

مدلسازی و شبیه سازی راکتور سنتز اوره در مجتمع پتروشیمی خراسان

مجتبی صدر عاملی

دانشیار بخش مهندسی شیمی - دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه تربیت مدرس

رجبعلی رادبوی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه تربیت مدرس

جعفر توفیقی

دانشیار بخش مهندسی شیمی - دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه تربیت مدرس

(تاریخ دریافت ۷۸/۵/۲، تاریخ تصویب ۷۹/۳/۷)

چکیده

در این تحقیق راکتور سنتز اوره توسط معادله UNIQUAC در شرایط دما و فشار بالا شبیه سازی شده است. استفاده از این معادله در شرایط دما و فشار بالا جواب قابل قبولی را ارائه می دهد. مدل توسعه داده شده جهت شبیه سازی راکتور بر اساس مدل ریاضی تانکهای همزن دار سری و پشت سر هم می باشد. با استفاده از شبیه سازی راکتور، پارامترهای موثر بر میزان تبدیل دی اکسیدکربن و تولید اوره بررسی شده است. همچنین نتایج حاصل از شبیه سازی با داده های عملیاتی راکتور اوره مجتمع پتروشیمی خراسان و نتایج بدست آمده از منابع مقایسه شده است. این مقایسه صحت نتایج و دقت مناسب مدل انتخابی را نشان می دهد.

واژه های کلیدی: راکتور سنتز اوره، شبیه سازی، واحد اوره، سینتیک واکنش

مقدمه

خراسان و همچنین نتایج بدست آمده از منابع مقایسه شده است.

اوره یکی از کودهای شیمیایی ارزش دار می باشد که نقش مهمی در کشاورزی دارد. اگرچه در فرایند اصلی، اوره از ترکیب آمونیاک و دی اکسیدکربن در دما و فشار بالا تولید می شود، اما با این حال فرایندهای مختلفی برای تولید اوره به ثبت رسیده است که تفاوت اساسی این فرایندها در نحوه خالص سازی محصول و برگشت مواد اولیه می باشد. در تمام این فرایندها برای ترکیب آمونیاک و دی اکسیدکربن از راکتوری عمودی که شامل تعدادی سینی است استفاده می گردد. در این مقاله نحوه شبیه سازی راکتور اوره شرح داده شده است. ابتدا درباره واکنشها و ساختار ترمودینامیکی واکنشها توضیح داده می شود و یک مدل ترمودینامیکی ارائه می شود که این مدل بر اساس معادلات UNIQUAC می باشد. شبیه سازی راکتور اوره بر اساس سری تانکهای همزن دار انجام می شود. در این آنالیز برای یک المان از راکتور معادلات جرم و انرژی نوشته شده و سپس این معادلات بصورت همزمان حل شده و در نهایت توزیع دما و غلظت ها در راکتور مشخص می شود. در انتها بر روی نتایج بدست آمده بحث شده و نتایج حاصل از شبیه سازی با داده های عملیاتی واحد اوره مجتمع پتروشیمی

سینتیک واکنشها

بعد از آنکه در سال ۱۹۴۸ فرجکویس^۱ واکنش تولید اوره را از CO_2 و NH_3 ارائه نمود [۱]، محققین دیگر با تحقیقات بیشتر توانستند شرایط و واکنشهای واقعی تولید اوره را بدست آورند که مدل شیمیایی این واکنشها بصورت زیر می باشد. [۲، ۴، ۶]



واکنش (۴) یک واکنش گرمازا است (گرمای واکنش برابر ۸۴- کیلو ژول بر مول). بنابراین واکنش مورد نظر با افزایش دما به سمت تجزیه کربامات پیش می‌رود و محصول کربامات که در اینجا بصورت یونی نشان داده شده، کمتر تولید می‌شود. واکنش (۵) یک واکنش گرماگیر است (گرمای واکنش برابر ۲۳ کیلو ژول بر مول) و با افزایش دما واکنش به سمت راست، یعنی تولید اوره پیش می‌رود. اگر فقط واکنش (۴) انجام می‌گرفت، چون واکنش گرمازا است، کمترین میزان تبدیل در دماهای بالاتر اتفاق می‌افتاد، اما همانطور که می‌دانیم کل میزان تبدیل فقط به واکنش (۴) بستگی ندارد بلکه به واکنش (۵) نیز بستگی دارد [۳]. اطلاعات تجربی که بطور مستقل و توسط محققین مختلفی ارائه شده است نشان می‌دهد که میزان تبدیل تعادلی CO_2 به اوره در فاصله دمایی $160^\circ\text{C} < T < 180^\circ\text{C}$ با افزایش دما، افزایش می‌یابد. البته با در نظر گرفتن مجموع واکنشها نتیجه آن گرماگیر بودن کل واکنشهاست. با در نظر گرفتن اطلاعات بدست آمده از آزمایشات در منابع خلاف این مطلب اثبات میشود. در دماهای پایین واکنش (۵) کنترل کننده است، بنابراین چون این واکنش گرماگیر است با افزایش دما، میزان تبدیل بیشتر می‌شود و در دماهای بالا واکنش ۴ که یک واکنش گرمازا است کنترل کننده است، و با افزایش دما میزان تبدیل نیز کاهش می‌یابد [۸].

$$\ln \gamma_i^C(X) = \ln \left[\frac{\phi_i}{X_i} \right] + (z/2)q_i \ln \left[\frac{\theta_i}{\phi_i} \right] + L_i - \left[\frac{\phi_i}{X_i} \right] \sum_{j=1}^n X_j L_j \quad (7)$$

و $\gamma_i^R(T, X)$ بصورت زیر بیان می‌شود:

$$\ln \gamma_i^R(T, X) = -q_i \left\{ \ln \left[\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ij} \right] \right\} - 1 + \sum_{j=1}^n \left[\theta_j \tau_{ij} / \left(\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj} \right) \right] \quad (8)$$

$\gamma_i^{\text{DH}}(T, X)$ برای اجسام غیر یونی بصورت رابطه زیر داده شده است:

$$\ln \gamma_i^{\text{DH}}(T, X) = \left[\frac{\gamma A}{b^2} \right] M_i \left[1 + bI^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{(1+bI^{\frac{1}{2}})} - 2 \ln (1+bI^{\frac{1}{2}}) \right] \quad (9)$$

همچنین $\gamma_i^{\text{DH}}(T, X)$ برای اجسام یونی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\ln \gamma_i^{\text{DH}}(T, X) = - \left[\frac{Z_i^2 A I^{\frac{1}{2}}}{(1+bI^{\frac{1}{2}})} \right] \quad (10)$$

که در روابط بالا ترمهای مختلف بصورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\theta_i = X_i q_i / \left(\sum_{j=1}^n X_j q_j \right) \quad (11)$$

$$\phi_i = X_i r_i / \left(\sum_{j=1}^n X_j r_j \right) \quad (12)$$

$$L_i = (Z/2)(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (13)$$

مدلسازی ترمودینامیکی واکنشها جهت شبیه سازی راکتور اوره نیاز به مدلسازی ترمودینامیکی سیستم $\text{Urea-NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ می‌باشد. در این قسمت مدل ترمودینامیکی ارائه شده توسط ایسلا [۳] شرح داده میشود. مدل ارائه شده بسیار کارآمد بوده و تقریباً در هر دمایی میزان تبدیل تعادلی و غیر تعادلی را پیش بینی میکند. این مدل بر اساس معادله توسعه یافته UNIQUAC می‌باشد. در بخشهای بعدی به ترتیب نحوه محاسبه ضرایب فعالیت، جهت بدست آوردن کسرهای مولی و آنتالپی‌های مولی جزیی (جهت موازنه انرژی) را بیان می‌گردد.

تعیین ضرایب فعالیت

ضرایب فعالیت با توجه به معادله توسعه یافته UNIQUAC محاسبه می‌شود [۳]. در این معادله ضرایب فعالیت متشکل از سه ترم زیر میباشد:

$$\ln \gamma_i(T, X) = \ln \gamma_i^C(X) + \ln \gamma_i^R(T, X) + \ln \gamma_i^{\text{DH}}(T, X) \quad (6)$$

میزان تبدیل کلی استفاده کرد که بصورت زیر تعریف می شود:

$$X_{ti} = \frac{\text{moles of product}(i)}{\text{moles of total feed}} \quad (22)$$

چون واکنش (۱) در مقایسه با واکنش (۲) خیلی سریع است، پس می توان فرض کرد که واکنش (۱) در حال تعادل است و میزان تبدیل کلی را X_{t1E} در نظر می گیریم. واکنش (۲) به تعادل نمی رسد بنابراین معادله سرعت آن باید مشخص گردد. این معادله بصورت زیر ارائه شده است [۵]:

$$R = K C_T \left(x_5 - \frac{1}{K_{x,2}} \frac{x_1 x_6}{x_5} \right) \quad (23)$$

در رابطه بالا K بصورت زیر بیان می شود:

$$K = 2/5 * 10^{-1} \exp \left(\frac{-100}{RT} \right) \quad (24)$$

که در رابطه فوق x_i کسر مولی اجزاء می باشد که بر اساس میزان تبدیل غیر تعادلی واکنش (۲) بیان می شود. (X_{t2}) و $K_{x,2}$ بر اساس میزان تبدیل تعادلی واکنش (۲) بیان می شود (X_{t2E}). جهت بدست آوردن میزان تبدیلها ی کلی بصورت تعادلی یعنی X_{t1E} ، X_{t2E} (میزان تبدیل کلی واکنش (۱) بر اساس کربامات است و میزان تبدیل کلی واکنش (۲) بر اساس اوره می باشد) به صورت زیر عمل می شود:

