

شبهه سازی و بهینه سازی فرایند تولید آمونیاک - "کلاگ"

نیما رمضانی، ماشاالله رضا کاظمی، محمد رضا دهقانی*

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

پیام نگار: m_dehghani@iust.ac.ir

چکیده

آمونیاک از مهم ترین محصولات پتروشیمی می باشد که در سطح گسترده ای در دنیا تولید می شود و نقش عمده ای در تولید سایر محصولات شیمیایی دارد. هیدروژن و نیتروژن خوراک اصلی سنتز آمونیاک می باشند. معمولاً هیدروژن از طریق فرایند تبدیل با بخار آب هیدروکربن های سبک (گاز طبیعی) و نیتروژن از هوا به دست می آید. در این مقاله فرایند تولید آمونیاک تحت لیسانس کلاگ، با استفاده از نرم افزار هایسیس در حالت پایا شبهه سازی شده و نتایج آن با داده های واقعی فرایند مقایسه گردیده و گزارش شده است. پس از اطمینان از صحت شبهه سازی شرایط بهینه عملکردی فرایند به منظور افزایش میزان تولید آمونیاک بررسی شده است.

کلمات کلیدی: آمونیاک، کلاگ، شبهه سازی حالت پایا، نرم افزار هایسیس

۱- مقدمه

سنتز آمونیاک اولین بار توسط هاربر^۱ پایه گذاری شده است. آمونیاک به عنوان یک ماده اولیه شیمیایی در بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار می گیرد خصوصاً در تهیه کودهای شیمیایی نیتروژن دار کاربرد دارد و بعد از اسید سولفوریک بیشترین مصرف را در صنایع شیمیایی داراست. هیدروژن و نیتروژن خوراک اصلی سنتز آمونیاک می باشند. معمولاً هیدروژن از طریق فرایند تبدیل با بخار آب هیدروکربن های سبک (گاز طبیعی) و نیتروژن از هوا به دست می آید. موارد فوق اهمیت بررسی فرایند آمونیاک را نشان می دهد [۱].

۲- شبهه سازی و اهداف آن

در شبهه سازی فرایندهای شیمیایی، می توان با ارتباط بین پارامترهای مؤثر در فرایند رفتار و عملکرد آن فرایند را با تغییر

1. Feritz Harber

شرایط فیزیکی خوراک، مانند دما، فشار، شدت و شدت جریان خوراک ورودی و ترکیب درصد اجزاء (غلظت خوراک) و همچنین تغییر ابعاد دستگاه های فرایندی و تأثیر آنها بر نتیجه فرایند (درصد تبدیل) را به دست آورد [۲-۳].
از مشخصه های مهم این فرایند تولید آمونیاک می توان به موارد زیر اشاره کرد:

(۱) استفاده از راکتور فشار پایین

(۲) خالص سازی آمونیاک تا ۹۹/۹۹ درصد مولی

(۳) استفاده از تبدیل گر اولیه و ثانویه برای تولید گاز سنتز

عملیات اصلی و مهم در فرایند تولید آمونیاک

(۱) تهیه گاز سنتز

(۲) تصفیه مواد زائد و سموم کاتالیزگر

• انجام واکنش انتقال آبی گاز به منظور تبدیل مونوکسید کربن و

دی اکسید کربن

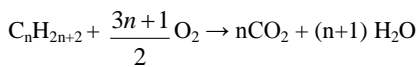
راکتور، مونواکسید کربن با بخار آب ترکیب می‌شود و تولید هیدروژن و انیدرید کربنیک می‌کند [۴-۷].

(۲) جذب انیدرید کربنیک
گاز با محلول مونواتانول آمین یا محلول بنفیلد شسته می‌شود و به راکتور تولید متان فرستاده می‌شود. در این راکتور، اکسیدهای کربن در حضور کاتالیزگر نیکل با هیدروژن ترکیب می‌شوند و تولید متان می‌کنند [۴-۷].

