



## مقایسه واحدهای مختلف پتروشیمی تولید کننده آمونیاک و ارائه فرایند جدید تاپسو جهت تولید همزمان متانول - آمونیاک

محمد صادقی راد: مدیر مهندسی پروژه فاز ۳ پتروشیمی پردیس عسلویه، شرکت نام آوران دلووار (NDEC)

پیام طهماسبی: کارشناس ارشد فرایند پتروشیمی پردیس عسلویه، شرکت نام آوران دلووار (NDEC)

ناصرالدین افتخار: مدیریت عامل، شرکت نام آوران دلووار (NDEC)

[m.sadeghirad@ndec.ir](mailto:m.sadeghirad@ndec.ir)

### چکیده

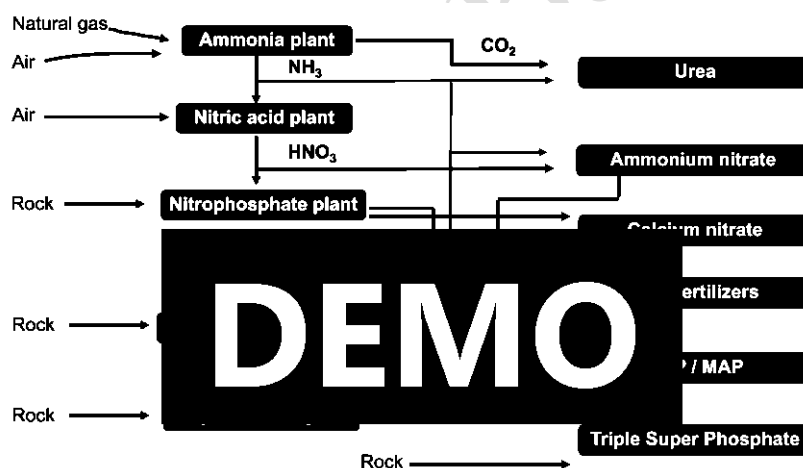
ضرورت تدوین استراتژی مناسب و انعطاف‌پذیر برای توسعه واحدهای پالایشگاهی و پتروشیمی در کشورهای که از منابع غنی گاز طبیعی و نفت برخوردارند، همواره از مهمترین مباحث کلان اقتصادی می‌باشد. اگرچه اخیراً بدلیل کاهش قیمت نفت و گاز از یک سو و افزایش هزینه‌های ساخت واحدهای پتروشیمی و کثرت واحدهای مشابه در کشورهای نفت خیز خاور میانه از سوی دیگر، توجه‌پذیری اقتصادی پروژه‌های پتروشیمی را با تنگناهای مواجهه نموده، اما نظر به مزیت‌های رقابتی ایران (بعنوان دومین دارنده منابع گازی جهان و دسترسی به آبهای آزاد جهت صدور محصولات، با هدف رشد اقتصادی و افزایش ارزش افزوده گاز طبیعی)، تعریف و اجرای برخی پروژه‌های پتروشیمی از جمله آمونیاک کماکان از نظر اقتصادی جذاب به نظر می‌رسد. لذا در این مقاله ابتدا به ارائه فرایندهای شرکت‌های صاحب لیسانس آمونیاک و توضیح مختصر و سپس مقایسه آن‌ها پرداخته شده و مشخص می‌گردد که بیشترین واحدهای آمونیاک در دنیا و همچنین در ایران لیسانس کلاک احداث شده‌اند. بخش دوم مقاله به بررسی واحدهای پتروشیمی تولید کننده آمونیاک در ایران تخصیص یافته و ظرفیت تولید آنها و همچنین لیسانس‌های استفاده شده در این واحدها مورد بررسی قرار می‌گیرد. در بخش سوم فرایند تولید آمونیاک بر اساس لیسانس کلاک بصورت مختصر ارائه شد و با استفاده از نرم‌افزار HYSYS شبیه‌سازی شده است. در شبیه‌سازی از معادله حالت Peng-Robinson استفاده شده و نتیجه‌های بدست آمده با نتیجه‌های عملیاتی واحد سوم آمونیاک پردیس عسلویه که بزرگترین واحد اوره-آمونیاک خاورمیانه و دارای لیسانس کلاک می‌باشد، مقایسه گردیده است. در بخش انتهایی مقاله با توجه به نگرانی‌های اخیر در مورد آینده بازار اوره، فرایند واحدهای متانول-آمونیاک که اخیراً مورد توجه بزرگان صنعت پتروشیمی قرار گرفته مطرح و فرایند جدید شرکت تاپسو ارائه می‌گردد.

**واژگان کلیدی:** پتروشیمی، واحد آمونیاک، فرایند آمونیاک، شبیه‌سازی HYSYS، متانول-آمونیاک، تاپسو

## ۱- مقدمه

آمونیاک یکی از محصولاتی است که سهم بالایی از کل تولیدات پتروشیمی ایران را در اختیار دارد. این محصول کاربردهای زیادی داشته که از جمله آن‌ها می‌توان به کودهای شیمیایی اشاره کرد که بیشترین سهم را در بین کاربردهای مختلف به خود اختصاص می‌دهد. هدف از ارائه این مقاله معرفی فرایند تولید آمونیاک بعنوان یک محصول استراتژیک و معرفی صاحبان دانش تولید این محصول، همچنین تشریح مشخصات فنی و فرایندی و شبیه سازی کلی فرایند تولید آن می‌باشد. همچنین به تلفیق فرایند تولید متانول و آمونیاک که توسط تاپسو مطرح شده است نیز اشاره خواهد شد.

قبل از جنگ جهانی اول آمونیاک از طریق تقطیر گاز های زغال سنگ بدست می آمد. اما بعد از جنگ جهانی اول، واحدهای آمونیاک در انگلستان، فرانسه، ایتالیا و تعداد زیادی از کشورها بر پایه لیسانس شرکت BASF توسعه یافت. نیاز به کود های شیمیایی نیتروژن دار جهت بخش کشاورزی و اسید نیتریک و ترکیبات نیتروژنه بعنوان پایه مواد منفجره و بوجود آمدن تکنولوژی حفاری و استخراج و انتقال گاز، دانشمندان را به استفاده از ترکیبات نفت و گاز و ریفرمینگ این ترکیبات جهت بدست آوردن هیدروژن ترغیب کرد. مصرف عمده آمونیاک در بخش تهیه کود های شیمیایی بوده که حدود ۶۰ درصد تولید جهانی آمونیاک (حدود ۱۶۵ میلیون تن در سال ۲۰۱۱) را به خود اختصاص داده و ۴۰ درصد باقیمانده در بخش های صنعتی و تهیه مواد دیگر استفاده می شود. نمودار زیر که توسط YARA در گزارش سال ۲۰۱۴ ارائه شده، نقش آمونیاک در تولید کود شیمیایی را بیان می کند: [۱]



IR - Date: February 2014

شکل ۱- کاربرد آمونیاک در تولید اوره (کود شیمیایی) [۱]

دیگر کاربردهای این ماده مهم صنعتی، استفاده به عنوان میرد حرارتی، ماده اولیه تولید اسید نیتریک و مواد منفجره، تولید آکریلو نیتریل، الیاف سنتزی نیترو پرافین و نیترو سلولز و نیز تصفیه فاضلاب، استخراج فلزات از سنگ معدن و لاستیک سازی هستند. این محصول در زنجیره ارزش افزوده گاز متان قرار می‌گیرد.

