

شرکت صنایع پتروشیمی خلیج فارس

Persian Gulf Petrochemical Industries Co

PGPIC

شرکت پتروشیمی آبادانا خلیج فارس

فرایند تولید متانول

METHANOL PRODUCTION PROCESS

## مقدمه

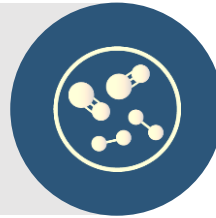
متانول یا متیل الکل یا الکل متیلیک یا الکل چوب که ساده‌ترین نوع الکل‌هاست با فرمول شیمیایی  $\text{CH}_3\text{OH}$  شناخته می‌شود.

در سال ۱۹۲۳ شیمیدان آلمانی ، "ماتياس" پیر ، متانول را از گاز سنتز (مخلوطی از  $\text{CO}$  و  $\text{H}_2$  که از کک بدست می‌آید) تولید کرد. در این فرآیند ، از **کرومات روی** به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شد و واکنش در شرایط سختی مانند **فشار ۱۰۰۰-۳۰۰۰ اتمسفر** و دمای حدود ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌گرفت. در شیوه مدرن تولید متانول ، از کاتالیزورهایی استفاده می‌شود که در فشارهای پائین عمل می‌کنند و کارایی موثرتری دارند.

روش دیگر تولید متانول ، واکنش دی‌اکسیدکربن با هیدروژن اضافی است که تولید متانول و آب می‌کند.



امروزه گاز سنتز مورد نظر برای تولید متانول مانند گذشته از زغال بدست نمی‌آید،



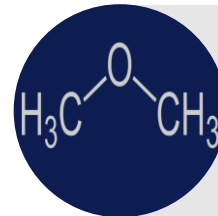
بلکه از واکنش متان موجود در گازهای طبیعی تحت فشار ملایم ۱۰-۲۰ اتمسفر و دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد با بخار آب و در مجاورت کاتالیزور نیکل تولید می‌شود.

$\text{CO}$  و  $\text{H}_2$  تولید شده ، تحت تاثیر کاتالیزوری که مخلوطی از مس و اکسید روی و آلومینیوم است، واکنش داده و متانول ایجاد می‌کنند. این کاتالیزور اولین بار در سال ۱۹۶۶ توسط ICI استفاده شد. این واکنش در **فشار ۵۰-۱۰۰ اتمسفر** و دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد.

## کاربرد

متانول به عنوان ضد یخ ، حلال ، سوخت و تهیه رنگها بکار برده می شود. بیش از ۳۵ درصد از متانول تولیدی در جهان برای تهیه فرمالدئید استفاده می شود که آن هم در تهیه پلاستیک ، تخته سه لایی ، رنگ و مواد منفجره استفاده می شود و نزدیک به ۲۷ درصد متانول تولیدی برای تولید MTBE مورد استفاده قرار می گیرد.

دی متیل اتر از مشتقات متانول است که به جای CFC ها در افشانه های آتروسول به عنوان پیشرا نه استفاده می شود.

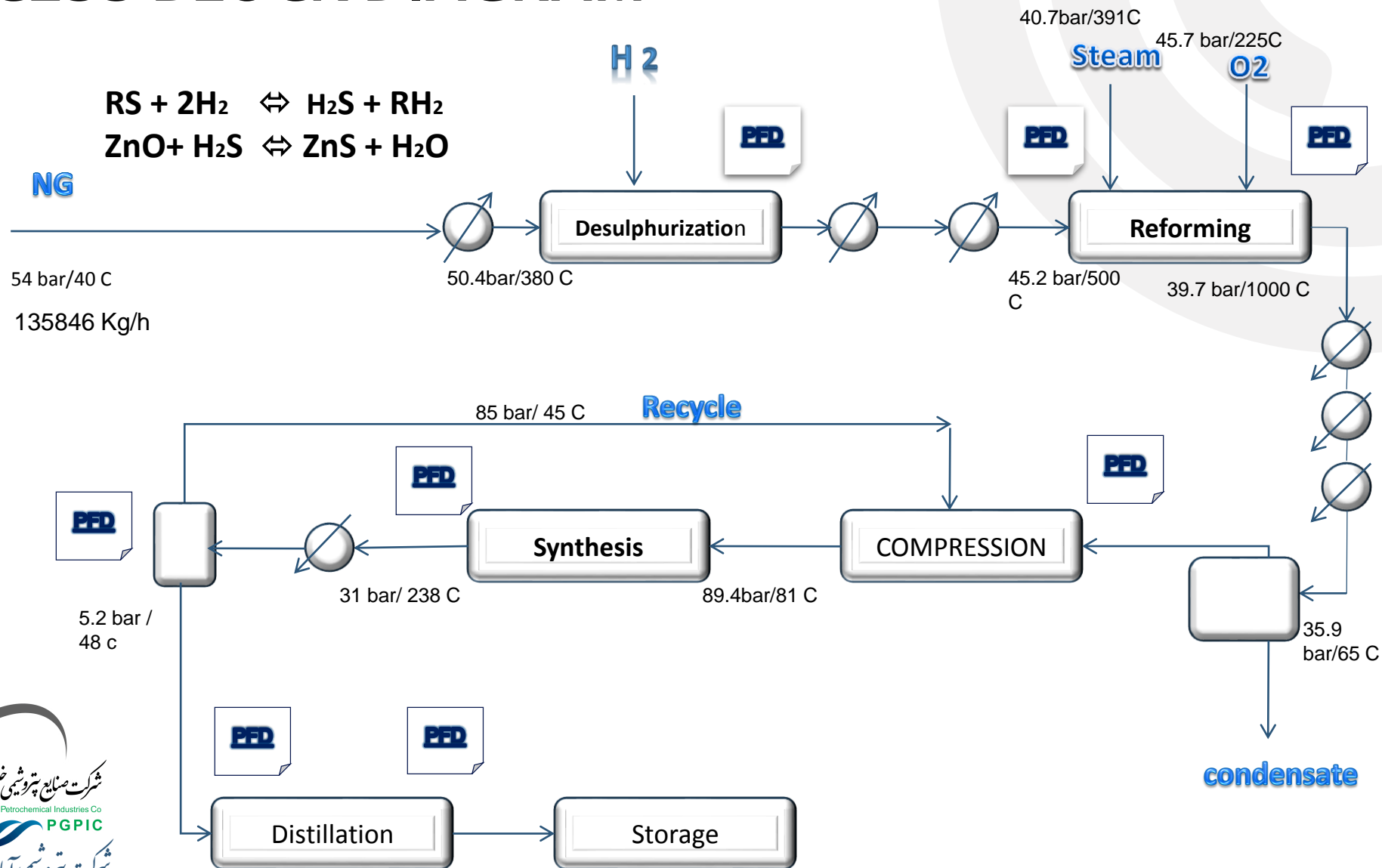


## نکات ایمنی



متانول ماده ای سمی است و نوشیدن آن موجب نابینایی و حتی مرگ می شود. هنگام استفاده از متانول باید از ماسک و دستکش استفاده کرد چون از طریق تنفس و پوست نیز می تواند جذب شود.