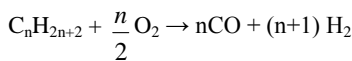
(۳) سنتز آمونیاک
راکتور سنتز آمونیاک از اکسید مغناطیسی آهن پر شده است، گازها پس از عبور از کمپرسور، خنک کننده و جداکننده گاز از مایع، به راکتور فرستاده می‌شود. فشار راکتور استفاده شده در این دانش فنی حدود ۱۵۰ اتمسفر و دمای آن حدود ۴۲۰ °C است. گازهای واکنش نکرده مجدداً به راکتور بازگشت داده می‌شوند [۴-۷].

۴- واکنش‌های کلی

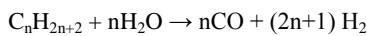
برای یک هیدروکربن واکنش‌های کلی زیر اتفاق می‌افتد [۳]:
اکسایش کلی



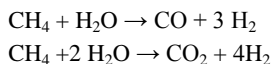
اکسایش جزئی



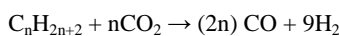
تبدیل با بخار^۱



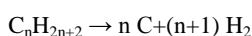
تبدیل با بخار متان



تبدیل دی اکسید کربن^۲



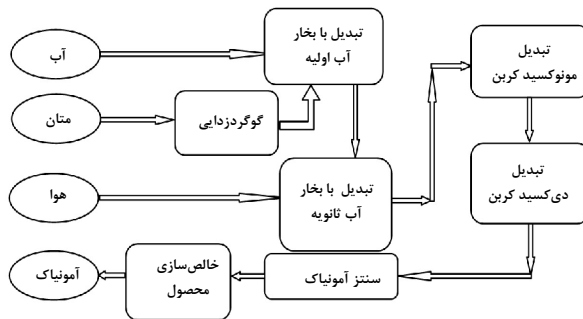
واکنش شکست^۳



1. Steam Reforming
2. CO₂ Reforming
3. Cracking

- جذب دی اکسید کربن در برج جذب
- تبدیل بقایای مونوکسید کربن و دی اکسید کربن به متان در واکنش تولید متان
- (۳) سنتز آمونیاک
- رساندن گازها به شرایط انجام واکنش
- جداسازی آمونیاک از گازها [۳].

نمای ساده‌ای از فرایند سنتز آمونیاک در شکل (۱) نشان داده شده است:



شکل ۱- نمای ساده‌ای از فرایند سنتز آمونیاک

۳- شرح مختصر فرایند کلاگ

در فرایند کلاگ، آمونیاک طی مراحل تبدیل، جذب انیدرید کربنیک و سنتز آمونیاک تولید می‌شود.

(۱) تبدیل

گاز طبیعی به راکتوری از کاتالیزگر کبالت مولیبیدنیم، فرستاده می‌شود تا ترکیبات گوگردی موجود در جریان به هیدروژن سولفید تبدیل و با محلول مونواتانول آمین، شسته شود. هنوز مقدار بسیار کمی ترکیبات گوگردی همراه جریان باقی خواهد ماند که این ترکیبات نیز در مرحله بعد توسط اکسیدروی حذف می‌شوند. سپس گاز به همراه بخار آب به تبدیل گر اول و پس از آن به ریفرمر دوم فرستاده می‌شود. هیدروکربن در حضور کاتالیزگر نیکل به هیدروژن و اکسیدهای کربن تبدیل می‌شود. هوا نیز وارد تبدیل گر دوم می‌شود تا نیتروژن مورد نیاز تأمین گردد. گازهای خروجی از تبدیل گر دوم به راکتور تبدیل مونواکسید کربن به انیدرید کربنیک فرستاده می‌شود. این راکتور حاوی دو نوع کاتالیزگر (کاتالیزگر اکسید آهن و (اکسید مس - اکسید روی)) پر شده است. در این

واکنش‌هایی که گاز سنتز در آن نقش دارد:

۴. ادواتی مانند صافی‌های جداسازی مواد جامد که تأثیری در نتایج شبه‌سازی ندارند در شبه‌سازی آورده نشده‌اند.