## ۲- صاحبان دانش فنی واحد آمونیاک

شرکت‌های معتبر صاحب دانش توسط سازمان‌های متعدد مورد بررسی قرار گرفته و می‌گیرند [۲]. در این بخش نیز به این مورد پرداخته شده و تکنولوژی‌های ایشان به شرح زیر ارائه و در انتها مقایسه می‌گردد:

### ۱-۲- شرکت آمونیا کازاله (Ammonia Casale) [۳]

فاز سوم پتروشیمی رازی و فاز سوم پتروشیمی شیراز (پتروشیمی مرودشت) دارای لیسانس کازاله می‌باشند. استفاد از راکتورهای شعاعی - محوری در فرآیند این شرکت مزیت‌های کاهش افت فشار، امکان استفاده از کاتالیست‌های ریزتر و نهایتاً افزایش در صد تبدیل را دارد. افزایش درصد تبدیل همزمان دو امتیاز زیر را ایجاد می‌کند اولاً با افزایش مقدار آمونیاک در هرگذر از راکتور مقدار گاز بازگشت شده به کمپرسور سنتز کاهش یافته، بار کمپرسور کاهش می‌یابد و لذا انرژی مصرفی برای چرخش توربین کمپرسور کاهش می‌یابد (مصرف بخار کمتر در توربین). همچنین با افزایش درصد تبدیل در واکنش گرمای تولید آمونیاک از هیدروژن و نیتروژن، دمای گاز خروجی از راکتور بالا رفته، امکان نصب بویلر بازیافت حرارتی در خروجی راکتور فراهم می‌گردد. و لذا در کل سبب کاهش مصرف سوخت می‌گردد. آمونیا کازاله با طراحی اولین واحد تولید آمونیاک با خوراک متان و خطوط هیدروژن در واحد آمونیاک سوم رازی توانست به جمع دارندگان لیسانس تولید آمونیاک در سال ۲۰۰۲ بپیوندد. استفاده از بخش‌های گوگرد زدایی، ریفرمر اولیه و ثانویه، HTS و LTS، بخش جداسازی CO<sub>2</sub> و متانتیور، لوپ سنتز و کانورتور اختصاصی، استفاده از پکیج جداسازی هیدروژن، طراحی جریان‌های شعاعی در راکتورهای شیفیت و دی هیدراسیون گاز سنتز از ویژگی‌های این روش می‌باشد. نمایی از راکتور کازاله در شکل زیر نشان داده شده است:



شکل ۲: کانورتور 3-beds 2-interchangers Converter شرکت کازاله

### ۲-۲- شرکت کلاگ (KBR: Kellogg Brown & Root) [۴]

اکثر واحدهای پتروشیمی در ایران کلاگ می‌باشند، در این مورد می‌توان به واحدهایی مانند فاز یک و دو پتروشیمی رازی، فاز یک تا سه پتروشیمی پردیس عسلویه، پتروشیمی خراسان و فاز یک پتروشیمی کرمانشاه اشاره نمود. جایگزینی کانورتورهای افقی بجای کانورتورهای رایج عمودی که باعث افزایش در صد تبدیل، کاهش افت فشار، بارگیری و تخلیه آسانتر، جانمایی مبدل‌های حرارتی بین بسترها در بیرون از راکتور می‌گردد از ایده‌های این شرکت می‌باشد. در ایران پتروشیمی خراسان، کرمانشاه، غدیر 1 و 2 همگی از این نوع راکتور بهره‌مند هستند. کلاگ در اواسط دهه 80 نوآوری دیگری در این بخش انجام داد. در این روش بجای استفاده از کوره ریفرمر، از یک مبدل حرارتی عمودی که تیوبهای آن حاوی کاتالیست هستند استفاده می‌شود و گرمای تولیدی در ریفرمر ثانویه که با تزریق هوا و سوزاندن بخشی از گاز خوراک گرمای زیادی تولید می‌کند، صرف گرم کردن تیوبهای کاتالیستی در مبدل حرارتی می‌شود. این مبدل که به نام Kellogg Brown and Root Reforming Exchange System (KRES) معروف است باعث کاهش مصرف انرژی و هزینه‌های اولیه سرمایه‌گذاری شده که در این فرایند پس از گوگردگیری، گاز در یک ریفرمر اتوترمال (Auto thermal Exchanger) ATR در حضور بخار و هوا و کاتالیست نیکل صد درصد آن به گاز سنتز تبدیل می‌گردد. گاز گرم خروجی از ریفرمر وارد شل مبدل KRES شده و گرمای ریفرمینگ متان در تیوبهای این مبدل را تامین می‌کند. فرایند فوق در شکل زیر نشان داده شده است. تجهیزات اصلی این فرایند به شرح زیر می‌باشد:

۲: Auto thermal Exchanger :ATR

۳: Kellogg Reforming Exchange System :KRES

۴: High Temperature Shift Converter : HTS

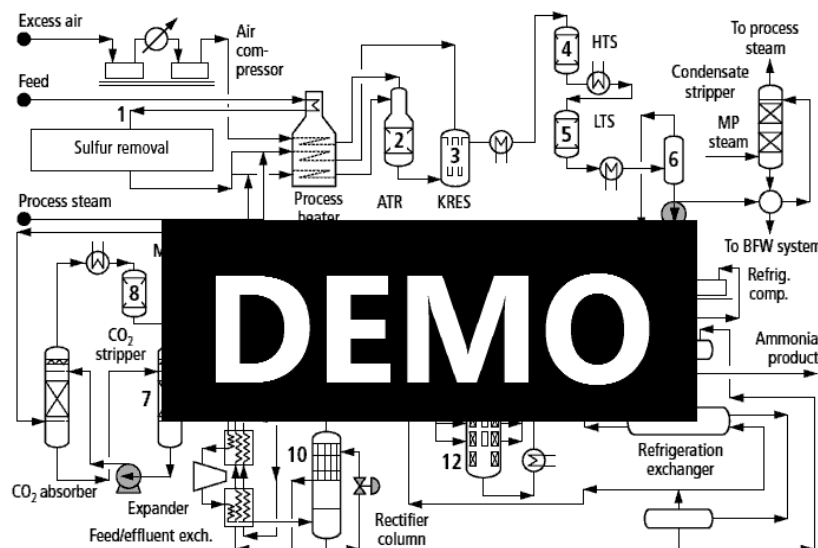
۵: Low Temperature Shift Converter : LTS

