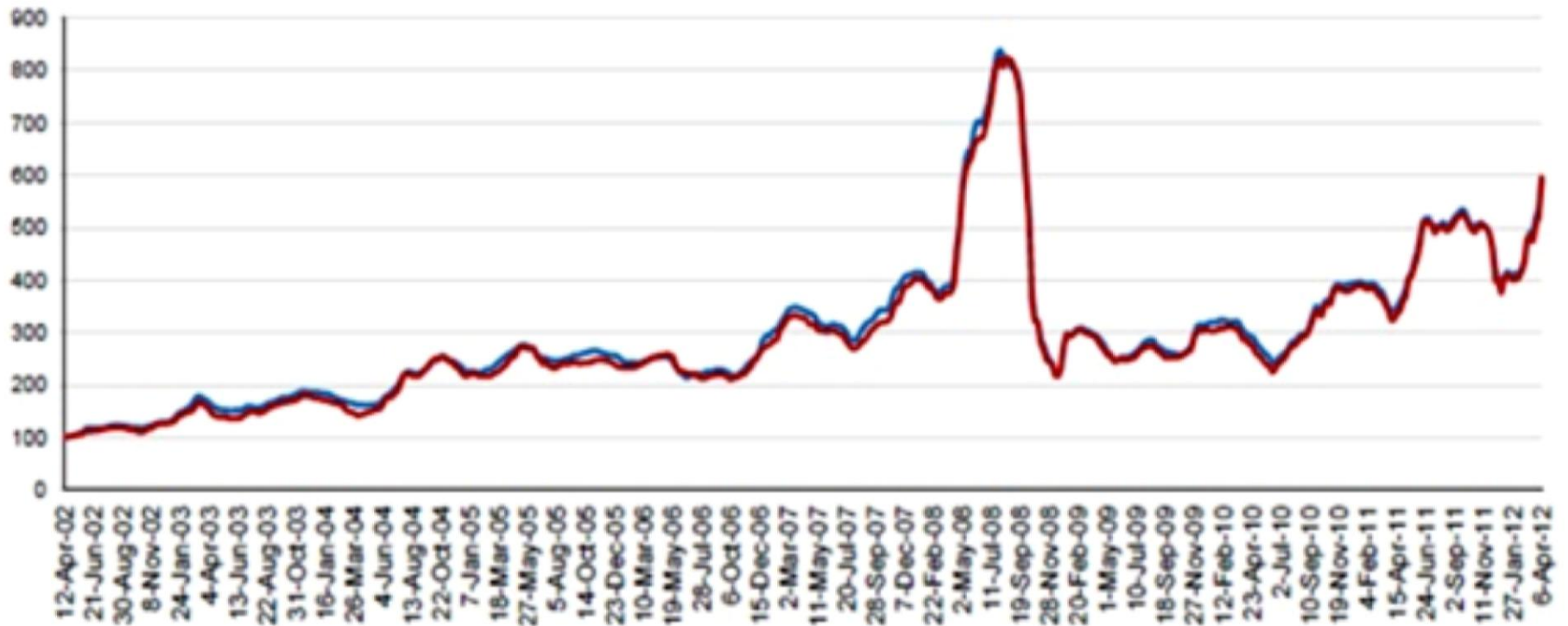
Source: Fertecon, British Sulphur, PotashCorp

مصرف جهانی اوره



بازار جهانی

- قیمت اوره در ده سال گذشته (۲۰۰۲ تا ۲۰۱۲)
- (دلار به تن)



پتروشیمی های تولید کننده اوره در ایران

ظرفیت (هزار تن در سال)	مجتمع پتروشیمی
1075	پتروشیمی پردیس
594	پتروشیمی رازی
495	پتروشیمی شیراز
660	پتروشیمی کرمانشاه
495	پتروشیمی بجنورد (خراسان)



پتروشیمی بجنورد

پتروشیمی کرمانشاه

پتروشیمی رازی

پتروشیمی شیراز

پتروشیمی پردیس

روش های تولید اوره

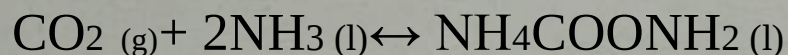
- Once – Through
- Partial recycle
- Total recycle ★

Total recycle

- ✓ Stamicarbon ★
- ✓ Snamprogetti
- ✓ Mitsu – Toatsu (M – T): Before 1990.
- ✓ Advanced Cost and Energy Saving (ACES) :(After 1990),
CUFL

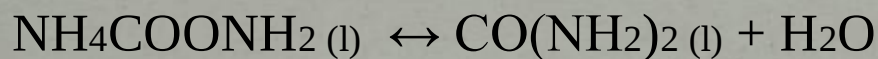
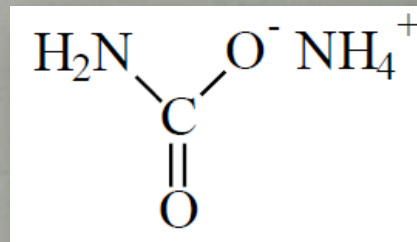
واکنش های اصلی سنتز اوره

- واکنش تشکیل اوره در دو مرحله انجام می گیرد :



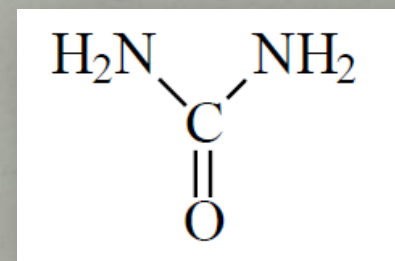
$$\Delta H = -151 \text{ KJ/mol} \quad (\text{گرمایا و بسیار سریع})$$

(کربامات آمونیوم)

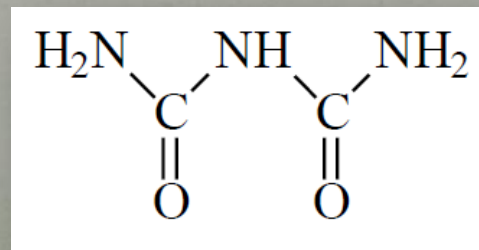


$$\Delta H = 32 \text{ KJ/mol} \quad (\text{گرمایگیر و کند})$$

(اوره)



- واکنش جانبی تشکیل بیوره :



شرایط انجام واکنش

- دمای واکنش:
واکنش در دمای 170°C تا 210°C انجام پذیر است ولی دما باید طوری باشد که:
الف) کربامات آمونیوم مایع باشد (بالای 183 درجه)
ب) تبدیل تعادلی حداکثر باشد (دمای بین 180 تا 190)
- فشار: مطلق $12-30 \times 10^6 \text{ Pa}$ ($15 \times 10^6 \text{ Pa}$)
- نسبت $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ از $1:3$ تا $1:4$
- زمان انجام واکنش: بین 20 تا 30 دقیقه
- مکانیزم واکنش: تا به امروز دقیقاً مشخص نیست

سنتز اوره

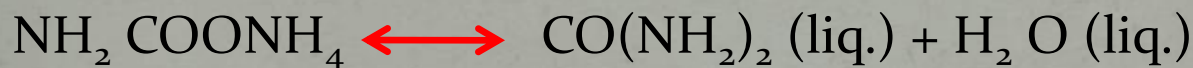
تولید اوره بوسیله دو واکنش امکان پذیر می باشد.

- اولین واکنش عبارتست از مایع نمودن گازهای آمونیاک و گاز کربنیک در تحت فشار و درجه حرارت بالا.



واکنش فوق شدیداً گرمازا بوده و برای اینکه واکنش کامل بشود (کربامات تولید شده تجزیه نشود) گرمای تولیدی باید از سیستم خارج بشود.

- واکنش دوم خارج نمودن یک مولکول آب از کربامات آمونیوم مایع می باشد این واکنش تعادلی و گرماگیر بوده و در فاز مایع انجام می گیرد.



واکنش فوق ضریب تبدیلی بین ۷۰-۵۰ درصد خواهد داشت. زمان لازم برای رسیدن به فاز تعادل بین ۲۰-۳۰ دقیقه می باشد.

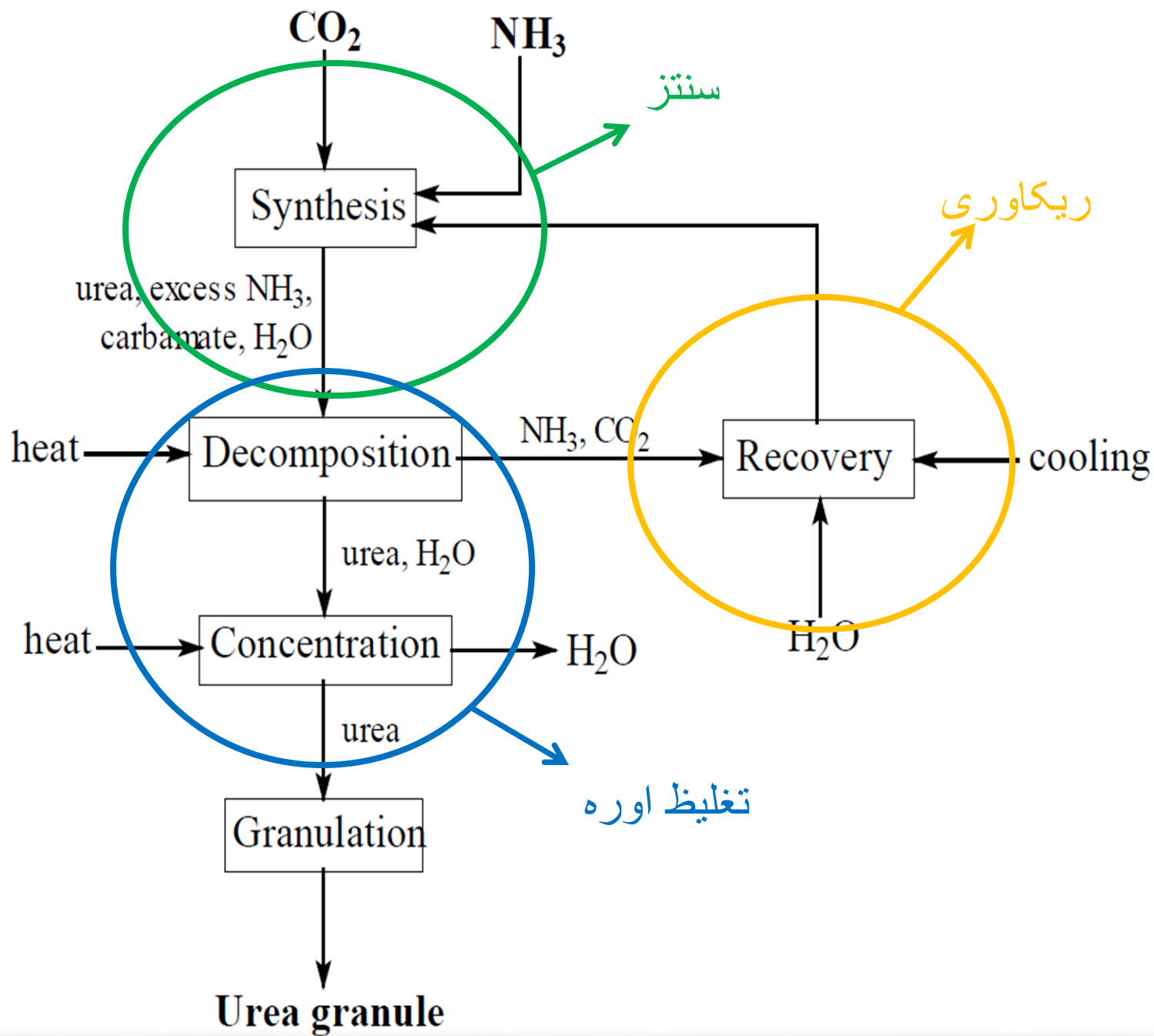
واحدهای تولید اوره:

روش StamiCarbon برای تولید اوره Total recycle process stripping می باشد

- سنتز (استریپر (Stripper) - اسکرابر (Scrubber) - کندانسور - راکتور) به طور کلی اوره فقط در این بخش تولید می شود و تمامی این دستگاهها در فشار و درجه حرارت بالا کار می کنند .

- تغلیظ اوره (رکتیفایر - فلش تانک - ۲ تبخیر کن) در فشار پایین و نهایتاً " در خلاء کار می کنند.

- ریکاوری (گاز آمونیاک ترکیب نشده را به صورت محلول به راکتور باز می گرداند و گاز های بی اثر را به اتمسفر دفع می کند)

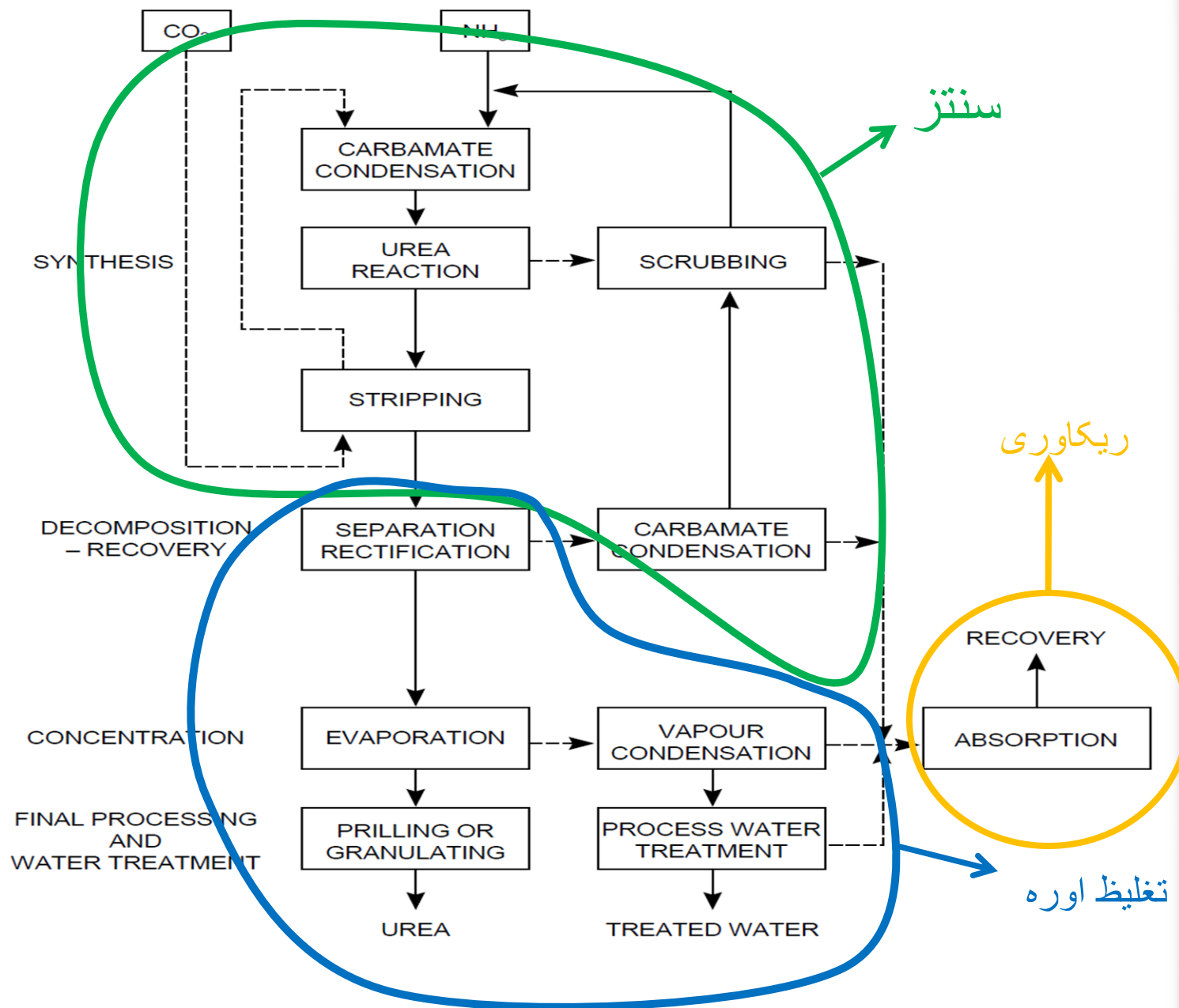


نمودار جعبه ای واحد اوره به تفکیک
واحد های عملیاتی

واحد سنتز

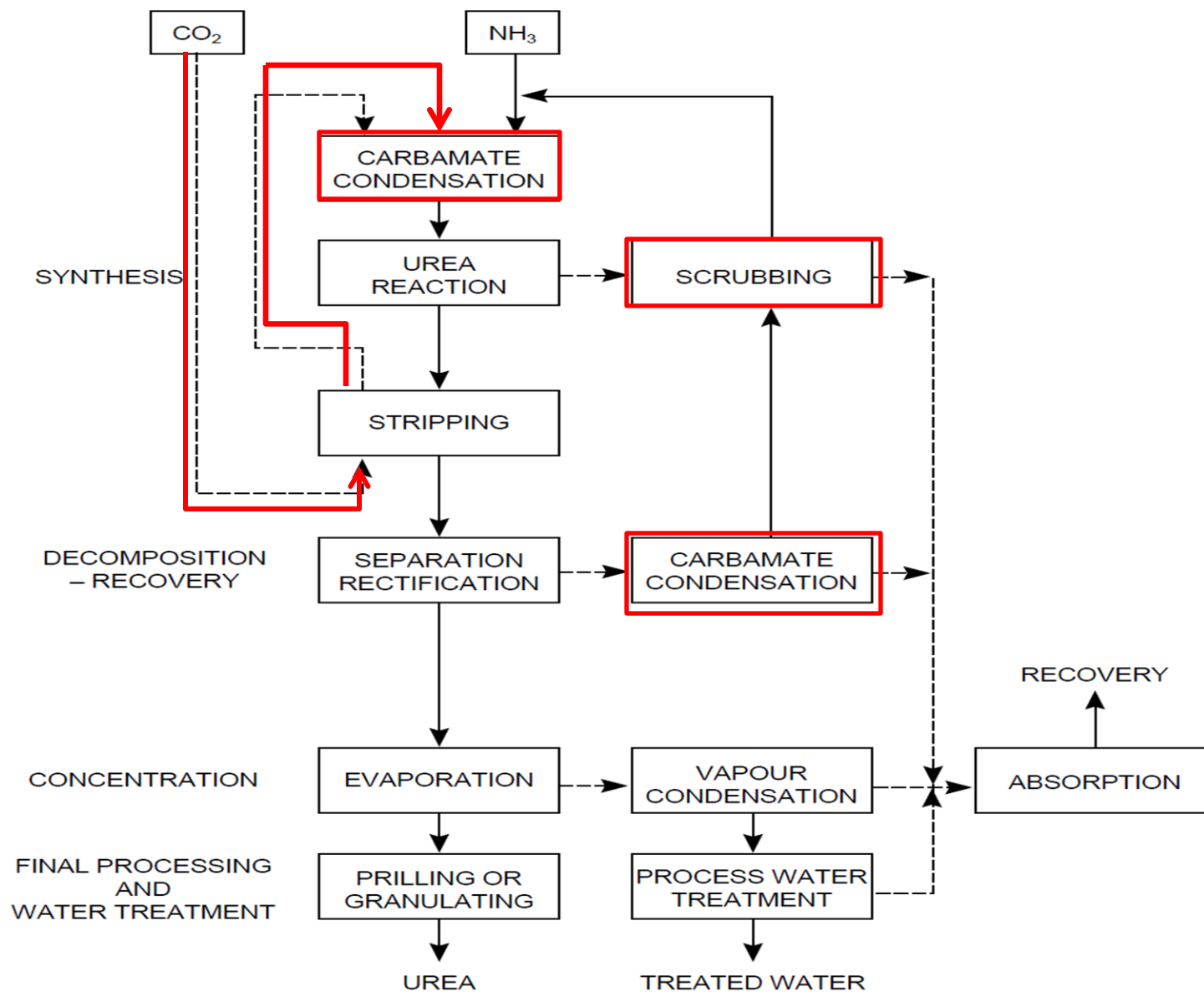
این واحد از ۳ دسته تشکیل شده است :

- بخش سنتز که شامل کندانس راکتور Scrubber و Stripper بوده و به طور کلی اوره فقط در این بخش تولید می شود و تمامی این دستگاهها در فشار و درجه حرارت بالا مار می کنند .
- بخش تغلیظ اوره ، که در فشار پایین و نهایتاً " در خلاء کار می کنند ، شامل رکتیفایر ، فلاش تانک ، و ۲ تبخیر کن می باشد .
- قسمت بازیابی ، که گاز آمونیاک و ترکیب نشده را به صورت محلول به قسمت سنتز برمیگردانند و گازهای بی اثر را به اتمسفر می فرستند .