۵. در بخش واکنش‌ها واکنش مربوطه مطابق بخش ۳ تعریف شده‌اند.

شبه‌سازی فرایند براساس نقشه‌های فرایندی انجام شده است. در شکل (۲) نمودار کلی جریان در محیط شبه‌سازی هایسیس ارائه شده است.

۶- نتایج حاصل از شبه‌سازی

در این شبه‌سازی، دما و فشار از پارامترهای تنظیم شونده در شبه‌سازی محسوب می‌شوند بنابراین کلیه دماها و فشارها مطابق با نقشه فرایندی می‌باشند. نتایج حاصل از شبه‌سازی به همراه مقادیر واقعی در نقشه فرایندی، در جدول (۱) ارائه شده‌اند. مقدار خطا نشان‌دهنده میزان دقت شبه‌سازی می‌باشد. در محصولات خروجی به دلیل کوچک بودن مقدار مول متان و آرگون خطای شبه‌سازی افزایش یافته است. قابل ذکر است که جریان‌های اصلی فرایند با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

۷- بررسی پارامترهای فرایندی و تعیین شرایط بهینه

با توجه به نتایج شبه‌سازی به بررسی پارامترهای عملیاتی فرایند کلاگ می‌پردازیم، شرایط بهینه عملکرد واحد مشخص خواهد شد. قابل ذکر است که راکتور سنتز آمونیاک گلوگاه اصلی فرایند است.

۷-۱ اثرات گاز تخلیه شونده^۱ بر میزان تولید

این گاز به منظور خارج کردن گازهای خنثی و جلوگیری از تجمع گاز در لوپ سنتز از واحد خارج می‌شود. جدول (۲) درصد تبدیل آمونیاک با تغییرات درصد گاز خنثی را نشان می‌دهد. جدول (۲) بیانگر آن است که گاز تخلیه شونده تأثیر بسیاری بر میزان درصد تبدیل آمونیاک دارد، هرچه میزان گاز خنثی در راکتور افزایش یابد درصد تبدیل، کمتر می‌شود. علت این امر این است که با افزایش گازهای خنثی در خوراک ورودی به راکتور، فشار جزئی مواد در راکتور کاهش می‌یابد بنابراین طبق اصل لوشاتلیه، مقدار آمونیاک تولیدی کاهش می‌یابد. شکل (۳) مقدار آمونیاک تولیدی را بر حسب غلظت گاز خنثی در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

5. Purge

انتقال گاز: با استفاده از آب^۱



تولید متان^۲



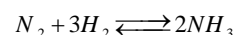
بودورد^۳



کربن‌زدایی^۴



واکنش راکتور سنتز آمونیاک [۳]:

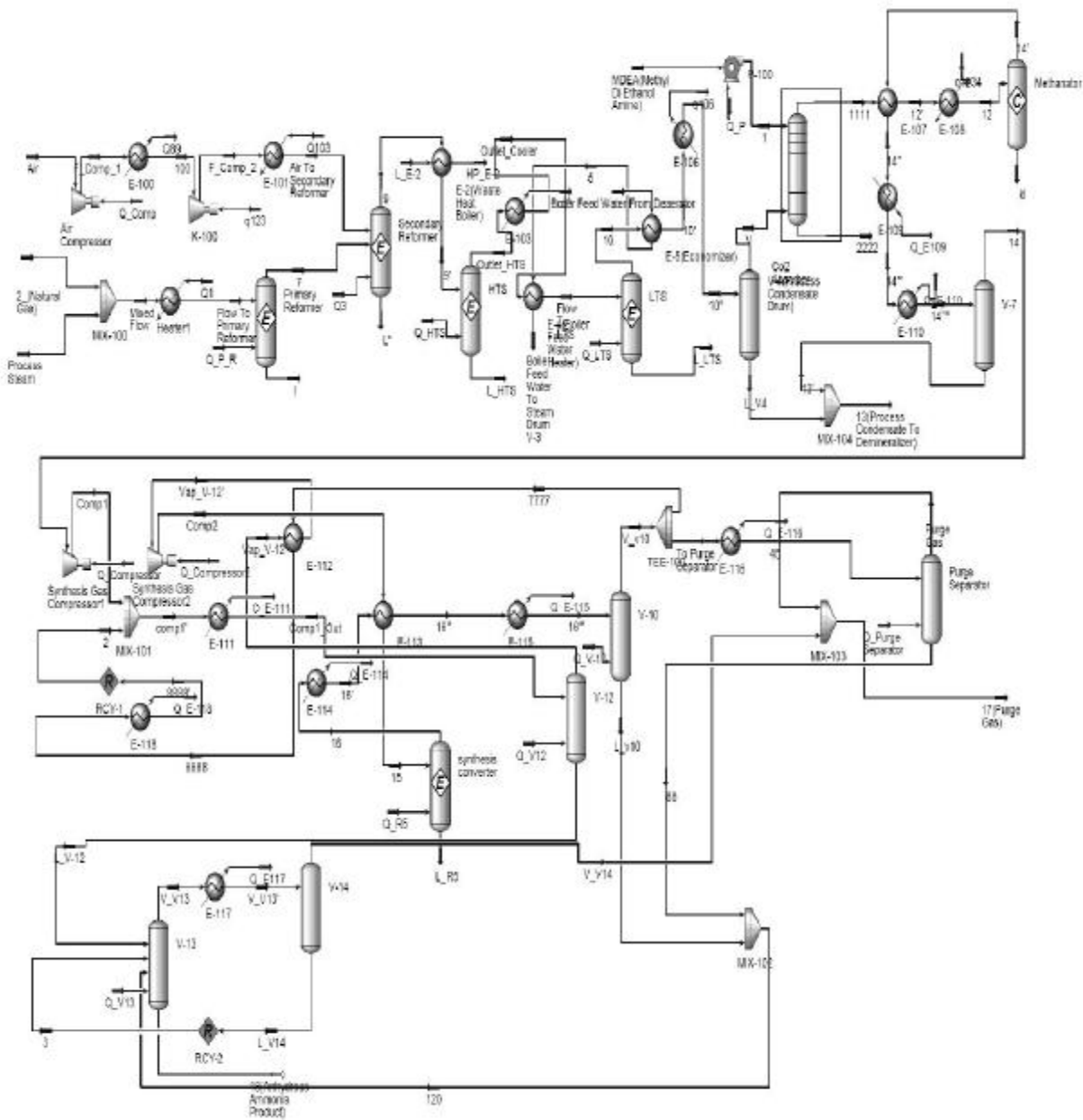


۵- روند شبه‌سازی

مطابق با اطلاعات موجود در نقشه فرایندی، جهت شبه‌سازی کل فرایند، ابتدا مواد موجود در فرایند و سپس معادله حالت مناسب مطابق با مواد انتخابی و نیز واکنش‌های مربوطه تعریف می‌گردد. شبه‌سازی همراه با فرضیاتی بوده است که در ادامه به آن‌ها پرداخته می‌شود.

۱. در بخش معادلات حالت، تا قبل از راکتور سنتز آمونیاک از معادله حالت پنگ رابینسون استفاده شده است. اما بعد از راکتور به دلیل حضور آب و آمونیاک در جریان از COM Thermo استفاده شده است به نحوی که برای فاز بخار معادله پنگ رابینسون و برای فاز مایع معادله حالت NRTL تعریف شده است.
۲. افت فشار در همه تقطیرکننده‌های سریع استوانه‌ای و تبدیل گرهای حرارتی با توجه به اطلاعات نقشه‌های فرایندی و فشار جریان‌ها در نظر گرفته شده است.
۳. تمامی کمپرسورها در حالت عملیاتی آدیاباتیک با بازدهی ۷۵٪ منظور شده‌اند.

