فرایندهای پترو شیمی
واحد تولید اوره

اویل ایندااستری
Oilindustry.ir
CLICK HERE

Hiostory

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

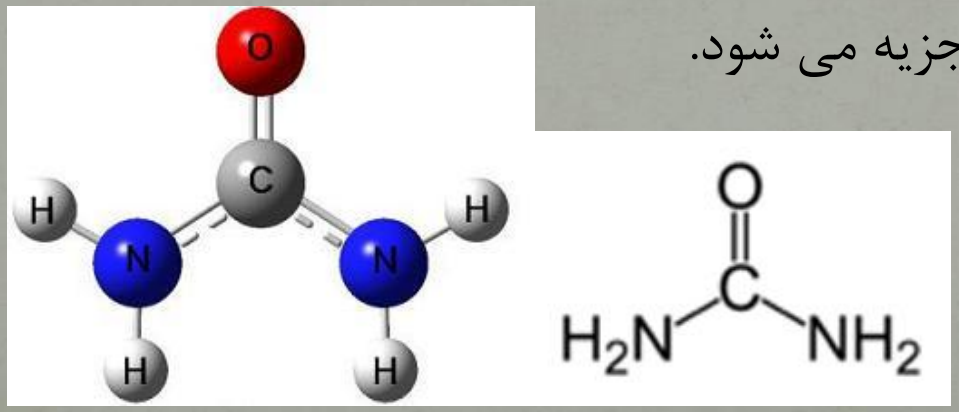
- در سال ۱۸۲۸ میلادی، شیمیدان آلمانی Friedrich، اوره را از واکنش ایزوسیانات نقره با کلرید آمونیوم بدست آورد.

$$AgNCO + NH_4Cl \rightarrow CO(NH_2)_2 + AgCl$$

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

اوره (Urea)

- فرمول مولکولی: $C(NH_2)_2O$
- حالت فیزیکی: جامد
- دمای ذوب: $132.7\ ^oC$
- 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 درآب)
حلالیت آب	حلالیت بسیار بالایی دارد. (۵۱/۶ میلی گرم در۱۰۰گرم یا ۱۰۰ میلی گرم در ۱۰۰ میلی لیتر آب ۲۰ درجه)
حلالیت در حلالهای آلی	در اتانول، متانول و گلیسیرین قابلیت انحلال بالایی دارد، در اسیداستیک، پریمیدین و اسیدهیدروکلریک 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 نمی‌باشد.
نقطه اشتعال	اوره قابلیت احتراق در بیشتر موقعیت ها را ندارد.
نقطه ذوب	۱۳۲درجه 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

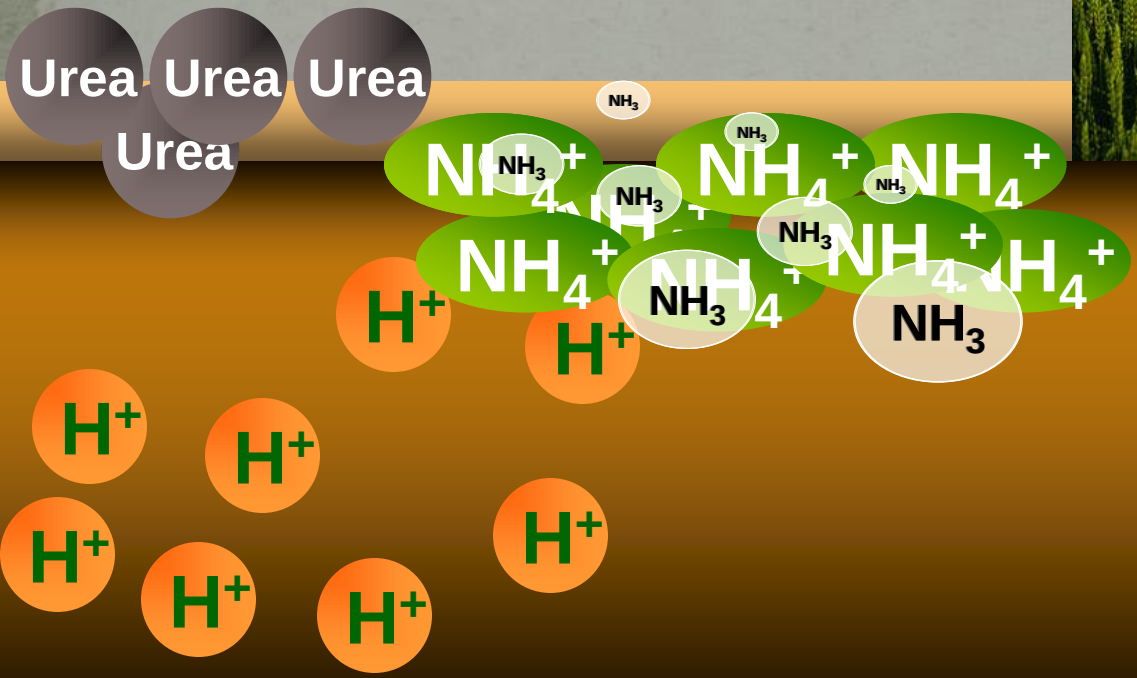
کاربردها

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

هیدرولیز اوره در سطح خاک:

Atmosphere



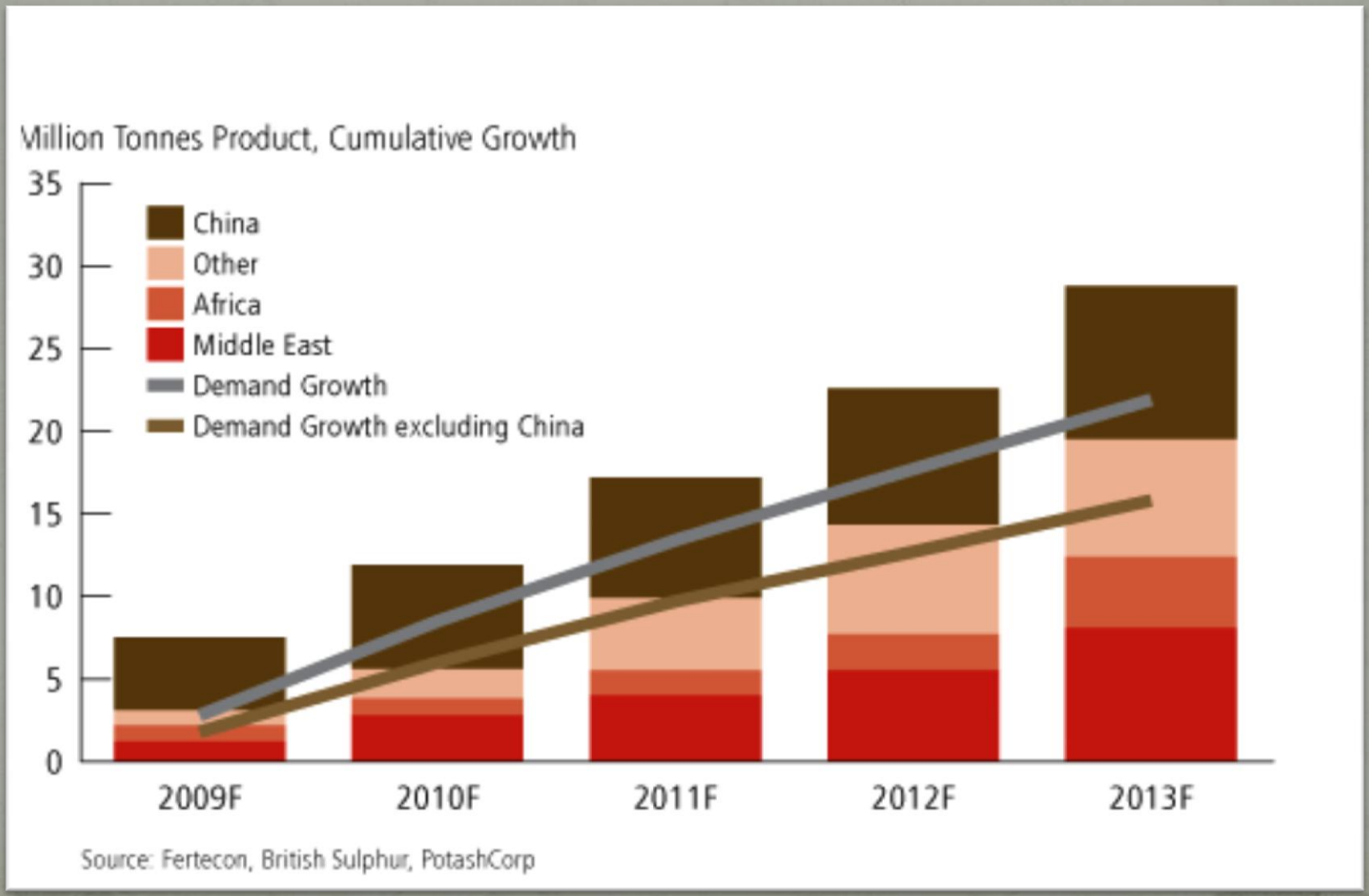
کاربردها

❖ صنایع شیمیایی

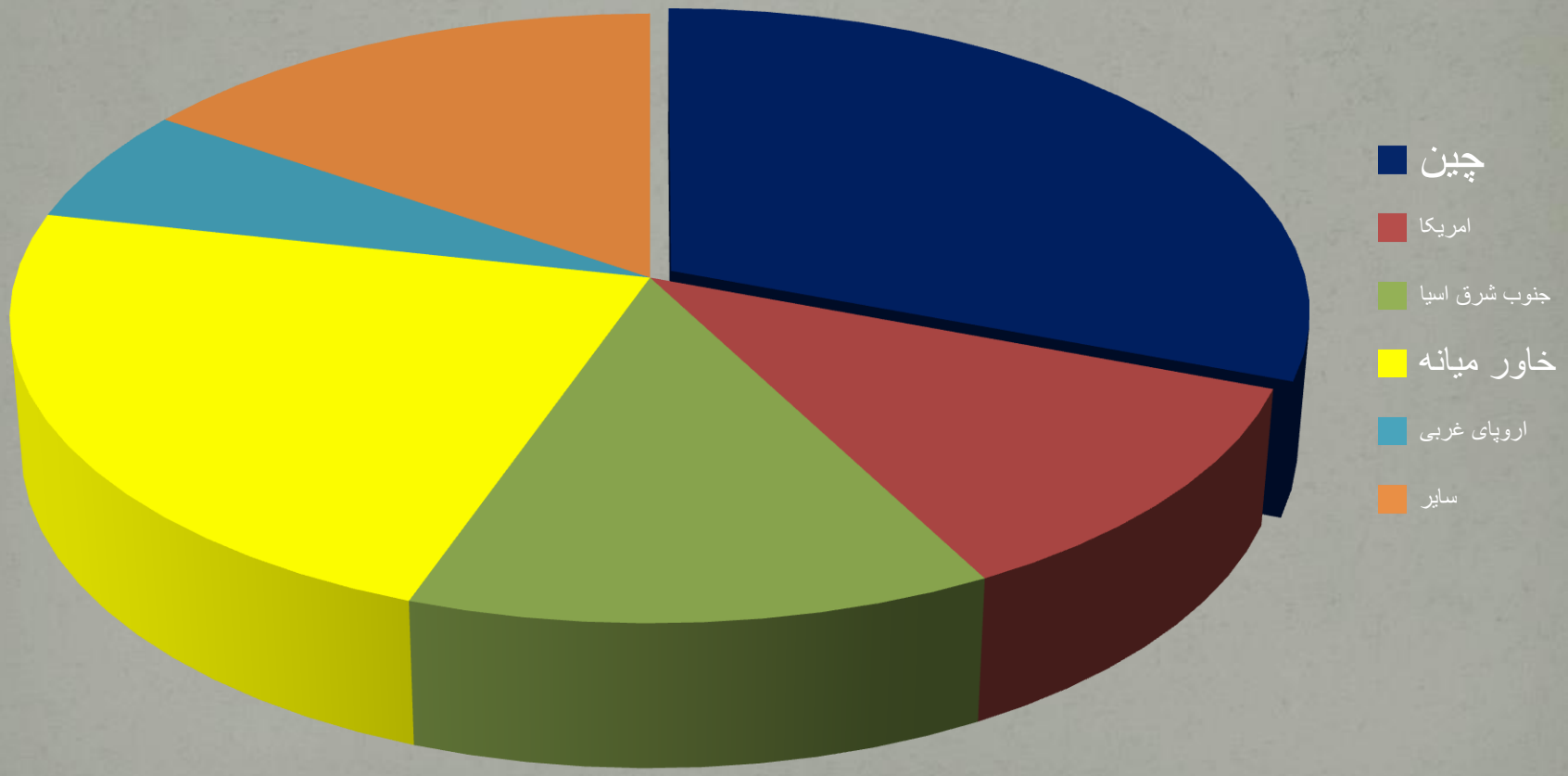
اوره ماده اولیه برای تولید بسیاری از ترکیبات شیمیایی مهم است، مانند:

- ✓ 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

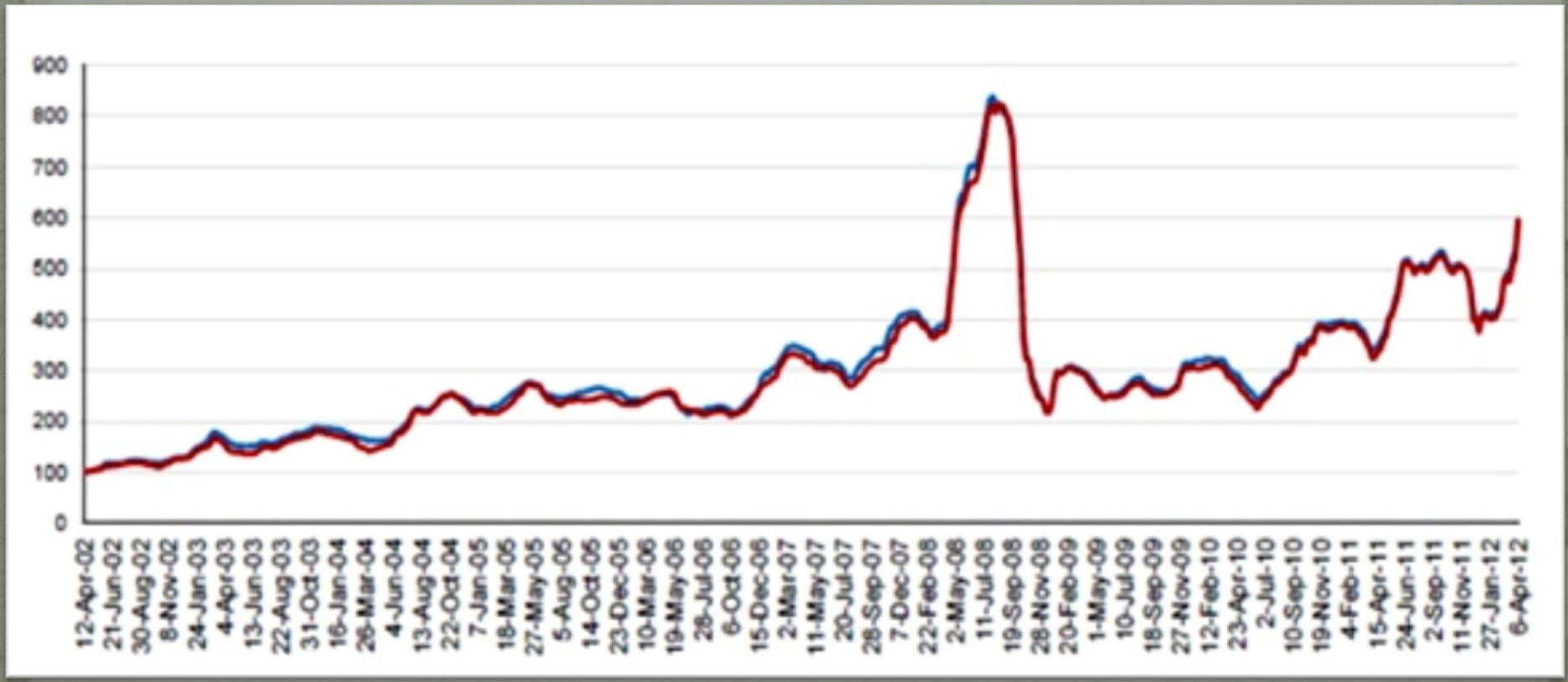


مصرف جهانی اوره



بازار جهانی

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



پتروشیمی های تولید کننده اوره در ایران

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

پتروشيمي بجنورد
پتروشيمي كرمانشاه
پتروشيمي رازي
پتروشيمي شيراز
پتروشيمي پرديس

روش های تولید اوره

- Once – Through
- Partial recycle
- Total recycle ★

Total recycle

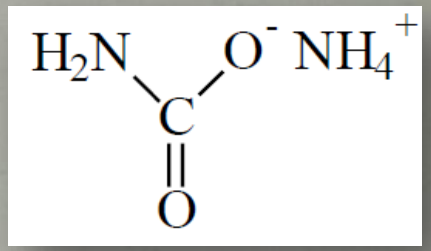
- ✓ Stamicarbon ★
- ✓ Snamprogetti
- ✓ Mitsu – Toatsu (M – T): Before 1990.
- ✓ Advanced Cost and Energy Saving (ACES) :(After 1990), CUFL

واکنش های اصلی سنتز اوره

- واکنش تشکیل اوره در دو مرحله انجام می گیرد :

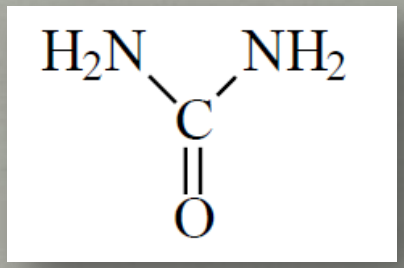
$CO_{2\ (g)} + 2NH_{3\ (l)} \leftrightarrow NH_4COONH_{2\ (l)}$ (کربامات آمونیوم)

$\Delta H = -151\ Kj/mol$ (گرمازا و بسیار سریع)



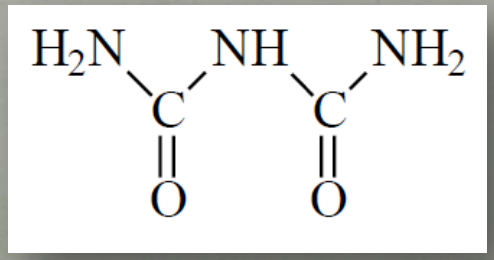
$NH_4COONH_{2\ (l)} \leftrightarrow CO(NH_2)_{2\ (l)} + H_2O$ (اوره)

$\Delta H = 32\ Kj/mol$ (گرماگیر و کند)



- واکنش جانبی تشکیل بیوره :

$2CO(NH_2)_2 \leftrightarrow NH_2CONHCONH_2$



شرایط انجام واکنش

- دمای واکنش:

واکنش در دمای ۱۷۰°C تا ۲۱۰°C انجام پذیر است ولی دما باید طوری باشد که:

الف) کربامات آمونیوم مایع باشد (بالای ۱۸۳ درجه)

ب) تبدیل تعادلی حداکثر باشد (دمای بین ۱۸۰ تا ۱۹۰)

- فشار: مطلق $12\text{-}30 \times 10^6$ Pa $(15 \times 10^6$ Pa)
- نسبت NH_3 : CO_2 از ۱:۳ تا ۱:۴
- زمان انجام واکنش: بین ۲۰ تا ۳۰ دقیقه
- مکانیزم واکنش: تا به امروز دقیقا مشخص نیست

سنتز اوره

تولید اوره بوسیله دو واکنش امکان‌پذیر می‌باشد.

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

$$2NH_3(gas)+CO2(gas) \longleftrightarrow NH_4\,COONH_2\,(liq.)$$

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 می‌باشد این واکنش تعادلی و گرماگیر بوده و در فاز مایع انجام می‌گیرد.

$$NH_2\,COONH_4 \longleftrightarrow CO(NH_2)_2\,(liq.) + H_2\,O\,(liq.)$$

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

واحدهای تولید اوره:

روش StamiCarbon برای تولید اوره Total recycle process stripping می باشد

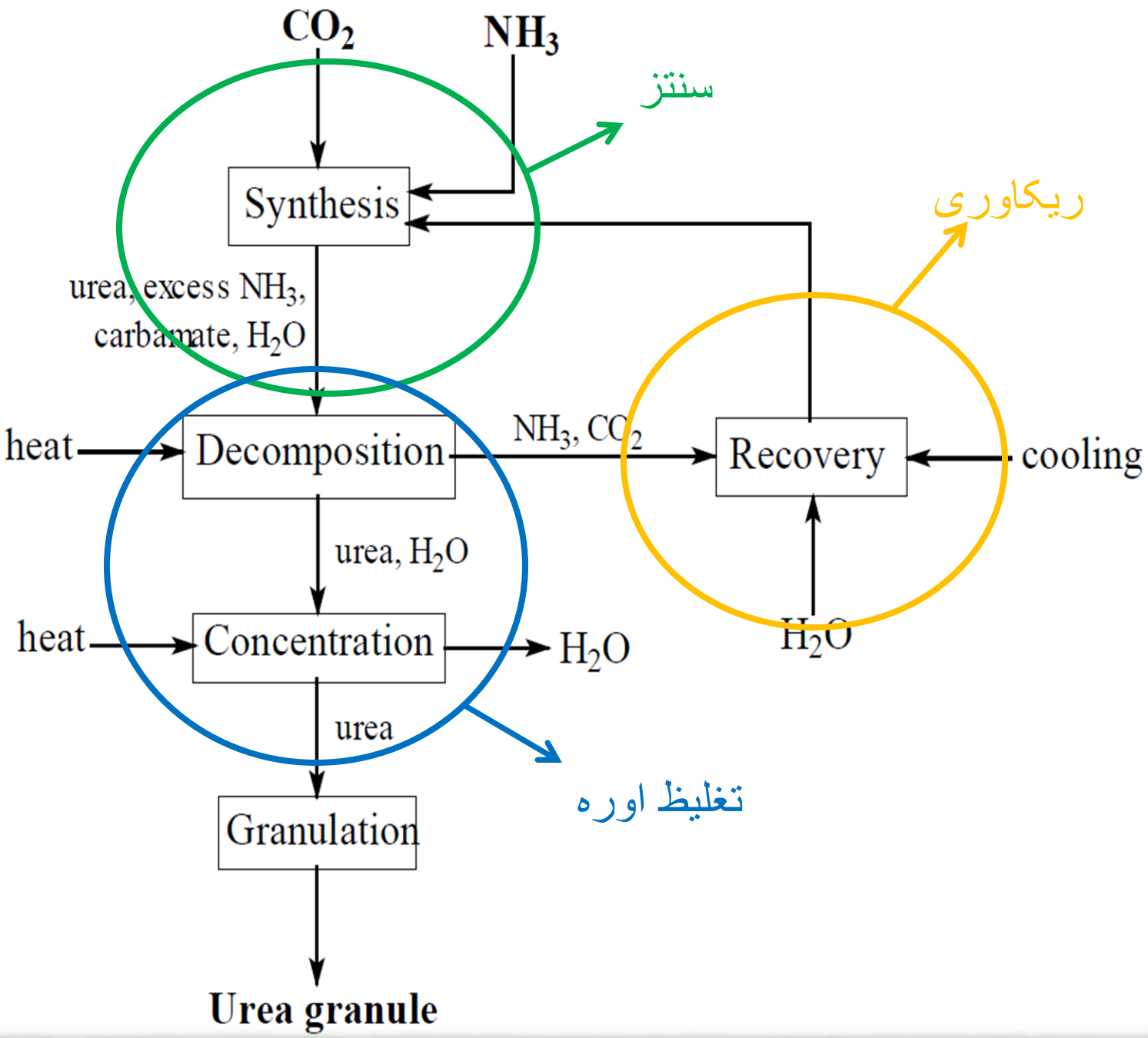
- سنتز (استریپر (Stripper)- اسکرابر (Scrubber)- کندانسور- راکتور)