Total Recycle Of CO2

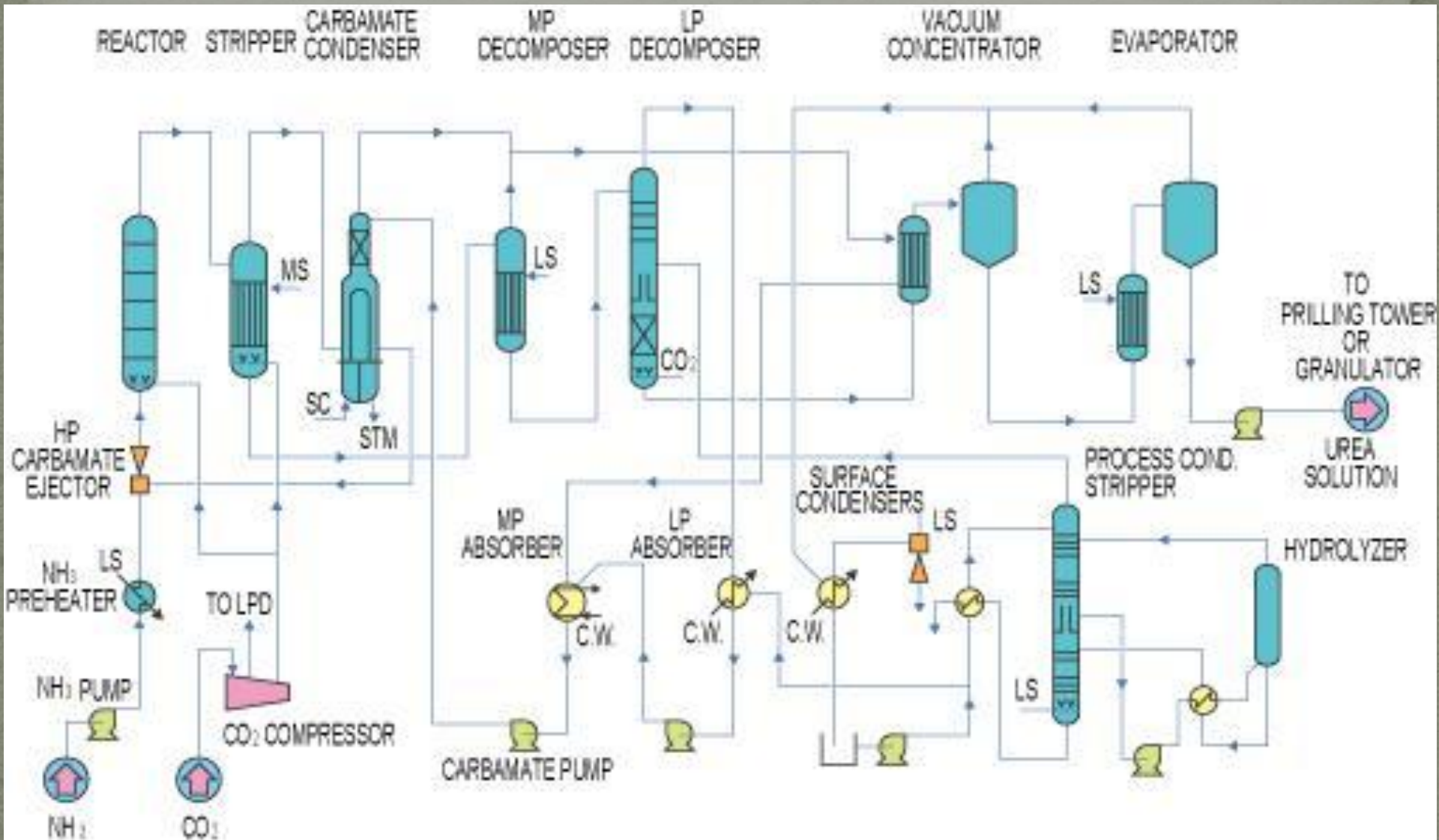
Figure 1 – Block Diagram of a Total Recycle CO₂ Stripping Urea Process.

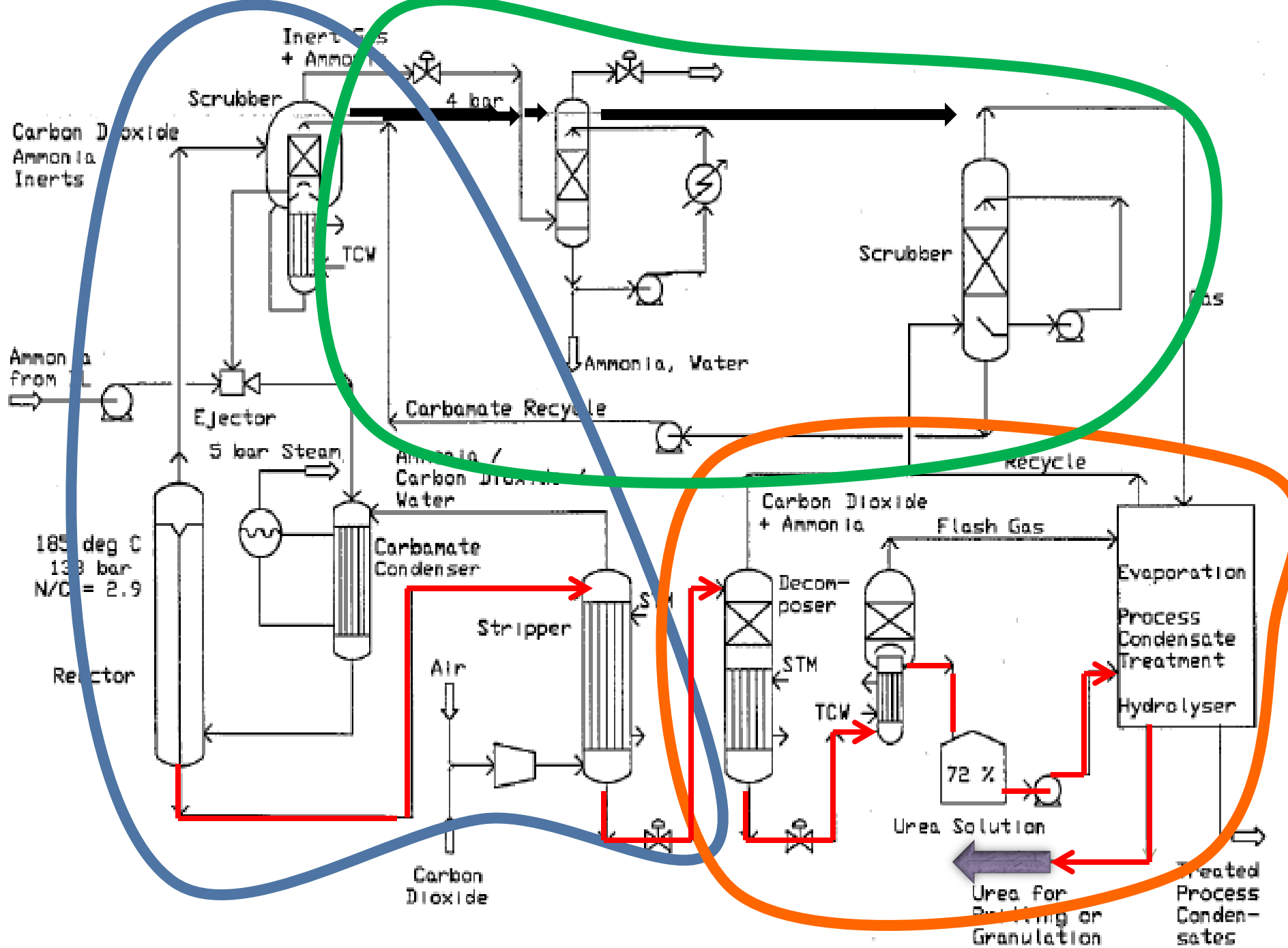


Total Recycle Of CO₂

Figure 1 – Block Diagram of a Total Recycle CO₂ Stripping Urea Process.

