

شبیه‌سازی بخش سنتز واحد اوره فرایند استمی کربن

محسن حمیدی‌پور، نوید مستوفی*⁺، رحمت ستوده قره‌باغ

تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی، مرکز طراحی و شبیه‌سازی فرایندها، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۴۵۶۳

چکیده: در این مقاله قسمت سنتز واحد اوره (بخش فشار بالا) با استفاده از ترکیب نرم‌افزارهای برنامه‌نویسی و فرایندی شبیه‌سازی شده است. معادله دوگانه ویلسون-گاز ایده‌آل با تصحیح اعمال شده بر ضریب‌های دوتایی به عنوان معادله حالت استفاده شده است که نتیجه‌های خوبی را برای کل فرایند، به جز کمپرسور به همراه دارد. در شبیه‌سازی کمپرسور از معادله حالت *PR (Peng-Robinson)* استفاده شده است. واحدهای موجود در فرایند سنتز به غیر از راکتور با استفاده از مدل‌های استاندارد موجود در کتابخانه *HYSYS* شبیه‌سازی شده است. راکتور غیر ایده‌آل موجود در این فرایند با استفاده از مدل راکتورهای به‌طور کامل مخلوط شونده پشت سر هم شبیه‌سازی شده است. رابطه ثابت تعادل با دما در مورد واکنش تعادلی آمونیم کربامات با در نظر گرفتن ترکیب گاز خروجی راکتور موجود و داده‌های موجود در مراجع تصحیح شده است. مقایسه نتیجه‌های شبیه‌سازی قسمت‌های متفاوت با نتیجه‌های عملیاتی واحد اوره صنعتی تطابق خوبی را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: بخش سنتز واحد اوره، شبیه‌سازی فرایند، مدل‌سازی راکتور، واکنش ناهمگن.

KEY WORDS: Urea synthesis section, Process simulation, Reactor modeling, Heterogeneous reaction.

مقدمه

در افزایش بازده تولید است. به منظور افزایش درصد تبدیل مواد در فرایند تولید اوره، فناوری تولید متعددی بر پایه بازگشت جزئی^(۲) و یا کامل^(۳) مواد واکنش نداده (آمونیم کربامات، ماده واسط در تولید اوره) وجود دارند. امروزه روش‌های صنعتی بر پایه فرایندهای بازگشت کامل متداول هستند، که از جمله آنها می‌توان به تکنولوژی استمی کربن^(۴) و اسنام پروجیتی^(۵) اشاره کرد. تفاوت اساسی این دو روش، وجود کربن دی‌اکسید در استریپر^(۶) به‌منظور همراه‌بری مخلوط آمونیاک - کربن دی‌اکسید حاصل از تجزیه آمونیم کربامات در روش استمی کربن و وجود آمونیاک به این منظور در روش اسنام پروجیتی است [۵]. در این

اوره^(۱) به‌صورت صنعتی از واکنش آمونیاک و کربن دی‌اکسید در فشار بالا (۱۳ تا ۳۰ مگاپاسکال) و دمای بالا (۱۷۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) تولید می‌شود [۱]. نخستین بار اوره به عنوان کود شیمیایی در سال ۱۹۲۰ توسط *J. G. Farben* تولید شد [۲]. پیشرفت در تولید صنعتی اوره از اوایل دهه ۵۰ میلادی آغاز شد. دست یافتن به درصد تبدیل بهتر و محصول با کیفیت بالاتر از عواملی است که محققین را ترغیب کرده است که در مورد فرایندهای تولید اوره تحقیق کنند [۳-۴]. شبیه‌سازی قسمت سنتز واحد اوره که قسمت فشار بالای فرایند است کمک موثری در جهت تحقق اهداف بالا برای مطالعه تاثیر پارامترهای عملیاتی

*عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: mostoufi@ut.ac.ir

(۱) NH_2CONH_2

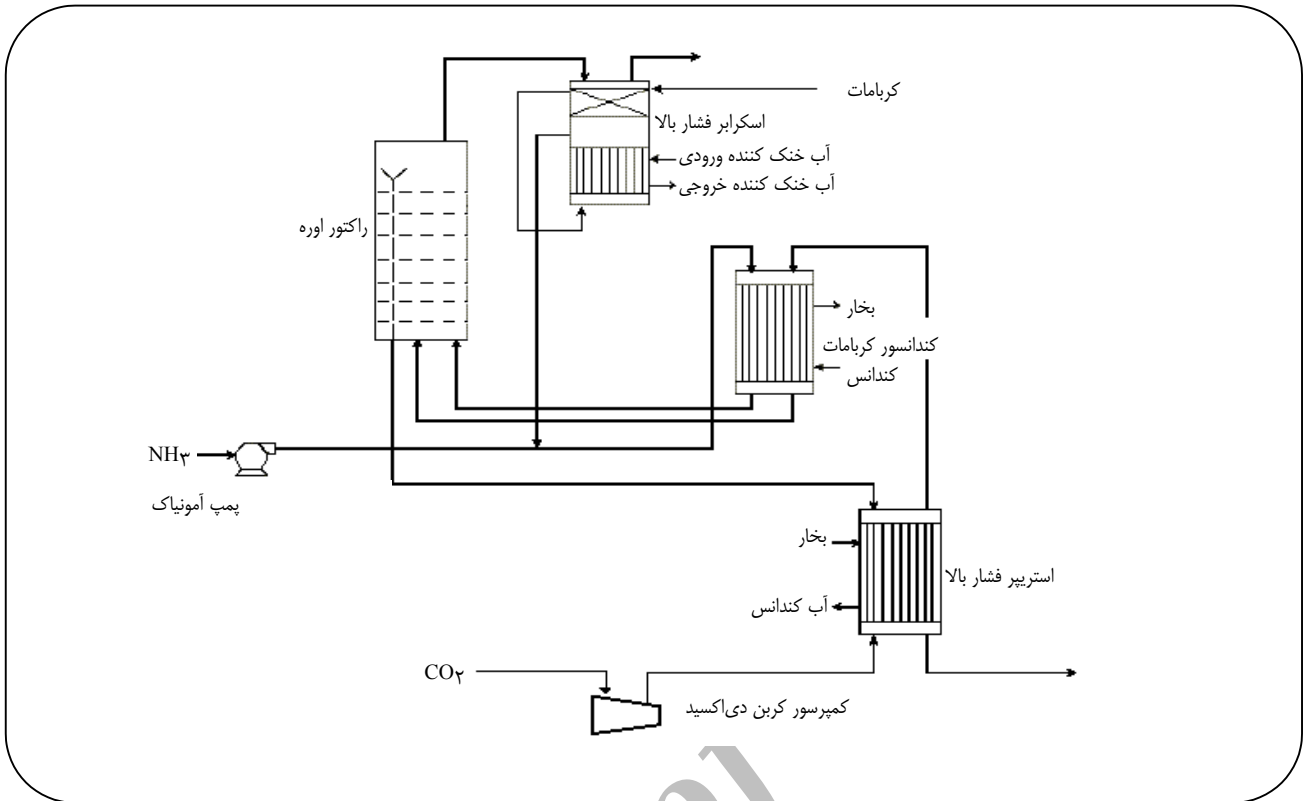
(۲) Partial Recycle

(۳) Total Recycle

(۴) Stamicarbon

(۵) Snamprogetti

(۶) Stripper



شکل ۱- نمودار جریان فرایند قسمت سنتز.

پوسته آن بخار اشباع وارد و مایع اشباع خارج می‌شود. مواد فرایندی به صورت فیلم ریزان جاری می‌شود و خوراک کربن دی‌اکسید در جهت مخالف در داخل لوله‌ها عبور می‌کند. مایع خروجی از راکتور شامل اوره، بیوره، آمونیم کربامات و واکنش نداده و آمونیاک آزاد محلول در آب است. آمونیاک آزاد محلول در استریپر در اثر تماس با کربن دی‌اکسید دفع می‌شود. افزون بر این، آمونیم کربامات واکنش نداده تجزیه شده، آمونیاک و کربن دی‌اکسید حاصل وارد جریان گاز شده و همراه خوراک کربن دی‌اکسید به کربامات کندانسور^(۱) هدایت می‌شود. واکنش تشکیل آمونیم کربامات گرم‌زاست، لذا برای تجزیه شدن آن بخار اشباع وارد پوسته استریپر شده و تبدیل به مایع می‌شود و در اثر تبادل حرارتی بخار، خوراک کربن دی‌اکسید تا دمای ۱۸۶ درجه سانتی‌گراد گرم می‌شود.

جریان گاز خروجی از استریپر وارد کربامات کندانسور می‌شود. همچنین جریان مایع خوراک آمونیاک پس از عبور از پمپ با جریان مایع سرریزی از اسکرابر^(۲) مخلوط شده و وارد کربامات کندانسور می‌شود. این کندانسور یک مبدل پوسته و لوله است که به صورت

مقاله فرایند بخش سنتز اوره استمی کربن به وسیله نرم افزار HYSYS شبیه‌سازی شده و نتیجه حاصل از شبیه‌سازی با داده‌های عملیاتی صنعتی مقایسه شده‌اند.

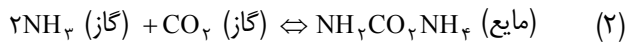
شرح فرایند

در این بخش قسمت سنتز واحد اوره که قسمت فشار بالای فرایند است شرح داده می‌شود. فشار عملکرد قسمت سنتز در واحد موجود ۱۴/۳ MPa است. نمودار جریان فرایند قسمت سنتز در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود خوراک کربن دی‌اکسید به منظور رسیدن به فشار بخش سنتز وارد کمپرسور می‌شود.

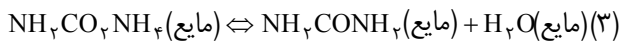
کمپرسور چهار مرحله‌ای است و پس از هر مرحله افزایش فشار، خوراک سرد شده و آب آن گرفته می‌شود. پس از افزایش فشار کربن دی‌اکسید از پایین وارد استریپر می‌شود. این استریپر یک مبدل پوسته و لوله است که به صورت عمودی قرار دارد و در لوله‌های آن مواد فرایندی (مایع سرریزی از راکتور) جریان دارند و در قسمت

(۱) Carbamate Condenser

(۲) Scrubber

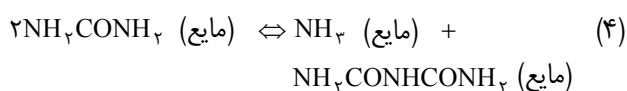


این واکنش گرمازا است [۶] ($\Delta H_{25^\circ\text{C}} = -1.4 \times 10^5 \text{ kJ/kmol}^{-1}$) و در شرایط راکتور به تعادل می‌رسد [۴]. در مرحله بعد در فاز مایع واکنش از دست دادن آب آمونیم کربامات اتفاق می‌افتد و اوره حاصل می‌شود:



این واکنش کند گرماگیر است [۶] ($\Delta H_{25^\circ\text{C}} = 2.3 \times 10^4 \text{ kJ/kmol}^{-1}$) و در شرایط عمل به تعادل نمی‌رسد و مرحله کنترل کننده سرعت واکنش تشکیل اوره است [۴].