ابتدا تمام کسر مولی ها (x_i) بر حسب میزان تبدیلها ی تعادلی X_{t1E} ، X_{t2E} محاسبه می شوند و برای سادگی اگر فرض کنیم که در ورودی به راکتور نسبت مولهای ورودی NH_3 به CO_2 L باشد، و نسبت مولهای ورودی H_2O به CO_2 W باشد، پس مجموع مولهای ورودی به راکتور، با فرض اینکه میزان اوره ورودی ناچیز است عبارت خواهد بود از (در اینجا تعداد مول دی اکسید کربن ورودی ۱ فرض شده است):

$$P = W + L + 1 \quad (25)$$

و بر این اساس غلظت های تعادلی کلیه اجزاء بصورت زیر بیان می شود:

$$x_1 = (L + P * X_{t2E}) / P * (1 - X_{t1E}) \quad (26)$$

$$x_2 = (W - 2P * X_{t1E}) / P * (1 - X_{t1E}) \quad (27)$$

$$\tau_{ij} = \exp(-a_{ij}/T); \quad a_{ij} \neq a_{ji}; \quad a_{ii} = a_{jj} = 0 \quad (14)$$

$$I = (1/2) \sum_{j=1}^n m_j Z_j^2 \quad (15)$$

همچنین در روابط فوق m_i مولالیتته جزء یونی i است که بصورت $\frac{\text{moles of } (i)}{1000 \text{ gr solvent}}$ بیان می شود. M_i جرم ملکولی اجزاء b و نزدیکترین فاصله ای است که دو یون می توانند نسبت به هم داشته باشند که معمولاً برابر $1/5$ در نظر گرفته می شود. Z_i مقدار عددی بار هر یون را نشان می دهد، Z عدد همپایگی^۱ است و مقدار آن معمولاً 10 می باشد، q_i و r_i پارامترهای ثابت معادله UNIQUAC میباشند.

تعادل شیمیایی

ثابت تعادل واکنشهای (۴) و (۵) بصورت زیر بیان می شوند:

$$\ln k_r(T) = (C_{1,r}/T) + C_{2,r} \ln T + C_{3,r} T + C_{4,r} \quad (16)$$

زیر نویس r واکنش مربوطه را نشان می دهد. پس با داشتن هر دمایی می توان ثابت تعادل واکنشهای (۴) و (۵) را بدست آورد. اگر ثابت تعادل را بصورت دو ترم زیر در نظر بگیریم:

$$k_r(T) = K_{x,r}(x) K_{\gamma,r}(T,x) \quad (17)$$

می توان دو ترم رابطه بالا را بصورت زیر برای اجزاء مختلف موجود در واکنشهای (۴) و (۵) نشان داد. (از این پس واکنش (۴) را واکنش ۱ و واکنش (۵) را واکنش ۲ می نامیم) لذا:

$$K_{x,1} = \frac{x_4 x_5}{(x_2)^2 x_3} \quad (18)$$

$$K_{\gamma,1} = \frac{\gamma_4(T,x) \gamma_5(T,x)}{(\gamma_2(T,x))^2 \gamma_3(T,x)} \quad (19)$$

$$K_{x,2} = \frac{x_1 x_6}{x_4 x_5} \quad (20)$$

$$K_{\gamma,2} = \frac{\gamma_1(T,x) \gamma_6(T,x)}{\gamma_4(T,x) \gamma_5(T,x)} \quad (21)$$

برای حل معادلات فوق و محاسبه غلظت اجزاء واکنش، می توان از

$$\ln \gamma_{\text{f}}^{\infty}(T) = \left(\frac{a_{\text{f}1}}{T} \right) - q_{\text{f}} \tau_{\text{f}1} + C_{\text{f}} \quad (37)$$

کلیه پارامترها در رابطه فوق تعریف شده اند و فقط C_3 نامشخص است که معمولاً برای هر جزء مقداری ثابت دارد که برای CO_2 مقدار آن صفر در نظر گرفته میشود. برای اندازه گیری فوگاسیته اجزاء از رابطه زیر استفاده می شود:

$$\ln f_{\text{f}}^{\circ}(T) = A_{\text{f}1}/T + A_{\text{f}2} \ln T + A_{\text{f}3} T + A_{\text{f}4} \quad (38)$$

بطور کلی برای سادگی و جلوگیری از پیچیدگی های ایجاد شده از رابطه تجربی زیر برای اندازه گیری ثابت هنری استفاده می شود [۳]:

$$\ln H_{\text{f},1}(T) = B_{\text{f}1}/T + B_{\text{f}2} \ln T + B_{\text{f}3} T + B_{\text{f}4} - q_{\text{f}} \tau_{\text{f}1} \quad (39)$$

برای اندازه گیری آنتالپی های مولی جزئی سایر اجزاء از رابطه کلی زیر استفاده می شود:

$$H_{\text{f}}(T,x) = H_{\text{f}}^{\circ}(T) - RT^{\gamma} (\partial \ln \gamma_{\text{f}} / \partial T) \quad (40)$$

که $H_{\text{f}}^{\circ}(T)$ مولار آنتالپی اجزاء در حالت استاندارد می باشد. آنیون و کاتیونهای ایجاد شده در محلول باید شرایط خنثی بودن را تأمین نمایند و نمی توان غلظتهای آنها را بصورت مستقل در نظر گرفت. برای این منظور برای اندازه گیری آنتالپی های مولی آنها را بصورت دو تایی در نظر می گیرند، پس آنتالپی های مولی آمونیوم ($i=4$) و کربامات آمونیوم ($i=5$) بصورت زیر بیان می شود:

$$H_{\text{f},5}(T,x) = H_{\text{f},5}^{\circ}(T) - RT^{\gamma} [(\partial \ln \gamma_{\text{f}} / \partial T) + (\partial \ln \gamma_{\Delta} / \partial T)] \quad (41)$$

$$H_{\text{f},5}^{\circ}(T) = H_{\text{f}}^{\circ}(T) + H_{\Delta}^{\circ}(T) \quad (42)$$

که حالت استاندارد آنتالپی مولی $H_{\text{f},5}^{\circ}(T)$ توسط رابطه زیر ارائه می شود:

$$H_{\text{f},5}^{\circ}(T) = H_{\text{f}}^{\circ}(T) + H_{\text{f}}^{\circ}(T) + H_{\text{f}}^{\circ}(T) + RT^{\gamma} \left[\frac{\partial \ln K_{\text{f}}(T)}{\partial T} \right] \quad (43)$$

و همچنین حالت استاندارد برای اوره توسط رابطه زیر بیان

$$x_{\text{f}} = (1 - P^* X_{\text{t}1} E) / P^* (1 - X_{\text{t}1} E) \quad (28)$$

$$x_{\text{f}} = P^* (X_{\text{t}1} E - X_{\text{t}2} E) / P^* (1 - X_{\text{t}1} E) \quad (29)$$

$$x_{\Delta} = P^* (X_{\text{t}1} E - X_{\text{t}2} E) / P^* (1 - X_{\text{t}1} E) \quad (30)$$

$$x_{\text{e}} = (P^* X_{\text{t}2} E) / P^* (1 - X_{\text{t}1} E) \quad (31)$$

در روابط بالا اگر به جای $X_{\text{t}2} E$ از $X_{\text{t}2}$ استفاده شود غلظتهای غیر تعادلی یا واقعی بدست می آید.

محاسبه آنتالپی ها

انتالپی مولی جزئی برای آب ($i=1$) و آمونیاک ($i=2$) بوسیله رابطه زیر ارائه شده است [۳]:

$$H_{\text{f}}(T,x) = H_{\text{f}}^{\circ}(T) - RT^{\gamma} (\partial \ln \gamma_{\text{f}} / \partial T) \quad (32)$$

در رابطه بالا H_{f}° بصورت زیر بیان می شود:

$$H_{\text{f}}^{\circ}(T) = H_{\text{f}}^*(T) - RT^{\gamma} (\partial \ln f_{\text{f}}^{\circ} / \partial T) \quad (33)$$

در روابط (۳۲) و (۳۳)، آنتالپی مولی مایعی فرضی است که در فشار صفر و دمای سیستم می باشد و $H_{\text{f}}^*(T)$ نیز آنتالپی مولی اجزاء بصورت خالص و در حالت گاز ایده آل و در دمای سیستم می باشد. برای دی اکسید کربن ($i=3$) حالت مرجع بصورت محلول خیلی رقیق در آب، در نظر گرفته می شود و آنتالپی مولی جزئی آن بصورت زیر می باشد:

$$H_{\text{f}}(T,x) = H_{\text{f}}^{\circ}(T) - RT^{\gamma} (\partial \ln \gamma_{\text{f}} / \partial T) \quad (34)$$

که آنتالپی مرجع آن $H_{\text{f}}^{\circ}(T)$ بصورت زیر بیان می شود:

$$H_{\text{f}}^{\circ}(T) = H_{\text{f}}^*(T) - RT^{\gamma} (\partial \ln H_{\text{f},\text{f}} / \partial T) \quad (35)$$

در رابطه بالا $H_{3,1}$ ثابت هنری CO_2 در آب می باشد که توسط رابطه زیر بیان می شود [۳]:

$$\ln H_{\text{f},1} = \ln \gamma_{\text{f}}^{\infty}(T) + \ln f_{\text{f}}^{\circ}(T) \quad (36)$$

در روابط بالا $\gamma_{\text{f}}^{\infty}$ ضریب فعالیت است. در حالتیکه غلظت جزء سوم یعنی CO_2 به سمت صفر میل کند این ضریب از رابطه زیر محاسبه می شود [۳]:

می شود:

$$H_{\epsilon}^{\circ}(T) = H_1^{\circ}(T) + \gamma H_2^{\circ}(T) + H_3^{\circ}(T) + RT^2 \left[\frac{\partial \ln K_{\gamma}(T)}{\partial T} \right] \quad (44)$$

که در روابط فوق کلیه ترمها قابل محاسبه بوده که قبلاً در باره آنها توضیح داده شده است. با استفاده از روابط ارائه شده در این قسمت می توان با داشتن دما و کسر مولی، کلیه انتالپی های مولی جزئی را محاسبه کرده و در نهایت برای مخلوط مایع موجود در راکتور می توان انتالپی مولی را محاسبه نمود.

$$H(T, x) = \sum_{j=1}^n x_j H_j(T, x) \quad (45)$$

که در رابطه بالا x_j کسر مولی هر جزء در مخلوط می باشد.