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 – ۲تبخیر کن)

در فشار پایین و نهایتا" 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 راکتورScrubber 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 نهایتا" 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 Resycle Of CO2

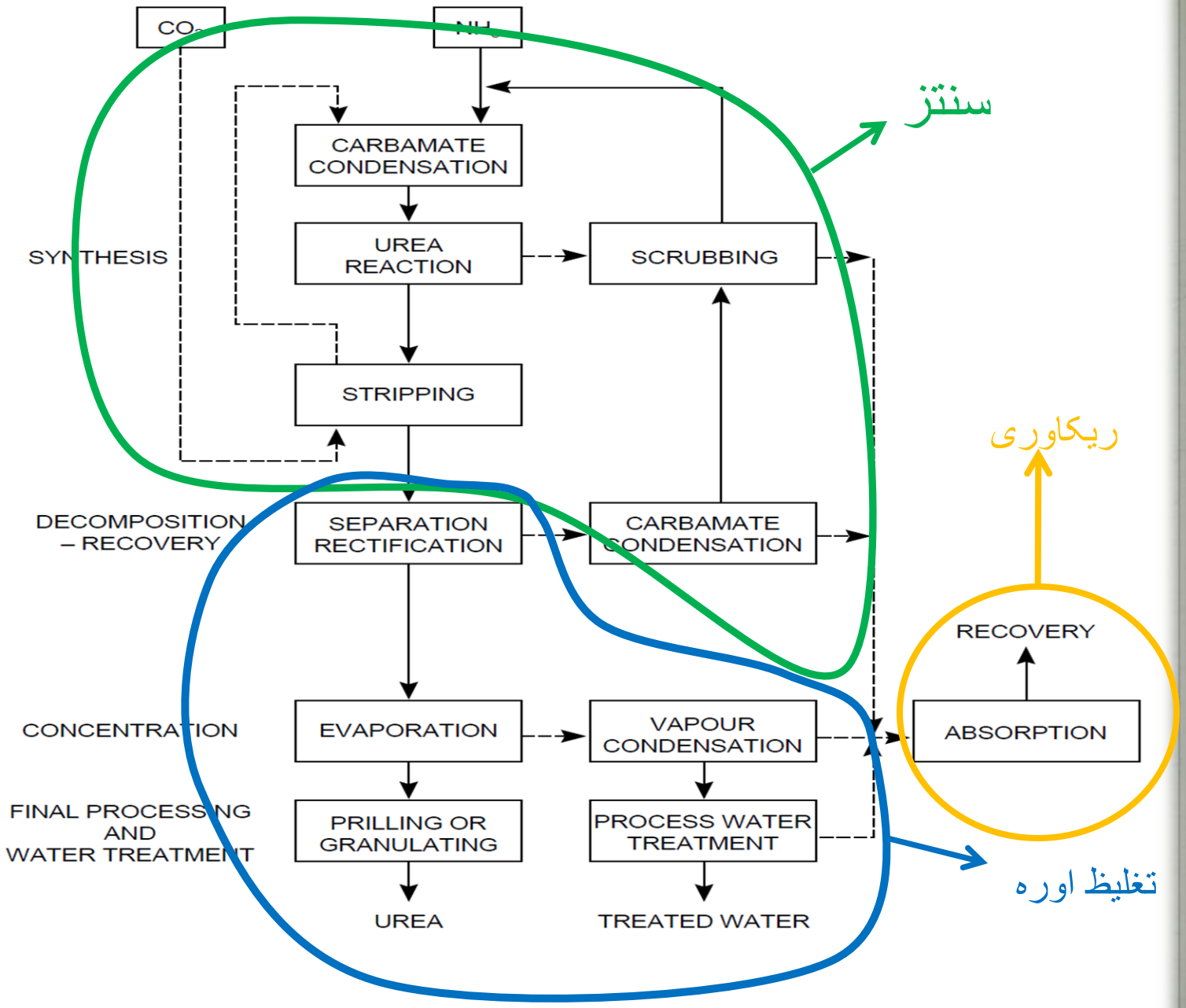


Figure 1 – Block Diagram of a Total Recycle CO_2 Stripping Urea Process.