بیوره مهم‌ترین و ناخواسته‌ترین فراورده جانبی واکنش تولید اوره است، زیرا نیتروژن آن جذب خاک نمی‌شود و باعث آلوده شدن خاک می‌شود. به همین دلیل بیوره سم اوره نام گرفته است. واکنش تولید بیوره به صورت زیر است:



همان‌طور که گفته شد واکنش تولید اوره مرحله کنترل کننده سرعت واکنش‌ها است. لذا رابطه سرعت این واکنش برای پیش‌بینی میزان اوره تولید شده لازم است. همچنین به رابطه مشابهی برای محاسبه میزان بیوره تولید شده نیاز است. در مورد اوره رابطه سینتیک *Claudel* و همکاران [۶] استفاده شده است که در آن به تاثیر وجود آب در سینتیک توجه شده است. این رابطه به صورت زیر است:

$$(5) \quad \frac{dX_1}{dt} = k(1 - X_1)(a - X_1)$$

انرژی فعال‌سازی برای این واکنش $4.2 \times 10^4 \text{ kJ.kmole}^{-1}$ گزارش شده است.

در مورد واکنش تشکیل بیوره از سینتیک ارایه شده به وسیله‌ی *Shen* استفاده شده است [۷]:

$$(6) \quad \frac{dy}{dt} = k(a_1 - y)^2$$

میزان انرژی فعال‌سازی این واکنش $8.5 \times 10^4 \text{ kJ.kmole}^{-1}$ است.

همچنین افزون بر داده‌های سینتیکی این دو واکنش به دلیل اینکه واکنش تولید آمونیم کربامات در راکتور به تعادل می‌رسد به رابطه ثابت تعادل آن با دما نیاز است.

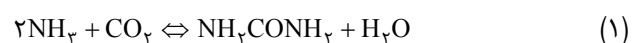
عمودی قرار گرفته است که در آن کربن دی‌اکسید و آمونیاک واکنش داده و آمونیم کربامات تشکیل می‌شود. مایع اشباع وارد پوسته این مبدل شده و در اثر انرژی واکنش تشکیل آمونیم کربامات به بخار اشباع تبدیل می‌شود. میزان تبدیل کربن دی‌اکسید به آمونیم کربامات با میزان تبادل گرما بین پوسته و لوله کنترل می‌شود. تمامی کربن دی‌اکسید در کندانسور تبدیل به آمونیم کربامات نمی‌شود. بخشی از این واکنش در راکتور صورت می‌گیرد تا گرمای حاصل از آن صرف انجام واکنش گرماگیر تولید اوره شود. در واقع نقش اصلی این کندانسور انجام واکنش تولید آمونیم کربامات است.

جریان‌های خروجی از کربامات کندانسور وارد راکتور می‌شوند. این راکتور آدیاباتیک بوده و دارای ۱۰ سینی سوراخ‌دار است که در آن سه واکنش اصلی تولید آمونیم کربامات، اوره و بیوره (فراورده جانبی) اتفاق می‌افتد. زمان ماند در راکتور حدود یک ساعت است که پس از این زمان مایع سرریز شده از آن وارد استریپر شده و گاز خروجی از آن وارد اسکرابر می‌شود.

گاز خروجی از بالای راکتور حاوی آمونیاک است که باید جذب شود. به این منظور گاز خروجی راکتور وارد اسکرابر می‌شود. گرمای واکنش تولید آمونیم کربامات در قسمت مبدل اسکرابر با جریان آب خنک کننده گرفته می‌شود. همچنین یک جریان رقیق آمونیم کربامات وارد اسکرابر شده و با تماس با جریان گاز ضمن تبادل حرارت با آن عمل تکمیلی جذب آمونیاک را انجام می‌دهد. مایع خروجی از اسکرابر با خوراک آمونیاک مخلوط شده و وارد کربامات کندانسور می‌شود. گاز خروجی از اسکرابر برای جذب تمامی آمونیاک و بازگشت آن به قسمت سنتز وارد بخش فشار متوسط می‌شود. مایع خروجی از استریپر به منظور تغلیظ و جداسازی اوره وارد بخش فشار پایین فرایند می‌شود.

سینتیک واکنش‌ها

واکنش کلی تشکیل اوره به صورت زیر است:



این واکنش کلی از دو مرحله تشکیل شده است. ابتدا واکنش ناهمگن تولید آمونیم کربامات از ترکیب آمونیاک و کربن دی‌اکسید گازی با یکدیگر اتفاق می‌افتد و آمونیم کربامات مایع تشکیل می‌شود:

جدول ۱- ثابت تعادل در دماهای مختلف [۱۰].

دما (°C)	$K_p(\text{atm}^2)$
۰	$۶,۹ \times ۱۰^{-۷}$
۲۰	$۷,۹ \times ۱۰^{-۵}$
۴۰	$۴,۹۱ \times ۱۰^{-۳}$
۶۰	$۱,۸۶ \times ۱۰^{-۱}$
۸۰	۴,۶۴
۱۰۰	$۸,۲۳ \times ۱۰$
۱۲۰	$۱۰,۹ \times ۱۰^۲$

دلیل که دما به نسبت پایین است، معادله PR استفاده شده که نتیجه‌های استفاده از آن به داده‌های موجود نزدیک‌تر از استفاده از معادله حالت گاز ایده‌آل است. ضریب‌های دوتایی در مورد معادله ویلسون برای مواد فرایند به‌وسیله‌ی نرم‌افزار تخمین زده می‌شوند. به‌طور طبیعی مقدارهای تخمین زده شده با مقدارهای واقعی (داده‌های واحد موجود) فاصله داشته و به‌کارگیری آنها باعث ایجاد خطا در محاسبات می‌شود. برای جلوگیری از به وجود آمدن این خطا، مقدارهای ضریب‌ها با توجه به تعادل‌های فازی موجود تصحیح شده‌اند. ضریب‌های تصحیح شده در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. برای شبیه‌سازی کمپرسور چهار مرحله‌ای فشار خوراک کربن دی‌اکسید در چهار مرحله افزایش یافته است. پس از هر مرحله دما افزایش می‌یابد که قبل از ورود به مرحله بعد خنک می‌شود. نمودار شبیه‌سازی شده این قسمت در شکل ۳ نشان داده شده است.