# PROCESS BLOCK DIAGRAM



# بخش سولفور زدایی

خوراک گاز طبیعی ورودی به واحد، قبل از ورود به فرآیند تولید متانول، باید سولفور زدایی شود. گوگرد به عنوان سم کاتالیزور سنتز شناخته می شود. در این بخش از یک راکتور هیدروژناسیون و از دو راکتور سولفور زدایی استفاده می شود. ابتدا تمام مواد ارگانیک هیدروژن دار می شوند و با کمک کاتالیست کبالت-مولیبدیوم به  $H_2S$  تبدیل می شوند. در مرحله بعد  $H_2S$  از طریق جذب برگشت پذیر روی بستر  $ZnO$  جدا می شود.





# REFORMING SECTION

- خوراک گاز ورودی بعد از سولفورزدایی، وارد قسمت ریفرمینگ می شود. در این قسمت گاز طبیعی به گاز سنتز تبدیل می شود.

- گاز سنتز به مخلوط های گازی اطلاق می شود که محتوی اکسید های کربن (  $\text{CO}$  ,  $\text{CO}_2$  ) و هیدروژن به نسبت های مختلف باشد.

واکنش ریفرمینگ در سه مرحله انجام می شود:

ابتدا در پیش ریفرمر **R-1003** سپس در ریفرمر اولیه **H-1001**، و نهایتا در ریفرمر اتوترمال **R-1004**



شرکت پتروشیمی آپادانا خلیج فارس

# PRE-REFORMING

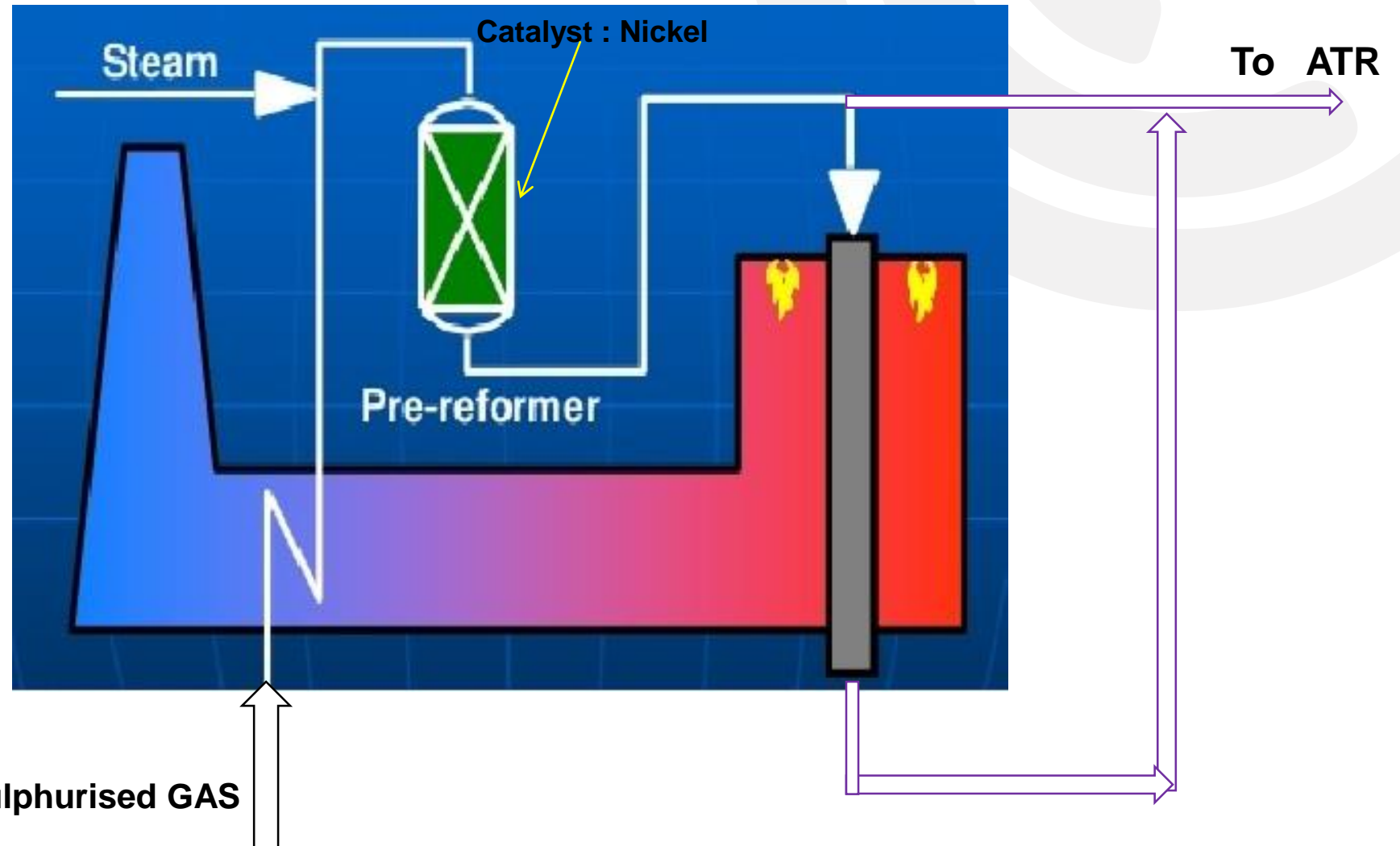
- اهداف به کار بردن پیش ریفرمر:
- رنج هیدروکربن های مناسب برای ریفرمینگ را افزایش می دهد
- تبدیل هیدروکربن های سنگین تر به متان
- مقداری از بار حرارتی مورد نیاز را از ریفرمر اولیه می گیرد
- شرایط عملکرد ریفرمر اولیه بهتر می شود
- هزینه کلی واحد پایین تر می آید

خوراک گاز طبیعی قبل از ورود به پیش ریفرمر، در **Saturator T-1001** با آب اشباع می شود و در **HE-1004** تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد پیش گرم می شود. سپس وارد پیش ریفرمر می شود.

گازی که پیش ریفرمر را ترک می کند به دو جریان تقسیم می شود:

۵۷٪ جریان بعد از ترکیب با بخار **MP** خوراک ریفرمر اولیه می شود. مابقی جریان تا ۶۰۰ درجه پیش گرم می شود، سپس با خروجی ریفرمر اولیه مخلوط می شود و وارد ریفرمر اتوترمال می شود.

# PRE REFORMER AND PRIMARY REFORMER





# PRIMARY REFORMING

- در ریفرمر اولیه گاز طبیعی توسط واکنش ریفرمینگ با بخار، به هیدروژن و اکسید های کربن تبدیل می شود.
- ریفرمینگ با بخار به تنهایی درصد تبدیل متان خیلی خوبی ندارد، لذا از یک ریفرمر اتوترمال نیز در فرآیند استفاده می شود.
- خروجی گاز ریفرمر بخار دارای فشار پایین تری نسبت به ریفرمر اتوترمال می باشد. در نتیجه در صورت استفاده از ریفرمر اتوترمال نیاز به کمپرسور نمی باشد.