Total Recycle Of CO2

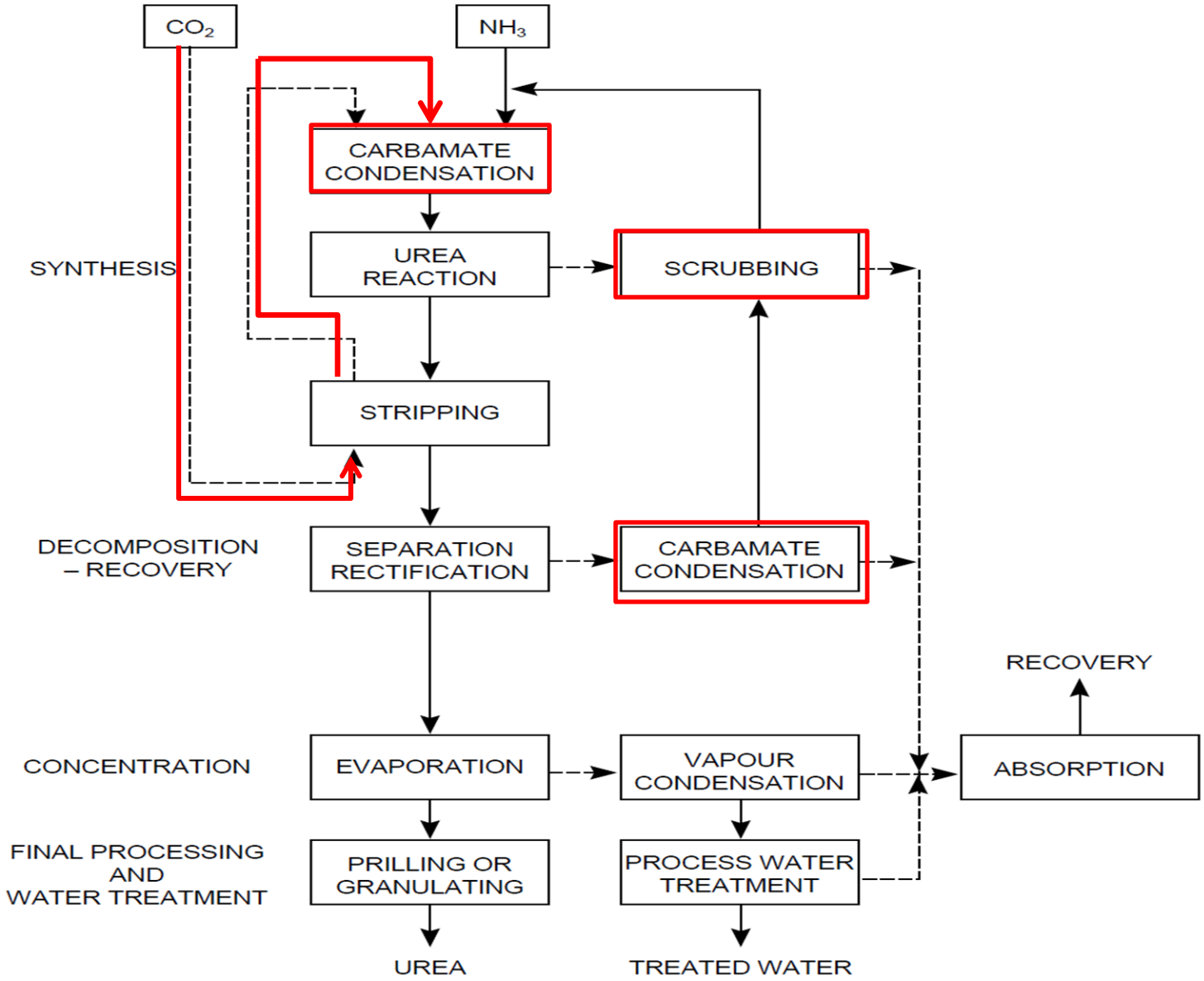
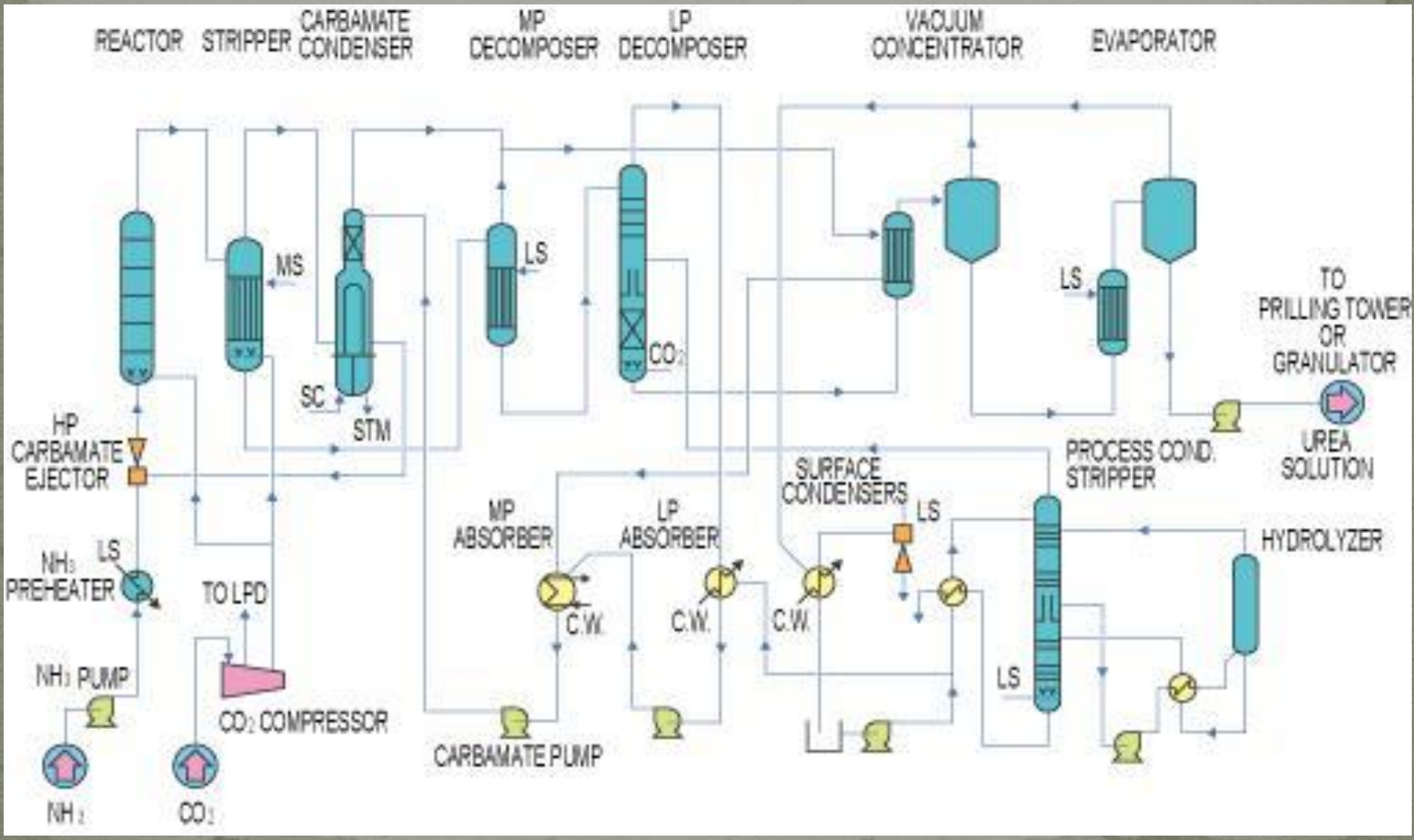
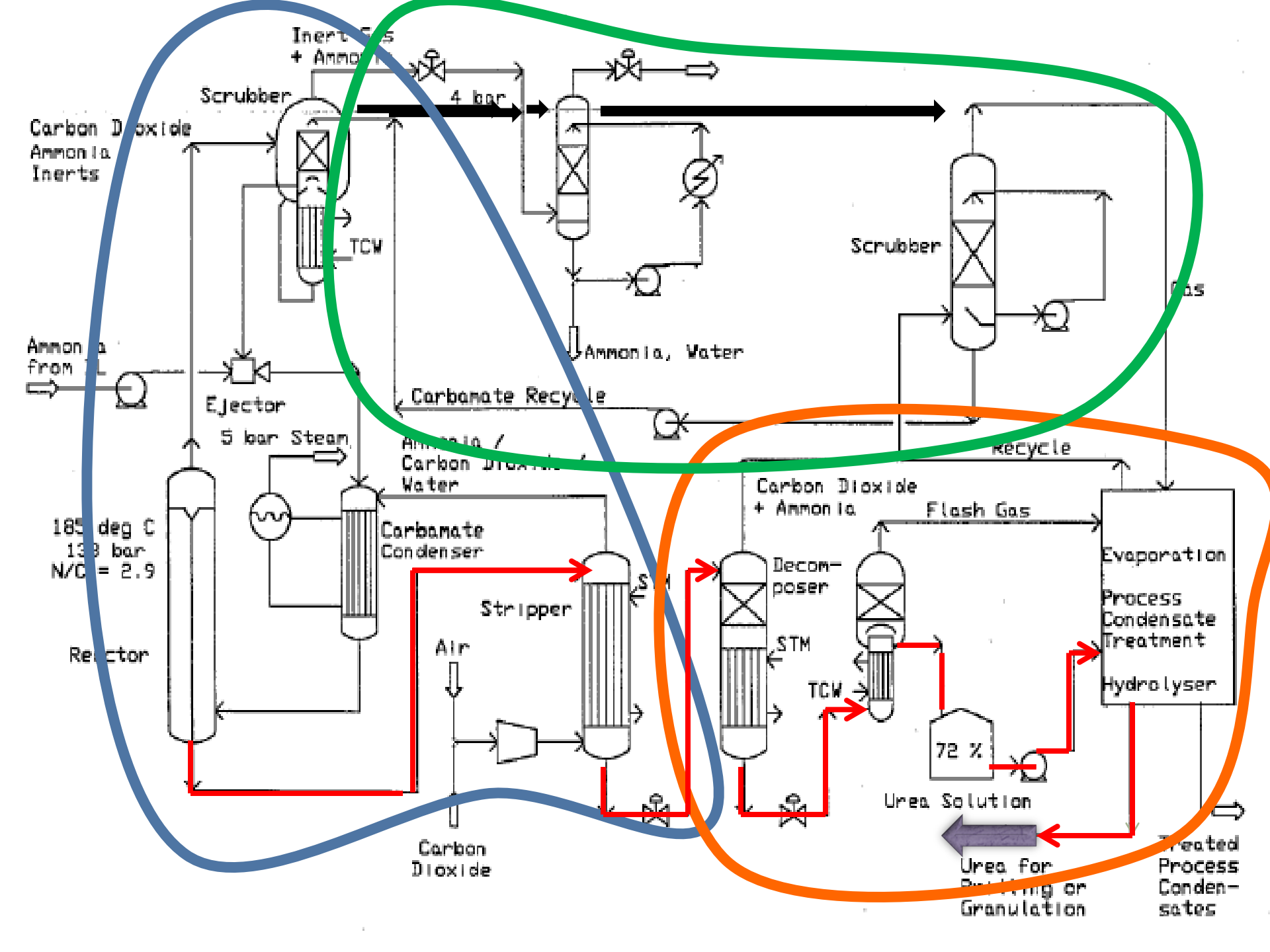
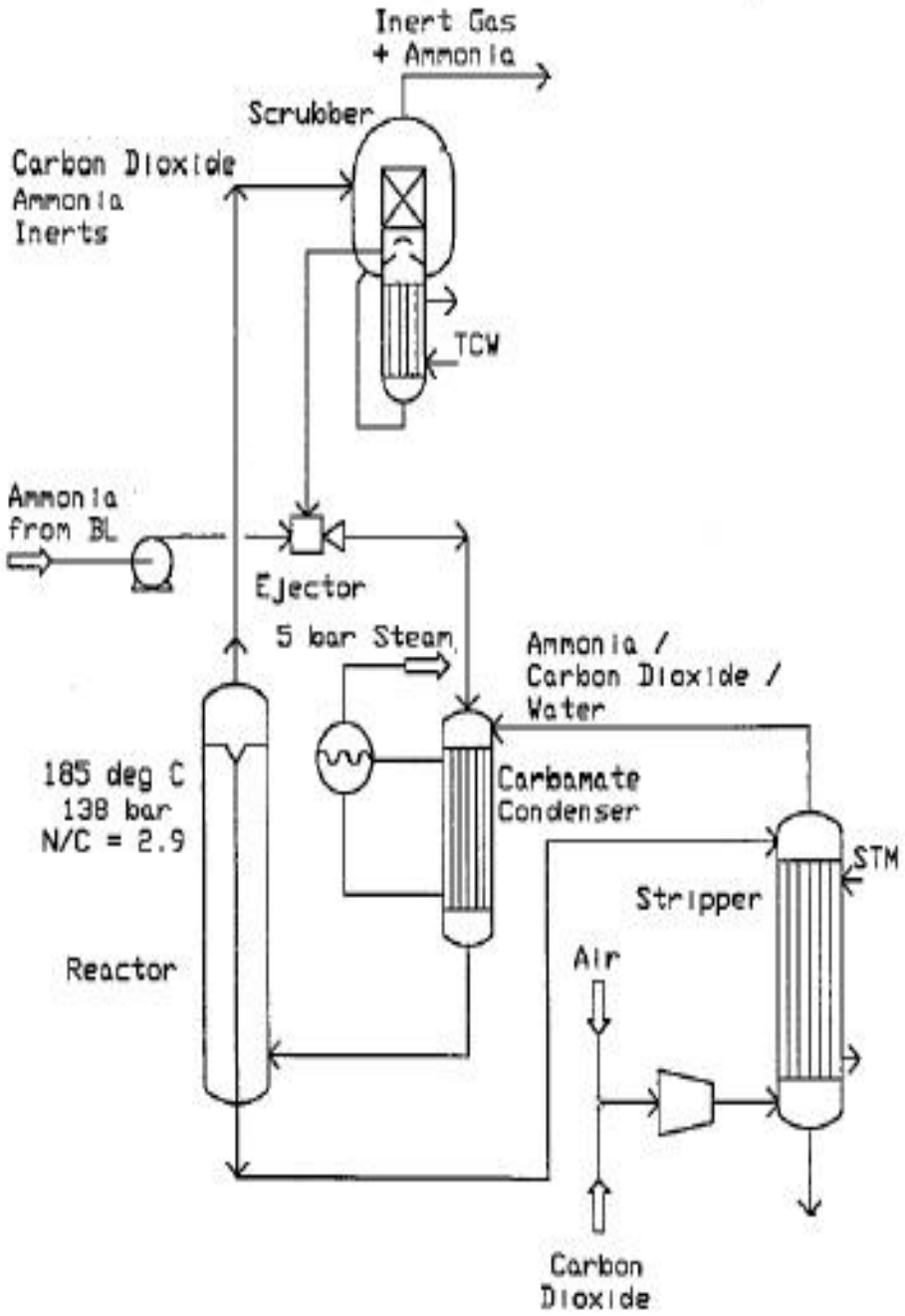


Figure 1 – Block Diagram of a Total Recycle CO_2 Stripping Urea Process.

دیاگرام فرآیند (PFD)




Scrubber
4 bar
Carbon Dioxide
Ammonia
Inerts
TCW
Scrubber
Ammonia, Water
Ejector
5 bar Steam
Carbamate Recycle
Recycle
Water
Carbamate
Condenser
Carbon Dioxide
+ Ammonia
Flash Gas
Stripper
Air
Decom-
poser
STM
TCW
Evaporation
Process
Condensate
Treatment
Hydrolyser
72 %
Urea Solution
Carbon
Dioxide
Urea for
Granulation
Process
Conden-
sates



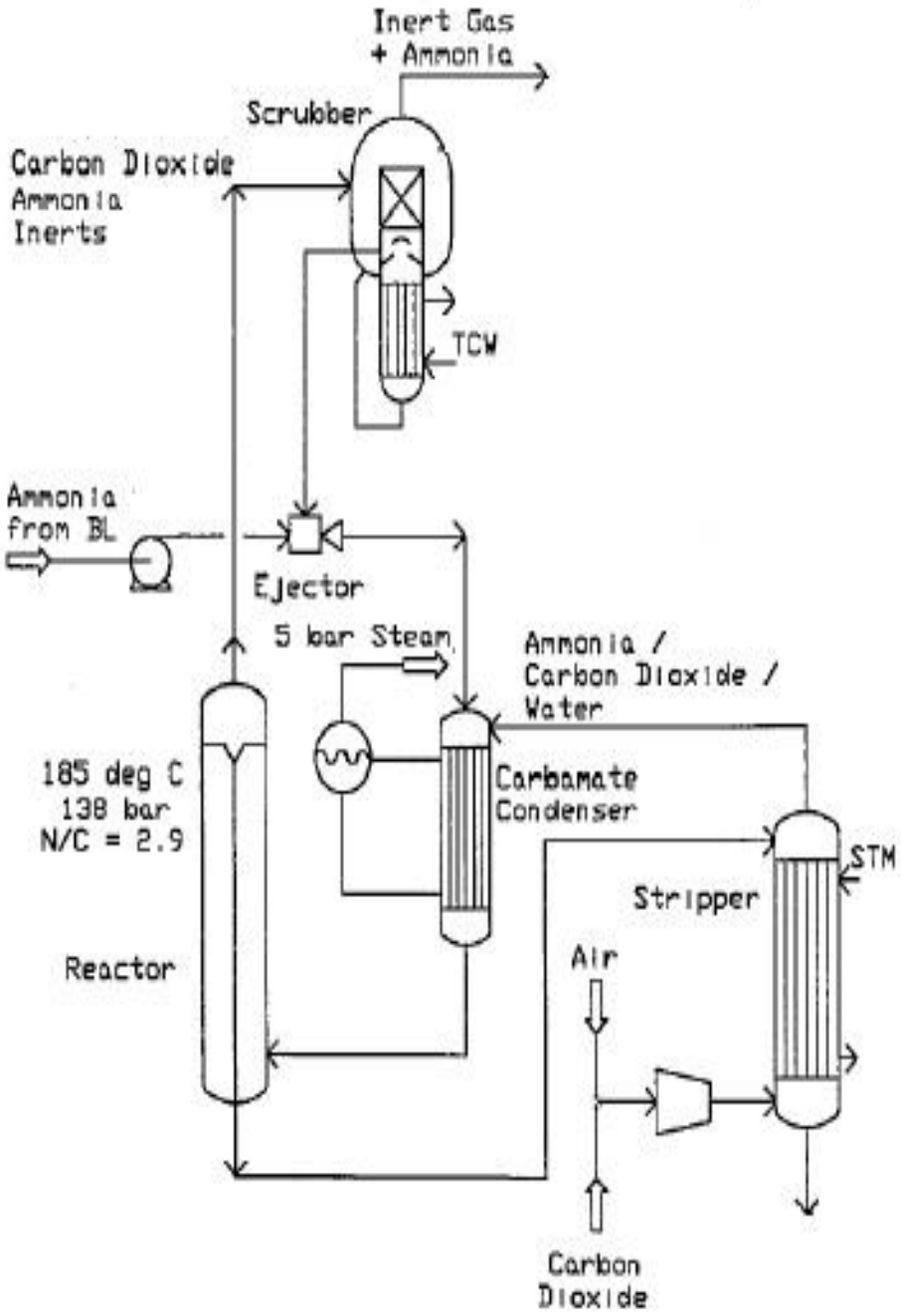
فشردن گازکربنیک و آمونیاک

گازکربنیک (CO_2):

گازکربنیک وارد واحد آبگیر گازکربنیک شده تا آب اضافی از گارکربنیک جدا شود.