در استریپر دو عمل اتفاق می‌افتد: تجزیه آمونیم کربامات و دفع آمونیاک به جریان گاز. برای محاسبه میزان تجزیه آمونیم کربامات در استریپر، میزان کل گرمای مبادله شده بین پوسته و لوله محاسبه می‌شود. از محاسبات و همچنین مرجع [۵] نتیجه می‌شود که به تقریب ۷۰ درصد از این گرما صرف تجزیه آمونیم کربامات می‌شود که با محاسبه این مقدار و تقسیم آن بر گرمای واکنش، میزان مول آمونیم کربامات تجزیه شده محاسبه می‌شود. با استفاده از یک سیستم جداکننده، آمونیاک آزاد محلول به طور ایده‌آل دفع می‌شود. به این ترتیب یک مدل پیش‌بینی کننده برای عملکرد استریپر در اختیار خواهد بود. نمودار شبیه‌سازی شده استریپر در شکل ۴ نشان داده شده است.

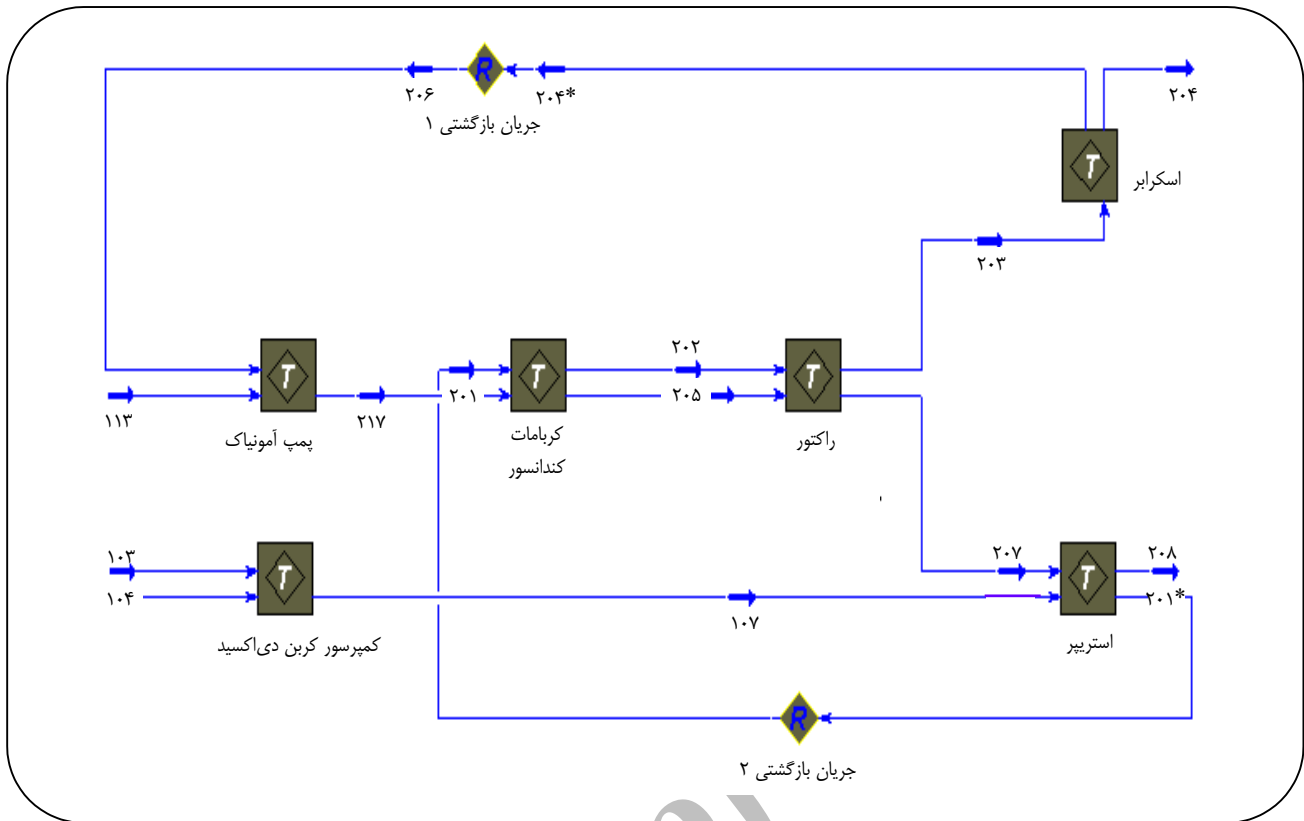
در مورد این رابطه تلاش‌های زیادی توسط محققین صورت گرفته است [۸-۱۰] که رابطه‌های ارایه شده توسط آنها به یکدیگر به نسبت نزدیک است، لیکن به دلیل انجام آزمایش‌ها در محدوده گسترده‌تری از دما، از داده‌های Egan و همکاران (جدول ۱) استفاده شده است [۱۰]. در این مورد رابطه ثابت تعادل با دما به صورت زیر است:

$$\log K_p = -۸,۴۷۵۲۱ \times \frac{۱۰^۳}{T} + ۲۴,۶۸۷۵۲ \quad (۷)$$

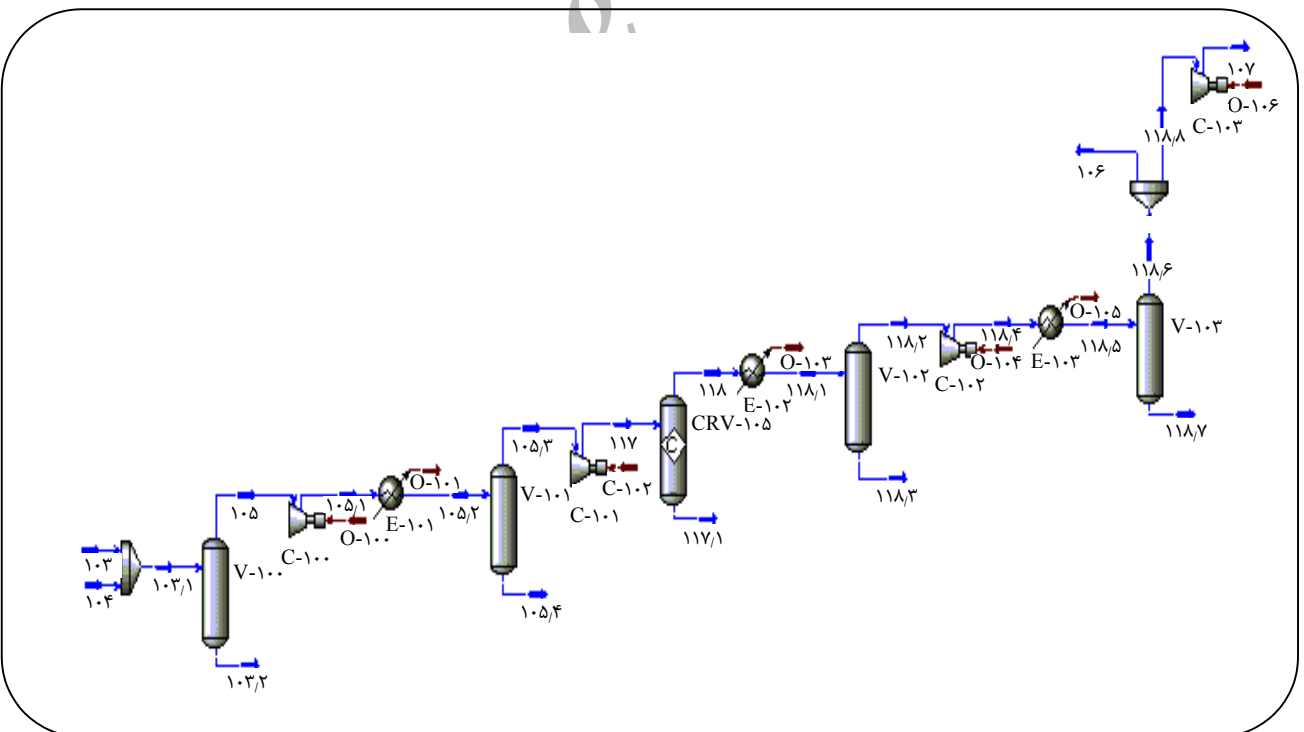
شبیه‌سازی فرایند

در شکل ۲ نمودار جریانی شبیه‌سازی شده بخش سنتز نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود قسمت‌های متفاوت بخش سنتز در زیر مجموعه‌هایی قرار گرفته‌اند که در اصطلاح Template نامیده می‌شوند. در زیر به بررسی نحوه شبیه‌سازی هر یک از این زیر مجموعه‌ها پرداخته می‌شود. انتخاب روش ترمودینامیکی مناسب، یکی از مهم‌ترین پارامترها در موفقیت شبیه‌سازی فرایند است. معادله‌های حالت مانند PR (Peng Robinson) در اصل برای سیستم‌های هیدروکربن‌گازی مناسبند. برای سیستم‌های شیمیایی غیر ایده‌آل به‌طور معمول بهتر است سیستم ترمودینامیکی دوگانه استفاده کرد. در این روش یک معادله حالت برای پیش‌بینی ضریب‌های فوگاسیته بخار (به‌طور معمول سیستم گاز ایده‌آل، یا معادله حالتی مانند PR) و یک مدل ضریب فعالیت برای فاز مایع استفاده می‌شود. تنظیم پارامترهای مدل ضریب فعالیت باید با استفاده از داده‌های تجربی انجام شود [۱۱].

در شبیه‌سازی فرایند اوره از معادله حالت گاز ایده‌آل برای فاز گاز و معادله ویلسون [۱۱] برای فاز مایع استفاده شده است. هرچند مرجع [۵] استفاده از مدل ضریب‌های فعالیت مارگولس را توصیه می‌کند لیکن در انجام این شبیه‌سازی با مقایسه نتیجه‌های حاصل از مدل‌های متفاوت تطابق بهتری هنگام استفاده از مدل ویلسون با نتیجه‌های موجود دیده شده است. استفاده از معادله حالت گاز ایده‌آل به دلیل بالا بودن دمای فرایند نتیجه‌های نزدیک‌تری به داده‌های موجود نسبت به معادله‌هایی مانند PR دارد، البته معادله‌های متفاوت موجود در نرم‌افزار در این مورد بررسی و مقایسه شده است و ملاحظه شده است که بهترین نتیجه‌ها در تطابق با داده‌های موجود واحد، زمانی حاصل شده که از معادله گاز ایده‌آل برای فاز گاز استفاده شده است. در مورد کمپرسور کربن دی‌اکسید به این



شکل ۲- نمودار جریان‌ی شبیه‌سازی شده فرایند.



شکل ۳- نمودار شبیه‌سازی شده کمپرسور.

جدول ۲- ضریب‌های معادله ویلسون پس از تصحیح.