دیاگرام فرآیند (PFD)



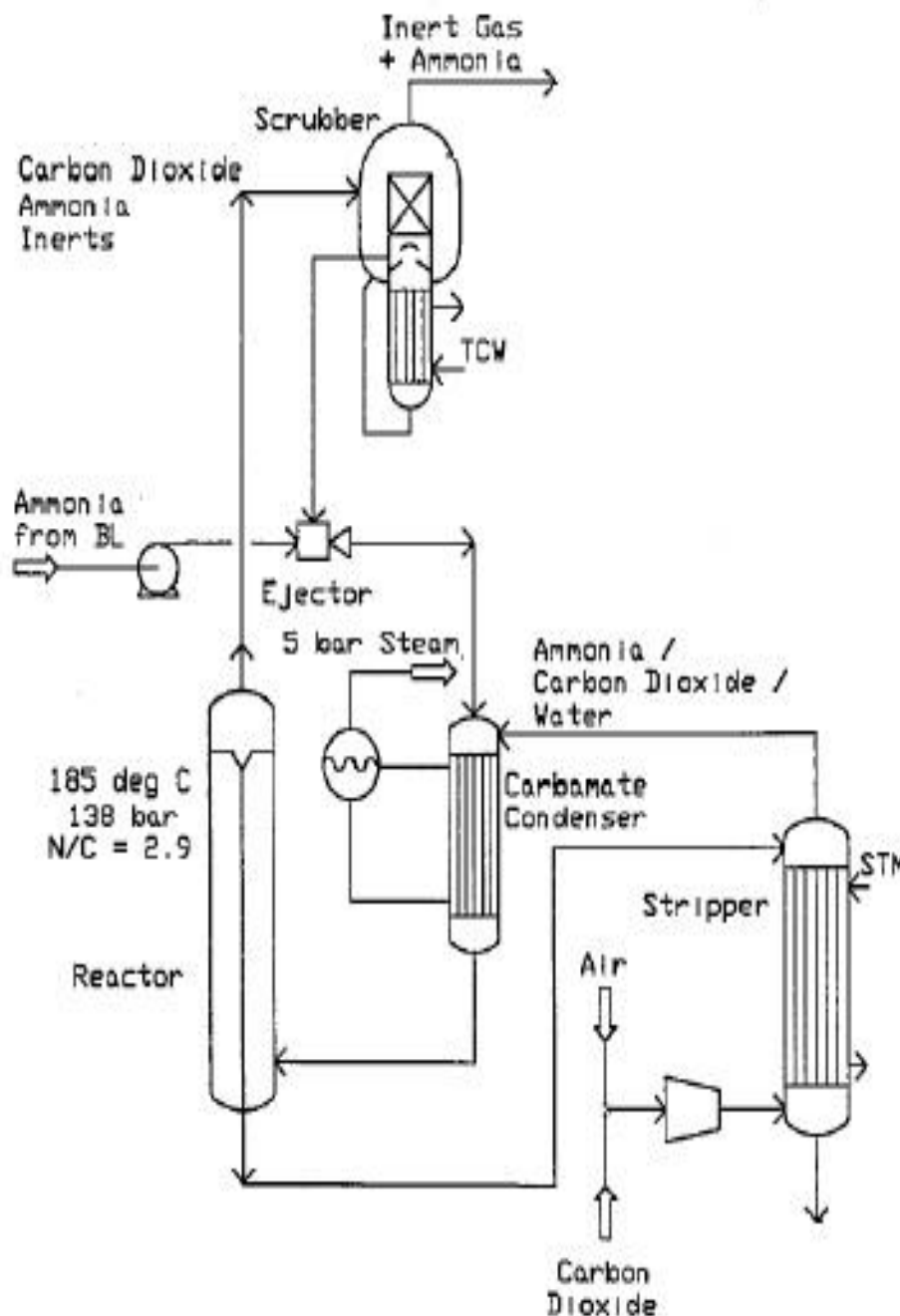


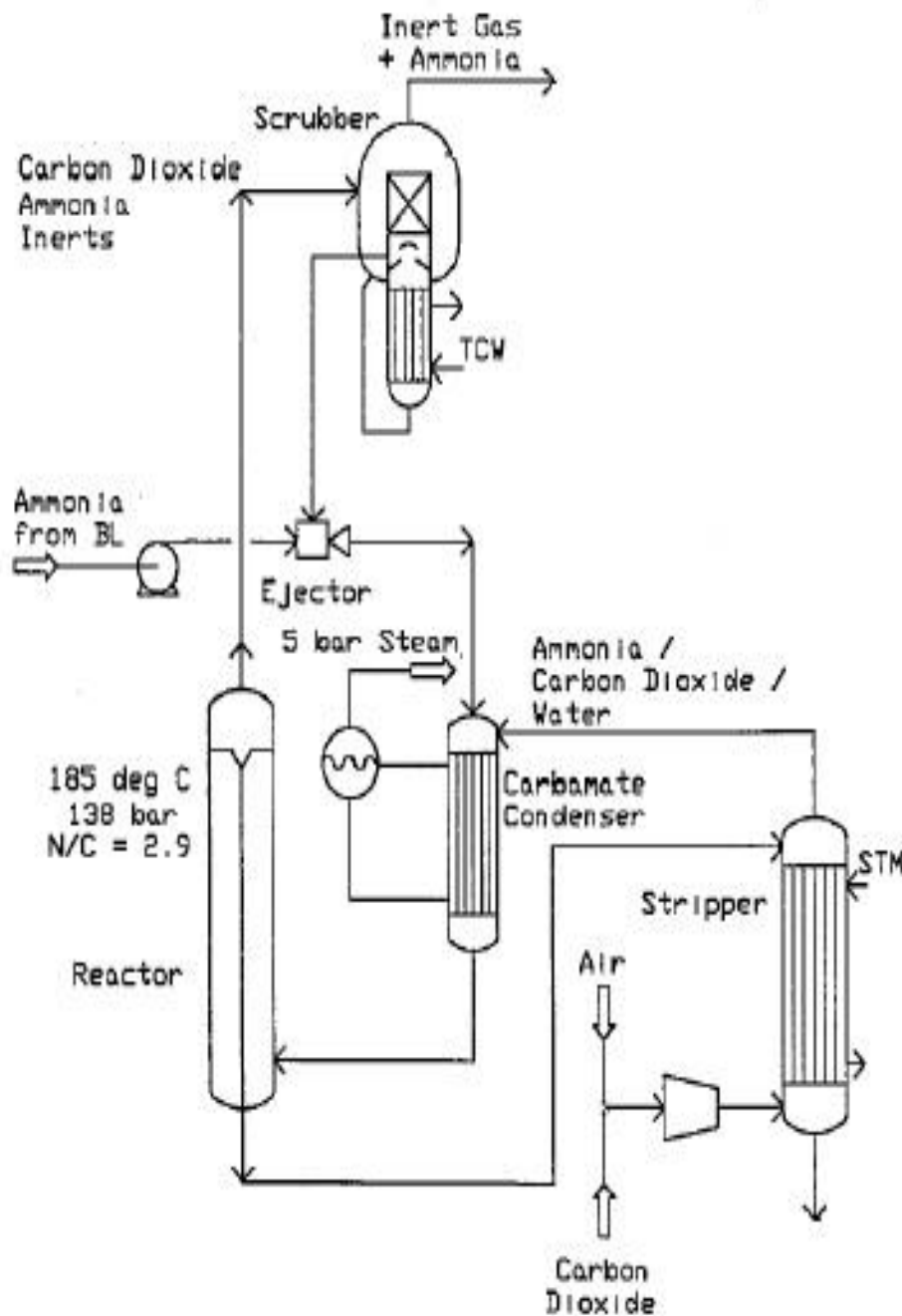
فشردن گاز کربنیک و آمونیاک

گاز کربنیک (CO_2):

گاز کربنیک وارد واحد آبیگر گاز کربنیک شده تا آب اضافی از گاز کربنیک جدا شود. گاز کربنیک از قسمت بالای آبیگر به کمپرسور CO_2 فرستاده می شود تا $140 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ فشرده می شود و در حالیکه درجه حرارت آن تا ۱۲۵ بالا رفته از قسمت تحتانی وارد استریپر می شود.

بخاطر کنترل خوردندگی، در قسمت ورودی کمپرسور گاز کربنیک هوا با گاز کربنیک مخلوط می شود.

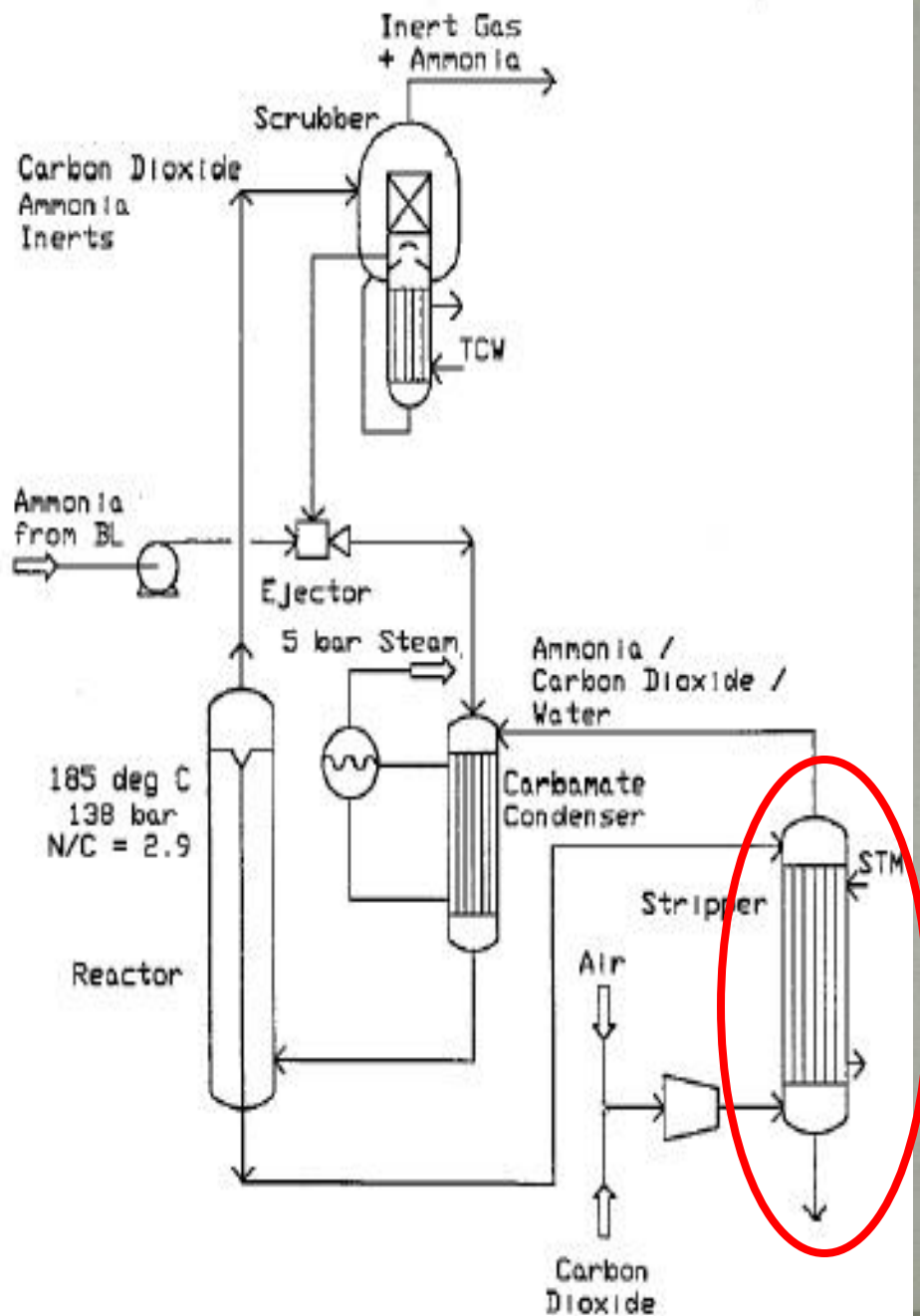




آمونیاک (NH₃):