مدل تانکهای سری همزن دار

در مدل تانکهای سری، راکتور واقعی به n تاراکتور CSTR پشت سر هم تقسیم می شود که حجم کل n تانک برابر با حجم راکتور واقعی شده و کل زمان اقامت راکتور نیز برابر مجموع زمان اقامت n راکتور CSTR میگردد. برای بدست آوردن رابطه کلی این مدل، ابتدا معادله یک تانک را بدست آمده و سپس با بسط آن برای n تانک مدل مورد نظر ارائه میگردد. معادله طراحی برای راکتورهای CSTR بصورت زیر نوشته میشود [۷]:

$$\frac{V}{F_t} = \frac{X_{t2} - X_{t1}}{-r_A} \quad (46)$$

که از این معادله در شبیه سازی استفاده می شود.

در ادامه ابتدا راکتور اوره را با توجه به مدل n تانک سری CSTR در حالت پایدار شبیه سازی شده و کلیه معادلات و نحوه بدست آوردن آنها و نیز بدست آوردن میزان تبدیل و توزیع دما ارائه میگردد.

مدلسازی راکتور اوره

جهت شبیه سازی راکتور سنتز اوره ابتدا مدل ریاضی آن تدوین میگردد. بدلیل غیر ایده آل بودن راکتور از مدل های ارائه شده جهت راکتورهای غیر ایده آل استفاده می شود. مدل ریاضی ارائه شده بر اساس n تانک CSTR سری است، بدینصورت که کل راکتور استوانه ای را به n تانک تقسیم کرده و موازنه جرم و انرژی را برای یک المان نوشته می شود که از حل معادلات موازنه جرم و انرژی در

n تانک، توزیع میزان تبدیل و دما بدست می آید. نتایج عملیاتی و تجربی راکتورهای سنتز اوره نشانگر ثابت بودن درصد تبدیل برای $n > 25$ میباشد. لذا در برنامه شبیه سازی تعداد مراحل ۲۵ در نظر گرفته شده است. زیر نویس ۱ نشان دهنده شماره هر کدام از المانها می باشد و زیر نویس ۱ نیز نشان دهنده اجزاء و بالا نویس ۲ نشان دهنده واکنش (۱) یا (۲) می باشد.

موازنه جرم در هر مرحله

با توجه به واکنشهای (۱) و (۲)، دیده میشود که واکنش اول به سرعت در زمان کوتاه به تعادل می رسد. بنا براین می توان از ثابت تعادلی که برای آن در قسمت های قبل بیان گردید (K_1) استفاده نمود و نیازی به معادله سرعت نیست. در واکنش دوم به دلیل کندی نمی توان فرض تعادل را در نظر گرفت. بنابراین نیاز به سرعت واکنش است که قبلاً در رابطه (۲۳) ارائه گردید. برای نوشتن موازنه جرم از رابطه (۴۶) که قبلاً بدست آمد استفاده می شود:

$$\frac{V_j}{F_t} = \frac{X_{t2j} - X_{t1j}}{-R_j} \quad (47)$$

که در این رابطه V_j حجم مرحله j ام و F_t کل جریان مولی خوراک ورودی به راکتور است. X_{t2j} میزان تبدیل کلی بر اساس کربامات در مرحله j ام می باشد و R_j سرعت واکنش دوم در مرحله j ام است. با توجه به معادله سرعت واکنش، R_j تابعی از دمای هر مرحله و میزان تبدیل کلی واکنش اول (X_{t1E}) و همچنین میزان تبدیل کلی واکنش دوم (X_{t2}) و میزان تبدیل تعادلی کلی واکنش دوم (X_{t2E}) می باشد. با داشتن دمای المان (T_j) می توان از حل همزمان معادلات ثابتهای تعادلی در واکنشهای (۱) و (۲)، X_{t1E} و X_{t2E} را بدست آورد و برای بدست آوردن X_{t2} نیاز به حل موازنه انرژی می باشد.

موازنه انرژی در هر مرحله

موازنه انرژی در حالت پایدار برای هر مرحله در حالت کلی بصورت زیر است: = سرعت ورود انرژی - سرعت تولید انرژی - سرعت خروج انرژی + سرعت از بین رفتن انرژی

$$(48)$$

بر اساس این رابطه کلی، موازنه انرژی را برای مرحله j ام بصورت زیر نوشته میشود:

$$\sum_{i=1}^n F_{j-1,i} H_{j-1,i} - \sum_{i=1}^n F_{j,i} H_{j,i} - \sum_{r=1}^{\gamma} R_j^r V_j \Delta H_j^r = Q_j \quad (49)$$

مرحله ۲: با توجه به W و L از رابطه (۲۵) استفاده کرده و P محاسبه می‌شود.

مرحله ۳: دمای خروجی از المان حدس زده می‌شود.

مرحله ۴: کلیه ضرایب فعالیت ۱ فرض می‌شود.

مرحله ۵: با دمای حدس زده شده ثابتهای تعادلی واکنشهای (۱) و (۲) از رابطه (۱۶) محاسبه می‌شود.

مرحله ۶: مقادیر $K_{p,r}$ از روابط (۱۹) و (۲۱) محاسبه می‌شود.

مرحله ۷: مقادیر $K_{x,r}$ از رابطه (۱۷) محاسبه می‌شود.

مرحله ۸: با قرار دادن روابط (۲۶) تا (۳۱) در روابط (۱۸) و (۲۰)، مقادیر X_{t1E} و X_{t2E} محاسبه می‌شود.

مرحله ۹: با قرار دادن مقادیر X_{t1E} و X_{t2E} بدست آمده در روابط (۲۶) تا (۳۱)، کسرهای مولی تعادلی محاسبه می‌شود.

مرحله ۱۰: با داشتن کسرهای مولی تعادلی از مرحله ۹ و دمای حدس زده شده، ضرایب فعالیت از روابط (۶) تا (۱۵) محاسبه می‌شود.

مرحله ۱۱: ضرایب فعالیت محاسبه شده با ضرایب حدس زده شده مقایسه می‌شود، اگر اختلاف ناچیز بود مرحله بعد اجرا می‌شود، در غیراین صورت با ضرایب محاسبه شده، مرحله ۶ اجرا می‌شود.

مرحله ۱۲: میزان تبدیل غیر تعادلی واکنش ۲ به کمک روابط (۲۳)، (۲۴) و (۴۶) محاسبه می‌شود.

مرحله ۱۳: کلیه انتالپی های مولی جزئی از روابط (۳۲) تا (۴۴) محاسبه می‌شود.

چون راکتور بصورت آدیباتیک کار می‌کند پس $Q_j=0$ و رابطه

بصورت زیر نوشته می‌شود:

$$\sum_{i=1}^n F_{j-1,i} H_{j-1,i} - \sum_{i=1}^n F_{j,i} H_{j,i} - \sum_{r=1}^2 R_r' V_j \Delta H_r^f = 0 \quad (50)$$

در رابطه بالا اگر از عبارت بدست آمده در قسمت موازنه جرم (۴۷) استفاده شود و همچنین با توجه به اینکه واکنش (۱) تعادلی است پس می‌توان نوشت:

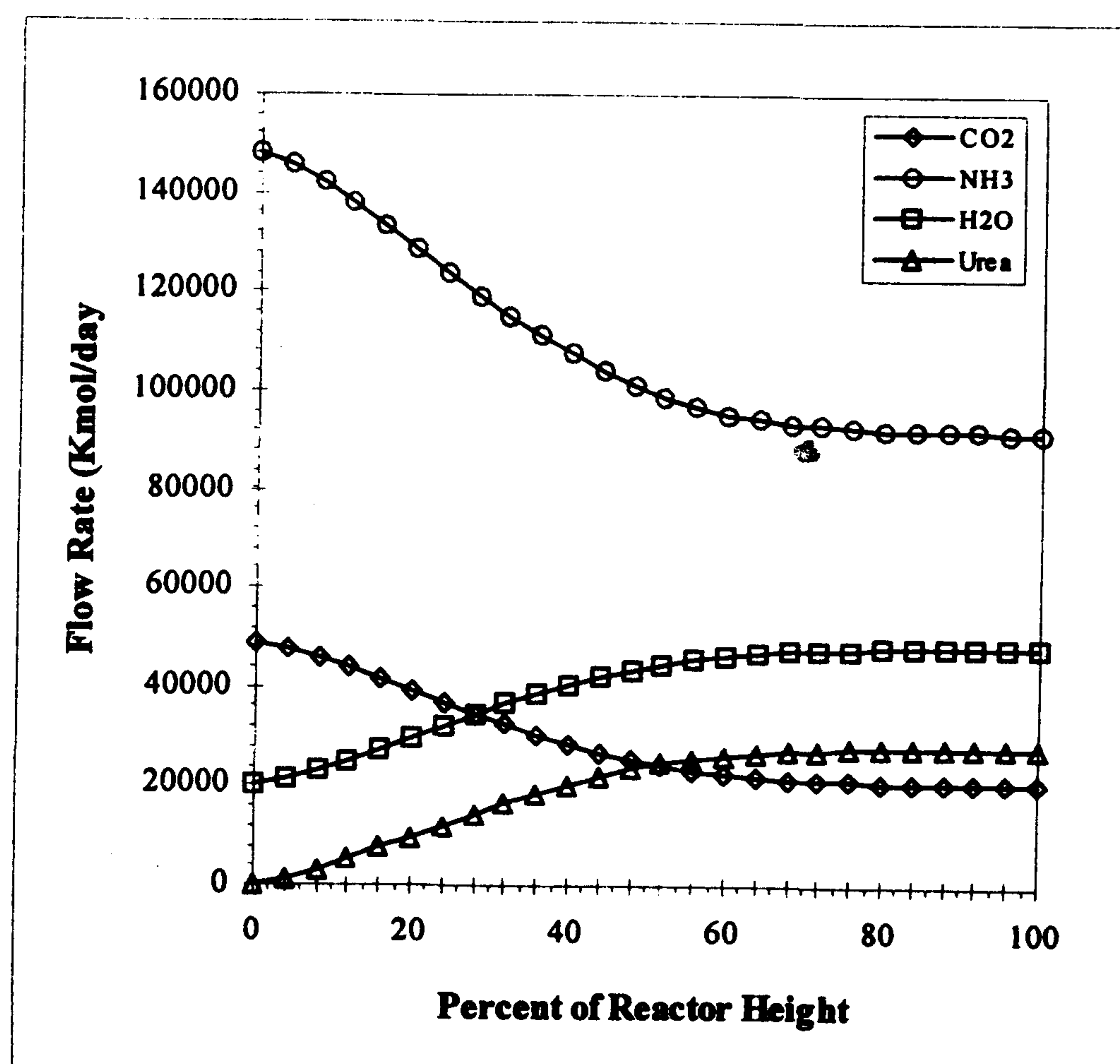
$$\sum_{i=1}^n F_{j-1,i} H_{j-1,i} - \sum_{i=1}^n F_{j,i} H_{j,i} - F_t (X_{t2j} - X_{t2j-1}) \Delta H_j^f - F_t (X_{t1Ej} - X_{t1Ej-1}) \Delta H_j^f = 0 \quad (51)$$

با حل معادلات بدست آمده از موازنه های جرم و انرژی، میتوان توزیع غلظت و دمای درون راکتور اوره رابدست آورد.

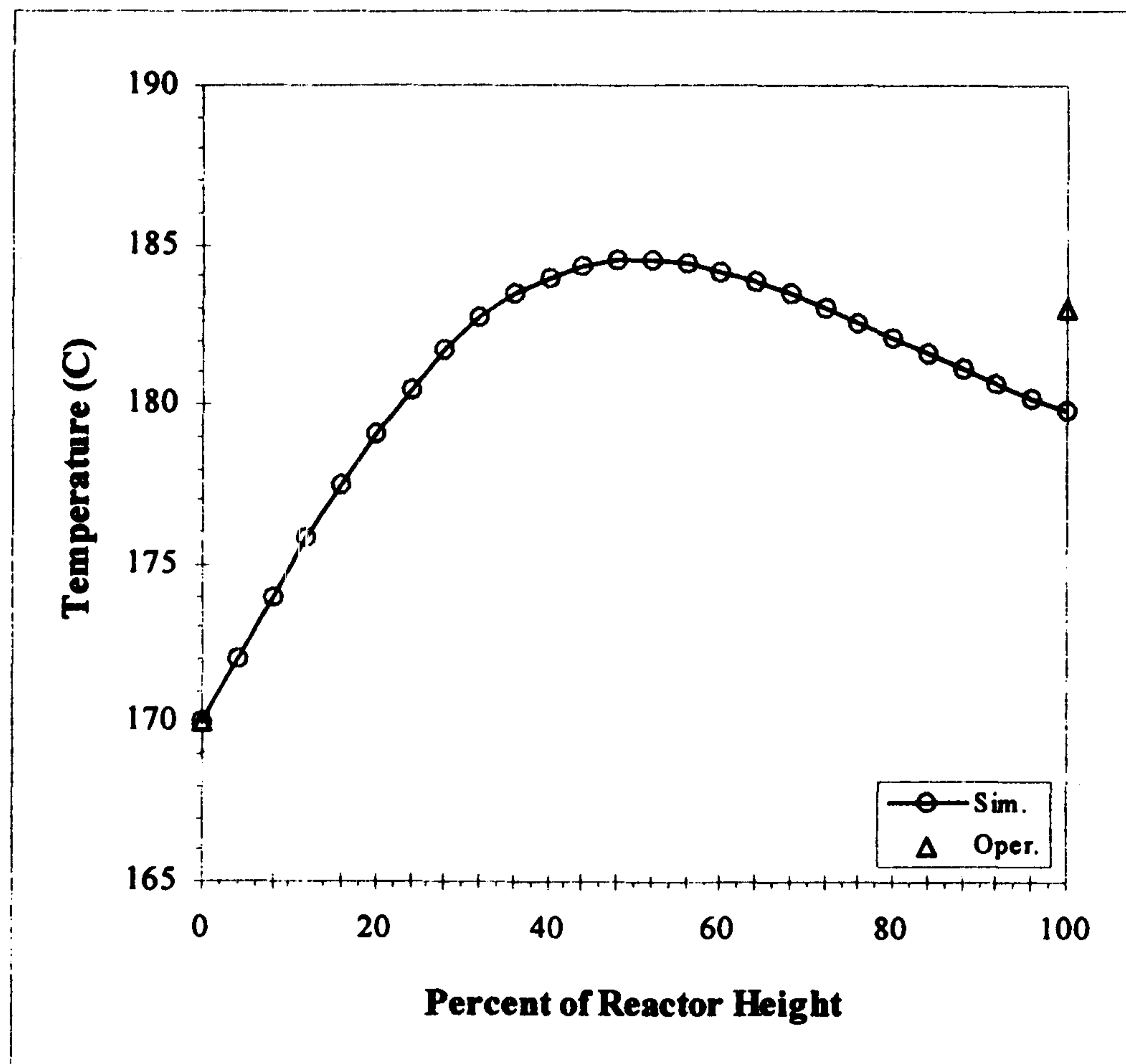
روش حل معادلات

برای شبیه سازی راکتور اوره ابتدا مدل ریاضی شامل معادلات جرم و انرژی ارائه گردید. در این قسمت نحوه حل معادلات بصورت اجرای مراحل زیر ارائه می‌گردد:

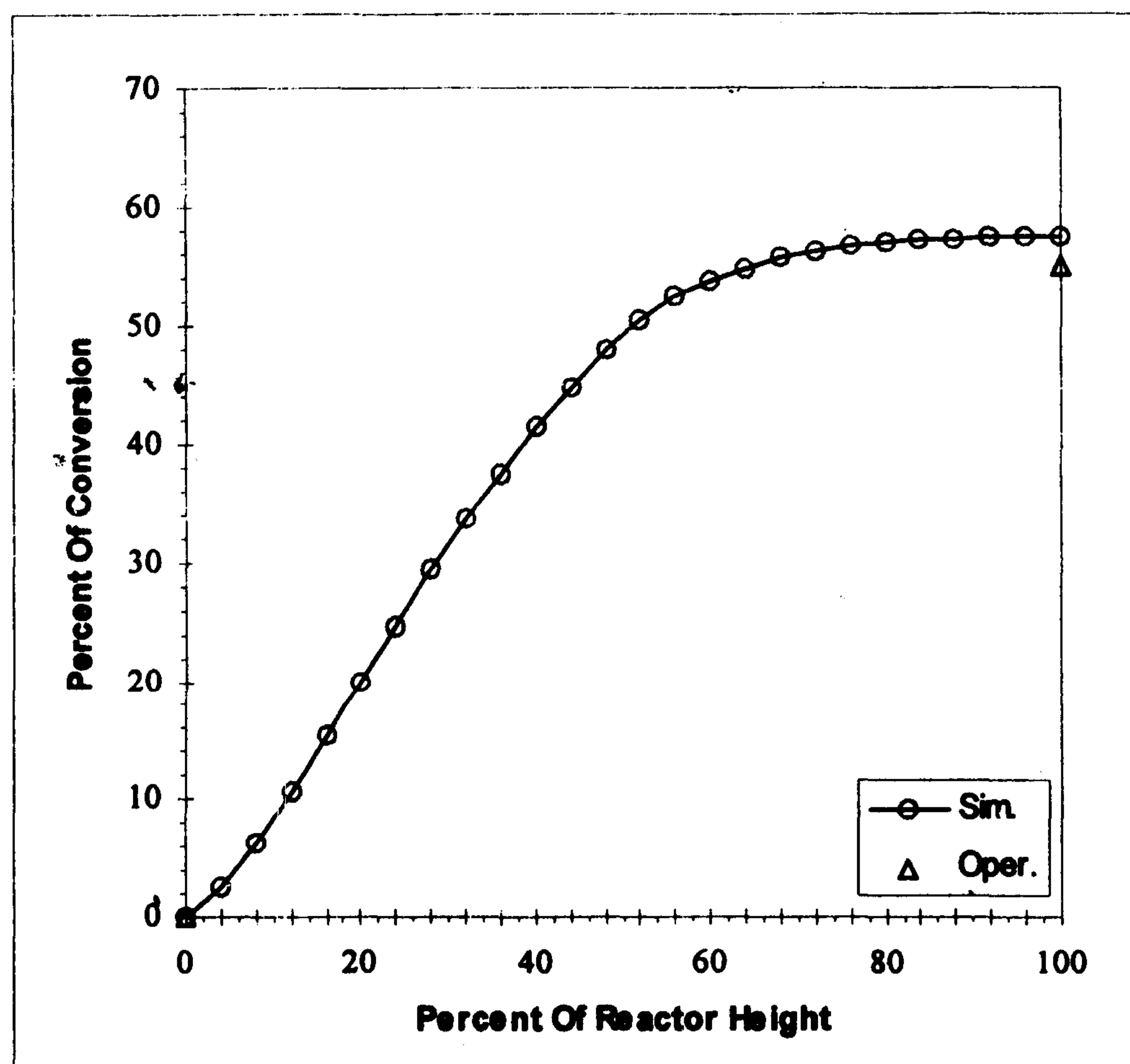
مرحله ۱: ابتدا دمای ورودی به راکتور و نسبتهای مولی W و L مشخص می‌شود.