گازکربنیک از قسمت بالای آبگیر به کمپرسور CO_2، فرستاده می‌شود تا $140\frac{kg}{cm^2}$ فشرده می‌شود و در حالیکه درجه حرارت آن تا ۱۲۵ بالا رفته از قسمت تحتانی وارد استریپر می‌شود.

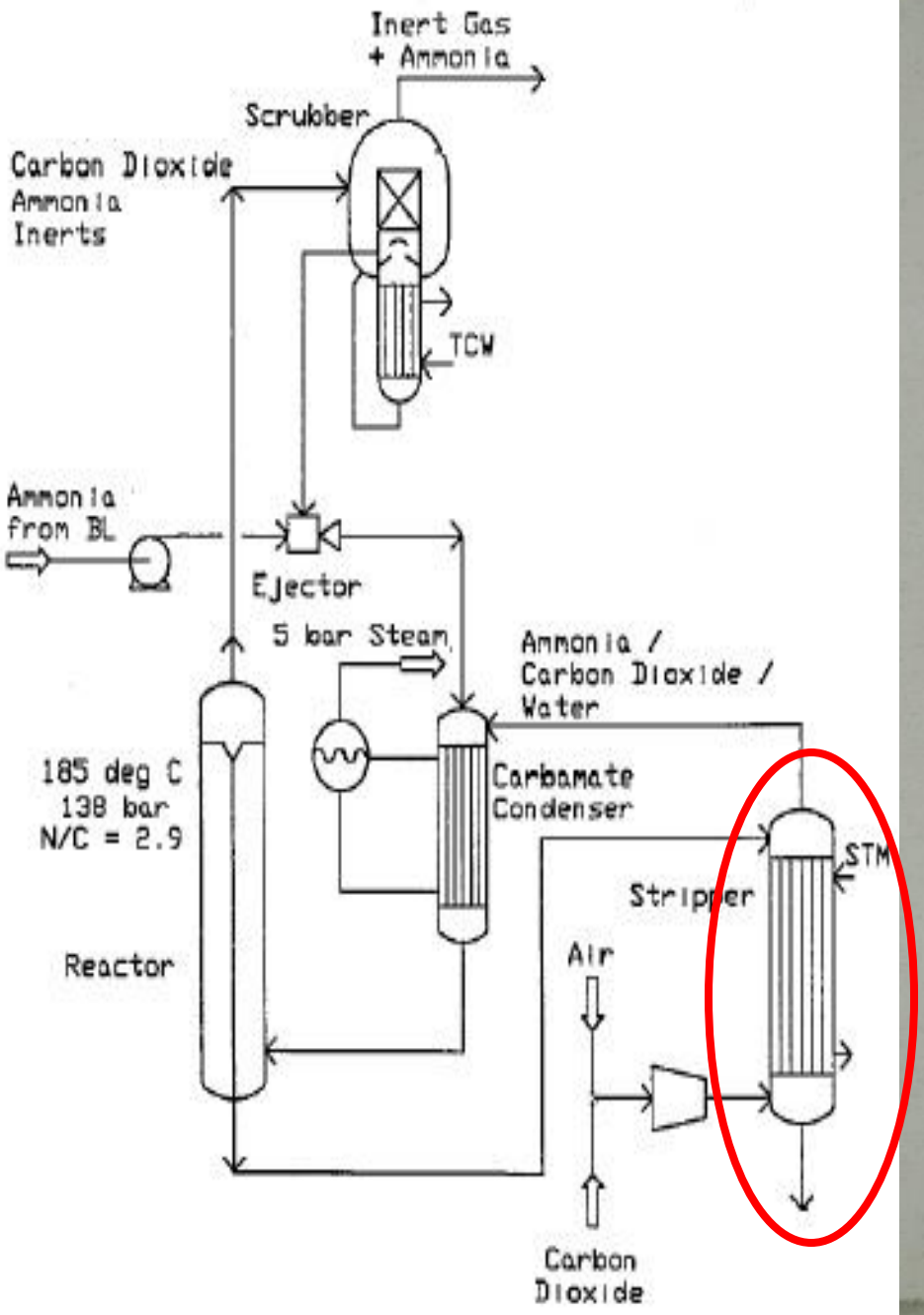
بخاطر کنترل خورندگی، در قسمت ورودی کمپرسور گاز کربنیک هوا با گازکربنیک مخلوط می‌شود.



آمونیاک (NH3):

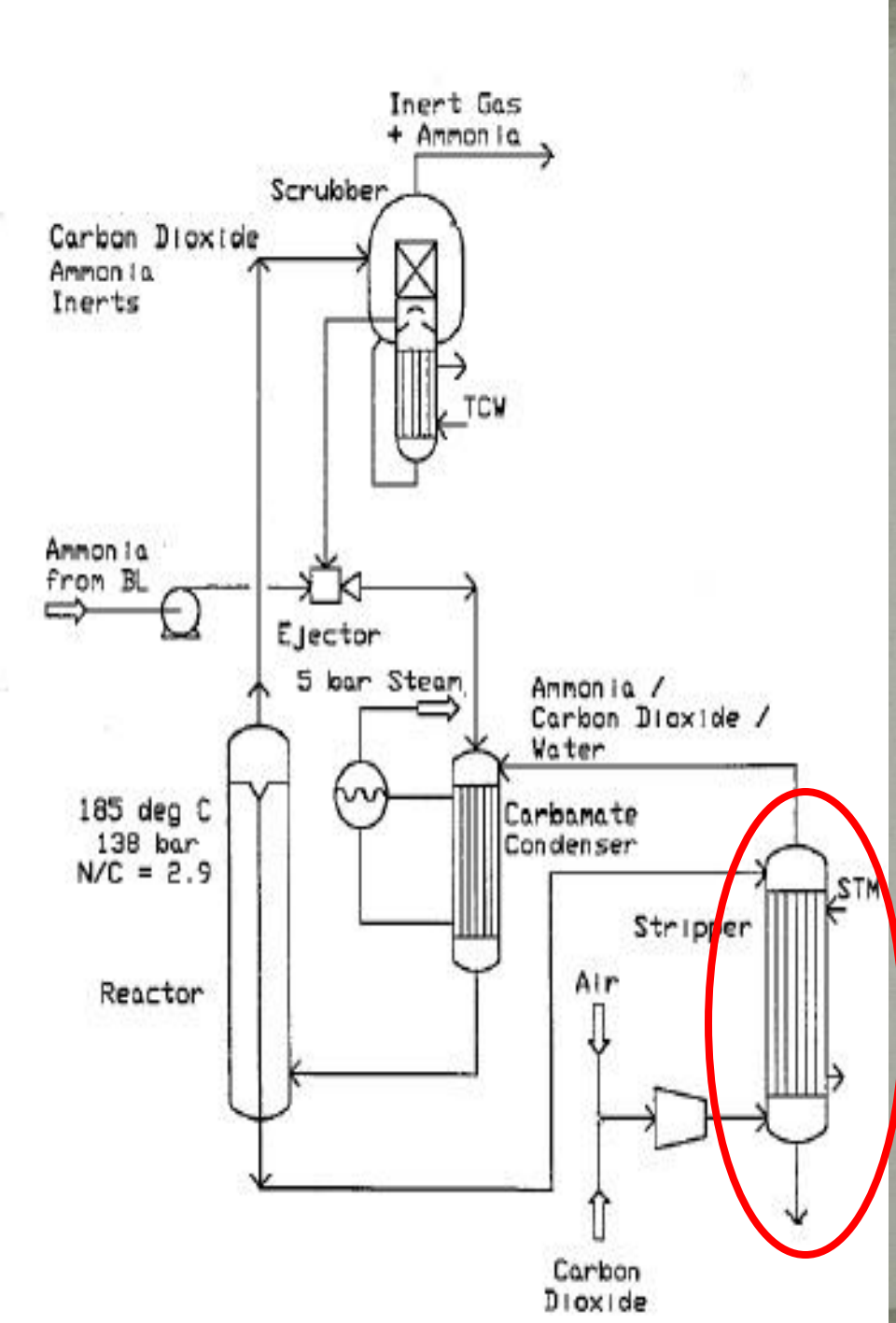
آمونیاک مایع با فشار $۱۹-۱۷ \frac{kg}{cm^2}$ به سمت پمپ فشارقوی آمونیاک می‌رود.

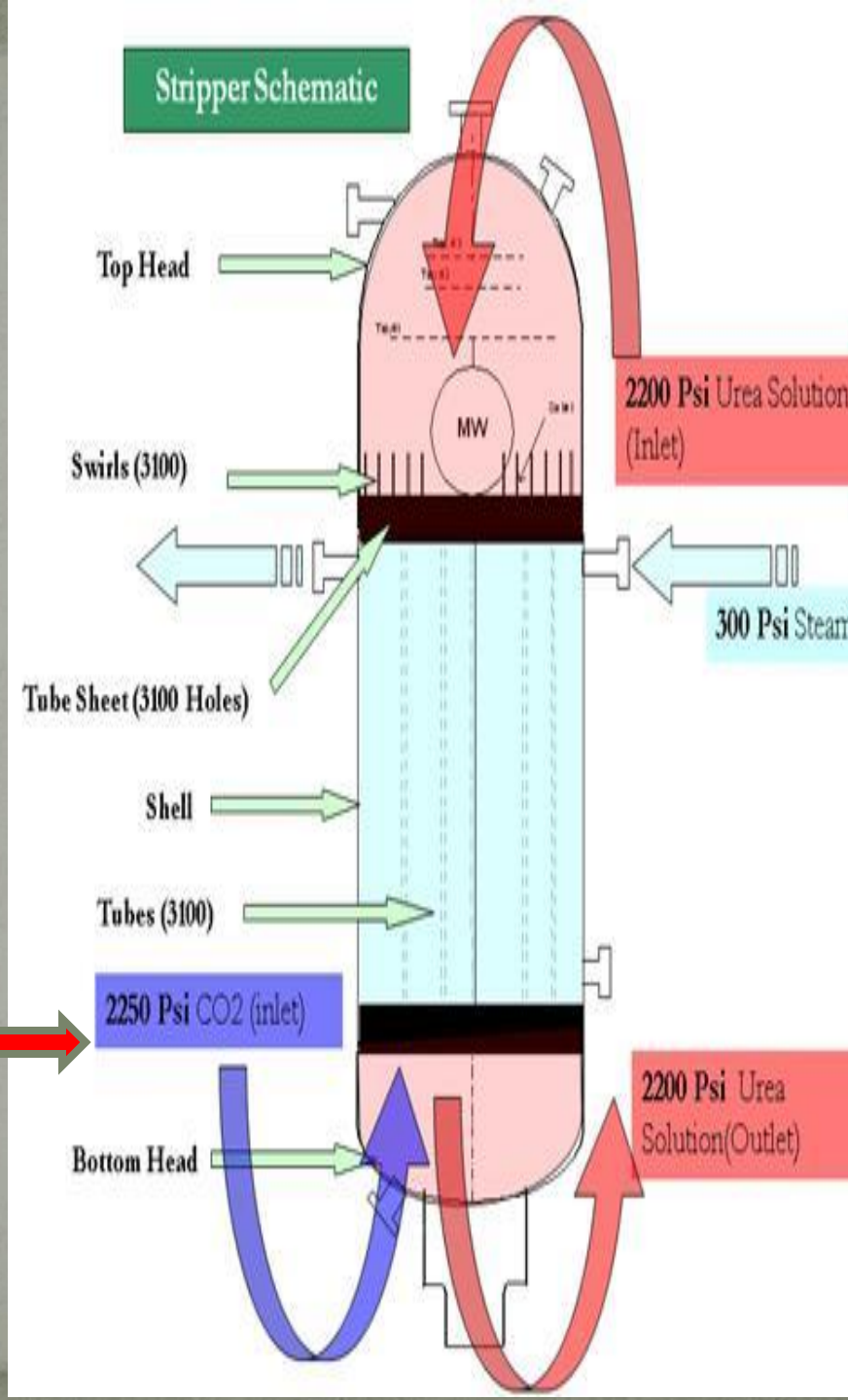
برای جلوگیری از تبخیر در این پمپ درجه حرارت آمونیاک بایستی حداقل ۱۰^oC پایین‌تر از نقطه جوش در فشار مورد نظر باشد.