اوره	کربامات	بیوره	اکسیژن	هیدروژن	نیتروژن	آب	آمونیاک	کربن دی‌اکسید	نام ماده
-۲۱۰۰/۷	-۳۸۴۲/۷	-۳۷۸۲/۶	۰	۰	۰	۶۷۶/۲	-۳۵۳۴	-	کربن دی‌اکسید
۲۳۴/۰۶	۱۲۷۲/۰۹	۳۱۱/۵۸	-۱۲/۱۶	۶۰/۲۳	۶۴/۲۳	۰	-	۶۹/۶۸	آمونیاک
۱۸۶۲/۸۶	۱۱۸۲	۱۴۲۱۴/۹	-۸۰/۳۷	-۶/۵۱	۳۰/۱۶	-	۰	-۱۸۳/۶۹	آب
۳۱۲۷/۶۲	-۶۵۹/۹۸	-۶۵۶/۳۹	۰	-	-	۷/۰۵	-۳۱/۶۴	۰	نیتروژن
۲۸۷۱/۸۷	۲۱۷/۷۴	۲۰/۹۸	۰	-	۰	۸/۰۲	-۲۰/۴۹	۰	هیدروژن
۳۶۱۴/۱۱	۱۰۸۲/۷۱	۱۰۷۷/۹۱	-	۰	۰	۲۹/۱۹	۲۰۵۱/۳	۰	اکسیژن
۲۳۹	۵۹۷	-	-۱۲/۱۶	۱۱/۵۶	۲۰/۰۳	۴۰/۹۶	۴۴۸	۶۹/۶۸	بیوره
۱۷۱/۰۸	-	۷۴۱	۲۸	۱۱/۵۶	۲۵	۱۱۳۵	۱۵۹۵	۶۹/۶۸	کربامات
-	۱۹۷/۹۴	-۵۵	-۱۲/۱۶	۱۱/۵۶	-۳	۱۰۵۰	۶۵۰	۶۹/۶۸	اوره

سبب ایجاد اختلاط می‌شود. همچنین وجود ده سینی سوراخ‌دار به منظور ایجاد اختلاط بالاتر است. لذا در مدل کردن این راکتور از مجموعه‌ای از ده راکتور به‌طور کامل مخلوط شونده (CSTR) پشت‌سر هم استفاده شده است. نکته مهم در انتخاب تعداد این راکتورهاست که پس از توضیح در مورد نحوه مدل‌سازی در مورد آن بحث خواهد شد. در شکل ۶ نمایی از راکتورهای پشت سر هم دیده می‌شود. در مقاله حاضر محاسبه‌های مربوط به راکتور با استفاده از برنامه نویسی در نرم افزار Visual Basic انجام شده و این مدل به نرم افزار HYSYS متصل شده است.

هر راکتور به صورت یک راکتور آدیاباتیک عمل می‌کند. به دلیل اینکه طول کلی راکتور به ده قسمت تقسیم می‌شود، زمان ماند در هر راکتور یک دهم زمان کل خواهد بود و لذا واکنش تعادلی تولید آمونیم کربامات در این راکتورها به تعادل نمی‌رسد. با کاهش یافتن زمان به یک دهم، فرض می‌شود که در هر راکتور واکنش تعادلی به اندازه یک دهم میزان تعادل در دمای خروجی همان راکتور انجام شود. در مورد هر راکتور ابتدا دمای خروجی آن حدس زده می‌شود. بر اساس این دما از رابطه ثابت تعادل با دما مقدار ثابت تعادل محاسبه می‌شود. همان‌طور که ملاحظه شد رابطه ذکر شده در مورد ثابت تعادل واکنش آمونیم کربامات از داده‌های Egan [۱۰] در گستره دمایی کمتری نسبت به فرایند موجود

در کربامات کندانسور واکنش تولید آمونیم کربامات اتفاق می‌افتد. میزان انجام این واکنش به وسیله کنترل میزان تبادل حرارت بین پوسته و لوله این مبدل کنترل می‌شود. واکنش تشکیل آمونیم کربامات یک واکنش گرمازا است که با عبور مایع اشباع در پوسته و تبدیل آن به بخار اشباع میزان تبدیل کربن دی‌اکسید به آمونیم کربامات کنترل می‌شود. با کنترل فشار پوسته می‌توان میزان تبدیل را افزایش یا کاهش داد، به این ترتیب که با افزایش فشار، دما نیز افزایش می‌یابد و تفاوت دما بین پوسته و لوله کاهش یافته و حرارت مبادله شده بین پوسته و لوله کم می‌شود، لذا میزان تبدیل نیز کاهش می‌یابد و البته عمل عکس نیز امکان‌پذیر است. همین روش کنترل در مورد پوسته استریپر نیز اعمال شده و درصد تبدیل کنترل می‌شود. به این ترتیب میزان حرارت مبادله شده بین پوسته و لوله محاسبه شده و بر گرمای واکنش تقسیم می‌شود که میزان مول کربن دی‌اکسید تبدیل شده به آمونیم کربامات به‌دست می‌آید و یک مدل پیش‌بینی کننده برای کربامات کندانسور به‌دست می‌آید. نمودار شبیه‌سازی شده کربامات کندانسور در شکل ۵ نشان داده شده است.

مدل‌سازی راکتور

راکتور مهم‌ترین بخش شبیه‌سازی فرایند است. ورود هر دو جریان مایع و گاز از پایین راکتور و عبور جریان گاز از درون مایع

است. لذا این رابطه با توجه به ترکیب گاز خروجی راکتور موجود به همراه سایر نقاط تجربی موجود در داده‌های Egan تصحیح شد که رابطه مورد استفاده در مدل کردن راکتور به صورت زیر است:

$$\log K_p = 8,2214 \times \frac{10^3}{T} + 22,7 \quad (10)$$

با دانستن این مقدار میزان تبدیل کربن دی‌اکسید به آمونیم کربامات محاسبه می‌شود. برای m مول کربن دی‌اکسید و n مول آمونیاک در حالت تعادل $m-x$ مول از کربن دی‌اکسید و $n-2x$ مول از آمونیاک موجود خواهد بود. با معلوم بودن میزان ثابت تعادل از رابطه زیر میزان تبدیل کربن دی‌اکسید و آمونیاک به آمونیم کربامات محاسبه می‌شود:

$$K_p = P_{NH_3}^2 \cdot P_{CO_2} = \left(\frac{n-2x}{n_t} P \right)^2 \cdot \left(\frac{m-x}{n_t} P \right) \quad (11)$$