۶: CO2 Separator

۷: Methanator

۱۲: Ammonia Synthesis Converter

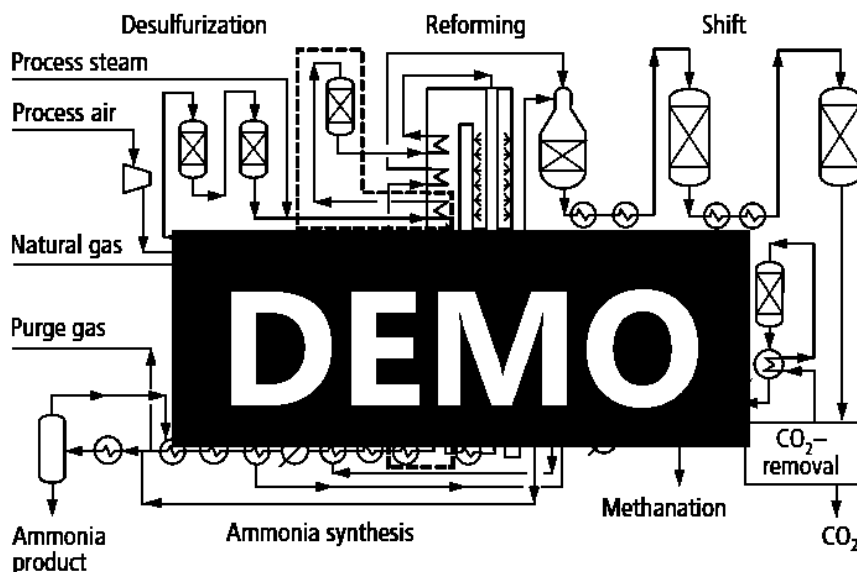
۱۳: Ammonia Refrigeration



### شکل ۳: بلوک دیاگرام فرایند تولید آمونیاک شرکت کلاگ

#### ۳-۲- شرکت هالدور تاپسو (Haldor Topsoe) [۵]

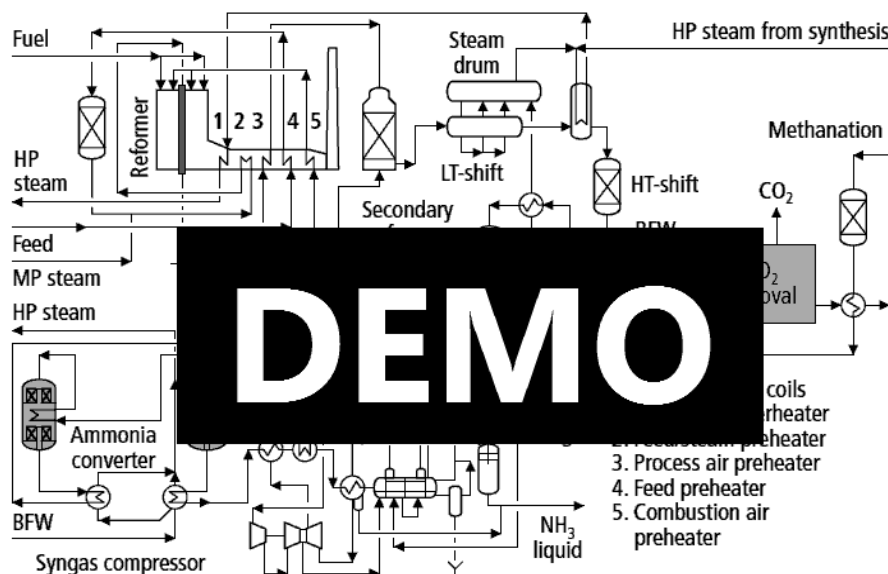
شرکت تاپسو از یک پیش ریفرمر (PreReformer) برای ریفرمینگ هیدرو کربن ها قبل از ریفرمر اولیه استفاده کرد. محصول خروجی ریفرمر اولیه شامل متان ، منو و دی اکسید کربن و هیدروژن و بخار آب به سمت ریفرمر اولیه فرستاده می شود. بواسطه وجود پیش ریفرمر، ۱۵ درصد از بار حرارتی ریفرمر اولیه کاسته شده و کاتالیست فعال آهن در راکتورهای شیفت CO نیاز به نسبت بخار به کربن پایین تری داشته و درصد تبدیل بالاتری را ارائه می کنند. همچنین وجود پیش ریفرمر قبل از کوره ریفرمر باعث کاهش مصرف بخار واحد و کاهش مصرف انرژی خواهد استفاده از کانورتور با درصد تبدیل بالاتر و بکارگیری سه کانورتور با جریان شعاعی و به صورت سری، فرایندی با قیمت پایین و بازدهی بالا از مشخصات فرایند تاپسو در واحد های آمونیاک می باشد. طرح راکتور شعاعی بر ای کانورتور آمونیاک که مزایای کاهش افت فشار، امکان استفاده از کاتالیستهای ریزتر و نهایتاً افزایش درصد تبدیل را دنبال دارد. فرایند مذکور در شکل زیر نشان داده شده است.



### شکل ۴: بلوک دیاگرام فرایند تولید آمونیاک شرکت هالدور تاپسو

#### ۴-۲- شرکت اوده (Uhde) [۶]

این شرکت در بخش سنتز آمونیاک مفهوم جدیدی را توسعه داد که بر اساس آن سنتز آمونیاک در دو کانورتور مجزا انجام می شود ، راکتور اول که در فشار پایین تری کار می کند، در مراحل میانی کمپرسور قرار می گیرد جایی که فشار گاز سنتز ، در حدود 100-130 بار است. مقداری از گاز سنتز در این راکتور به آمونیاک تبدیل می شود، آمونیاک از مخلوط گازی جدا شده و مابقی گاز سنتز به مراحل دیگر کمپرسور ارسال شده، و تا حدود 200 بار فشرده می شود و به راکتور دوم ارسال می گردد. فرایند از یک کانورتور با فشار متوسط و ریفرمر اولیه در دمای ۸۰۰-۸۵۰ درجه و فشار ۴۰ bar بهره می گیرد. هوا از طریق نازل ثانویه به گاز خروجی اولیه تزریق و سپس به HTS و LTS و جداسازی CO2 با MDEA یا بنفیلد ارسال می گردد. همانطور که توضیح داده شد لوپ سنتز از دو کانورتور با سه طبقه که دارای دانه های ریز کاتالیست آهن بوده تشکیل شده است. جریان شعاعی باعث کاهش افت فشار کانورتور و ماکزیمم تبدیل در کانورتور می شود. فرایند فوق در شکل زیر ارائه شده است.



شکل ۵: بلوک دیاگرام فرایند تولید آمونیاک شرکت اوده

## ۲-۵- شرکت لینده (Linde) [۷]

شرکت لینده فرایند LAC (Linde Ammonia Concept) را ارائه نمود که در آن از PSA (Pressure Swing Absorption) و واحد تولید نیتروژن استفاده نموده و به این شکل ریفرمر ثانویه و متانتیور را حذف نمود. لینده در این فرایند از دانش فنی شرکت کازاله در بخش سنتز استفاده کرده است. این فرایند شامل یک واحد مدرن هیدروژن، نیتروژن، لوپ سنتز با بازدهی بالا بوده و ریفرمر ثانویه، متانتیور و یکی از راکتورهای شیفت CO حذف شده اند. ریفرمر اولیه با دمای ۸۵۰ درجه و وارد راکتور شیفت CO در دمای ۲۵۰ درجه که بصورت لوله ای بوده شده و ایزوترمال خنک می شود. گاز خروجی راکتور شیفت، وارد بسترهای جذب سطحی PSA، جهت جداسازی هیدروژن در خلوص ۹۹.۹۹ درصد می گردد. از یک سیستم مایع ساز هوا (Cold Box) جهت جداسازی نیتروژن مایع از هوا استفاده می شود. گاز CO<sub>2</sub> با MDEA و با بنفیلد از گاز فرایند جدا می گردد و هیدروژن خالص خروجی برج های جذب سطحی با نیتروژن خالص وارد لوپ سنتز و کانورتور کازاله با سه طبقه و کولر داخلی شده و درصد بالایی از تبدیل انجام می شود. فرایند فوق در شکل زیر نشان داده شده است. تجهیزات اصلی این فرایند به شرح زیر می باشد:

۳: Reformer

۵: Shift Reactor

۱۰: Cold Box

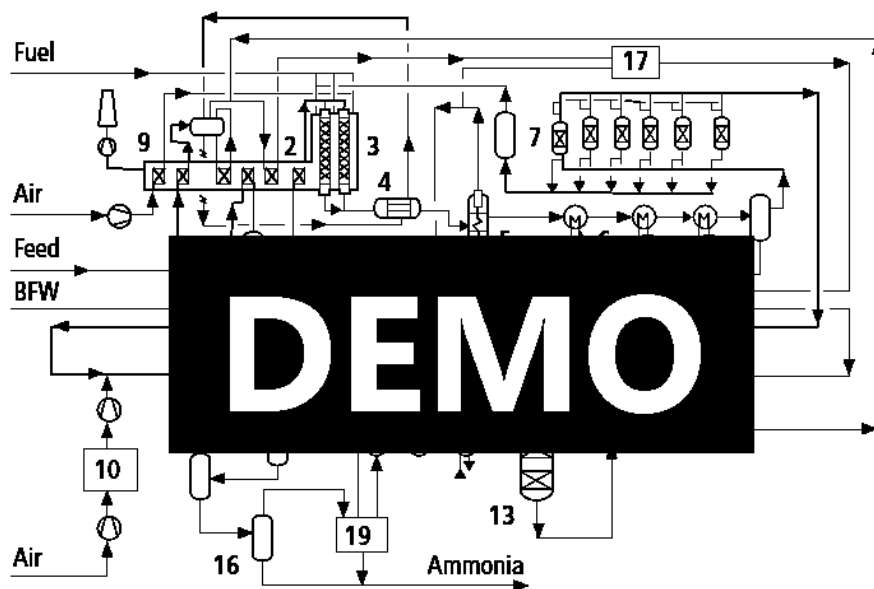
۱۱: Synthesis Gas Compressor

۱۳: Ammonia Converter

۱۷: Power Generation System

۱۸: BFW Purification Unit

۱۹: Refrigeration Unit



شکل ۶: بلوک دیاگرام فرایند تولید آمونیاک شرکت لینده

اگر دانش‌های فنی مختلف فوق از نظر بلوک دیاگرام فرایندی با هم مقایسه شوند، جدول زیر بدست می‌آید:

مشخصات فرایند											
چیپلر (خنک کننده آمونیاک)	کانورتور آمونیاک ۲	کانورتور آمونیاک ۱	کمپرسور syn Gas	متانتیتور	حذف CO2	شیفت کانورتور دما پایین	شیفت کانورتور دما بالا	ریفورمر ثانویه	ریفورمر اولیه	کمپرسور هوا	
وجود دارد	وجود ندارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	کلاگ انگلستان (فاز ۳ پردیس عسلویه)
وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	تاپسو دانمارک
وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود دارد	وجود ندارد	اوده آلمان
وجود دارد	وجود ندارد	وجود دارد (تیپ)	وجود دارد	وجود ندارد	وجود ندارد (بجای آن PSA دارد)	شیفت راکتور دارد	وجود دارد	ندارد	وجود دارد	وجود دارد	لینده آلمان

		کازاله							
--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--

همانطور که مشخص است فرایند تولید آمونیاک با دانش فنی لینده، با دیگران تفاوت جدی تری دارد و در آن بجای واحد CO2 Separator و واحد PSA وجود دارد. همچنین بجای آنکه هوا در ریفرمور ثانویه وارد و نیتروژن آن وارد پروسه تولید شود، نیتروژن در پروسه دیگری (بوسیله Cold Box) تولید و بعد از PSA به سیستم وارد می‌شود. لازم به ذکر است از نظر تعداد واحد احداث شده در دنیا، بیشترین واحدها بر اساس کلاک احداث شده اند (بیش از ۲۰۰ واحد)، در ایران نیز بیشترین واحدها بر اساس فرایند کلاک احداث شده اند.

### ۳- واحدهای تولید آمونیاک در ایران

پتروشیمی پردیس و رازی مهم‌ترین مجتمع‌های پتروشیمی ایران هستند که بیشترین ظرفیت تولید آمونیاک کشور را در اختیار دارند. شش پتروشیمی در کشور تولیدکننده آمونیاک می‌باشند که سالانه حدود پنج میلیون تن آمونیاک تولید می‌نمایند. پتروشیمی پردیس عسلویه با ظرفیت حدود دو میلیون تن بزرگترین پتروشیمی خاورمیانه می‌باشد. از نظر فرایندهای مختلف استفاده شده در این واحدها، ۷ واحد از ۱۰ واحد دارای لیسانس کلاگ و دو واحد کازاله و یک واحد ICI انگلیس می‌باشد. از نظر ظرفیت نیز حدود ۶۵٪ ظرفیت تولید کشور تحت لیسانس کلاگ و ۲۵٪ تحت لیسانس کازاله می‌باشد. اولین پتروشیمی آمونیاک ایران که در سال ۱۳۴۹ بهره‌برداری شده، پتروشیمی فاز یک رازی و تحت لیسانس کلاک بوده است. بزرگترین واحدهای آمونیاک نیز واحدهای پتروشیمی پردیس عسلویه با ظرفیت سالانه ۶۸۰ هزار تن تحت لیسانس کلاک می‌باشد.

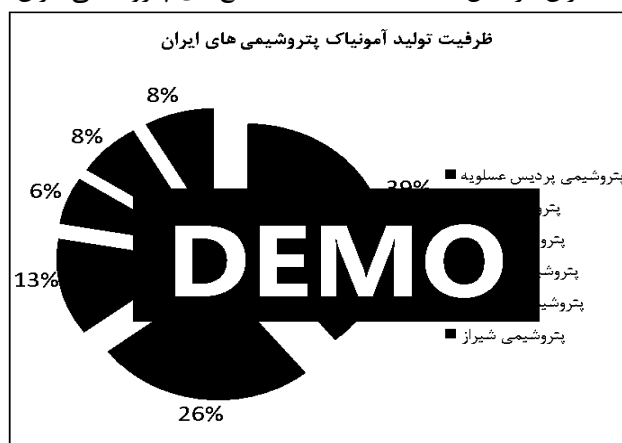
سال شروع بهره‌برداری	لیسانس	ظرفیت (هزار تن در سال)	فاز	پتروشیمی
1388	KELLOGG	680	فاز یک	پتروشیمی پردیس عسلویه
1388	KELLOGG	680	فاز دو	
1388	KELLOGG	680	فاز سه	
1349	KELLOGG	330	فاز یک	پتروشیمی رازی
1356	KELLOGG	330	فاز دو	
1386	Ammonia Casale	676.5	فاز سه	
1394	Ammonia Casale / Toyo	680	مرودشت	پتروشیمی شیراز
1375	KELLOGG	330	---	پتروشیمی خراسان
1386	KELLOGG	396	فاز یک	پتروشیمی کرمانشاه





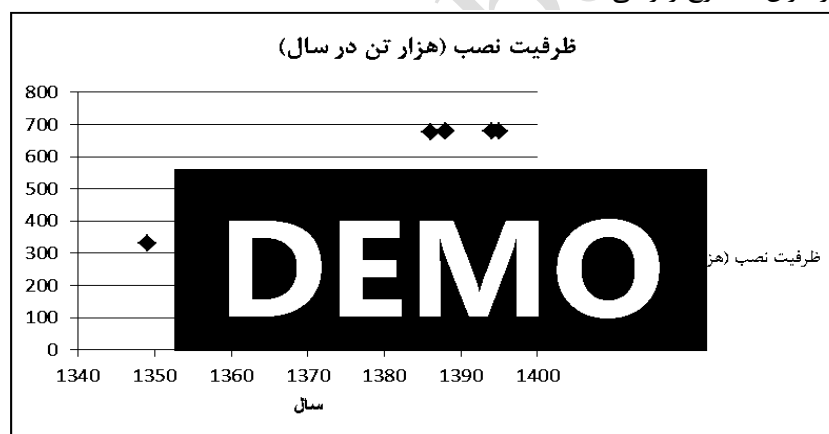
1364	ICI	432.6	فاز دو	پتروشیمی شیراز	6
		5,215	جمع		

ظرفیت اسمی تولید آمونیاک ایران در سال ۱۳۹۴ به تفکیک مجتمع‌های پتروشیمی ایران به شرح زیر می باشد:

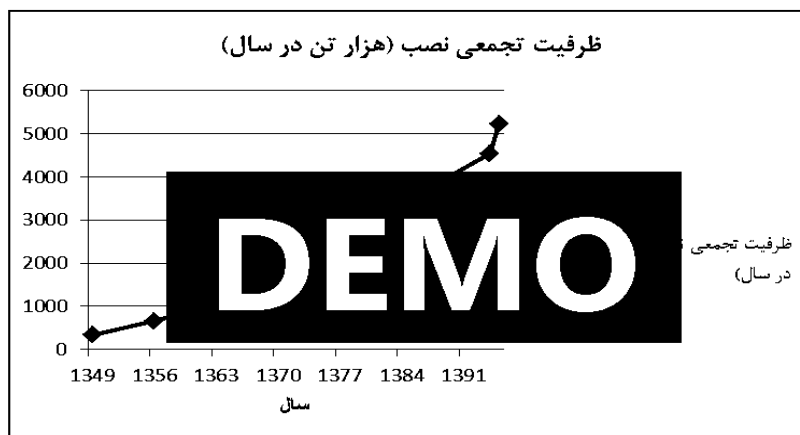


شکل ۷- ظرفیت اسمی تولید آمونیاک ایران در سال ۱۳۹۴ به تفکیک مجتمع‌های پتروشیمی اصلی