# واکنش های انجام شده در STEAM REFORMER

## Steam Methane Reforming



شدیداً گرماگیر

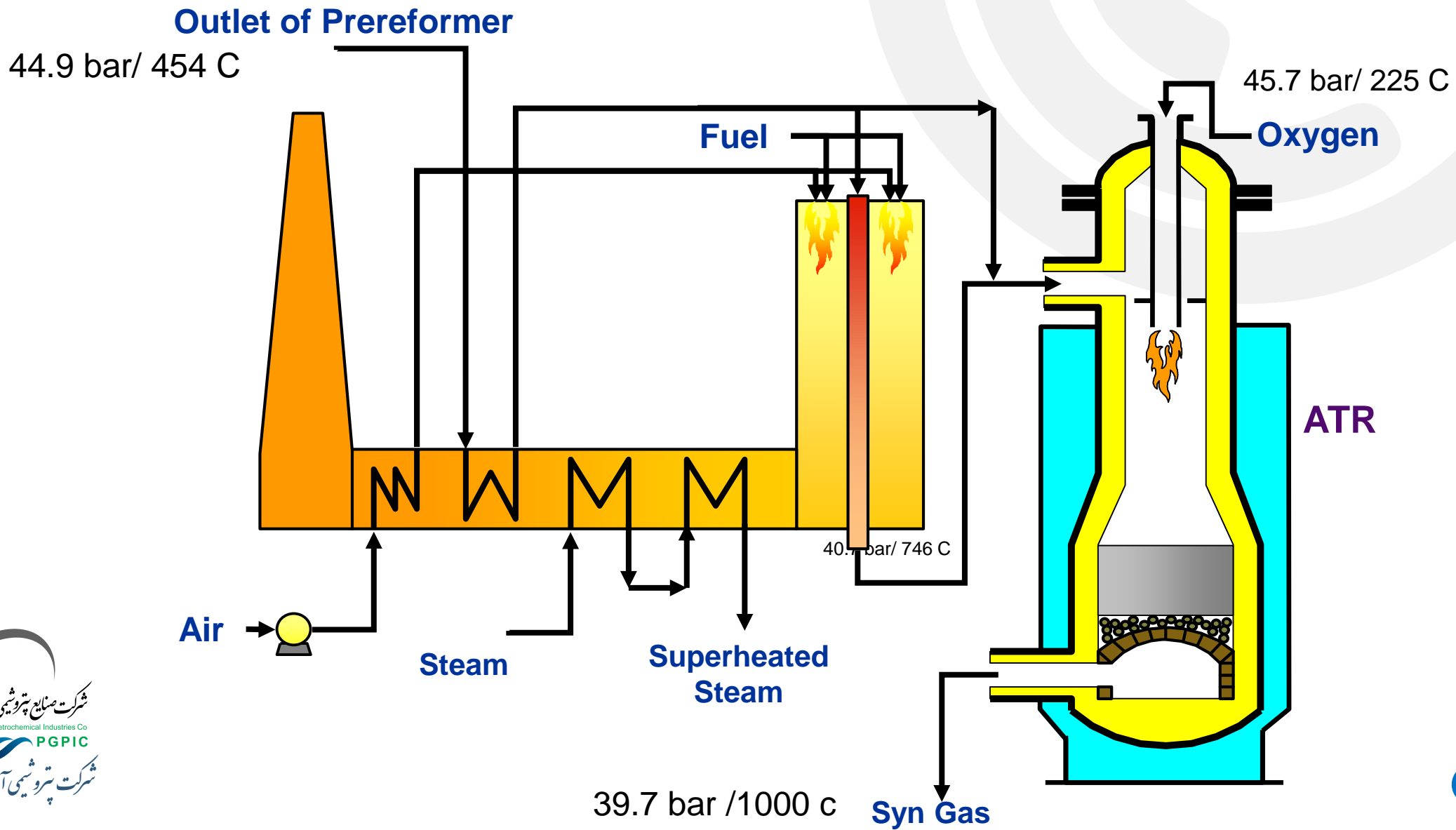
## Water Gas Shift



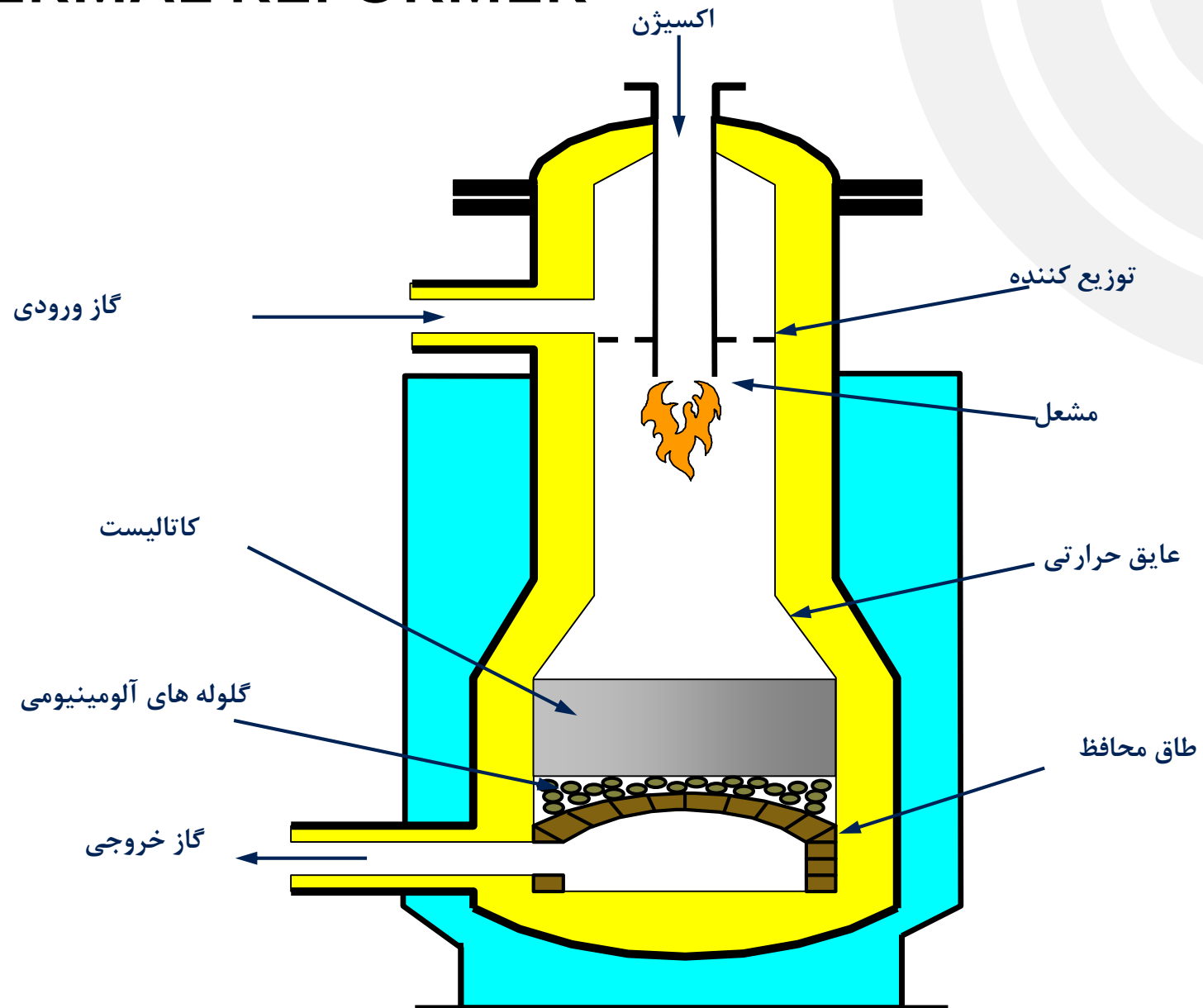
کمی گرمازا

- گرمای مورد نیاز واکنش های گرماگیر توسط مشعل های با سوخت گاز طبیعی حاصل می شود.

# PRIMARY REFORMER & ATR



# AUTO THERMAL REFORMER

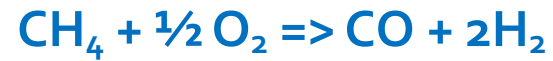


# AUTO-THERMAL REACTOR

- برای تکمیل فرآیند ریفرمینگ از یک ریفرمر اتوترمال بعد از ریفرمر بخار استفاده می شود. در این ریفرمر متان به همراه اکسیژن و کاتالیزور **نیکل-سیلیسیم** مراحل نهایی تبدیل به گاز سنتز را طی می کند.
- حجم اکسیژن بالایی برای این مرحله مورد نیاز است که توسط واحد **ASU** تامین می شود.
- دمای محفظه احتراق به حدود ۲۰۰۰ و دمای گاز خروجی به حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد خواهد رسید.
- گاز سنتز خروجی از راکتور در مبدل های حرارتی خنک شده ، میعانات حاصله جدا می شود و به سمت حلقه ی نهایی تولید متانول در بخش سنتز، هدایت می شود.

# واکنش های انجام شده در AUTO-THERMAL REFORMER

## ➤ Combustion Reactions



## Steam Methane Reforming



## Water Gas Shift





## مزایای استفاده از ATR

- حداکثر تبدیل متان ( ۹۹.۶ % )
- کمترین میزان تعمیرات
- عدم جابجایی کاتالیست
- نسبت هیدروژن به منواکسید کربن ۱/۶ تا ۲/۶ در گاز سنتز محصول
- جلوگیری از افزایش بیش از اندازه ابعاد ریفورمر بخاری و در نتیجه اپریشن بهتر
- امکان بهبود ترکیب گاز سنتز بوسیله تغییر دمای واکنش