1. Water-Gas Shift
2. Methanation
3. Boudouard
4. Carbon Gasification



شکل ۲- نمای کلی فرایند شبیه‌سازی شده در هایسیس

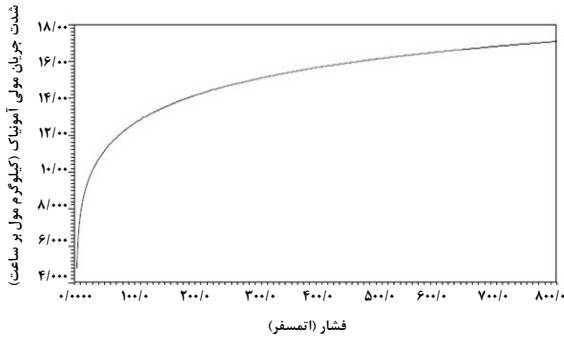
جدول ۱- مقایسه داده‌های موجود در نقشه فرایندی و نتایج حاصل از شبه‌سازی

درصد خطا	شبه‌سازی	PFD	درصد خطا	شبه‌سازی	PFD	درصد خطا	شبه‌سازی	PFD	درصد خطا	شبه‌سازی	PFD	شدت جریان (مول بر ساعت)
ورودی راکتور تولید متان			خروجی LTS			خروجی تبدیل گر ثانویه			خروجی تبدیل گر اولیه			
۱۵/۴	۴۵	۳۹	۱۵/۴	۴۵	۳۹	۱۵/۴	۴۵	۳۹	۵	۱۰۲۰	۱۰۷۴	متان
۴/۲	۴۰۵۰/۹	۴۲۳۰	۲/۹	۴۳۵۱/۹	۴۲۳۰	۲/۹	۴۳۵۱/۹	۴۲۳۰	۰/۱	۱۲۱/۹	۱۲۲	نیتروژن
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	اکسیژن
۱/۹	۱۲۷۸۳/۷	۱۳۰۳۴	۲/۱	۱۳۳۷۲/۷	۱۳۰۹۲	۲/۲	۱۱۱۲۷	۱۰۸۸۶	۱/۶	۱۰۳۰۵	۱۰۱۴۵	هیدروژن
۱۸/۶	۷۰	۸۶	۱۸/۶	۷۰	۸۶	۰/۴	۲۲۸۲/۱	۲۲۹۲	۴/۲	۱۳۷۸	۱۳۲۲	مونوکسید کربن
۴۰	۲۸	۲۰	۱	۳۸۵۳/۲	۳۸۱۶	۰/۲	۱۶۰۷/۵	۱۶۱۰	۰/۱	۱۵۴۳/۱	۱۵۴۵	دی اکسید کربن
۱۲	۴۴	۵۰	۰	۵۰	۵۰	۰	۵۰	۵۰	۰	۰	۰	آرگون
۹/۵	۴۳۱/۹	۴۷۷	۰/۲	۱۰۲۰۸/۲	۱۰۲۲۳	۰/۱	۱۲۴۵۳/۹	۱۲۴۳۹	۰/۵	۱۱۳۳۸/۸	۱۱۳۹۱	آب
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	آمونیاک
۲/۷	۱۷۴۵۳/۵	۱۷۹۳۶	۱/۳	۳۱۹۵۱	۳۱۵۴۶	۱/۲	۳۱۹۱۷/۴	۳۱۵۴۶	۰/۴	۲۵۷۰۶/۸	۲۵۵۹۹	شدت جریان مولی کل
۸۶/۷	۵/۶	۳	۱۲/۸	۶۵۸۳/۶	۷۵۴۷	۱۲/۸	۶۵۸۳/۶	۷۵۴۷	۲۴/۶	۱۸۰/۷	۱۴۵	متان
۳۰	۲/۶	۲	۶/۴	۱۳۵۸۶/۷	۱۲۷۷۳	۶	۱۷۸۹۰/۹	۱۶۸۷۸	۴/۲	۴۰۵۰/۹	۴۲۳۰	نیتروژن
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	اکسیژن
۹/۵	۴/۴	۴	۳/۱	۳۷۲۰۹/۸	۳۸۴۰۱	۴/۴	۵۲۹۴۱/۷	۵۰۷۱۶	۷/۴	۱۱۷۵۲/۱	۱۲۶۹۶	هیدروژن
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	مونوکسید کربن
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	دی اکسید کربن
۶۵/۵	۳/۳	۲	۱۷/۳	۳۵۲۲/۷	۳۰۰۲	۱۷/۳	۳۵۲۲/۷	۳۰۰۲	۱۲	۴۴	۵۰	آرگون
۵۳/۷	۴/۶	۳	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۲۴/۶	۴۶/۱	۳۷	آب
۵/۲	۷۷۶۵/۶	۵۸۱۸۸	۰/۷	۱۱۲۸۷/۷	۱۱۲۱۳	۱۸/۶	۳۵۶۱/۹	۳۰۰۳	۰	۰	۰	آمونیاک
۵/۱	۷۷۸۶/۱	۸۲۰۲	۱	۷۲۱۹۰/۵	۷۲۹۳۶	۴/۱	۸۴۵۰۰/۸	۸۱۱۴۶	۶/۳	۱۶۰۷۳/۸	۱۷۱۵۸	شدت جریان مولی کل