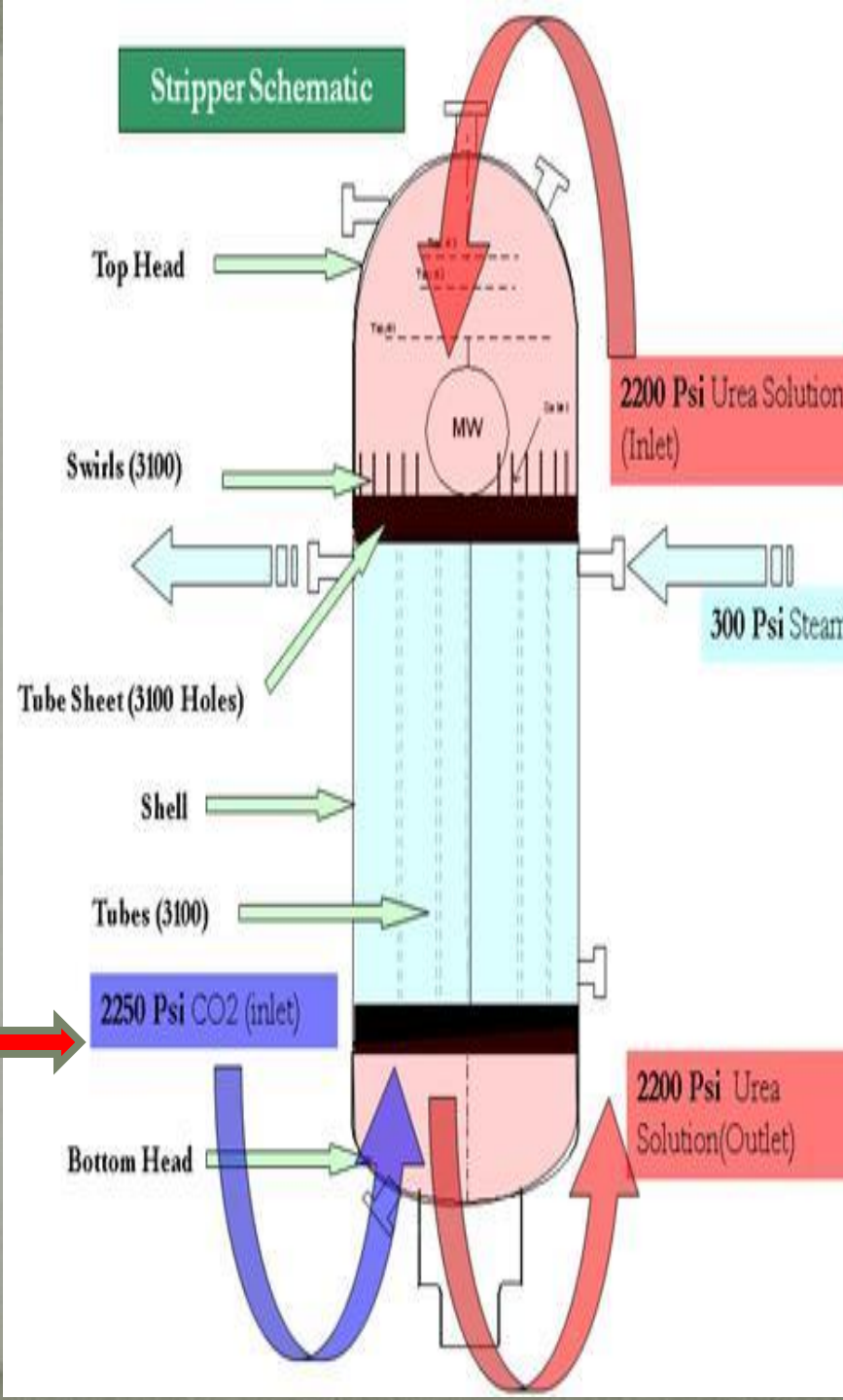
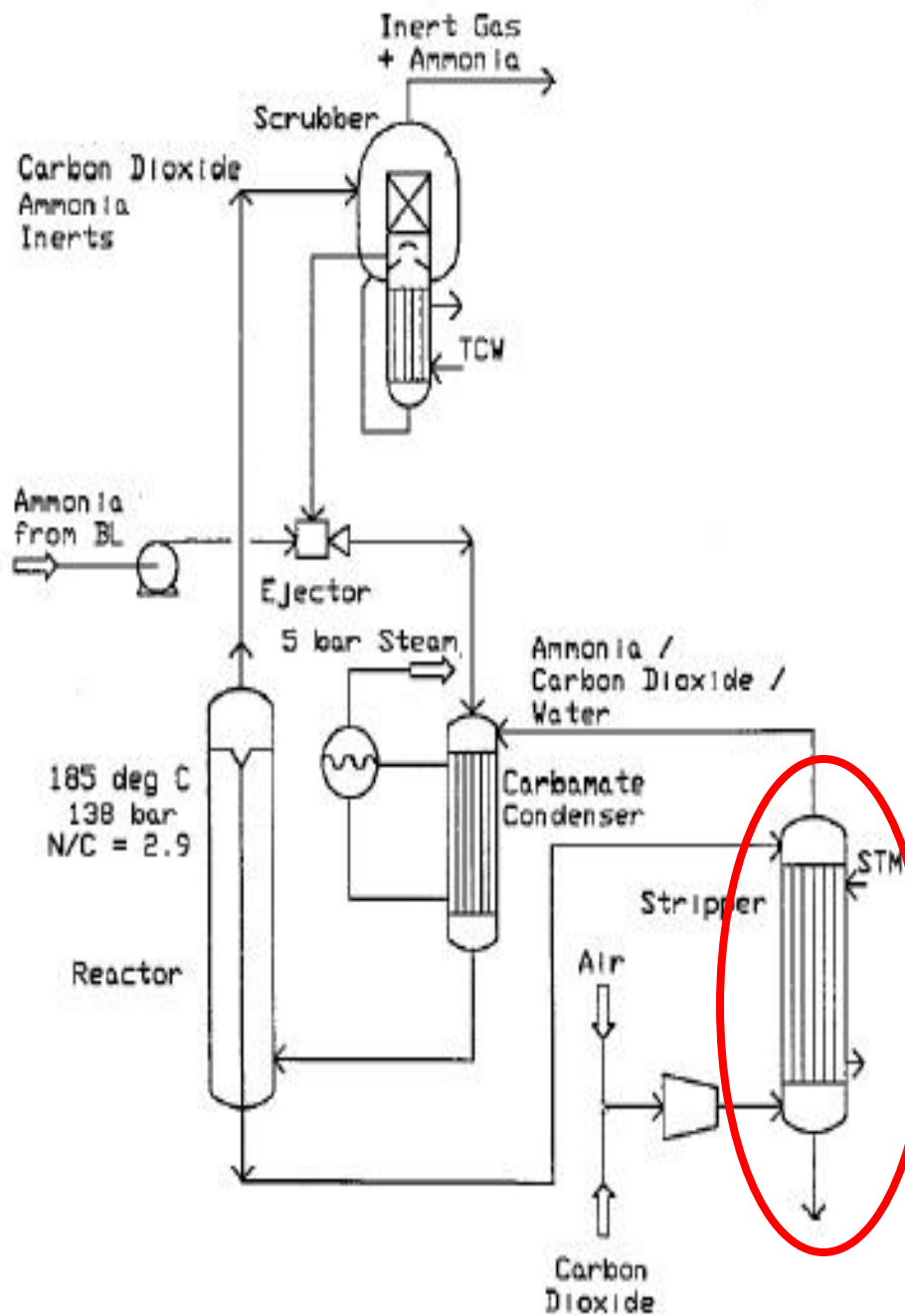
آمونیاک مایع با فشار $17-19 \frac{kg}{cm^2}$ به سمت پمپ فشارقوی آمونیاک می‌رود.