شکل ۱: مقایسه دبی جریان تمام اجزاء در طول راکتور.



شکل ۲: توزیع دما در طول راکتور و دمای عملیاتی.

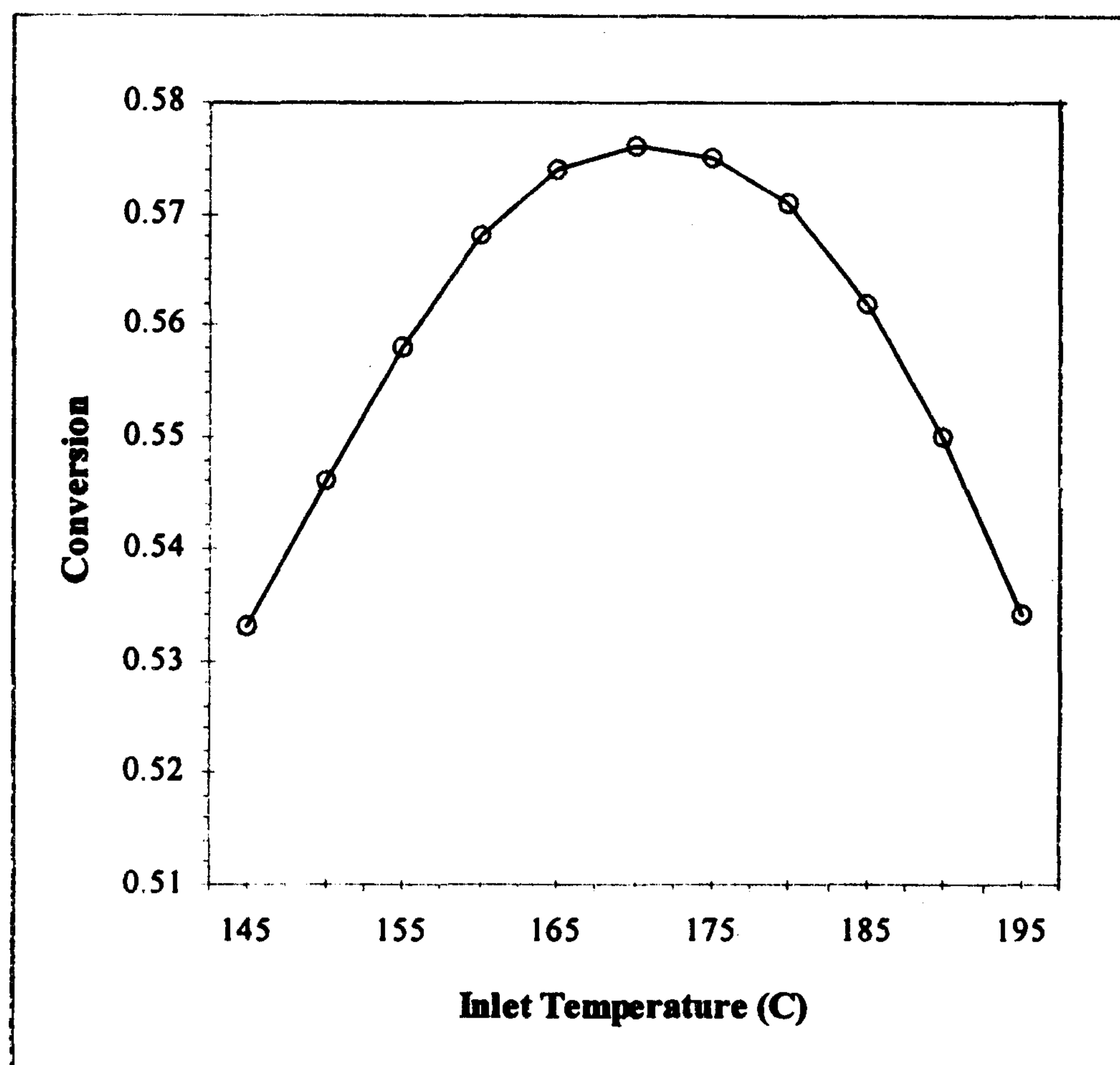


شکل ۳: توزیع میزان تبدیل در طول راکتور و تبدیل عملیاتی.

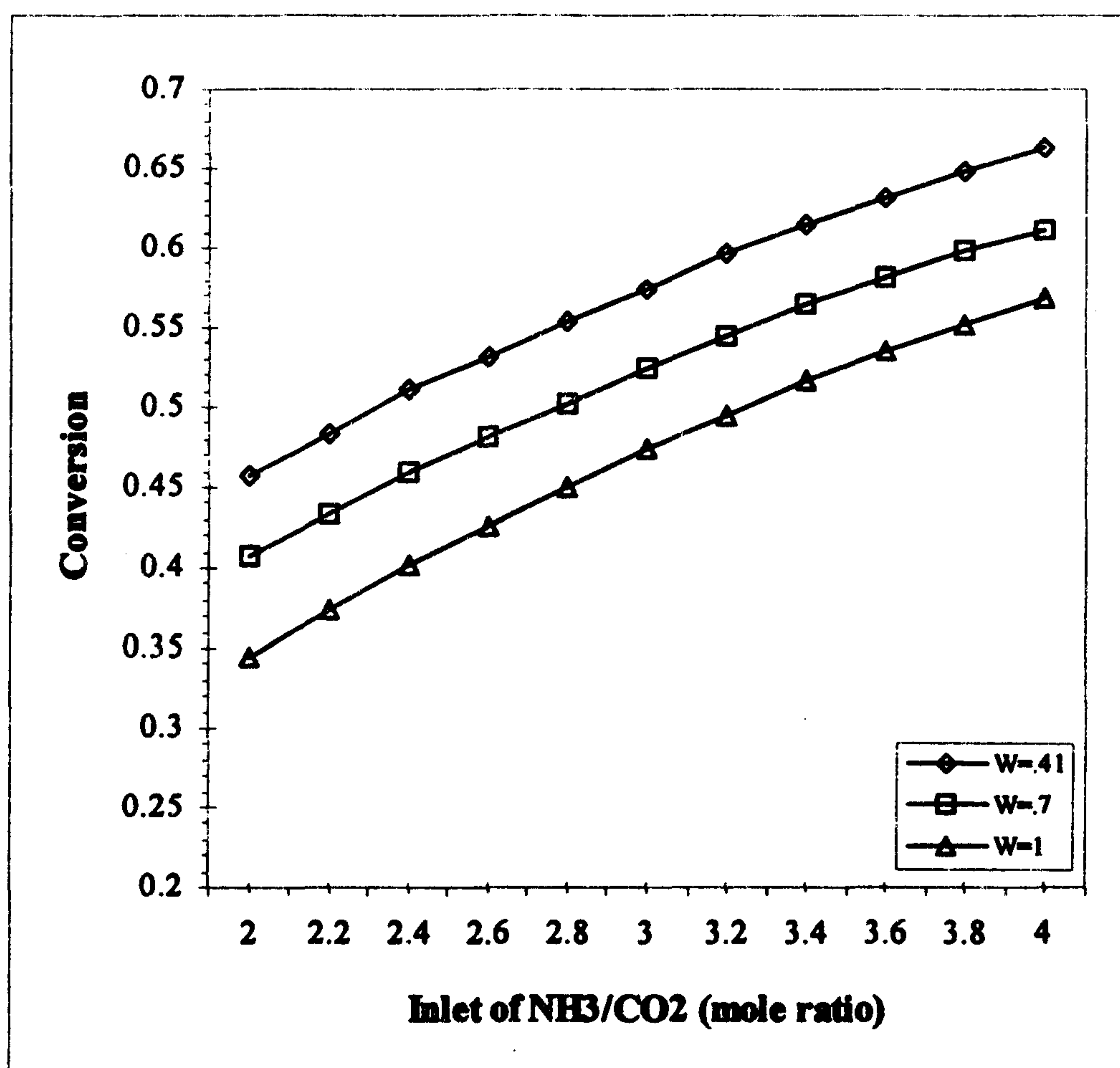
می شود.

مرحله ۱۶: کلیه مراحل بالا برای المانهای بعدی تکرار می شود. بعد از تکرار مراحل بالا خروجی برنامه شامل توزیع دما و میزان تبدیل است که در فصل بعدی این نتایج آورده شده است.

مرحله ۱۴: شرط موازنه انرژی (رابطه (۵۱)) بررسی می شود، اگر این شرط برقرار بود مرحله ۱۶ اجرا می شود، در غیر این صورت مرحله بعد اجرا می شود.
مرحله ۱۵: دمای دیگری حدس زده می شود و مرحله ۵ اجرا



شکل ۴: میزان تبدیل برحسب دمای خوراک ورودی.