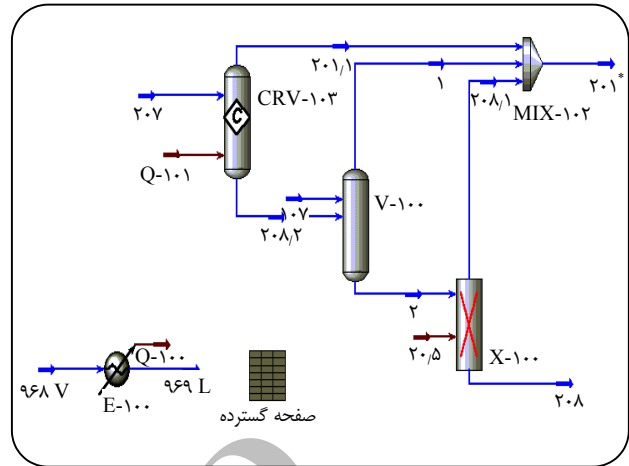
که n_t مجموع مول مواد موجود در فاز گاز در حال تعادل است که تابعی از x خواهد بود. در نهایت یک معادله درجه سه بر حسب x حاصل خواهد شد که با حل آن و اعمال ضریب یک دهم به‌دلیلی که در بالا اشاره شد میزان مول تبدیل کربن دی‌اکسید به آمونیم کربامات برای دمای مفروض حاصل می‌شود. با در اختیار داشتن این مقدار می‌توان گرمای تولید شده در اثر تولید آمونیم کربامات را محاسبه نمود. با داشتن دمای مفروض و دانستن رابطه سینتیک دو واکنش فاز مایع میزان تشکیل اوره و بیوره قابل محاسبه است. رابطه عملکرد راکتور به‌طور کامل مخلوط شونده به صورت زیر است [۱۲]:

$$\frac{V}{v_0} = \frac{C_{A_0} X_A}{-r_A} \quad (12)$$

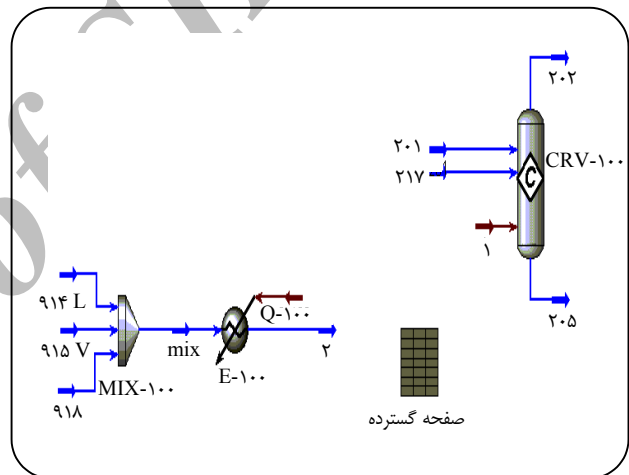
که در این رابطه V حجم راکتور، v_0 شدت جریان حجمی خوراک، C_{A_0} غلظت اولیه، X_A جزء تبدیل و $-r_A$ سرعت واکنش است. از قرار دادن رابطه سینتیک اوره در رابطه عملکرد راکتور یک رابطه درجه دو بر حسب جزء تبدیل آمونیم کربامات به اوره حاصل می‌شود:

$$X_1^2 + \left(a + \frac{v_0}{kV} - 1 \right) X_1 - a = 0 \quad (13)$$

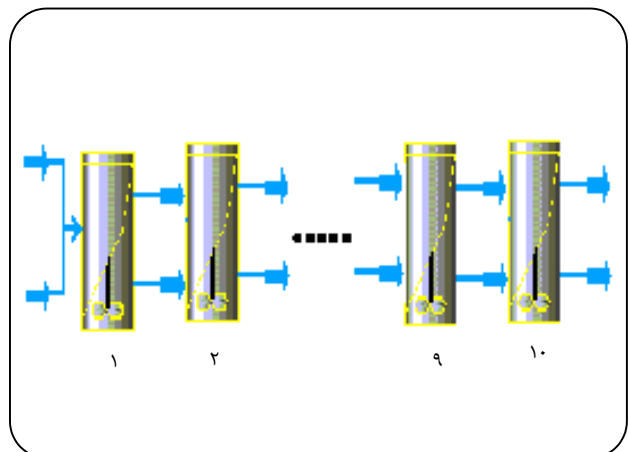
با حل این رابطه، جزء تبدیل به‌دست می‌آید که با ضرب در غلظت اولیه آمونیم کربامات میزان اوره تولید شده محاسبه می‌شود. همچنین با ضرب در گرمای واکنش، میزان گرمای مصرف شده در واکنش گرماگیر تولید اوره محاسبه می‌شود. باید توجه داشت



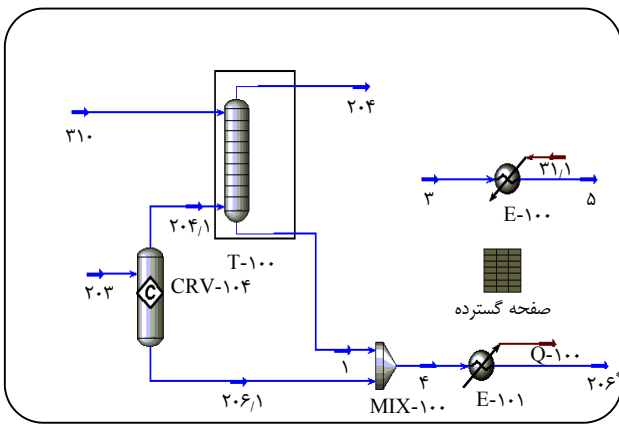
شکل ۴- نمودار شبیه‌سازی شده استریپر.