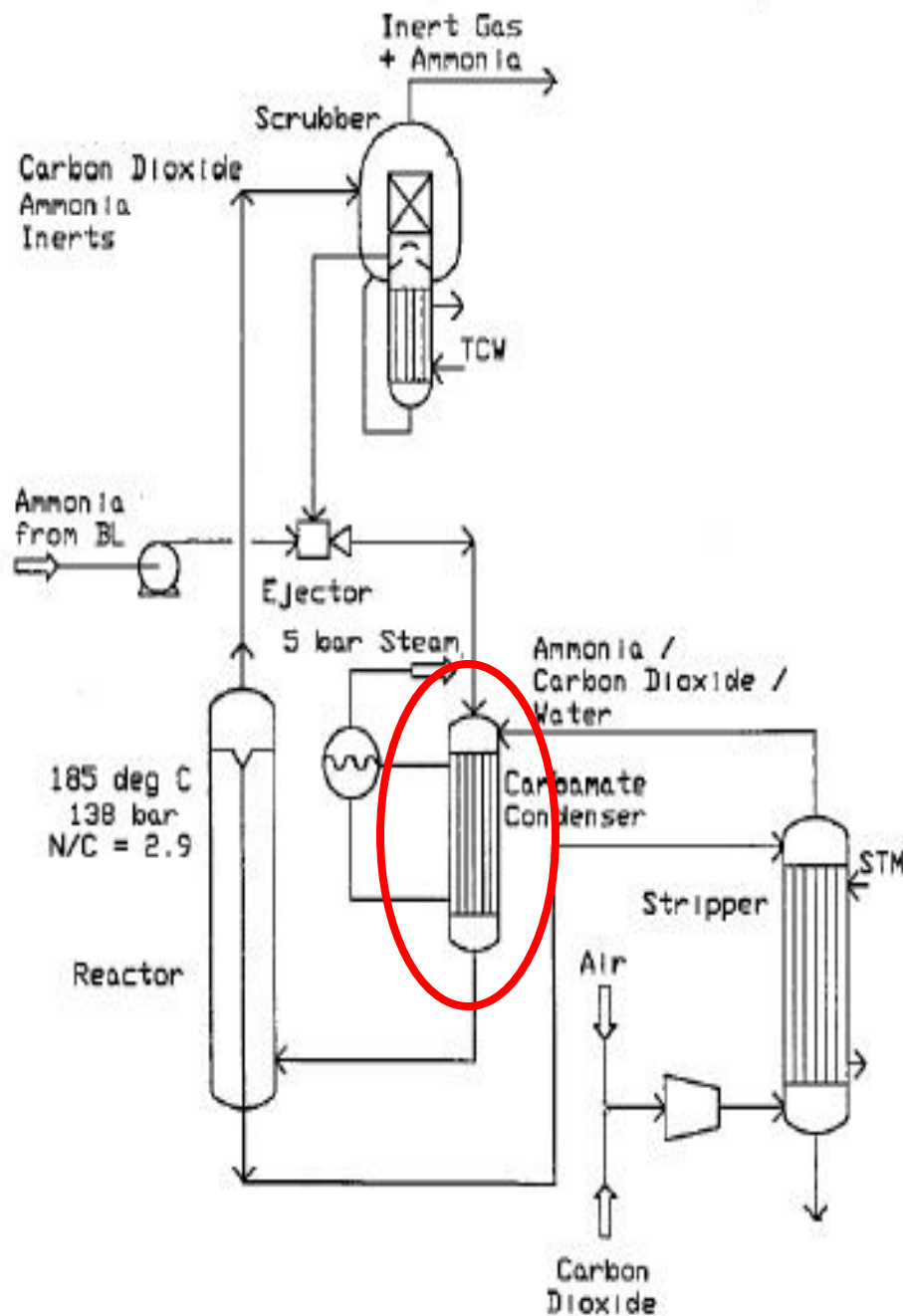
برای جلوگیری از تبخیر در این پمپ درجه حرارت آمونیاک بایستی حداقل $10^{\circ}C$ پایین‌تر از نقطه جوش در فشار مورد نظر باشد.



✓ خروجی راکتور به قسمت بالای استریپر می‌رسد. گاز کربنیک در خلاف جهت جریان محلول سنتز وارد استریپر شده و سبب پایین آمدن فشار جزئی آمونیاک موجود می‌گردد که در نتیجه کربامات شروع به تجزیه شدن کرده و حرارت جذب می‌کند.

✓ بخار اشباع فشارقوی وارد قسمت جداره استریپر جهت تأمین حرارت مورد نیاز می‌شود.





✓ گازهای خروجی از قسمت فوقانی استریپر وارد کندانسور کربامات فشارقوی شده و در کندانسور دوباره به کربامات تبدیل می‌گردد.

✓ حرارت تولید شده در کندانسور برای تولید بخار فشار ضعیف (LP) استفاده می‌شود.

✓ آب در شل و کربامات در لوله‌ها جریان دارد.

✓ اجکتور نصب شده بر روی خط آمونیاک به کندانسور خروجی کربامات را از برج شستشوی را با خود می‌کشد و به راکتور انتقال می‌دهد.

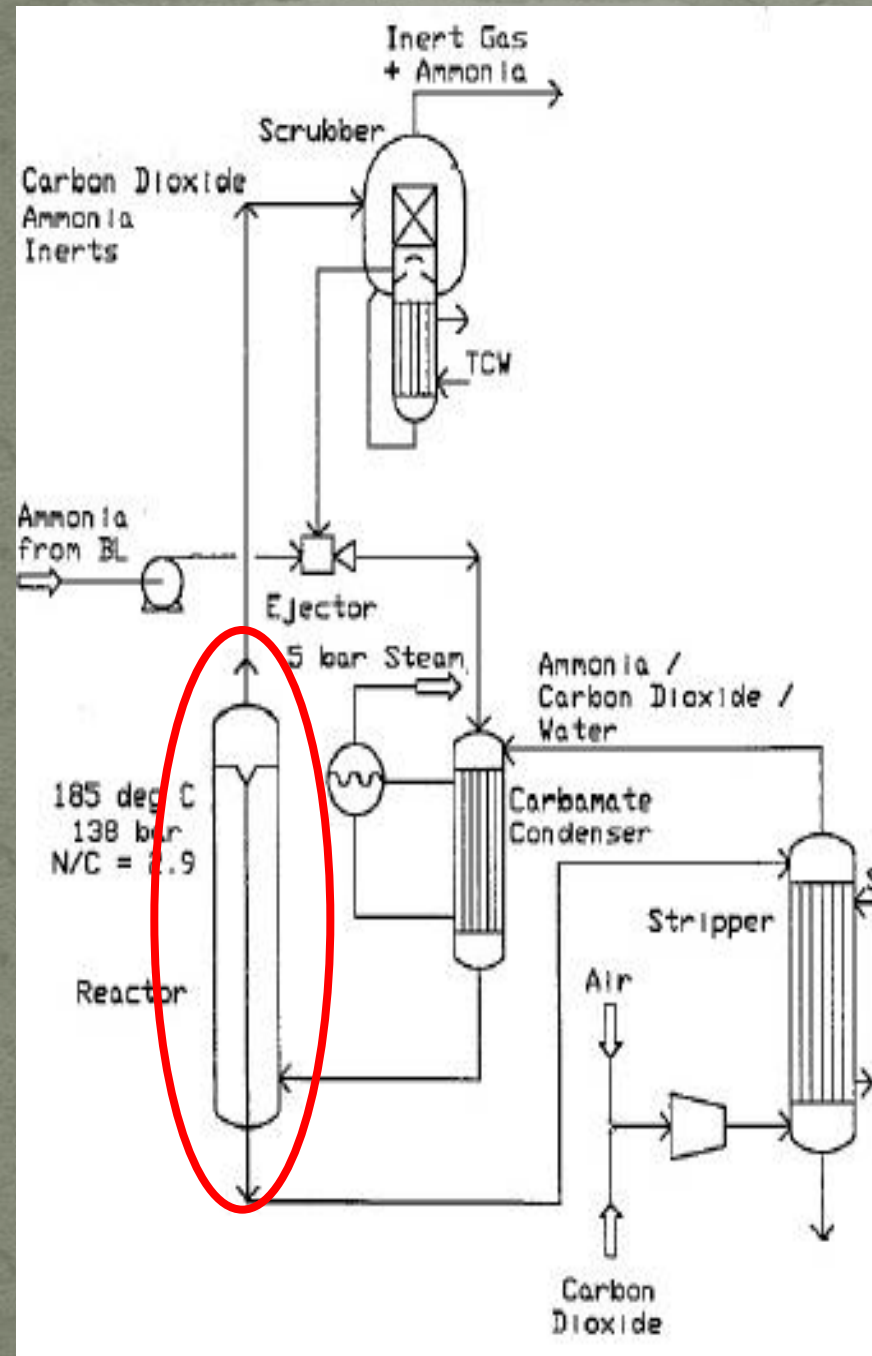
✓ مخلوط ناهمگن کربامات و آمونیاک و گاز کربنیک کندانس نشده وارد قسمت تحتانی راکتور می‌شوند. گاز کربنیک و آمونیاک تولید کربامات نموده و حرارت لازم برای تشکیل اوره را تأمین می‌کند.

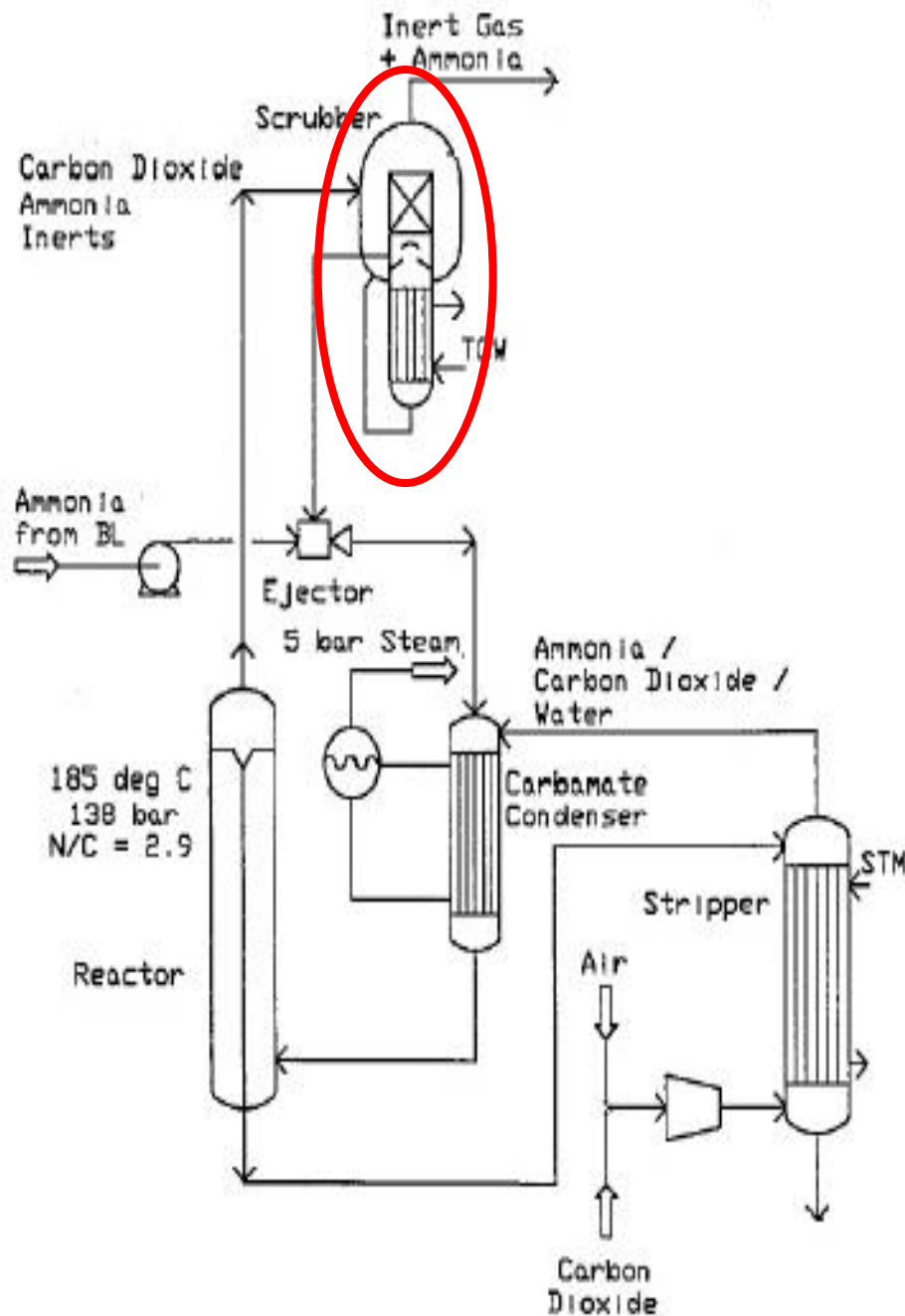
✓ درجه حرارت بالای راکتور حدود ۱۸۵ است. حرارت تولید شده در اثر تشکیل کربامات در واکنش گرماگیر اوره مصرف می‌شود.