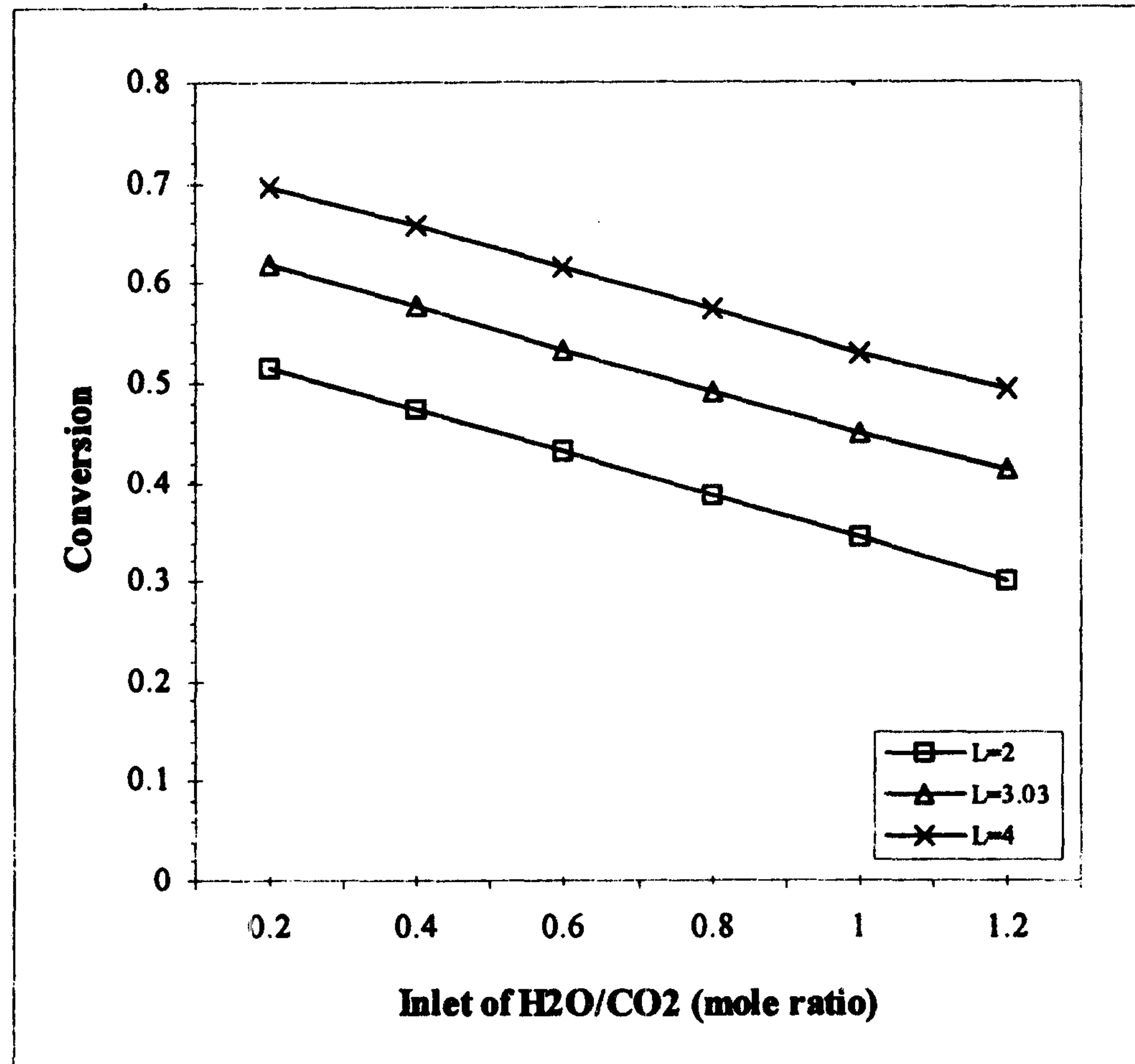
شکل ۵: میزان تبدیل برحسب NH_3/CO_2 ورودی در نسبت‌های مختلف H_2O/CO_2 .

نتایج شبیه‌سازی

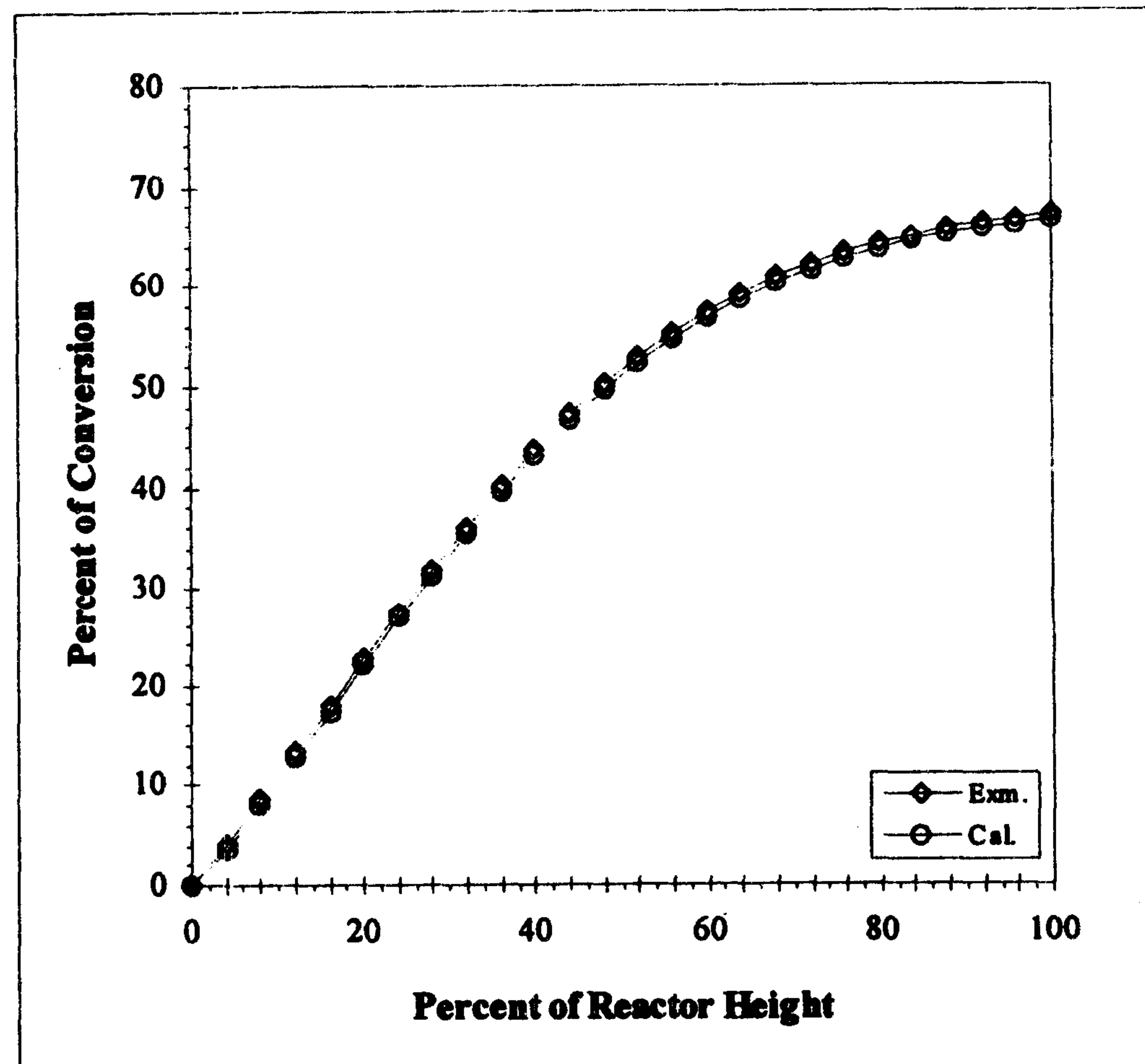
دقت این شبیه‌سازی بررسی شده است.

در این قسمت نتایج حاصل از شبیه‌سازی راکتور اوره با نتایج عملیاتی در راکتور اوره پتروشیمی خراسان مقایسه شده و میزان

شکل (۱) توزیع دبی جریان تمام اجزاء را در طول راکتور که از عملیات شبیه‌سازی نتیجه شده‌اند را جهت مقایسه با یکدیگر



شکل ۶: میزان تبدیل برحسب H_2O/CO_2 ورودی در نسبت‌های مختلف NH_3/CO_2 .