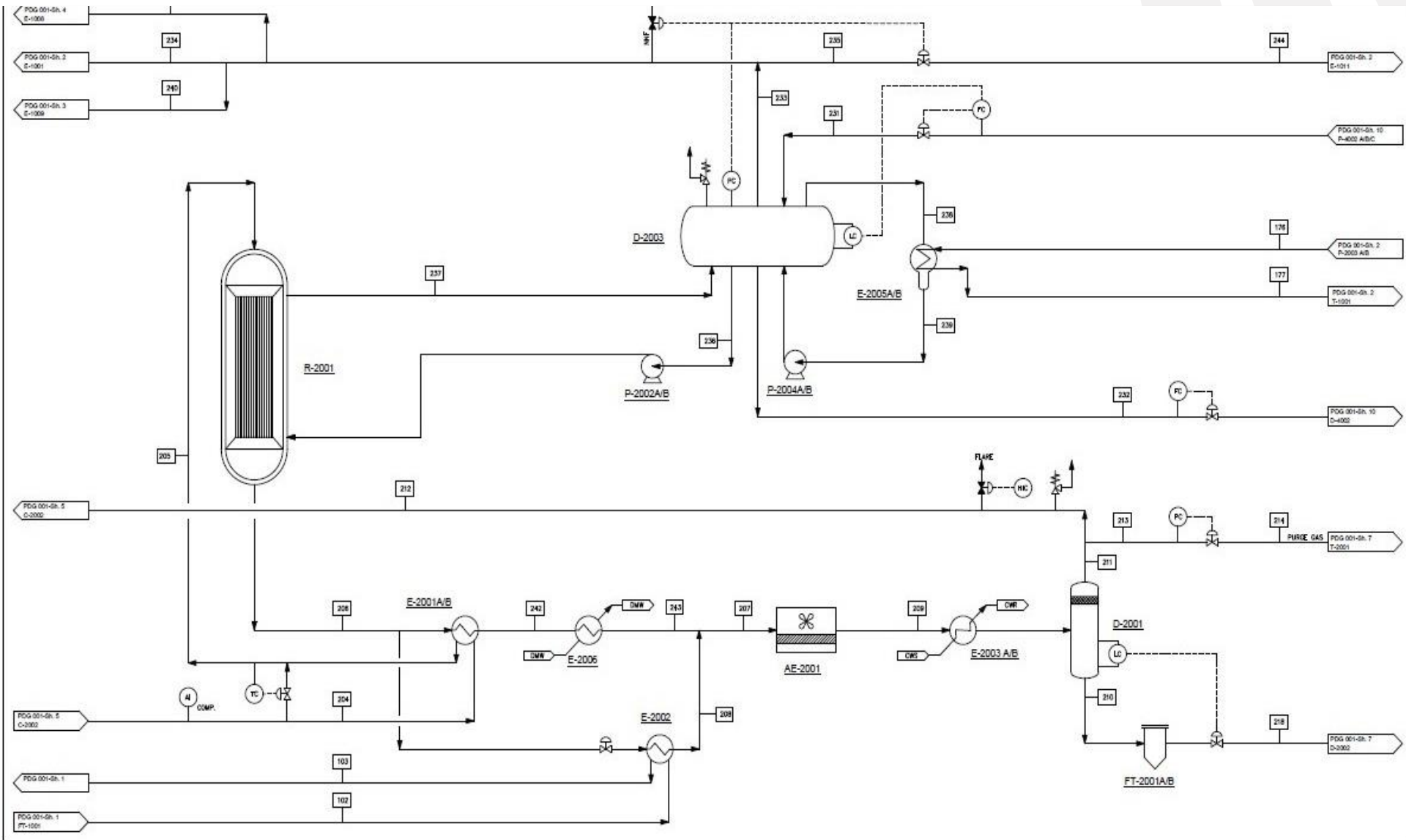
## بخش ریفرمینگ

شرکت صاحب تکنولوژی	پیش ریفرم	ریفرمر بخاری	اتو ترمال
تاپسو	✓	فشار و دمای ورودی و خروجی : ۳۸-۳۹ بار $500 - 840^{\circ}\text{C}$	✓
		$S/C=1.8$	
		دمای ورودی به $150^{\circ}\text{C} = \text{stack}$	
		نوع : Side Fired تعداد لوله ها: ۲۶۰ تعداد مشعلها: ۴۸۰	
لورگی	✓	فشار و دمای ورودی و خروجی : ۳۶-۴۰ بار $520 - 670^{\circ}\text{C}$	✓
		$S/C=1.8$	
		دمای ورودی به $181 = \text{stack}$	
		نوع: Top Fired تعداد لوله ها: ۳۳۶ تعداد مشعلها: ۲۲۰	
DPT	-	فشار و دمای ورودی و خروجی : ۳۰-۳۳ بار $500 - 798^{\circ}\text{C}$	✓
		$S/C=2.06$	
		دمای ورودی به $140 = \text{stack}$	
		نوع: Down Fired تعداد لوله ها: ۵۱۲ تعداد مشعلها: ۱۵۲	
تویو	✓	فشار و دمای ورودی و خروجی : ۲۵-۲۰ بار $620 - 875^{\circ}\text{C}$	-
		دمای ورودی به $139 = \text{stack}$	
		Top Fired تعداد لوله ها: 1280	
متانول کازاله	✓	فشار و دمای ورودی و خروجی : ۴۳ - ۳۹ بار $550 - 770^{\circ}\text{C}$	✓
		دمای ورودی به $177 = \text{stack}$	
		Top Fired تعداد لوله ها: ۶۰۰	

# SYNTHESIS SECTION

- بخش سنتزی یک حلقه بسته است که با گاز سنتز تغذیه می شود.
- گاز سنتز تولیدی در بخش ریفرمینگ، بعد از عبور از کمپرسور **C-2001** و فشرده شدن تا فشار لازم برای راکتور سنتز، با فشار حدود 82.2 barg تا 89.4 barg، در مبدل E-2001 پیش گرم می شود و وارد راکتور سنتز می شود.