روند تولید آمونیاک در ایران به شرح زیر می باشد:



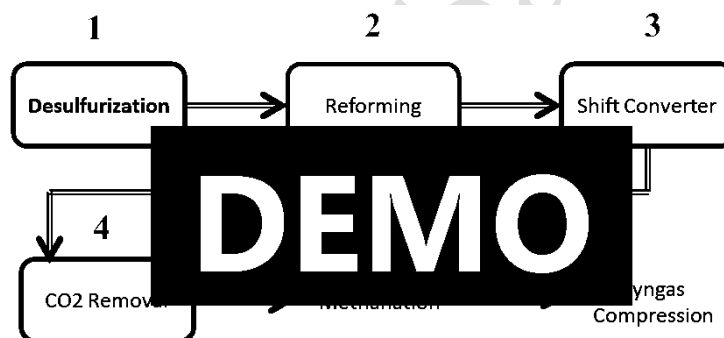
شکل ۸- ظرفیت اسمی تولید آمونیاک به ترتیب سال بهره برداری



شکل ۹- ظرفیت تجمعی تولید آمونیاک به ترتیب سال بهره‌برداری

### ۳- فرایند تولید آمونیاک

با توجه به آنکه بیشترین واحدهای فعال در کشور بر اساس فرایند کلاک می‌باشند، فرایند واحد کلاک پروژه فاز سوم پردیس در اینجا مورد مطالعه قرار می‌گردد. یک واحد تولید آمونیاک را می‌توان به شش ناحیه به شرح زیر تقسیم نمود:

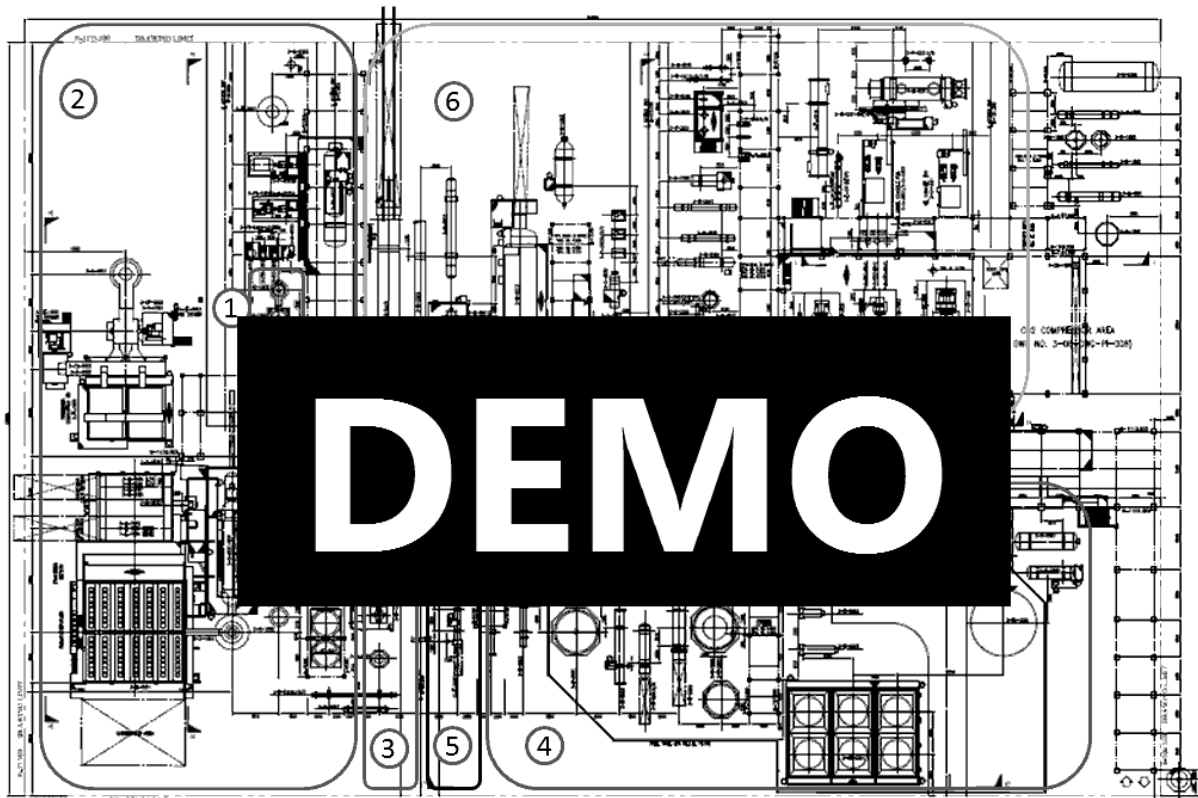


شکل ۱۰- شش بخش اصلی فرایند تولید آمونیاک

- ۱- ناحیه سولفورزدایی (شامل راکتورهای Hydrogenation و De-sulfurization)
- ۲- ناحیه ریفورمر (ریفورمر اولیه و ثانویه)
- ۳- ناحیه شیفت کانورتر (شامل شیفت کانورتر دما بالا و دما پایین)
- ۴- ناحیه جداکننده دی‌اکسید کربن (شامل برج CO2 Stripper و برج CO2 Absorber و ...)
- ۵- ناحیه متانیتور (شامل راکتور متانیتور و کولر)
- ۶- ناحیه سنتز آمونیاک (شامل کمپرسور Syn Gas و کانورتر Ammonia Synthesis و چیلر آمونیاک و کمپرسور آمونیاک و برج Ammonia Scrubber)



اگر این ۶ ناحیه فرایندی روی پلات پلن مشخص شوند، شکل زیر بدست می‌آید:



شکل ۱۱: پلات پلن آمونیاک و اوره فاز سوم پتروشیمی پردیس عسلویه

### ۳-۱ سولفورزدایی

گاز طبیعی در بسیاری از مجتمع پتروشیمی آمونیاک به عنوان خوراک و سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد. عموماً علیرغم تصفیه گاز ورودی مجتمع در مبداء تولید یعنی پالایشگاههای گاز، این گاز همواره دارای مقادیر کمی ترکیبات گوگردی می‌باشد که بصورت سولفید هیدروژن و یا مرکاپتانها همراه جریان گاز وجود دارند. ترکیبات گوگردی عموماً بعنوان مهمترین مسموم کننده های کاتالیست ریفرمینگ بخار واحد آمونیاک شناخته می‌شوند که هم بصورت مستقیم باعث کاهش فعالیت این کاتالیست شده و هم سبب تشکیل کربن روی سطح کاتالیست و کاهش فعالیت آن و متعاقب آن منجر به از بین رفتن تیوبها در اثر دمای بالا خواهد شد. بنابراین ضروری است تا میزان ترکیبات گوگردی تا سطح مجاز کاهش یابد. این عمل از طریق واکنش های کاتالیستی در حضور کاتالیستهای کبالت-مولیبدن و کاتالیست اکسید روی انجام می‌پذیرد. بدین گونه که ابتدا کلیه ترکیبات غیر اشباع گوگردی در حضور هیدروژن و کاتالیست کبالت-مولیبدن به سولفید هیدروژن تبدیل شده و سپس سولفید هیدروژن در یک رآکتور دیگر جذب کاتالیست اکسید روی می‌گردد.