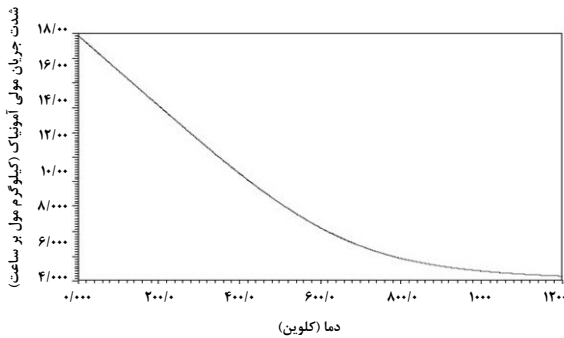
جدول ۲- اثر گاز خنثی بر واکنش سنتز آمونیاک

در دمای ۷۰۰°F و فشار ۳۰۰ اتمسفر

درصد تبدیل	آمونیاک تولیدی در حالت تعادل (تعداد مول‌های آمونیاک به ازای هر مول گاز)	کل گاز خنثی در خوراک ورودی به راکتور (درصد مولی)
۵۸/۶	۰/۲۹۰	۱
۵۷/۸	۰/۲۷۴	۵
۵۶/۵	۰/۲۵۴	۱۰
۵۲/۷	۰/۱۹۷	۲۵
۴۴/۵	۰/۱۱۱	۵۰



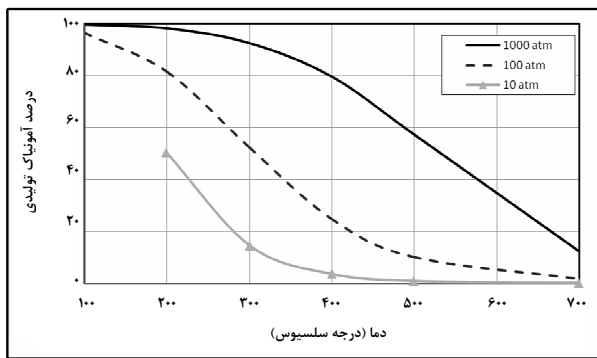
شکل ۵- نمودار جزء مولی آمونیاک تولیدی بر حسب فشار راکتور در دمای ۷۰۰ F