✓ برای تماس هر چه بهتر فازهای گازی و مایع و برای جلوگیری از عمل مهم خوردگی تعداد هشت عدد سینی سوراخ‌دار تعبیه شده‌اند.

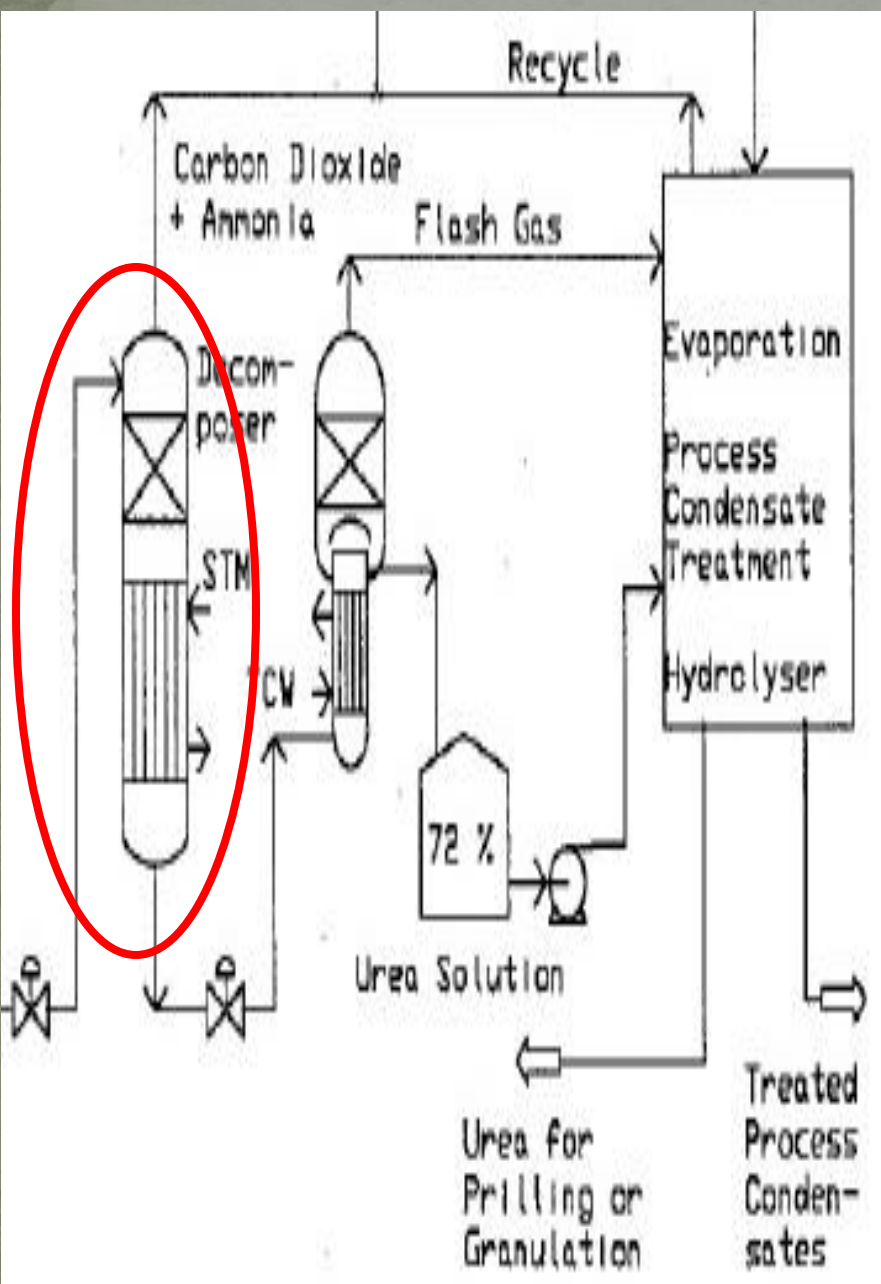
✓ در پایان واکنش تعادلی، حدود ۶۰٪ از کربامات تبدیل به اوره می‌شود.

✓ مخلوط واکنش به سمت استریپر (جداکن) فرستاده می‌شود و گازهای بی‌اثر و گاز کربنیک و آمونیاک کندانس نشده از قسمت فوقانی به برج شستشوی فشار قوی فرستاده می‌شود.





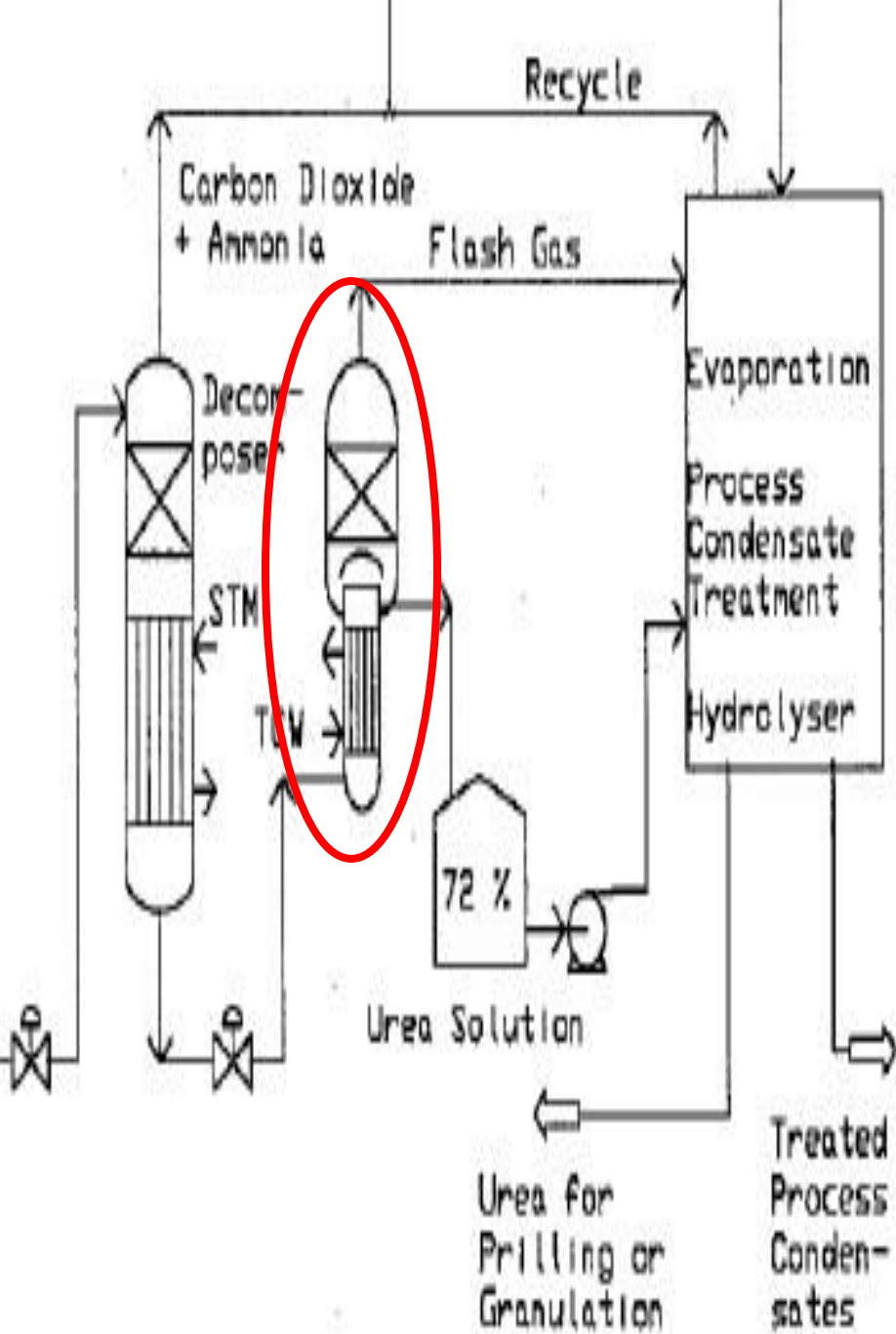
✓ در برج شستشوی فشارقوی ترکیب آمونیاک و گازکربنیک در نتیجه خنک‌کنندگی آب خنک‌کن و کربامات که توسط پمپ‌های کربامات فشارقوی فرستاده می‌شود عملی می‌گردد کربامات کندانس شده از طریق اجکتور به کندانسور کربامات فشارقوی و سپس به قسمت تحتانی راکتور برگردانده شده تا تبدیل به اوره گردد.