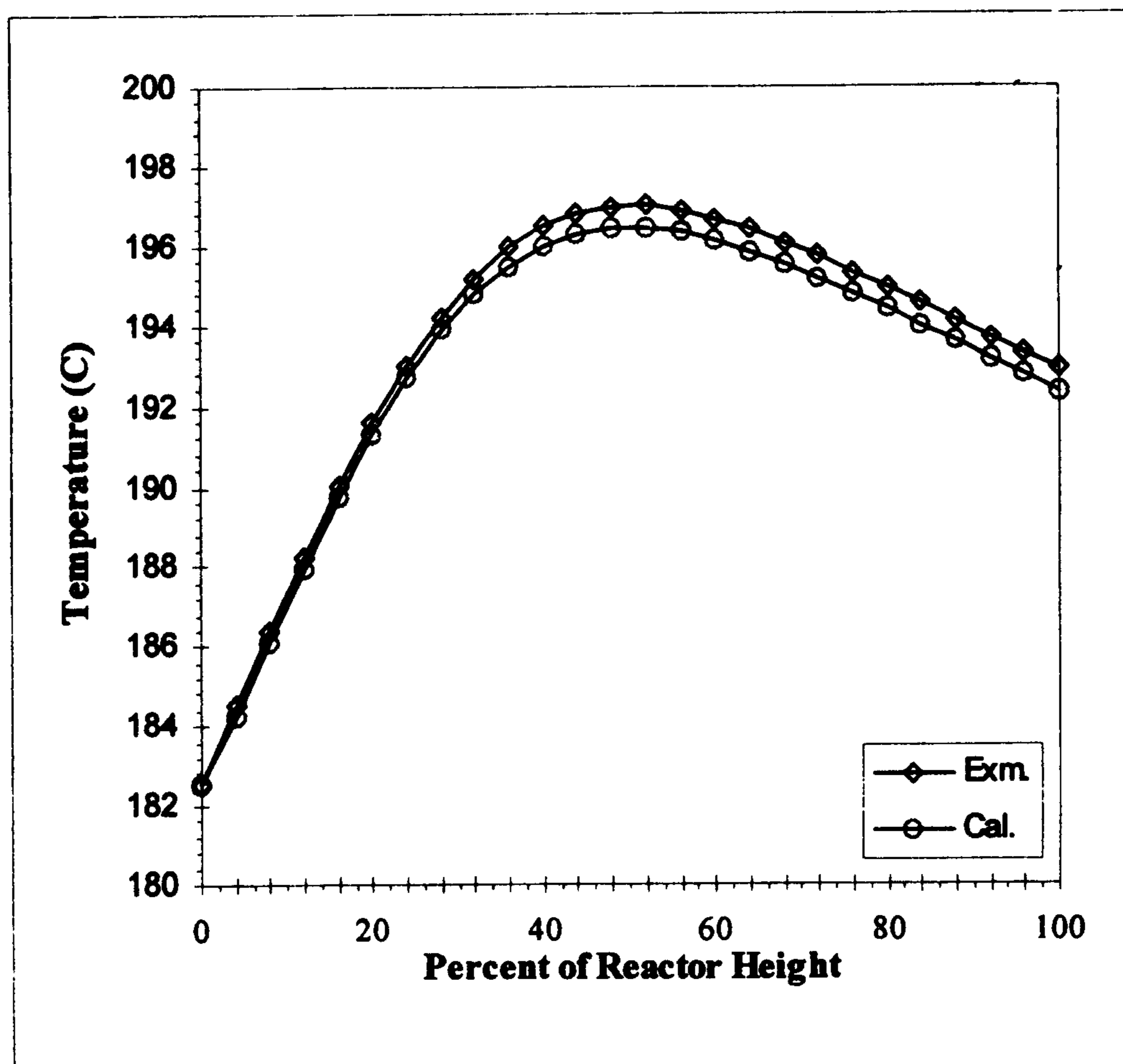
شکل ۷: مقایسه توزیع میزان تبدیل با مقادیر بدست آمده توسط ایسلا.

فرایند گرمازا بوده و در طول نیمه اول راکتور گرما تولید شده و باعث افزایش دما در نیمه اول راکتور میگردد. در انتهای راکتور شدت برگشت واکنشهای سنتز بعزت میزان کم اوره بسیار کند بوده و در این بخش از راکتور فرایند انتقال حرارت بین جریانها کند صورت

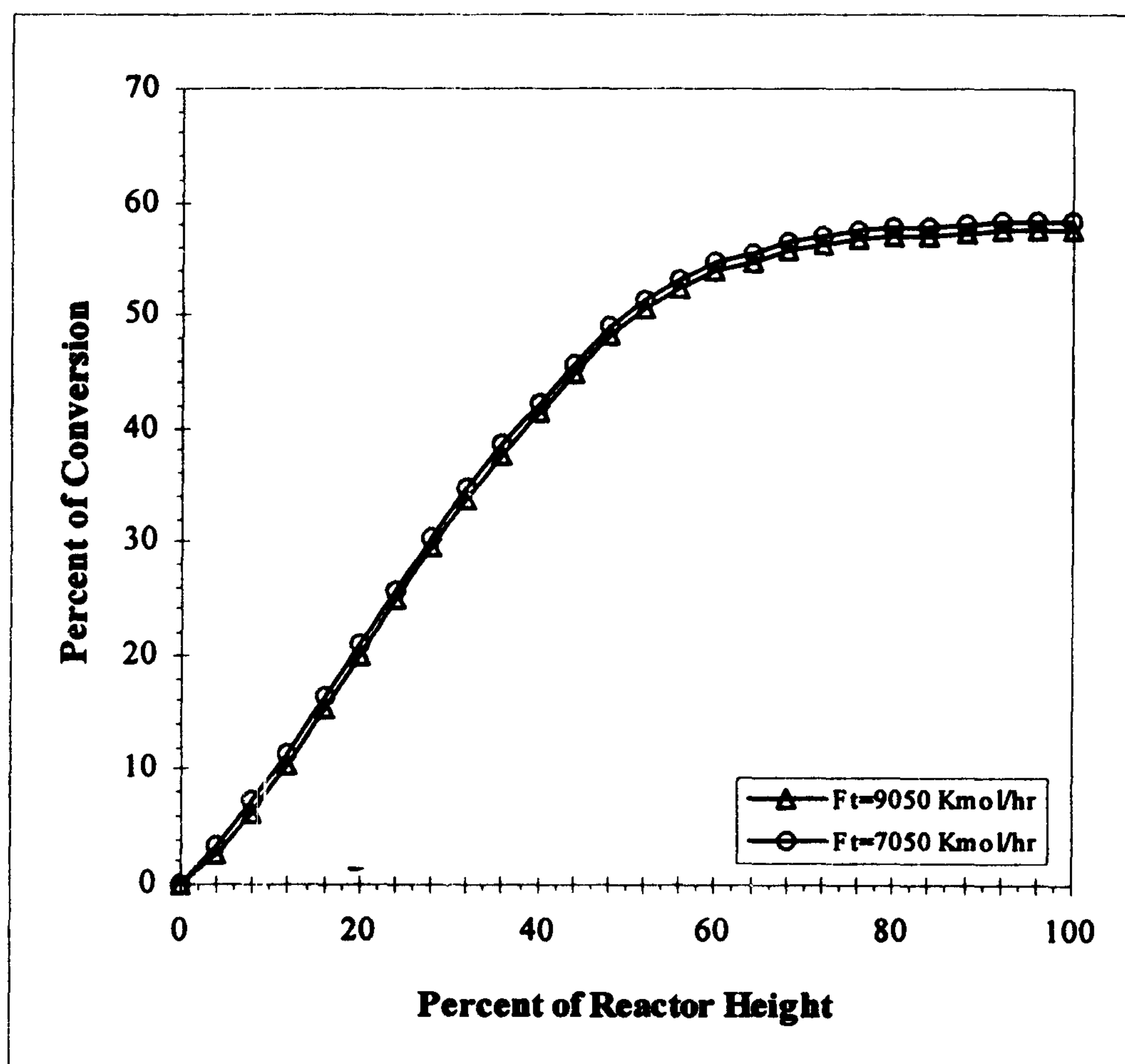
نشان می‌دهد. شکل (۲) توزیع دما را در طول راکتور در داخل حفره‌ها نشان می‌دهد. در شرایط عملیاتی توزیع دما در طول حفره‌های راکتور در وسط راکتور دارای یک نقطه ماکزیمم میباشد. در شرایط متوسط عملیات راکتور تعادل شیمیایی واکنشها یک

واکنش آبیگری کربامات باشد. افزایش دما بیش از دمای بهینه اگر چه سرعت واکنش دوم را افزایش می‌دهد اما سرعت واکنش اول را کاهش می‌دهد که برآیند این تغییرات باعث کاهش میزان تبدیل کلی می‌گردد. شکل (۵) میزان تبدیل را بر حسب نسبت مولی NH_3/CO_2 در نسبت‌های مختلف $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ نشان می‌دهد. این نمودار تاثیر میزان آمونیاک ورودی به راکتور را بر روی میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن و تولید محصول اوره نشان می‌دهد. همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود در یک نسبت ثابت $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ هر چه نسبت NH_3/CO_2 افزایش می‌یابد میزان تبدیل نیز افزایش می‌یابد چون آمونیاک از مواد اولیه واکنش تولید اوره می‌باشد. لذا با افزایش مقدار آمونیاک واکنش در جهت تولید اوره پیش می‌رود و میزان تبدیل افزایش می‌یابد. شکل (۶) میزان تبدیل را بر حسب نسبت مولی $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ در نسبت‌های مختلف NH_3/CO_2 نشان می‌دهد. این نمودار تاثیر میزان آب ورودی به راکتور را روی میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن و در نهایت تولید محصول اوره بیان می‌کند. همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود در یک نسبت ثابت NH_3/CO_2 هر چه نسبت $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ افزایش می‌یابد میزان تبدیل کاهش می‌یابد که این امری بدیهی است چون که واکنش تعادلی می‌باشد و آب و اوره نیز محصول واکنش هستند در نتیجه