- خوراک گازی مستقیماً به سمت کاتالیزور ( **Copper Catalyst activated with ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** ) می رود و واکنش تولید متانول انجام می شود.
- با توجه به گرمازا بودن واکنش تولید متان، طراحی راکتور به نحوی انجام شده است که انتقال حرارت با سیال دوم ( **MP BFW** ) با بازده بالایی انجام شود. لذا تعداد ورقه های بالایی در راکتور به کار رفته است که وظیفه انتقال حرارت را برعهده دارند.
- خروجی راکتور سنتز؛ که شامل ۸۴٪ متانول و ما بقی آب و ناخالصی است؛ وارد جداکننده D-2001 می شود. در این درام متانول جدا می شود و بخارات خروجی درام که شامل واکنش گرهای تبدیل نشده می باشد، از طریق کمپرسور C-2002 به چرخه ی سنتز باز می گردد.

# SYNTHESIS LOOP AND REACTOR



## مهمترین واکنش های انجام شده در راکتور سنتز



- با توجه به گرمازا بودن واکنش باید حرارت حاصله توسط سیال دیگری جذب شود
- کاهش بیش از حد دما واکنش را متوقف میکند
- افزایش بیش از حد دما نیز واکنش تعادلی را معکوس میکند

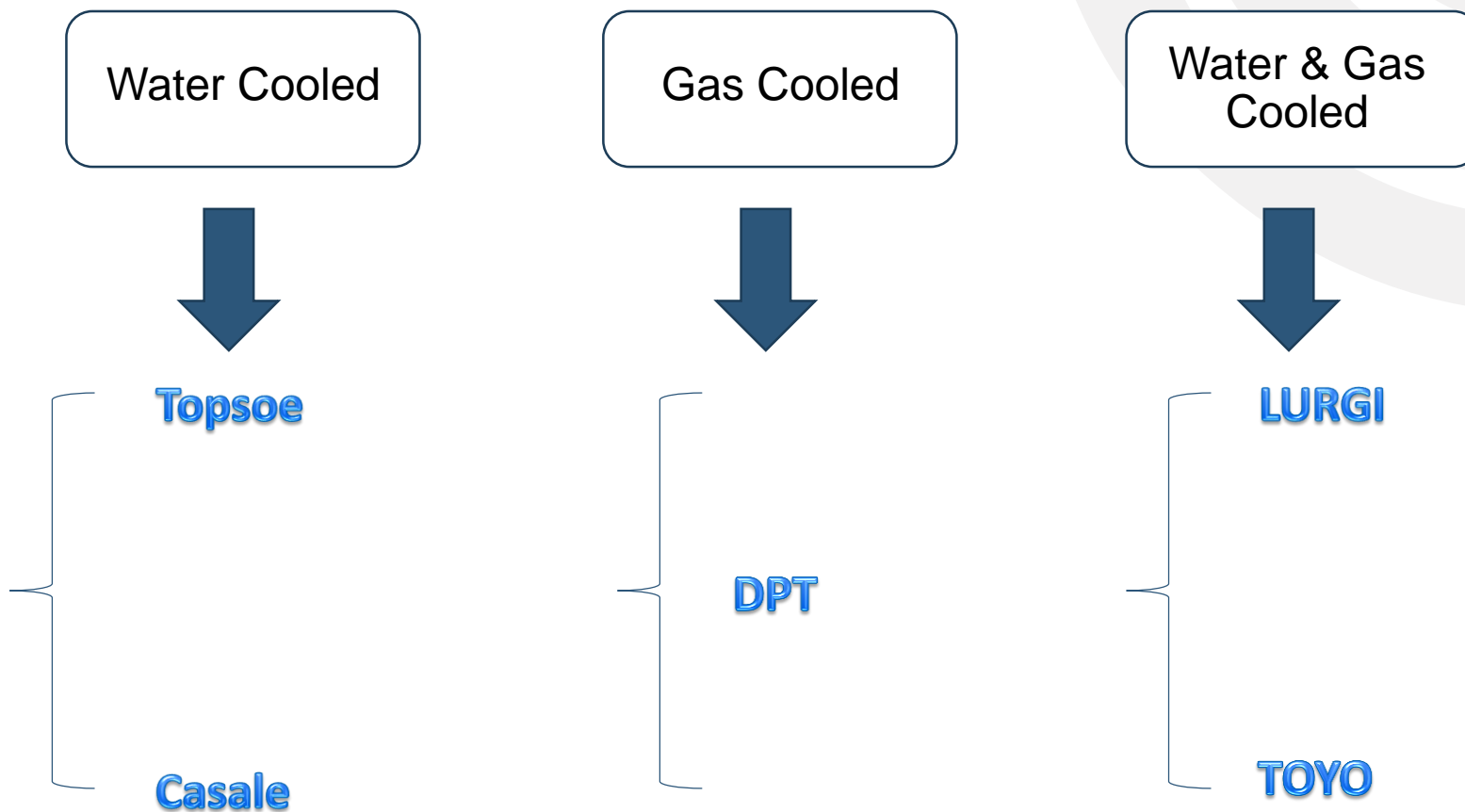
با توجه به واکنش اول مولهای هیدروژن مصرفی ۲ برابر مولهای CO مصرفی بوده و طبق واکنش دوم مولهای هیدروژن مصرفی ۳ برابر مولهای CO<sub>2</sub> مصرفی می باشد. بنابراین مجموع هیدروژن های مصرفی مساوی است با  $3\text{CO}_2 + 2\text{CO}$  :



$$\Rightarrow (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO}_2 + \text{CO}) = 2$$