✓ فشار محلول اوره و کرباماتی که از قسمت پایین استریپر می‌گذرد تا حدود ۳-۴ کیلوگرم بر سانتیمترمربع مطلق پایین آورده می‌شود. در نتیجه این کاهش فشار، قسمتی از کربامات موجود در محلول تجزیه شده و حرارت لازم برای این کار را از محلول می‌گیرد و سبب کاهش درجه حرارت محلول می‌گردد.

✓ محلول اوره - کربامات از قسمت پایین ستون تصفیه وارد یک گرم‌کن شده و دمای آن توسط بخار آب تا ۱۳۰-۱۴۰ بالا رفته و دوباره کربامات شروع به تجزیه شدن می‌کند.

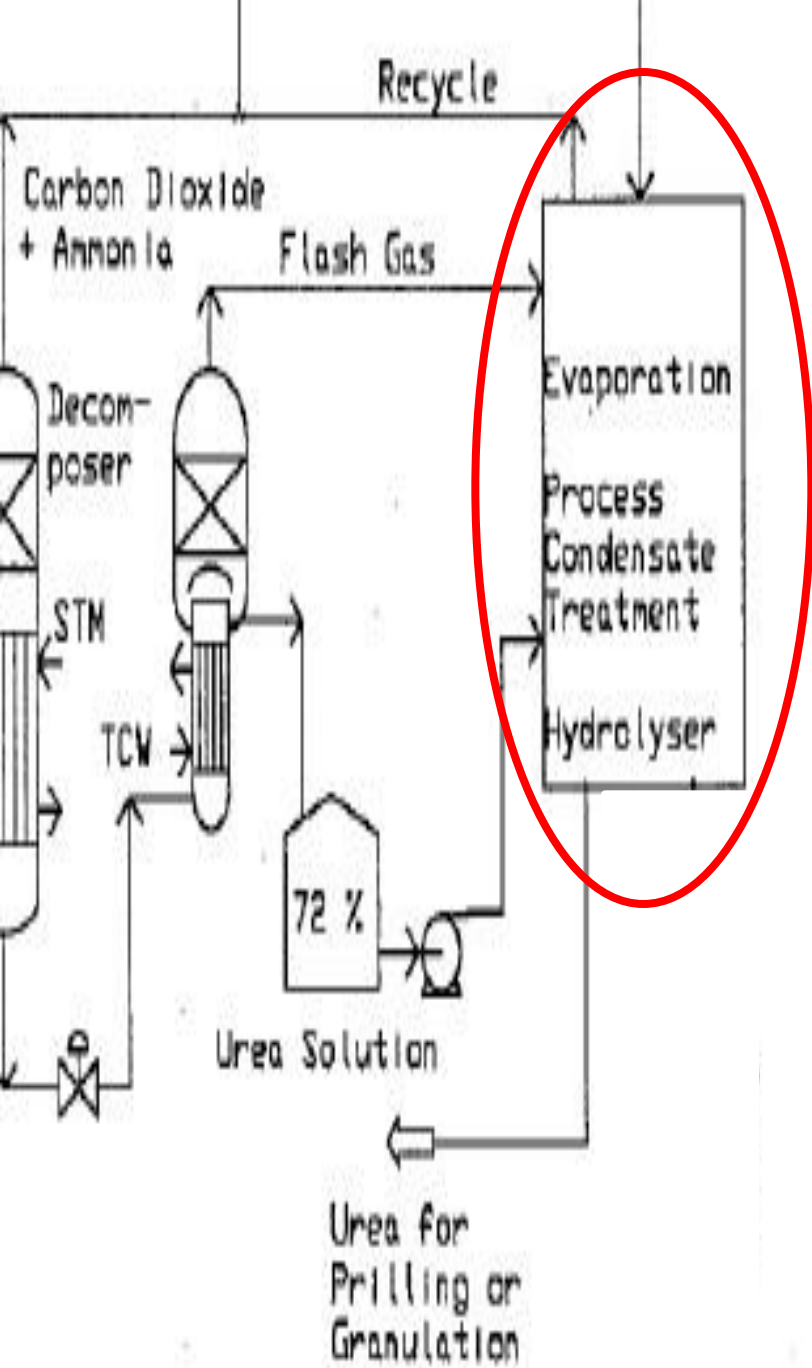
✓ در جداکن (قسمت تحتانی ستون تصفیه) فاز گازی از مایع جدا می‌گردد. گازها وارد قسمت بالائی ستون تصفیه می‌شوند.



محلول اوره از قسمت تحتانی ستون تصفيه به فلاش تانک ريخته مي شود.

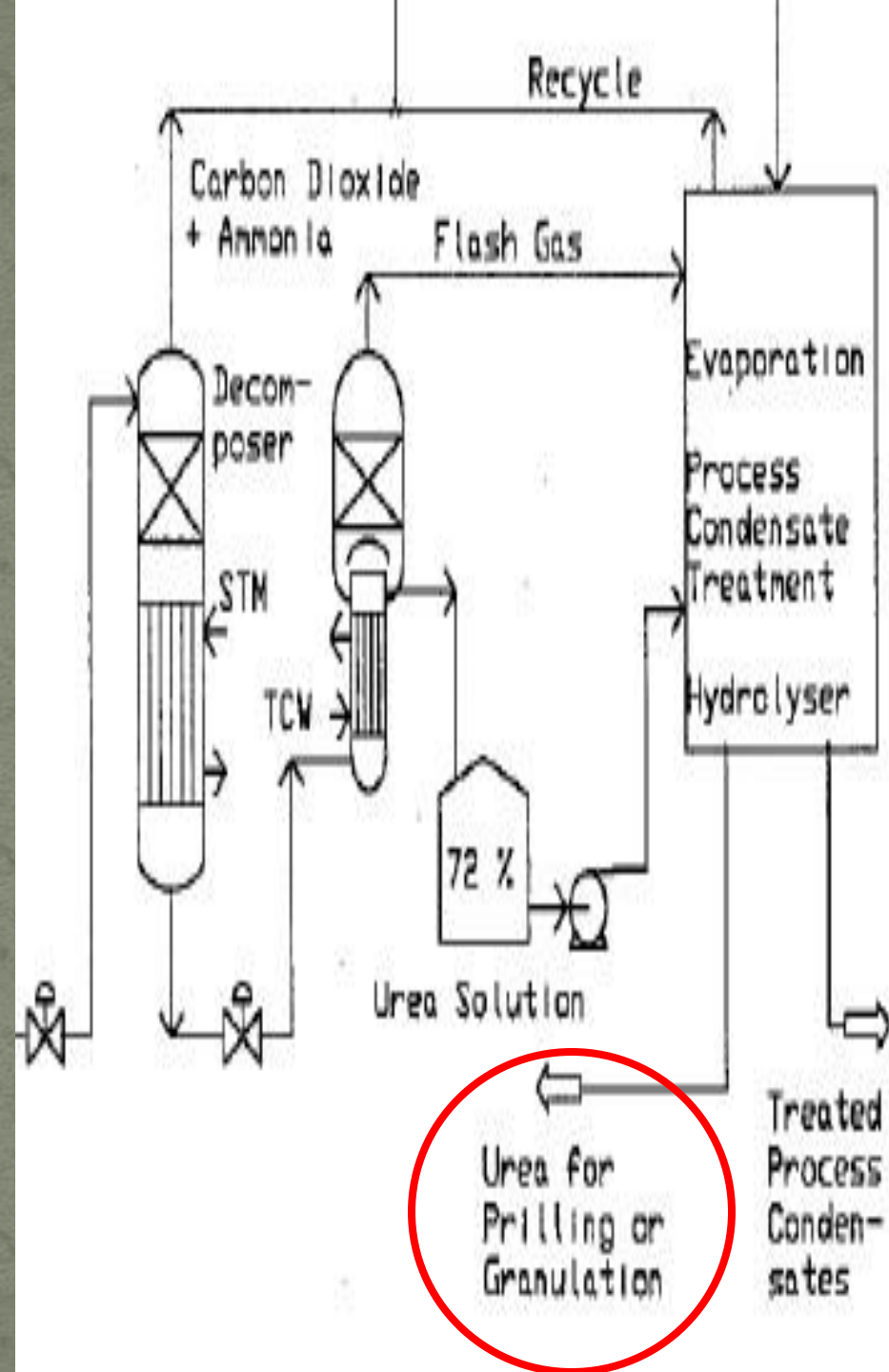
محلول گرفته شده از برج تصفيه وارد فلاش تانک مي گردد که در آن در نتيجه افت فشار مقدار قابل ملاحظه اي بخار آب و نيز مقداري آمونياک از محلول خارج و سبب کاهش درجه حرارت محلول از ۱۴۰-۱۳۰ درجه سانتيگراد به ۱۰۰ مي گردد.

مقدار اوره موجود در محلول حدود ۷۵٪ خواهد شد و محلول به مخزن ذخيره اوره فرستاده مي شود.



محلول اوره توسط پمپ از مخزن ذخيره اوره به گرم کن مرحله اول فرستاده می شود در گرم کن مرحله اول تبخیر غلظت اوره به حدود ۹۵٪ وزنی افزایش پیدا می کند. درجه حرارت محلول خروجی از آن حدود ۱۲۵-۱۳۵ درجه سانتیگراد می باشد.

محلول اوره تولیدی در جداکن مرحله اول تبخیر به مرحله دوم تبخیر فرستاده می شود. در مرحله دوم غلظت اوره تا ۹۹.۷٪ وزنی بالا می رود.



- اوره غلیظ شده در جداکن مرحله دوم تبخیر را از طریق شیشه قابل دید (SIGHT GLASS) به قسمت مکش پمپ اوره مذاب می‌رسد و در نهایت به واحد گرانول سازی فرستاده می‌شود.