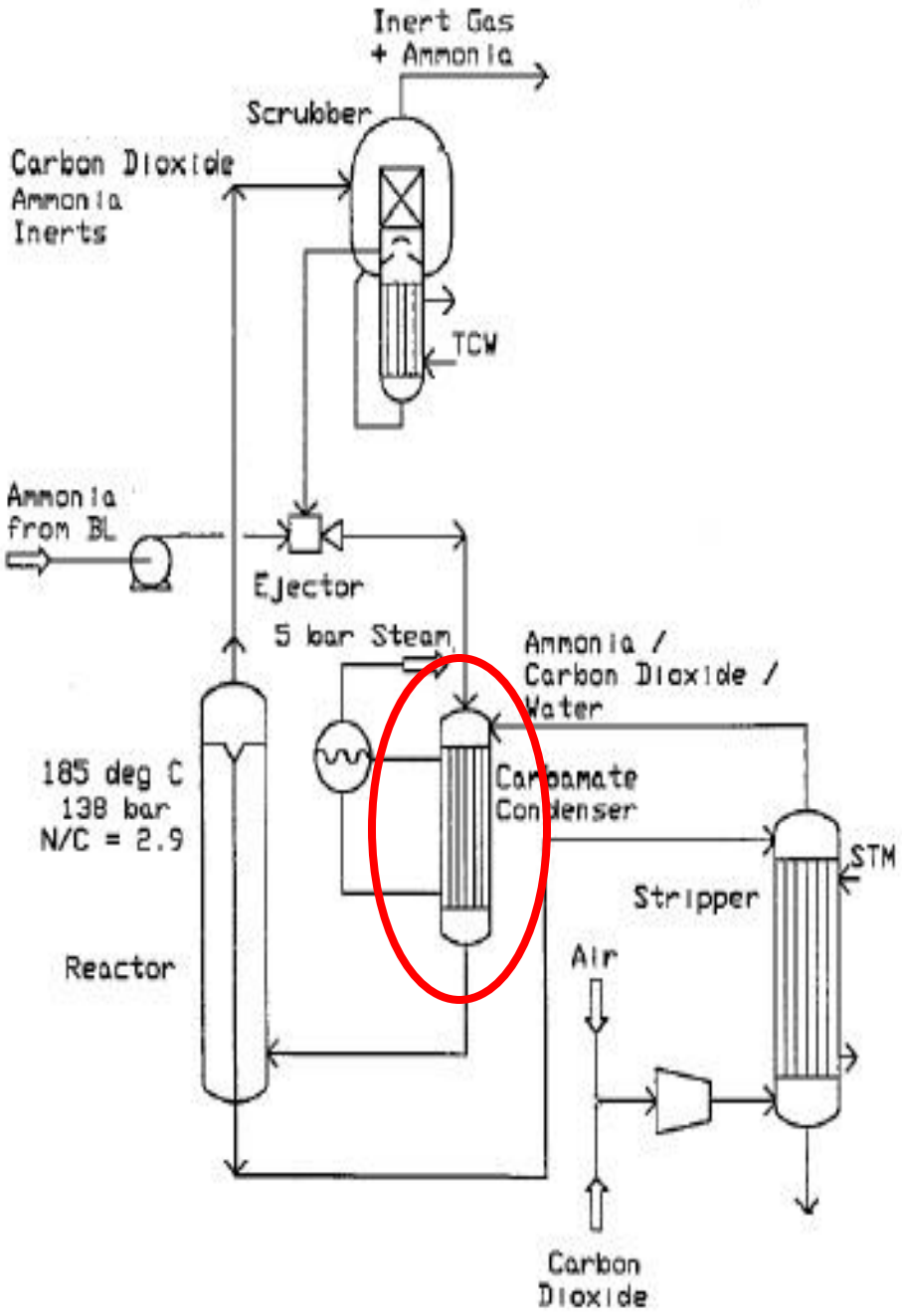


✓خروجی راکتور به قسمت بالای استریپر می‌رسد. گازکربنیک در خلاف جهت جریان محلول سنتز وارد استریپر شده و سبب پایین آمدن فشار جزئی آمونیاک موجود می‌گردد که در نتیجه کربامات شروع به تجزیه شدن کرده و حرارت جذب می‌کند.

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


Inert Gas
+ Ammonia
Scrubber
Carbon Dioxide
Ammonia
Inerts
TCW
Ammonia
from BL
Ejector
5 bar Steam
Ammonia /
Carbon Dioxide /
Water
185 deg C
138 bar
N/C = 2.9
Carbamate
Condenser
STM
Stripper
Reactor
Air
Carbon
Dioxide

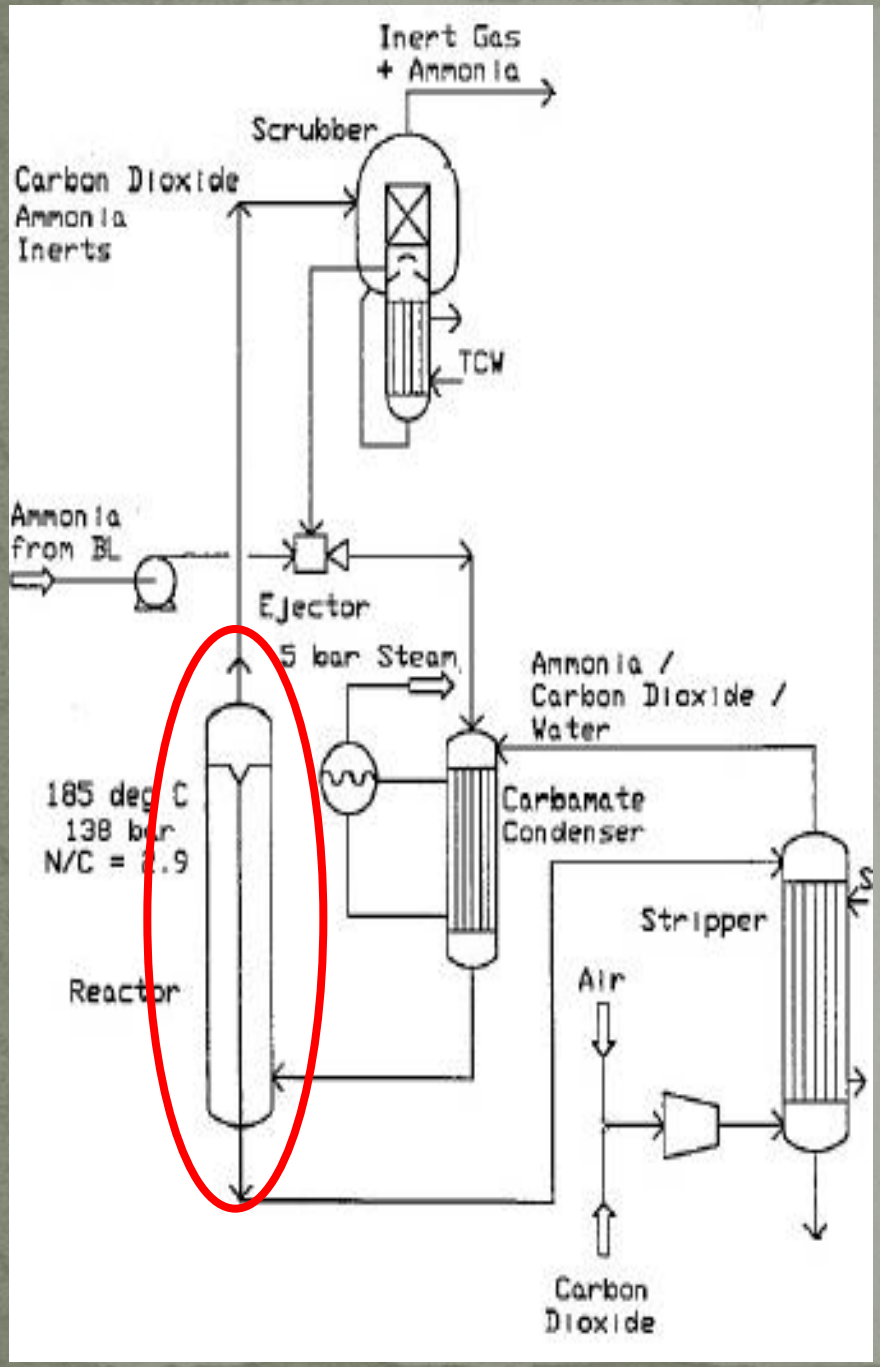

Stripper Schematic
Top Head
MW
2200 Psi Urea Solution
(Inlet)
Swirls (3100)
300 Psi Steam
Tube Sheet (3100 Holes)
Shell
Tubes (3100)
2250 Psi CO2 (inlet)
2200 Psi Urea
Solution(Outlet)
Bottom Head



- ✓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 لوله ها جریان دارد.