### ۳-۲ ریفرمینگ

گاز طبیعی خوراک واحد آمونیاک مخلوطی از هیدروکربن‌های سبک و سنگین و نیتروژن می‌باشد که قسمت عمده آن را متان تشکیل داده است. عناصر موجود در هیدروکربنهای اشباع را هیدروژن و کربن تشکیل می‌دهند که هیدروژن بعنوان عنصر اصلی سنتز آمونیاک و کربن به صرف تولید CO<sub>2</sub> مورد نیاز واحد اوره خواهد رسید. تبدیل گاز طبیعی به هیدروژن بطور عمده تحت واکنشی به نام ریفرمینگ با بخار آب انجام می‌گردد. بنابراین با شکستن متان، هیدروژن برای تولید آمونیاک بدست آمده و نیتروژن مورد نیاز تولید آمونیاک نیز در مرحله بعدی به گاز اضافه می‌شود. واکنشهای فرایند Steam Reforming گاز طبیعی جهت تهیه گاز سنتز در راکتور ریفرمر اولیه ((Primary Reformer و ریفرمر ثانویه (Secondary Reformer) انجام می‌شود. از آنجاییکه این واکنشها گرماگیر می‌باشند، ریفرمر اولیه به صورت یک کوره طراحی شده است که گرمای لازم برای واکنشها توسط مشعل‌هایی که با سوخت گاز طبیعی تغذیه می‌شوند تامین می‌گردد. در این راکتورها هیدروکربنها در حضور کاتالیست اکسید نیکل به هیدروژن و اکسیدهای کربن تبدیل می‌شوند. نیتروژن لازم جهت تولید آمونیاک نیز از طریق افزایش هوا به ریفرمر ثانویه تامین میگردد. گرمای لازم جهت واکنش گرماگیر استیم ریفرمینگ در ریفرمر ثانویه از واکنش گرمای اکسیژن هوا و هیدروژن گاز سنتز فراهم می‌شود. گازهای خروجی از ریفرمر ثانویه سرد شده و سپس به راکتورهای تبدیل منوکسید کربن به دی اکسید کربن فرستاده می‌شود.

### ۳-۳- تبدیل منوکسید کربن به دی اکسید کربن

واکنشهای ریفرمینگ بخار عمدتاً به تولید هیدروژن و اکسیدهای کربن منجر می‌شود. این اکسیدهای کربنی برای کاتالیستهای بخش سنتز آمونیاک مضر بوده و لازم است که از سیستم حذف گردند. محلول amDEA بعنوان جاذب مناسبی برای حذف دی اکسید کربن همراه گاز شناخته می‌شود. لازم است که ابتدا کل منوکسید کربن همراه گاز خروجی ریفرمر ثانویه به دی اکسید کربن تبدیل شود. این عمل به نام واکنشهای شیفت دمای بالا و پایین مطرح بوده و در راکتورهایی با همین عنوان انجام می‌پذیرد. راکتور شیفت کانورتور دما بالا حاوی کاتالیست اکسید آهن و راکتور شیفت کانورتور دما پایین حاوی کاتالیست اکسید مس می‌باشد، در این راکتورها که بصورت سری طراحی گردیده اند در دو محدوده دمایی متفاوت قسمت اعظم منوکسید کربن به دی اکسید کربن تبدیل می‌گردد.

### ۳-۴- حذف دی اکسید کربن

محلولی که بوسیله جذب فیزیکی - شیمیایی میزان دی اکسید کربن همراه گاز سنتز را کاهش می‌دهد به نام محلول amDEA معروف است. جذب دی اکسید کربن در سیستم CO<sub>2</sub> Removal شامل برجهای جذب و دفع انجام می‌پذیرد. در این مرحله گازهای خروجی شیفت کانورتورها با محلول amDEA جهت جذب دی اکسید کربن از مخلوط گازها، شسته شده و سپس مخلوط گازها گرم شده و به مرحله بعدی ارسال می‌گردند. دی اکسید کربن جذب شده بوسیله محلول amDEA در استریپر این بخش آزاد شده و جهت تولید اوره به واحد اوره ارسال می‌گردد.

### ۳-۵- واکنشهای متاناسیون جهت حذف اکسیدهای کربن باقیمانده

علیرغم حذف منوکسید کربن توسط واکنشهای شیفت و حذف دی اکسید کربن توسط محلول amDEA هنوز مقدار کمی از مخلوط این گازها همراه گاز سنتز وجود دارد که جهت کاتالیستهای بخش سنتز آمونیاک مضر بوده و باعث مسمومیت این کاتالیستها می‌گردند. حذف کامل اکسیدهای کربنی در یک راکتور کاتالیستی و طی واکنش متاناسیون انجام می‌پذیرد. در این راکتور اکسیدهای کربن باقیمانده حضور کاتالیست اکسید نیکل با هیدروژن ترکیب شده و تولید متان می‌کنند. متان تولید شده به عنوان یک گاز بی اثر مشکلی را برای بخش سنتز آمونیاک ایجاد نخواهد نمود. گازهای خروجی از راکتور

## مجموعه مقالات هشتمین همایش ملی مبدل گرمایی

دوم دی ماه ۱۳۹۵، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران و هم‌اندیشان انرژی‌های شیمیایی

ثبت شده در پایگاه استنادی جهان اسلام ISC

www.Mobadel.ir

DEMO



DEMO



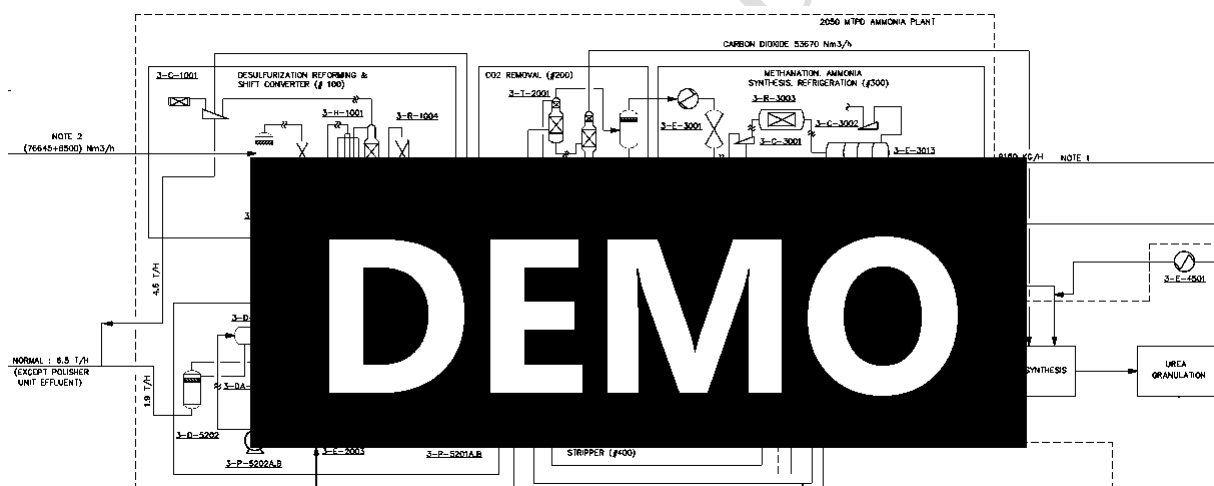
متاناسیون شامل ۷۴ درصد نیتروژن، حدود ۲۵ درصد وزنی هیدروژن و مقداری بخار آب، متان، آرگون به مرحله بعدی ارسال می‌گردند.