مقدار استوکیومتری در شرایط تئوری

# شرکت های صاحب دانش سنتز متانول و نوع راکتوری که به کار می برند





# واکنش های انجام شده در STEAM REFORMER

راکتورهای سنتز	شرکت صاحب تکنولوژی
<p>تعداد راکتورهای سنتز: ۳</p> <p>فشار عملیاتی (bara): ۸۰ درجه حرارت عملیاتی راکتور ها : <math>210/247^{\circ}\text{C}</math></p> <p>نوع راکتورها: Water Cooled (Boiling Water Reactor with adiabatic top layer)</p> <p>در صد خلوص متانول خام تولیدی: ۷۸٪</p>	تاپسو
<p>تعداد راکتورهای سنتز: ۳</p> <p>فشار عملیاتی (bara): ۷۶ درجه حرارت عملیاتی راکتور ها : <math>128/240^{\circ}\text{C}</math></p> <p>نوع راکتورها: Water &amp; Gas Cooled</p> <p>در صد خلوص متانول خام تولیدی: ۷۹٪</p>	لورگی
<p>تعداد راکتورهای سنتز: ۲</p> <p>فشار عملیاتی (bara): ۷۱ درجه حرارت عملیاتی راکتور ها : <math>138/238^{\circ}\text{C}</math></p> <p>نوع راکتورها: Gas Cooled</p> <p>در صد خلوص متانول خام تولیدی: ۷۵٪</p>	DPT
<p>تعداد راکتورهای سنتز: ۱</p> <p>فشار عملیاتی (bara): ۷۱ درجه حرارت عملیاتی راکتور ها : <math>240/265^{\circ}\text{C}</math></p> <p>نوع راکتورها: Multi Stage ( Water &amp; Gas Cooled )</p> <p>در صد خلوص متانول خام تولیدی: ۶۵٪</p>	تویو
<p>تعداد راکتورهای سنتز: ۱</p> <p>فشار عملیاتی (bara): ۷۱ درجه حرارت عملیاتی راکتور ها : <math>134/249^{\circ}\text{C}</math></p> <p>نوع راکتورها: Water Cooled (با ساختمان ویژه)</p> <p>در صد خلوص متانول خام تولیدی: ۷۷٪</p>	متانول کازاله

# تصویر راکتور طراحی شده توسط شرکت متانول کازاله

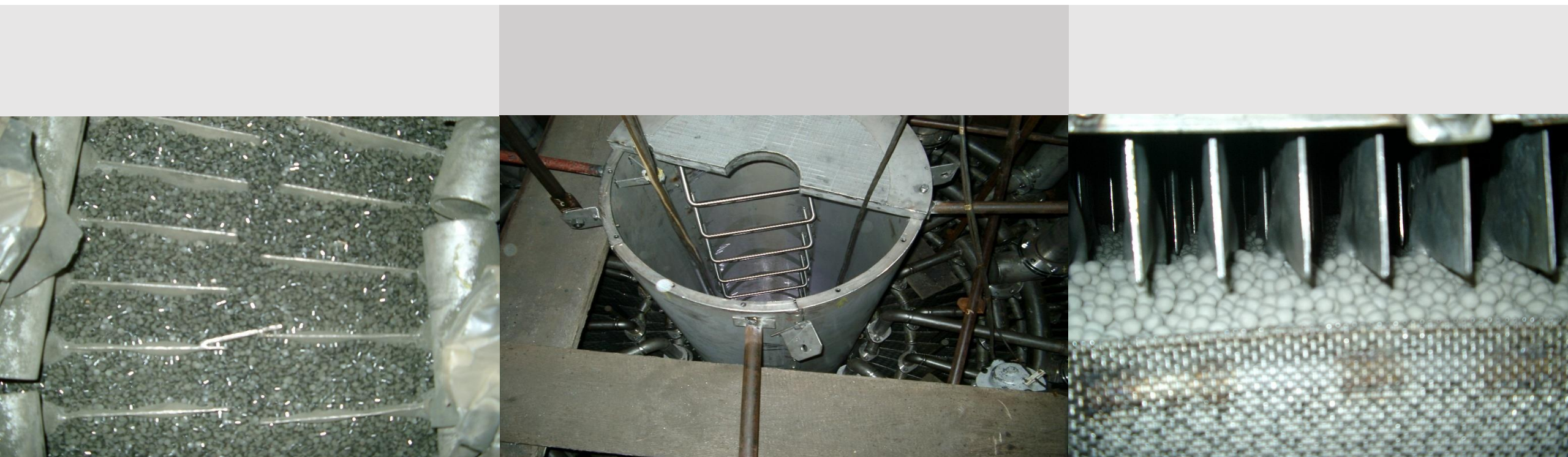


# تصویر راکتور طراحی شده توسط شرکت متانول کازاله





# تصویر راکتور طراحی شده توسط شرکت متانول کازاله



# DISTILLATION SECTION

- متانول خامی که بخش سنتز را ترک می کند، محلول آبداری است که حاوی مواد سنگین عالی، نظیر الکل های سنگین تر و همچنین مواد سبک می باشد. لذا متانول برای رسیدن به درجه کیفی AA باید خالص سازی شود.