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



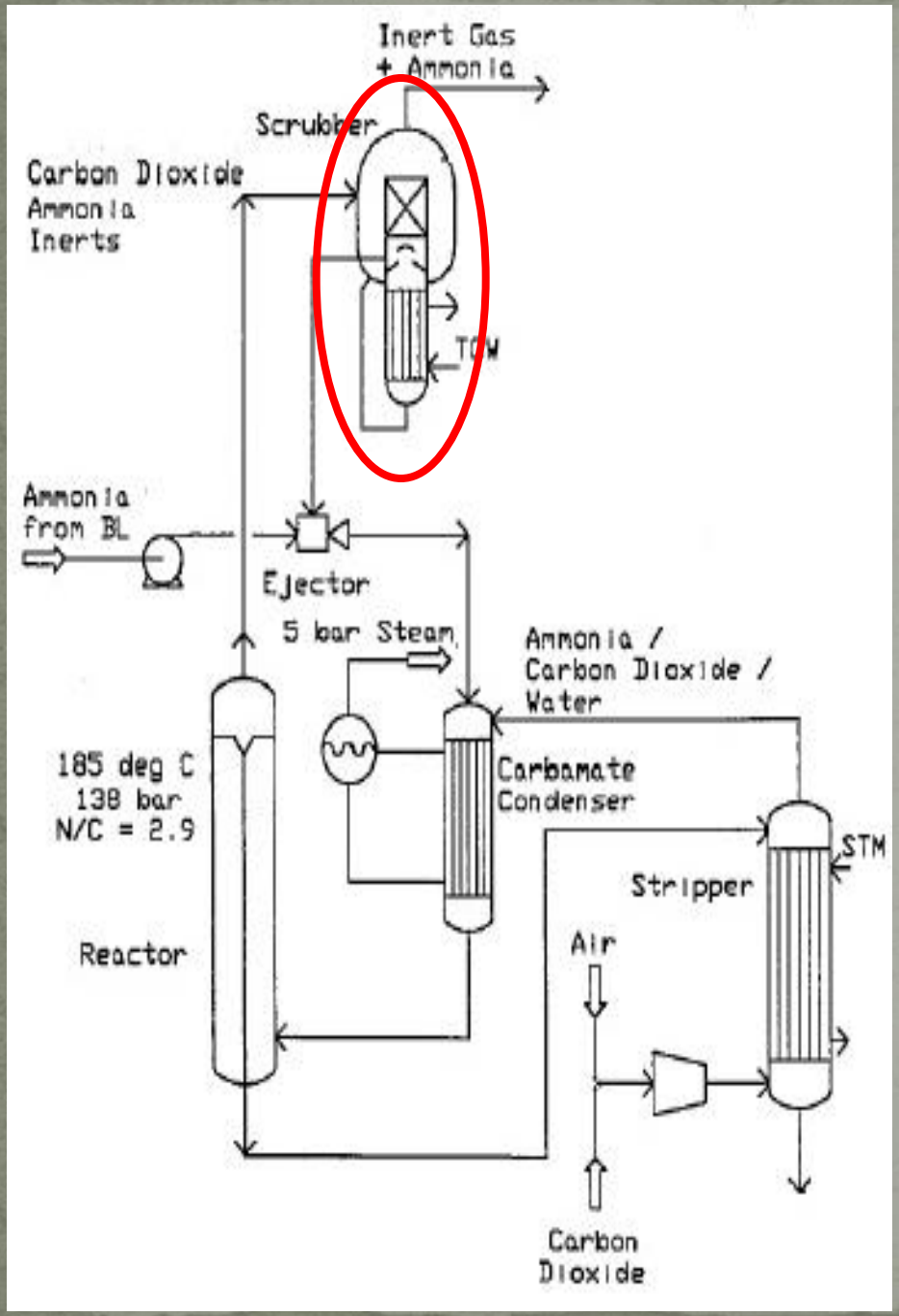
✓مخلوط ناهمگن کربامات و آمونیاک و گازکربنیک کندانس نشده وارد قسمت تحتانی رآکتور می‌شوند. گازکربنیک و آمونیاک تولید کربامات نموده و حرارت لازم برای تشکیل اوره را تأمین می‌کند.

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

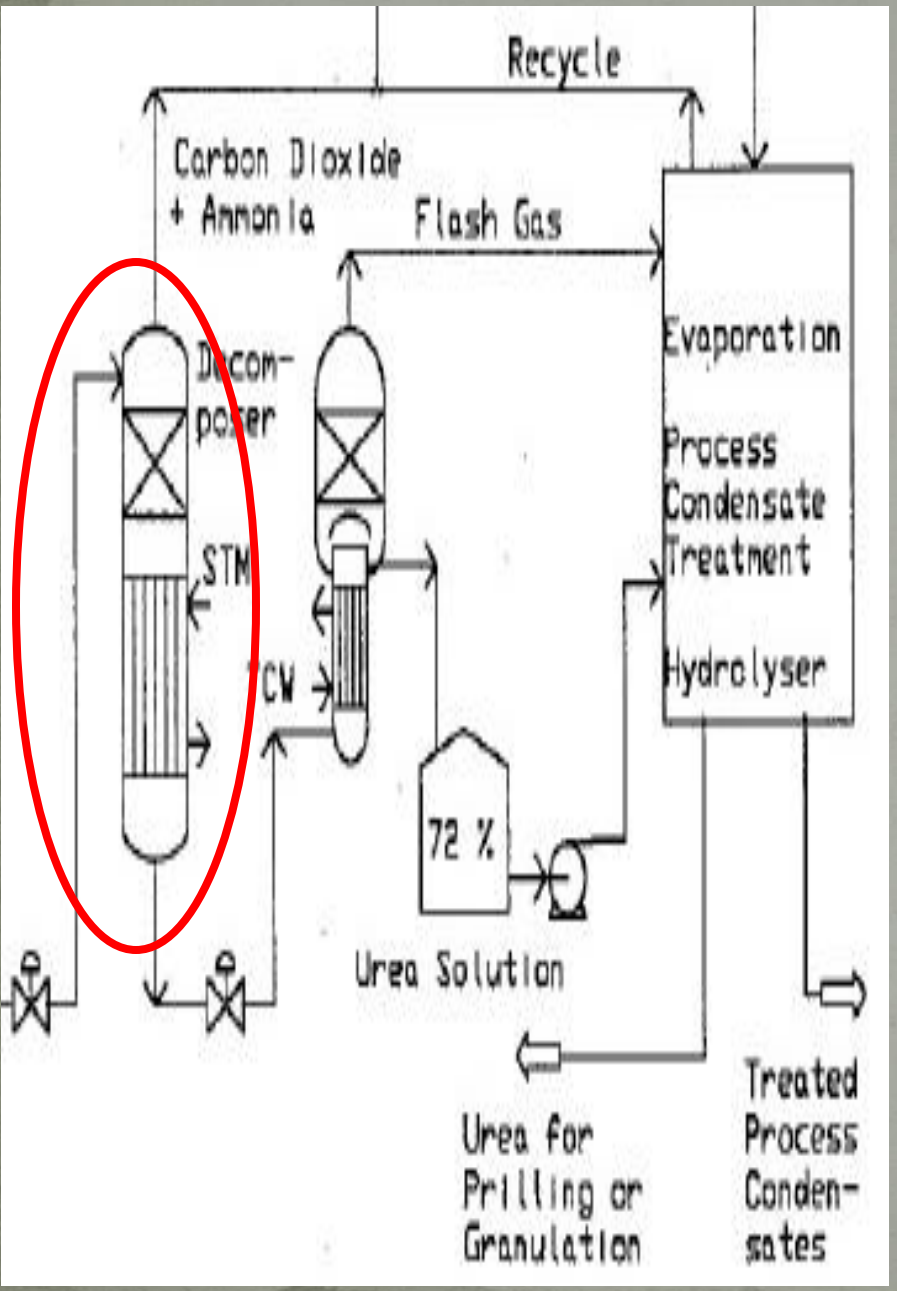
✓برای تماس هر چه بهتر فازهای گازی و مایع و برای جلوگیری از عمل مهم خوردگی تعداد هشت عدد سینی سوراخ‌دار تعبیه شده‌اند.

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

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



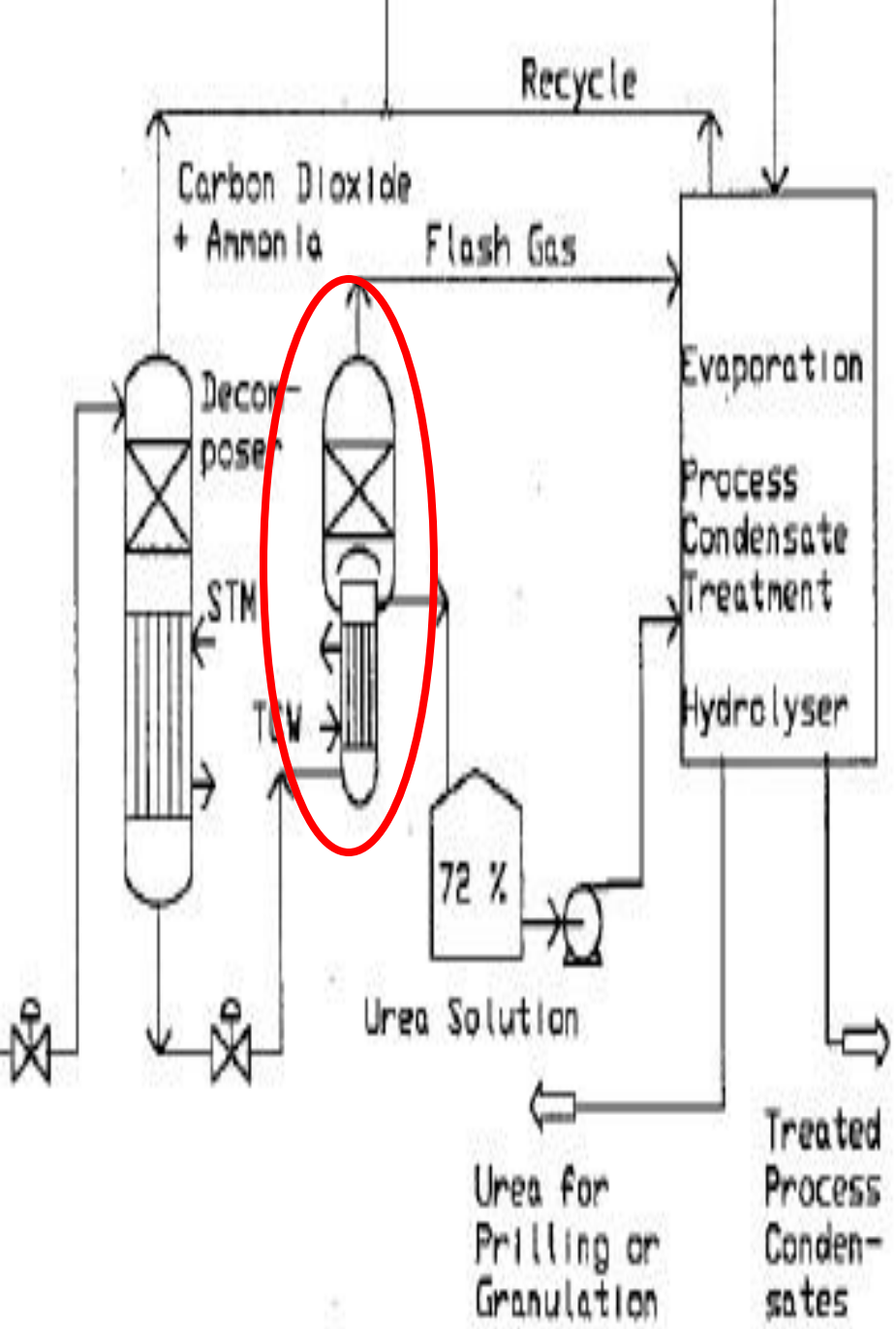
✓در برج شستشوی فشارقوی ترکیب آمونیاک و گازکربنیک در نتیجه خنک‌کنندگی آب خنک‌کن و کربامات که توسط پمپ‌های کربامات فشارقوی فرستاده می‌شود عملی می‌گردد کربامات کندانس شده از طریق اجکتور به کندانسور کربامات فشارقوی و سپس به قسمت تحتانی رأکتور برگردانده شده تا تبدیل به اوره گردد.



✓فشار محلول اوره و کرباماتی که از قسمت پایین استریپر می‌گذرد تا حدود ۴-۳ کیلوگرم بر سانتیمترمربع مطلق پایین آورده می شود. 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 ـ کربامات از قسمت پایین ستون تصفیه وارد یک گرم‌کن شده و دمای آن توسط بخار آب تا ۱۴۰-۱۳۰ بالا رفته و دوباره کربامات شروع به تجزیه شدن می‌کند.