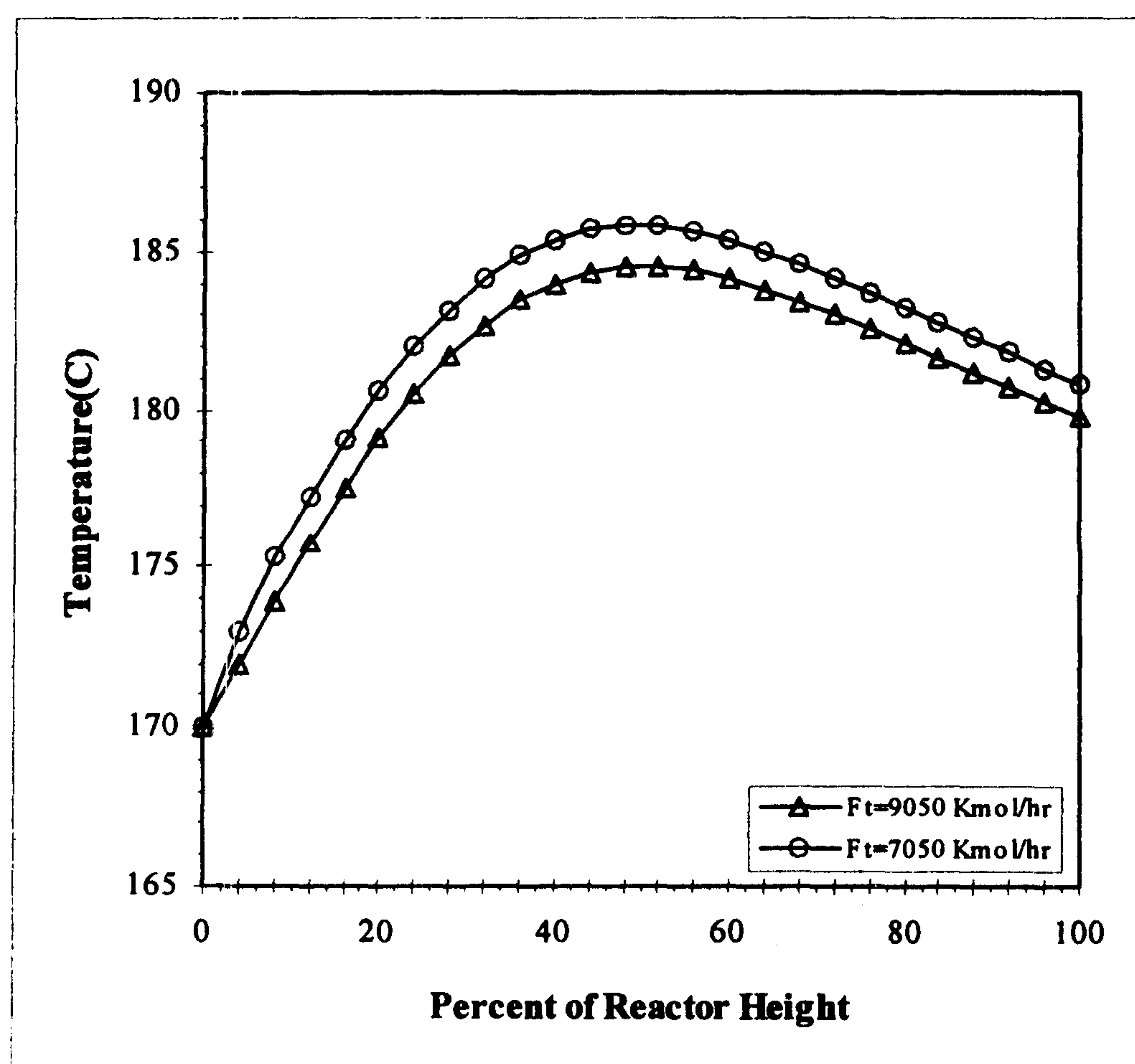
میگیرد. با افزایش غلظت اوره، شدت سنتز کاهش یافته و اثرات حرارتی در نتیجه واکنش کلی سنتز در مقایسه با انتقال حرارت بین جریانها از اهمیت کمتری برخوردار بوده که اثرات آن در تغییرات دما دیده میشود. شکل (۳) توزیع میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن به اوره را در طول راکتور نشان می‌دهد. در این نمودار مشاهده می‌شود که در ابتدا میزان تبدیل به سرعت افزایش می‌یابد و در انتهای راکتور این سرعت به تدریج کاهش می‌یابد و به یک حالت تعادل می‌رسد. این از لحاظ سینتیک واکنشها صحیح است چرا که واکنش آبیگری از کربامات و تولید اوره بسیار کند است و به کندی به تعادل می‌رسد و همانطور که توضیح داده شد در انتها، این واکنش است که کنترل کننده می‌شود. به همین علت سرعت میزان تبدیل در انتهای راکتور کاهش می‌یابد. شکل (۴) میزان تبدیل خروجی راکتور را بر اساس دمای ورودی خوراک نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود این نمودار دارای یک نقطه ماکزیمم است یعنی راکتور در یک دمای ورودی میزان تبدیل ماکزیمم را دارد. به علت اینکه واکنش آبیگری از کربامات گرماگیر است، در اثر افزایش دمای ورودی میزان پیشرفت این واکنش افزایش یافته، در نتیجه میزان تبدیل افزایش می‌یابد. این افزایش میزان تبدیل تا زمانی ادامه دارد که اثر افزایش دما ورودی بر روی واکنش تولید کربامات کمتر از



شکل ۸: مقایسه توزیع دما با مقادیر بدست آمده توسط ایسلا.



شکل ۹: تاثیر دبی ورودی بر روی توزیع میزان تبدیل.



شکل ۱۰: تاثیر دبی ورودی بر روی توزیع دما.

نتایج ارائه شده در منابع مقایسه شده است [۳]. در این مقایسه،
 $T_{in} = 182/56$ و $H_2O/CO_2 = 0/71$ و $NH_3/CO_2 = 4/1$
 می باشد. این مقایسه در شکل های (۷) و (۸) نشان داده شده است.

اگر میزان آب ورودی افزایش یابد واکنش تولید اوره در جهت عکس
 جابجا شده و تولید اوره کاهش می یابد.
 جهت تعیین دقت مدل، نتایج حاصل از برنامه شبیه سازی با

تبدیل کاهش می‌یابد و بالعکس. با این حال نسبت‌هایی پیشنهاد شده است که بیشتر واحدها با نسبت‌ها کار می‌کنند که این نسبت‌ها عبارتند از:

$$\frac{NH_3}{CO_2} < \frac{3}{8} < \frac{NH_3}{CO_2} < \frac{2}{3} \text{ و } \frac{H_2O}{CO_2} < 0.7 \text{ و } \frac{H_2O}{CO_2} < 0.3 \text{ و } 160^\circ C < T < 200^\circ C$$

از نتایج دیگر برنامه تغییر زمان اقامت می‌باشد، همانطور که در شکل (۹) نشان داده شده است با افزایش زمان اقامت میزان تبدیل افزایش می‌یابد.

در خاتمه میتوان ادعا نمود که مدل سازی راکتور اوره می‌تواند در موارد زیر مورد استفاده قرار گیرد:

۱- به کمک آن می‌توان عملکرد راکتور را پیش بینی کرد و تاثیر پارامترهای گوناگون را مورد مطالعه قرار داد و در واحد بهره برداری از آن استفاده نمود.

۲- در طراحی راکتور اوره جهت تعیین پارامترهای طراحی. همچنین بدست آوردن مقادیر بهینه پارامترها در راکتور اوره، و بهره‌برداری از راکتور با این مقادیر، از نقطه نظر اقتصادی قابل توجه می‌باشد.

همانطور که مشاهده می‌شود نتایج حاصل، از دقت نسبتاً خوبی برخوردار است و اختلاف ناچیزی که مشاهده می‌شود در نحوه حل دستگاه معادلات و حدسهای اولیه می‌باشد. جهت بررسی تاثیر دبی ورودی و زمان اقامت بر روی میزان تبدیل و دما در طول راکتور، نتایج برای دو مقدار مختلف دبی ورودی و نسبت‌های یکسان H_2O/CO_2 و NH_3/CO_2 و دمای ورودی یکسان (چون فقط تاثیر دبی کل را می‌خواهیم بررسی کنیم لذا تغییر در نسبت‌ها و دما را در نظر نمی‌گیریم) در شکل‌های (۹) و (۱۰) نشان داده شده است.

نتیجه گیری

در عملکرد راکتور پارامترهایی مانند دمای خوراک ورودی و نسبت‌های H_2O/CO_2 و NH_3/CO_2 موثر می‌باشند، که در بین این پارامترها برای دمای ورودی یک مقدار بهینه وجود دارد که به ازاء این دما میزان تبدیل خروجی راکتور حداکثر می‌شود. اما برای نسبت‌های H_2O/CO_2 و NH_3/CO_2 مقدار بهینه‌ای جهت ماکزیمم کردن میزان تبدیل وجود ندارد. همانطور که قبلاً توضیح داده شد همواره با افزایش نسبت NH_3/CO_2 و کاهش H_2O/CO_2 میزان

مراجع

- 1 - Frejaques, M. (1948). "Theoretical basis of the industrial synthesis of urea." *Chem. Ind.*, Vol. 60, No. 1, PP. 22-35.
- 2 - Goppert, U. and Maurer, G. (1988). "Vapor-liquid equilibria in aqueous solutions of ammonia and carbon dioxide at temperatures between 333 and 393 K and pressures up to 7 MPa." *Fluid Phase Equilib.*, Vol. 41, No. 1-2, PP. 153-185.
- 3 - Irazoqui, H. A., Isla, M. A. and Genoud, C. M. (1993). "Simulation of a urea synthesis reactor. 2. reactor model." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 32, No. 11, PP. 2662-2670.
- 4 - Kawazuishi, K. and Prausnitz, J. M. (1987). "Correlation of vapor-liquid equilibria for the system ammonia-carbon dioxide-water." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, No. 7, PP. 1482-1485.
- 5 - Kumnel, K. and Kugler, L. (1981). "Research on the kinetics of the urea formation reaction." *Chem. Tech.*, Vol. 33, No. 9, PP. 463-465.
- 6 - Pawlikowsky, E. M., Newman, J. and Prausnitz, J. M. (1982). "Phase equilibria for aqueous solutions of ammonia and carbon dioxide." *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 21, No. 4, PP. 764-770.
- 7 - Smith, J. M. ;(1986). *Chemical engineering kinetics, chapter 6*. McGraw Hill book Co.
- 8 - Yoshimura, S. (1970). "Optimize new urea process." *Hydrocarbon Process.*, Vol. 49, No. 6, PP. 111-113.