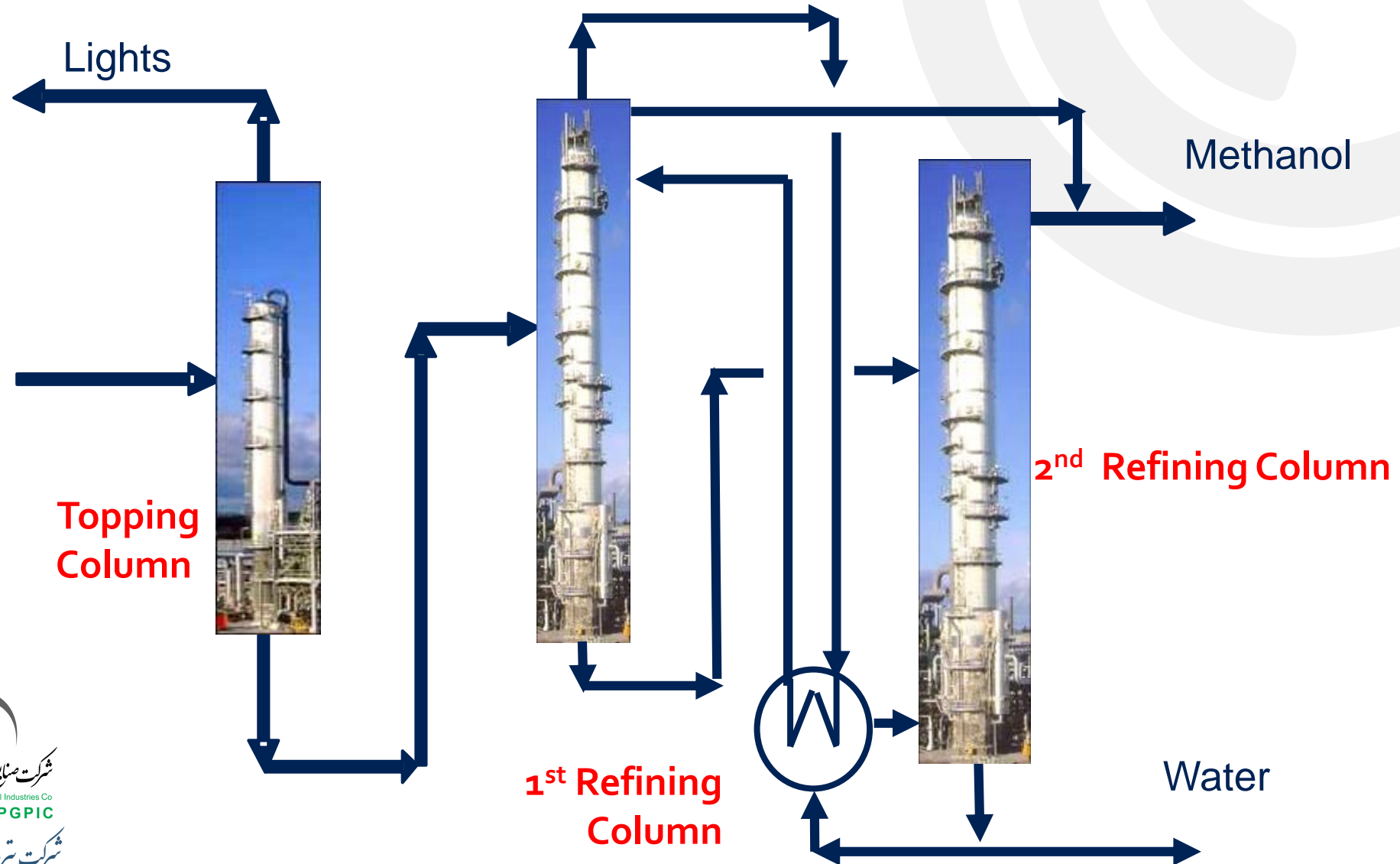
- تقطیر و خالص سازی متانول در سه مرحله انجام می شود :

ابتدا در برج **T-3001 Topping column**

سپس در برج های پالایش **Refining columns : T-3002 & T-3003**

گاز های نا محلول در **Topping column** ، آب و مواد سنگین تر در **Refining columns** از متانول جدا می شوند.

# سیستم تقطیر (با ۳ برج تقطیر)





# TOPPING COLUMN

- ابتدا برای کنترل PH، به متانول خامی که از Separator D-2002 می آید، سود سوز آور ( Caustic Soda-NaOH) افزوده می شود.
- سپس متانول بعد از پیش گرم شدن به Topping Column فرستاده می شود. بالاترین فشار عملیاتی این برج 1.2barg می باشد.
- سیال در قسمت پایین برج توسط Boiler ها حرارت می بیند و بعد از تبخیر شدن به طبقات فوقانی برج فرستاده می شود. میعان جریان بالایی برج، توسط Air Cooler و Condenser تامین می شود.
- متانول خروجی برج از پایین جدا می شود و به برج T-3002 فرستاده می شود.
- بازمانده های سبک جدا شده در این مرحله، به عنوان سوخت Burner های ریفورمر ها مصرف می گردد.

# FIRST REFINING COLUMN

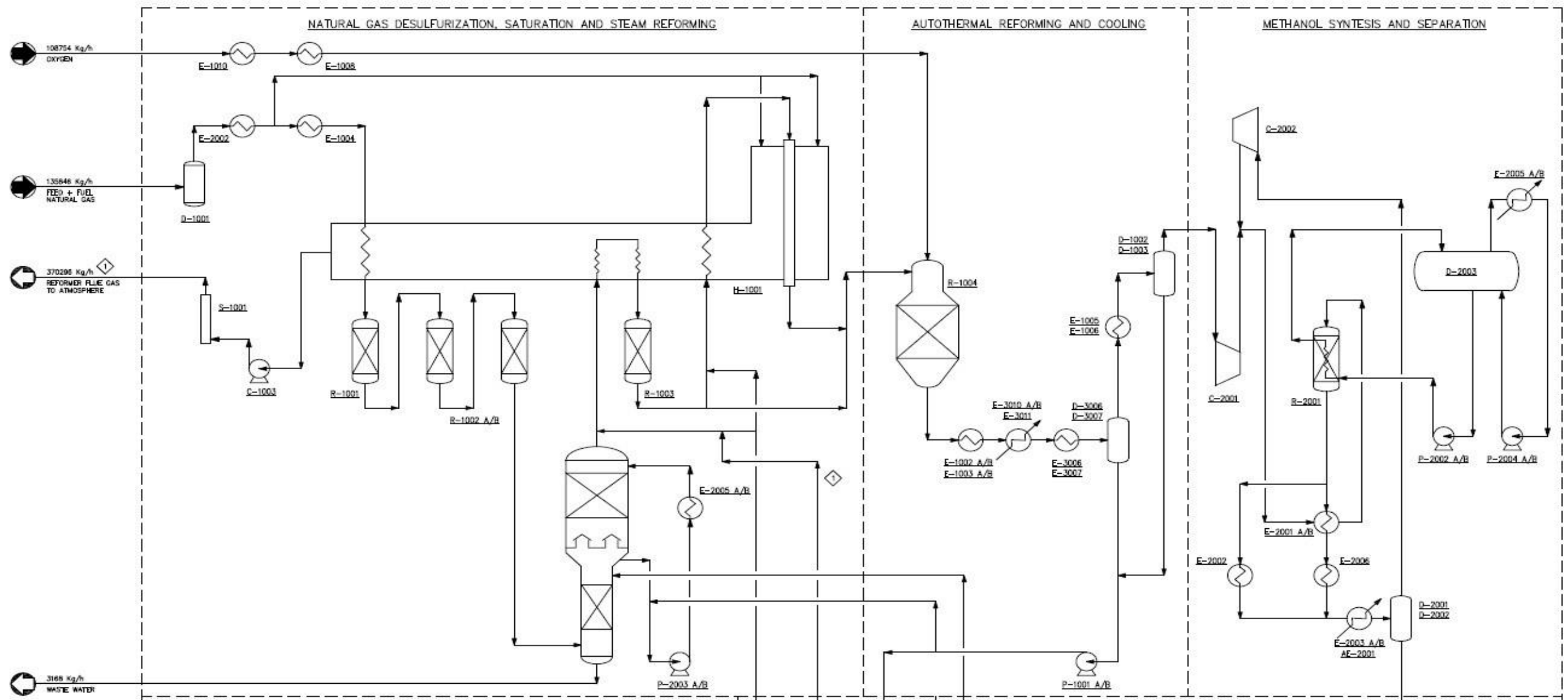
بخش پالایش به دو برج جداگانه تقسیم می شود. برج **T-3002** که تحت فشار 8barg؛ و برج **T-3003** که با فشار اتمسفری عمل می کند.