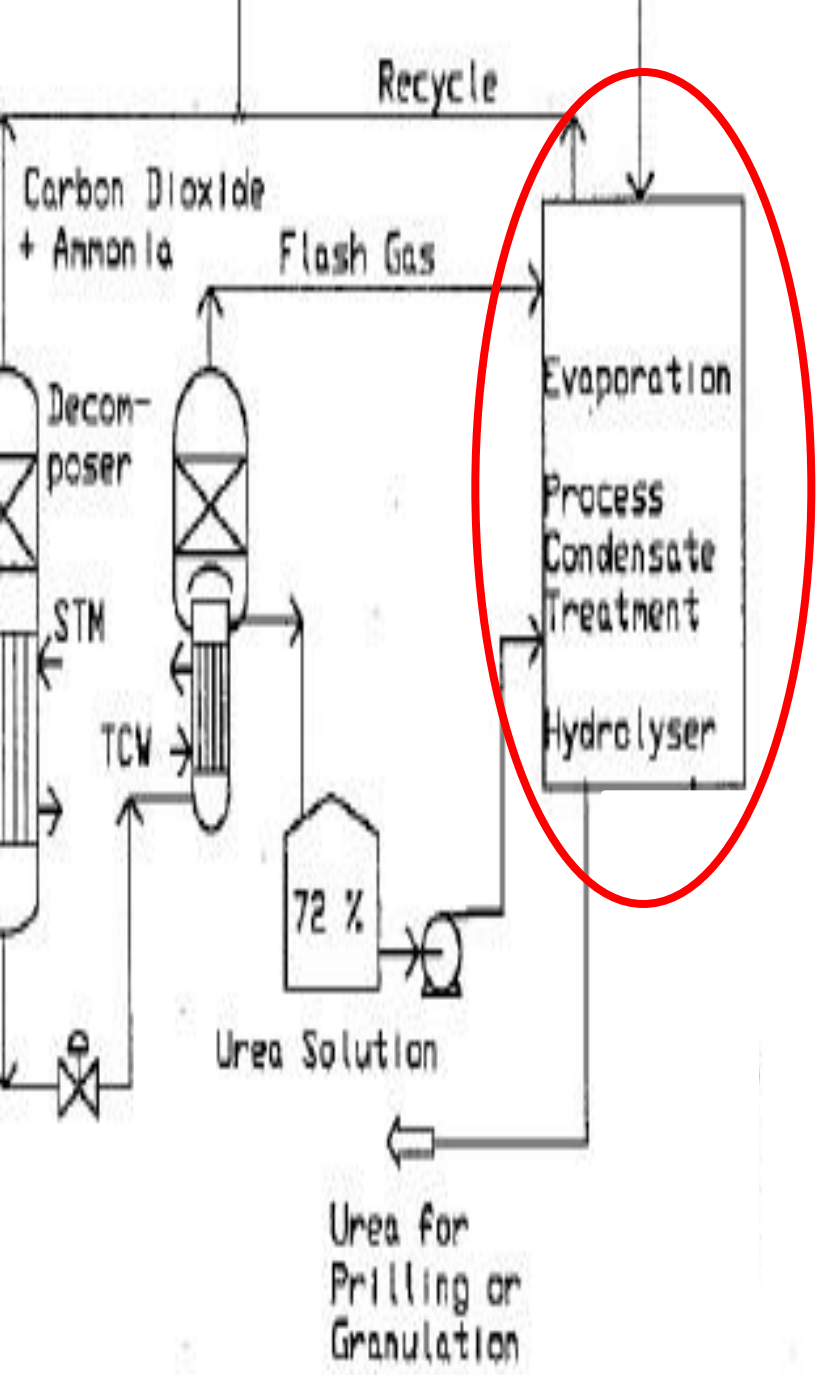
✓در جداکن (قسمت تحتانی ستون تصفیه) فاز گازی از مایع جدا می‌گردد. گازها وارد قسمت بالائی ستون تصفیه می شوند.



محلول اوره از قسمت تحتانی ستون تصفیه به فلاش تانک ریخته می شود.

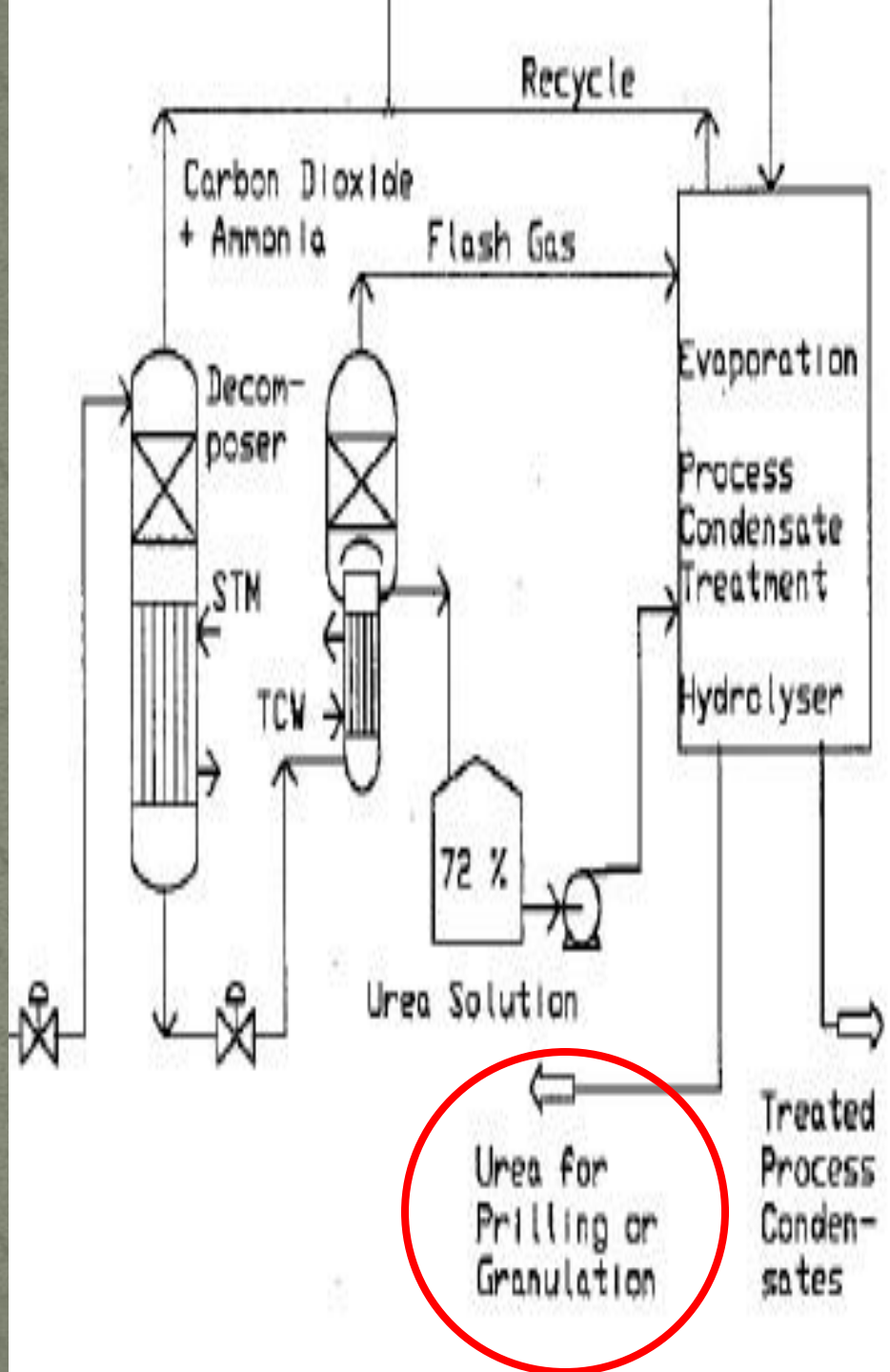
محلول گرفته شده از برج تصفیه وارد فلاش تانک می‌گردد که در آن در نتیجه افت فشار مقدار قابل ملاحظه‌ای بخار آب و نیز مقداری آمونیاک از محلول خارج و سبب کاهش درجه حرارت محلول از ۱۴۰-۱۳۰ درجه سانتیگراد به ۱۰۰ می‌گردد.

مقدار اوره موجود در محلول حدود ۷۵٪ خواهد شد و محلول به مخزن ذخیره اوره فرستاده می‌شود.

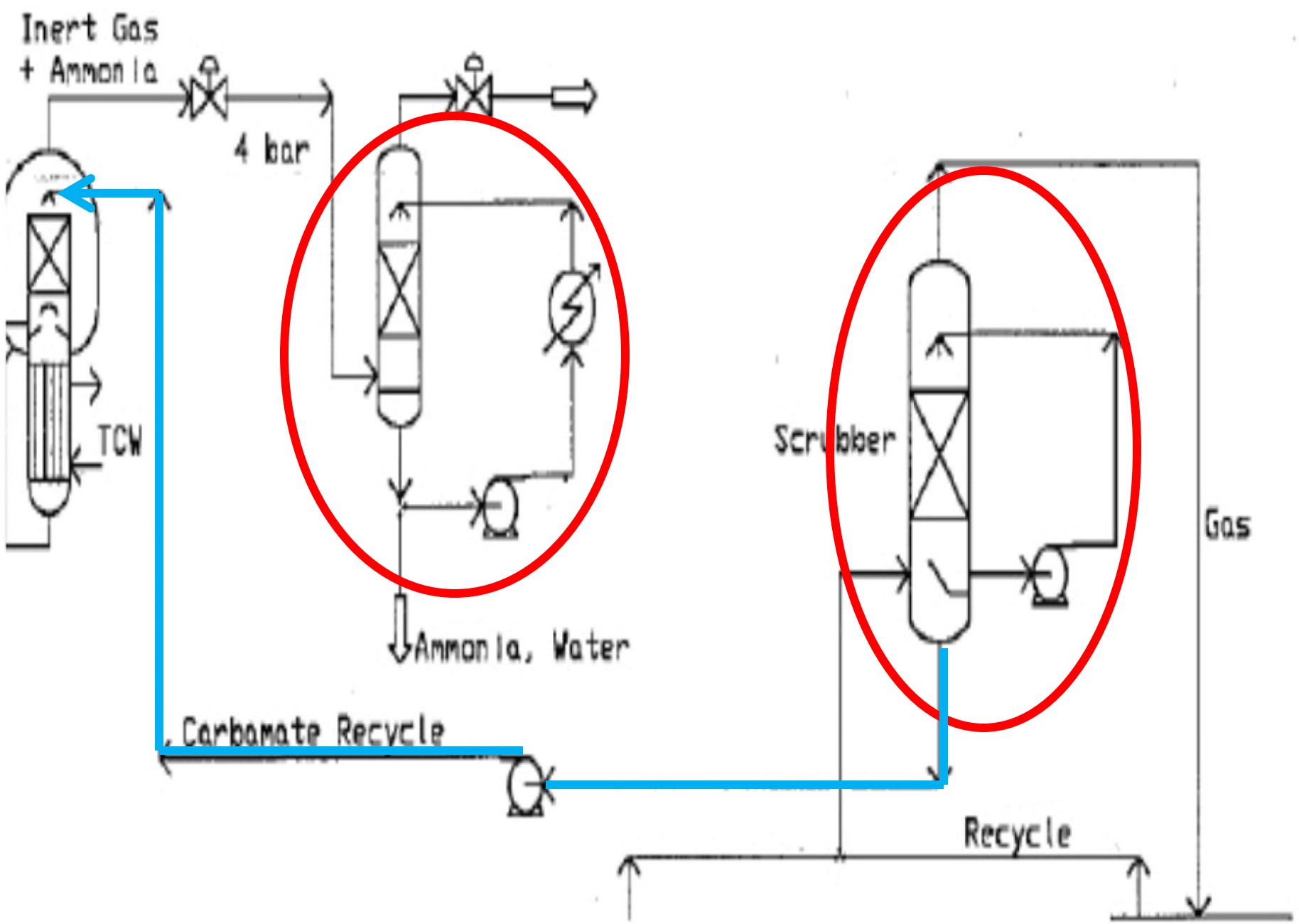


محلول اوره توسط پمپ از مخزن ذخیره اوره به گرم‌کن مرحله اول فرستاده می‌شود در گرم‌کن مرحله اول تبخیر غلظت اوره به حدود ۹۵٪ وزنی افزایش پیدا می‌کند. درجه حرارت محلول خروجی از آن حدود ۱۳۵–۱۲۵ درجه سانتیگراد می باشد.

محلول اوره تولیدی در جداکن مرحله اول تبخیر به مرحله دوم تبخیر فرستاده می‌شود. در مرحله دوم غلظت اوره تا 99.7% وزنی بالا می‌رود.



- 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 می شود.


Inert Gas
+ Ammonia
4 bar
TCW
Ammonia, Water
Carbamate Recycle
Scrubber
Gas
Recycle