### ۳-۶- سنتز آمونیاک

تولید آمونیاک در بخش سنتز و طی یک واکنش کاتالیستی در حضور کاتالیست اکسید آهن صورت می‌پذیرد. این واکنش در فاز گاز انجام شده و گرمازا می‌باشد. همچنین به دلیل کاهش مولی در طی واکنش افزایش، فشار نقش مهمی در افزایش راندمان واکنش دارد. بنابراین این مرحله گازهای سنتز شامل نیتروژن و هیدروژن پس از عبور از یک دستگاه کمپرسور وارد راکتور سنتز شده و تولید آمونیاک با درصد تبدیل نسبتاً پایینی انجام می‌شود. جهت افزایش آمونیاک سازی پس از تبرید و جدا سازی آمونیاک تولید شده، گاز سنتز مجدداً به کمپرسور ارسال و ضمن مخلوط شدن با گاز ورودی جدید این بخش به سیکل سنتز وارد می‌گردد. آمونیاک تولیدی پس از سرد شدن از گاز سنتز خروجی کمپرسور جدا شده و به دو صورت آمونیاک گرم به واحد اوره و آمونیاک سرد به مخازن نگهداری ارسال می‌گردد.

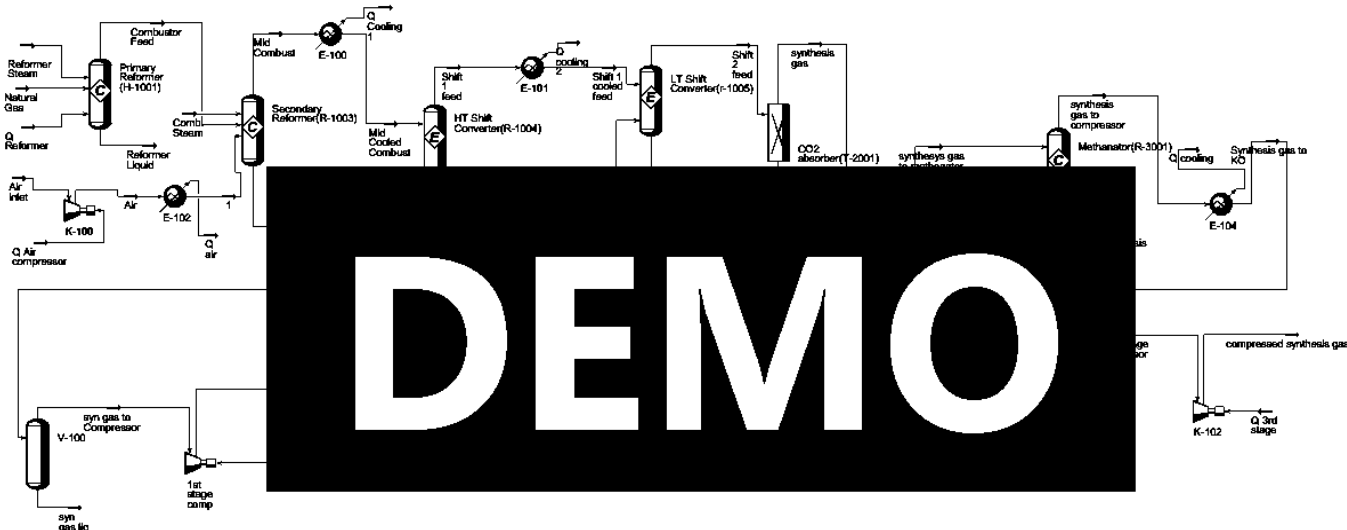
### ۴- مدل سازی فرایند تولید آمونیاک

در این بخش شبیه سازی اجمالی فرایند آمونیاک بر اساس طرح واحد آمونیاک فاز سوم پتروشیمی پردیس ارائه می‌شود. توضیح واحدهای مختلف فرایند در بخش‌های قبلی مقاله ارائه گردیده لذا در این بخش از توضیح دوباره آن اجتناب می‌شود. در شکل زیر نمودار بلوک دیاگرام فرایند آمونیاک فاز سوم پردیس ارائه گردیده است:



شکل ۱۲: بلوک دیاگرام فرایند (BFD) آمونیاک فاز ۳ پردیس

انتخاب روش ترمودینامیکی مناسب، یکی از مهمترین پارامترها در موفقیت شبیه سازی فرایند است. در این شبیه سازی از معادله حالت (Peng Robinson) PR استفاده شده است [۸]. برای شبیه سازی کمپرسور سه مرحله ای فشار گاز سنتز پس از هر مرحله دما افزایش می‌یابد که قبل از ورود به مرحله بعد خنک می‌شود. در شبیه سازی انجام شده آرایش مبدل‌ها بصورت مستقل و ساده در نظر گرفته شده است. همچنین در بخش CO2 Removal به جای استفاده از برج جذب و دفع، از Splitter استفاده شده است تا شبیه سازی ساده تر گردد. بلوک دیاگرام شبیه سازی شده HYSYS در شکل زیر نشان داده شده است:



شکل ۱۳: بلوک دیاگرام فرایند تولید آمونیاک (تا مرحله گاز سنتز) مدل سازی شده در HYSYS

نتایج حاصله از شبیه سازی به شرح زیر می باشد:

	Natural Gas	Reformer Steam	Comb. Steam	Air	Combustor Feed	Reformer Liquid	Mid Combust	Shift 1 feed	Shift 2 feed	
Vapour Fraction	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Temperature C	360.0	360.0	377.0	719.7	812.0	812.0	967.1	417.9	417.9	228.0
Pressure bar	42.50	42.50	42.50	42.50	35.30	35.30	35.30	34.50	34.50	33.80
Molar Flow kgmole/h	2736	7947	315.0	3347	1.452e+004	0.0000	1.912e+004	1.812e+004	1.812e+004	1.812e+004
Mass Flow kg/h	4.393							2.883e+005	2.883e+005	2.883e+005
Liquid Volume Flow m3/h								575.8	575.8	567.7
Heat Flow kcal/h								4.376e+008	4.376e+008	-4.709e+008
shift 1 liq										Synthesis gas to KO
Vapour Fraction								1.0000	1.0000	0.9977
Temperature C								48.00	48.00	43.00
Pressure bar								32.40	32.40	30.40
Molar Flow kgmole/h								1.208e+004	1.197e+004	1.197e+004
Mass Flow kg/h								9.408e+004	9.408e+004	9.408e+004
Liquid Volume Flow m3/h								364.6	364.6	301.4
Heat Flow kcal/h								4.165e+005	4.165e+005	-3.863e+005
syn gas to Compressor										compressor compressed synthesis gas
Vapour Fraction								1.0000	1.0000	1.0000
Temperature C								4.400	4.400	103.0
Pressure bar								78.00	78.00	177.3
Molar Flow kgmole/h								1.190e+004	1.190e+004	1.190e+004
Mass Flow kg/h								9.289e+004	9.289e+004	9.289e+004

نتایج با مدارک مهندسی فاز سوم پردیس عسلویه (مدارک Heat and Material Balance) مقایسه گردید و نتیجه مقایسه، بیانگر تطبیق نتایج است.