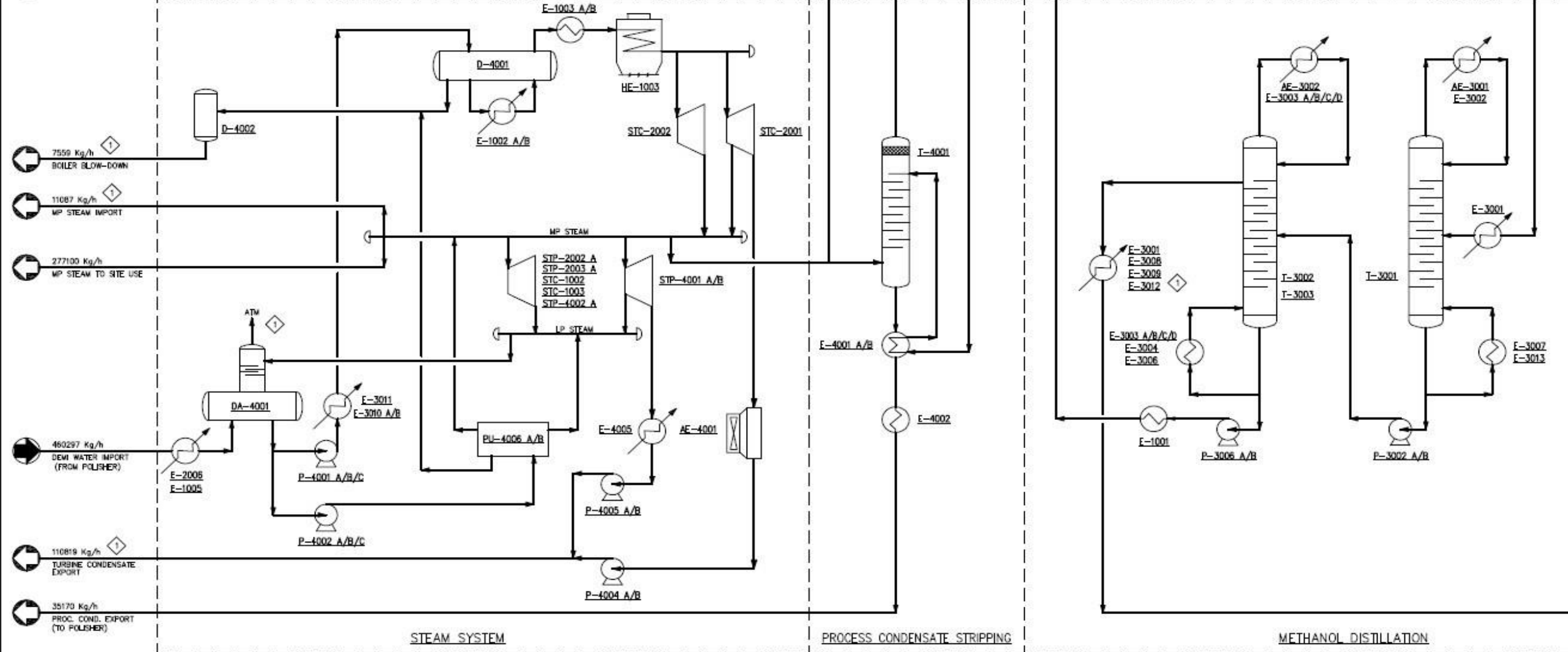
سیستم تقطیر بدین صورت است که سیال ورودی در پایین برج تبخیر می شود. انتقال حرارات در سینی های برج صورت می گیرد. مواد مختلف بسته به دمای میعان هر یک در سینی جدا گانه ای تبدیل به مایع می شوند.

- متانول تولیدی در **T-3002**، در سینی دوم از بالا گرفته می شود.
- بخارات خروجی از بالای برج توسط کندانسورها دوباره تبدیل به مایع می شوند و به چرخه ی تقطیر باز می گردند.
- از پایین برج **T-3002** ما بقی مواد به برج **T-3003** فرستاده می شود.

## SECOND REFINING COLUMN

- برج پالایش دوم یک برج تقطیر همرفتی است که آب و ناخالصی های دیگر را از محصول متانول جدا می کند.
- گرمای مورد نیاز پایین برج توسط **Boiler** ها تامین می شود.
- بخارات خروجی از بالای برج خنک می شوند و دوباره به چرخه برج باز می گردند.
- محصول **متانول** در **سینی دوم** از بالا، برداشته می شود. در **Cooler** خنک می شود و به مخازن ذخیره فرستاده می شود.
- ناخالصی های سنگین تر در وسط برج جدا می شوند ( در حدود سینی ۱۵ از پایین ) و به عنوان سوخت در ریفرمر ها به کار می رود.





**Steam System**

**Process Condensate Stripping**

**Methanol Distillation**

# STEAM SYSTEM

- این بخش برای تامین بخار لازم در فرآیند و راکتورها در نظر گرفته شده است. ابزار آلاتی که در این بخش نصب شده اند تولید بخار را از طریق بازیابی گرمایی و کاربرد بخار در اهداف فرآیندی را فراهم می کنند.
- سیستم متانول در واحد متانول سه مرحله فشار را شامل می شود :

High Pressure Stem (HPS) : 124 barg-328°C @Generation ➤

120 barg-510°C @Users

Medium Pressure Steam (MPS): 50 barg – 400°C ➤

Low Pressure Steam ( LPS): 5.5 barg – 239°C ➤



یک هواگیر (Deaerator) به کل سیستم بخار سرویس می دهد. آب قبل از ورود به سیستم بخار باید هواگیری شود. خوراکی که وارد هواگیر می شود، آب تصفیه شده و نمکزدایی شده از داخل محدوده واحد با دمای  $57^{\circ}\text{C}$  می باشد. در مراحل بعدی افزودنی های زیر به آب اضافه می شود :

- توسط PU-4001 برای کنترل PH
- توسط PU-4002 برای حذف اکسیژن
- توسط PU-4003 برای اضافه کردن فسفات به Steam Drum

بخش اعظم بار گرمایی مورد نیاز این بخش، از بویلر های تعبیه شده در مجاورت ریفرمرها تامین می شود، که گرمای تولیدی ریفرمرها را برای تولید بخار HP مصرف می کنند.

بخار HP سوپر هیته شده در توربین های کمپرسورهای STC-2001 و STC-2002 مصرف می شود. خروجی کمپرسورها بخار MP می باشد. بخار MP اکثرا در توربین های گرداننده ی پمپ ها و فن ها مصرف می شود. همچنین بخار LP در Reboiler، Deaerator و Ejector ها کاربرد دارد.



# THANK YOU!

---

[HTTP://WWW.APADANAPM.IR](http://www.apadanapm.ir)