شکل ۶- نمودار جزء مولی آمونیاک تولیدی بر حسب دمای راکتور در فشار ۳۰۰ اتمسفر



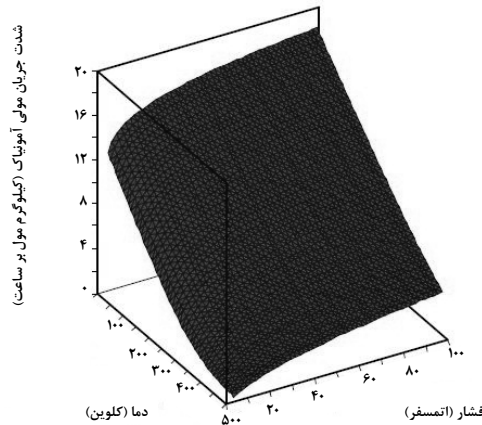
شکل ۳- اثر گاز خنثی بر تبدیل آمونیاک در دمای ۷۰۰°F و فشار ۳۰۰



شکل ۷- میزان آمونیاک تولید شده بر حسب دما در فشارهای مختلف

با توجه به آن چه در بالا اشاره شد، می‌توان با کاهش دمای راکتور، کاهش غلظت آمونیاک (این دو به‌وسیله گاز سرد Quench امکان پذیر است)، کاهش غلظت گاز خنثی (با زیاد کردن تخلیه شونده) تولید بیشتر را می‌توان انتظار داشت.

شکل (۷) میزان آمونیاک تولید شده بر حسب دما را در فشارهای مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۴- نمودار سه بعدی جزء مولی آمونیاک تولیدی بر حسب دما و فشار راکتور

۸- نتیجه‌گیری

با توجه به طرح‌های مختلف در دست اجرا در زمینه آمونیاک در کشور و وجود فرایندهای مختلف از صاحبان فناوری، ارزیابی دقیق و مقایسه‌ای این فرایندها می‌تواند به‌عنوان یک راهنما در انتخاب تکنولوژی در اختیار مسئولین قرار گیرد. شبهه‌سازی فرایند می‌تواند به‌عنوان ابزاری توانمند در تعیین شرایط بهینه فرایندی مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به پارامترهای فرایندی و عملیاتی که بررسی شد بمنظور افزایش تولید بیشتر آمونیاک بایستی:

- حضور گاز خنثی در راکتور سنتز کاهش یابد.
- دمای راکتور کاهش و فشار افزایش یابد.

با توجه به مواد مختلف موجود در فرایند و نتایج حاصل از شبهه‌سازی، مطلوب‌ترین معادلات برای شبهه‌سازی فرایند معادله پنگ رایبسون برای فاز بخار، NRTL برای فاز مایع، می‌باشد.

مراجع

- [1] License Programming, "Hydrocarbon Processing's Petrochemical Processes Handbook", Gulf Publishing, 2nd Edition, pp 97-108, (2005).
- [2] K. M. Hang's, I. T. Cameron "process modeling and model analysis", Academic press, Vol 4, pp 63-81, (2001).
- [3] W. L. Luyben, "Process Modeling Simulation and Control for Chemical Engineers", McGraw-Hill, New York, 2nd Edition, pp 87-116, (1990).
- [4] Samuel Stelzoff, "Technology and Manufacture of Ammonia", wiley, pp 56-84, (1981).
- [5] S. C. Tsang, J. B. Claridge and M. L. H. Green, "Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas", catalysis today, 23, 1, 3-15, (1995).
- [6] B.M. Tindall, M.A Crews, "Alternative technology to steam - methane reforming", Hydrocarbon processing", 74, 11, 75-82, (1995).
- [7] D. William, Jr. McCain "The Properties Petroleum Fluids" Pennwell Publishing Company, 2nd Edition, pp 302-386, (1990).