## ۵- تولید همزمان آمونیاک و متانول

براساس گزارش انجمن بین المللی صنعت کود (IFA-2013) رشد برنامه ریزی شده برای ظرفیت اوره در سطح جهان برای سال های بعد از ۲۰۱۲ بالغ بر ۲۲٪ است، به طوریکه ظرفیت تولید اوره تا سال ۲۰۱۷ با افزایش ۴۳ میلیون تنی به ۲۳۶ میلیون تن بالغ خواهد شد. این میزان افزایش در ظرفیت اوره معادل رشد مرکب سالیانه ۴.۴ درصد است. بین سال های ۲۰۱۳ تا ۲۰۱۷ در سطح جهان ۵۵ کارخانه جدید اوره به بهره برداری خواهند رسید که اکثر این کارخانه ها مربوط به غرب آسیا، آفریقا، شرق آسیا، آمریکای لاتین و جنوب آسیا بوده و از این تعداد، ۲۰ مورد متعلق به چین می باشد. براساس این

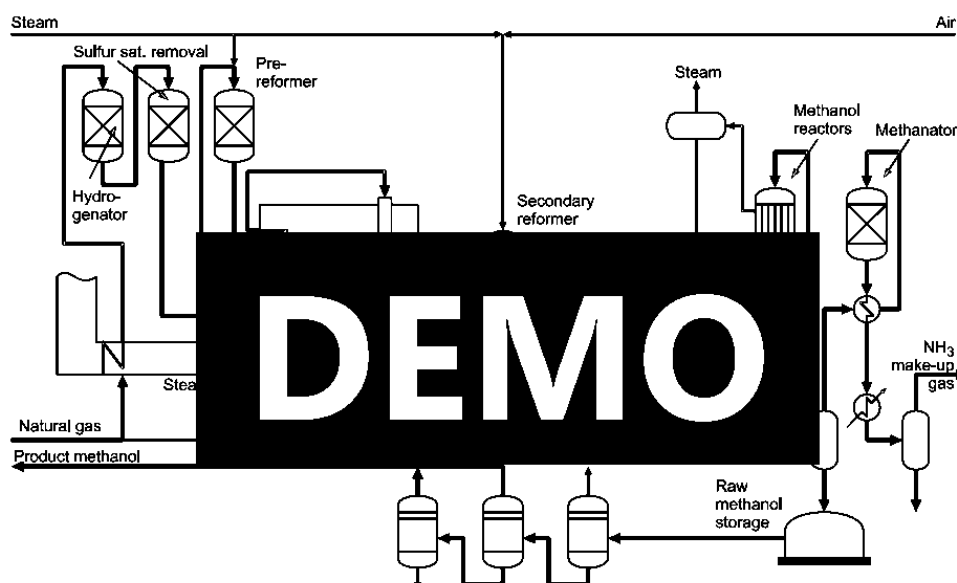
گزارش تقاضای اوره در سال ۲۰۱۲ در انواع کاربردهای آن معادل ۱۶۵ میلیون تن بوده است که برآورد می شود در سال ۲۰۱۲ به ۱۹۵ میلیون تن بالغ شود که نشانگر رشد مرکب سالیانه ۳.۸ درصد است. در بازار داخل نیز پیش بینی ها بیانگر آن است که با بهره برداری از تمامی طرحهای در دست اجرای اوره ، ظرفیت این محصول در کشور به حدود ۱۲ میلیون تن خواهد رسید که حدود ۸ میلیون تن اوره مازاد مصرف داخلی موجود خواهد بود که باید به صادرات اختصاص یابد. با توجه به مازاد تولید اوره در دنیا، صادرات این حجم کار ساده ای نخواهد بود لذا مدت زمانی است ارائه راهکاری که جایگزین مجتمع های اوره- آمونیاک باشد مورد توجه صنعتگران قرار گرفته است. در این بین مجتمع های متانول- آمونیاک می تواند گزینه مناسبی باشد، چراکه آمونیاک دارای بازار مناسبی بوده و متانول نیز به عنوان یک محصول بالادست، به عنوان خوراک، مورد درخواست بسیاری از واحدهای پایین دست پتروشیمی می باشد. با توجه به نو بودن ایده فرایند متانول-آمونیاک در این بخش به ارائه فرایند تاپسو در این زمینه پرداخته می شود. [۹]

شرکت «هالدورتاپسو» دانمارک فرایند تولید همزمان متانول آمونیاک را مطابق بلوک دیاگرام زیر و به نام IMAP به معنای Integrated Methanol and Ammonia Production Process ارائه نمود. دو پتروشیمی "ارگ شیمی پارسا" و "لاوان عسلویه" (با ظرفیت اسمی ۹۹۰ هزار تن متانول و ۳۰۰ هزار تن آمونیاک در سال) از طرح هایی است که برای تولید همزمان متانول و آمونیاک تعریف شده اند. چهار واحد متانول آمونیاک با ظرفیت هر کدام یک میلیون و ۲۹۰ هزار تن در سال نیز در چابهار (هاب پتروشیمی مکران) تعریف گردیده اند. بلوک دیاگرام تولید همزمان آمونیاک و متانول در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل ۱۴: بلوک دیاگرام تولید همزمان آمونیاک و متانول

همچنین فرایند تولید همزمان آمونیاک و متانول، که توسط تاپسو پیشنهاد شده است نیز در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل ۱۵: بلوک دیاگرام هالدور تاپسو جهت تولید همزمان آمونیاک و متانول [۱۰]

## ۶- نتیجه‌گیری

با توجه به وجود منابع غنی گاز طبیعی در ایران، می‌بایست در مورد ایجاد ارزش افزوده برای صادرات آن، برنامه ریزی و تفکر نمود که یک راهکار مناسب در این زمینه تبدیل آن به محصولات پتروشیمی از جمله آمونیاک می‌باشد. با توجه به دسترس بودن تکنولوژی تبدیل گاز طبیعی به آمونیاک، این مورد نسبت به بسیاری از راه‌کارهای دیگر برتری دارد. در همین راستا و بر اساس تجربه حاصله از واحد آمونیاک پروژه فاز سوم پتروشیمی پردیس عسلویه، در این مقاله ابتدا فرایندهای صاحبان لیسانس شامل کازاله، کلاک، تاپسو، اوده، و لینده ارائه و مقایسه گردید و سپس فرایند واحد آمونیاک کلاک که متداولترین واحد در دنیا و ایران می‌باشد، تشریح و در نرم افزار HYSIS شبیه سازی شد که نتایج با مدارک مهندسی پتروشیمی پردیس عسلویه تطابق داشت. در انتها ایده ای نو "تولید همزمان متانول و آمونیاک" مطرح گردید و بیان شد که با توجه به نگرانی‌های موجود در مورد بازار آینده اوره، این طرح نو، مورد توجه صنعت پتروشیمی قرار گرفته است. فرایند شرکت تاپسو در این زمینه نیز ارائه گردید.

## تشکر و قدردانی

از راهنمایی‌های ارزشمند آقای دکتر محمدرضا عباس زاده ریاست محترم هیات مدیره، آقای دکتر هومن نیک ذات مدیر پروژه فاز سوم عسلویه و آقای مهندس غلام رضا زارع زاده مدیر فرایند شرکت نام آوران دلوار تشکر و قدردانی گردد.

## مراجع

- 1- YARD Fertilizer industries Handbook, 2014
- 2- Petrochemical process Handbook, www.hydrocarbonprocessing.com , 2005
- 3- <http://www.casale.ch/business-areas/ammonia/the-development-of-technology.html>



مجموعه مقالات هشتمین همایش ملی مبدل گرمایی

دوم دی ماه ۱۳۹۵، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران و هم‌اندیشان انرژی‌های شیمیایی

ثبت شده در پایگاه استنادی جهان اسلام ISC

www.Mobadel.ir



- 4- <https://www.kbr.com/technologies/fertilizers>
- 5- <http://www.topsoe.com/industries/ammonia>
- 6- <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/products-and-services/fertilizer-plants/ammonia-plants-by-uhde/ammonia-plants-500mtpd/the-uhde-ammonia-processes/>
- 7- [http://www.linde-engineering.com/en/process\\_plants/hydrogen\\_and\\_synthesis\\_gas\\_plants/gas\\_products/ammonia/index.html](http://www.linde-engineering.com/en/process_plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_products/ammonia/index.html)
- 8- Smith, J. M. and Van Ness, H. C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics". 3<sup>rd</sup> Ed., Mc Graw-Hill, 1985
- ۹- "تحلیل صنعت اوره"، کارگزاری آینده نگر خوارزمی، واحد تحلیل و مطالعات بازار، اسفند ۱۳۹۳
- 10- <http://www.topsoe.com/processes/methanol>

www.Mobadel.ir