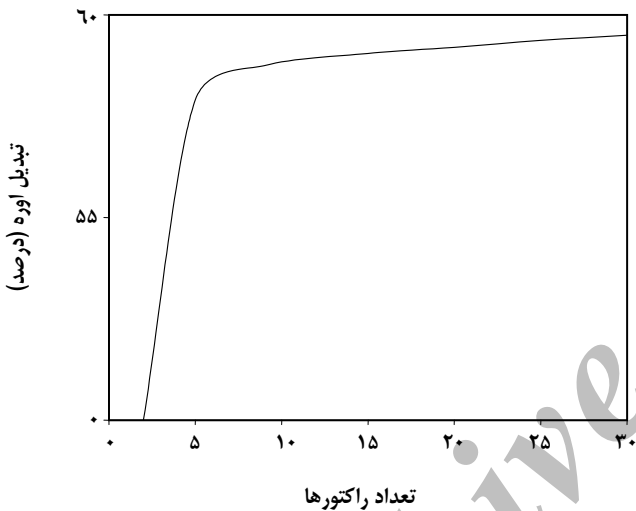
شکل ۵- نمودار شبیه‌سازی شده کربامات کندانسور.



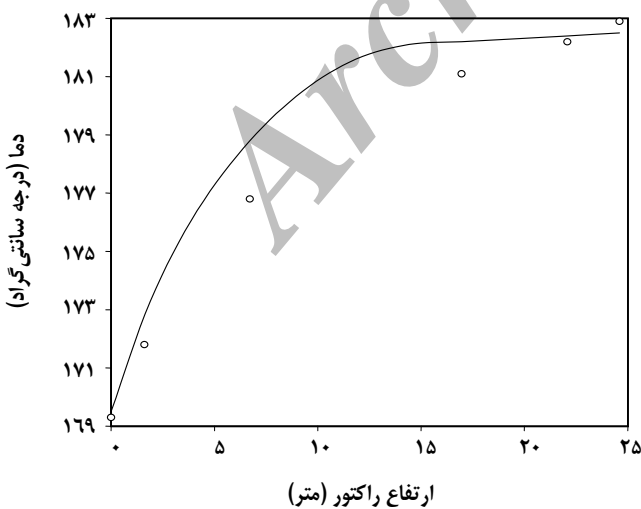
شکل ۶- نمای ده راکتور پشت سر هم.



شکل ۷- نمودار شبیه‌سازی شده اسکراپر.



شکل ۸- تاثیر تعداد راکتورها بر عملکرد راکتور.



شکل ۹- نمودار دمای راکتور بر حسب ارتفاع.

که در هر مرحله با توجه به خروجی آن مرحله شدت جریان حجمی برای مرحله بعد محاسبه می‌شود. همچنین نسبت مول آب به آمونیم کربامات در ورودی هر مرحله باید محاسبه شود. با قرار دادن رابطه سینتیک بیوره در رابطه عملکرد راکتور و جای گذاری $y = C_{A_0} - C_A$ و دانستن اینکه a_1 با C_{A_0} برابر است، یک معادله درجه دو دیگر نتیجه خواهد شد:

$$X_{r+1}^2 - \left(2 + \frac{v_0}{kVC_{A_0}} \right) X_{r+1} + 1 = 0 \quad (14)$$

به کارگیری رابطه سینتیک Shen تطابق بسیار خوبی با داده‌های واحد صنعتی نشان می‌دهد. در حل این معادله درجه دو غلظت اولیه آمونیم کربامات برای هر مرحله غلظت خروجی آن از مرحله قبل در نظر گرفته شده است. با در اختیار داشتن میزان بیوره و دانستن گرمای واکنش آن، میزان گرمای مصرفی برای این واکنش نیز قابل محاسبه است. در انتهای این محاسبات موازنه کلی انرژی در اطراف هر راکتور برقرار می‌شود. آنتالپی ورودی، افزون بر گرمای تولید شده از واکنش تولید کربامات باید با گرمای مصرفی دو واکنش سینتیک افزون بر آنتالپی جریان‌های خروجی برابر شود. آنتالپی جریان‌ها از ضرب تفاوت دمای ورودی و خروجی هر راکتور در ظرفیت حرارتی متوسط جریان و ضرب در دبی مولی جریان حاصل می‌شود. اگر موازنه انرژی برقرار باشد، دمای حدس زده شده درست بوده است و خروجی‌های راکتور به‌عنوان ورودی‌های راکتور بعد استفاده می‌شوند. چنانچه موازنه انرژی برقرار نباشد، به دمای حدس زده شده مقدار ثابتی اضافه شده و محاسباتی پیش تکرار می‌شود. انجام محاسباتی تکراری برای هر راکتور تا جایی ادامه می‌یابد که موازنه انرژی برقرار شود. مدل راکتور با برنامه‌نویسی ایجاد شده و به‌صورت یک واحد عملیاتی به نرم‌افزار شبیه‌ساز HYSYS متصل شده است. این واحد عملیاتی برای محاسباتی تعادل فازها از محاسبات ترمودینامیکی نرم‌افزار شبیه‌ساز استفاده می‌کند.

در قسمت مبدل اسکراپر واکنش تولید آمونیم کربامات اتفاق می‌افتد که مانند کربامات کندانسور محاسباتی درصد تبدیل کربن دی‌اکسید به آمونیم کربامات انجام می‌شود. در قسمت پر شده آن جذب آمونیاک به‌وسیله‌ی جریان آمونیم کربامات رقیق برگشتی از مراحل دیگر واحد اتفاق می‌افتد. این عمل به‌کمک یک ستون جذب شبیه‌سازی شده است. نمودار شبیه‌سازی شده اسکراپر در شکل ۷ نشان داده شده است.

نتایج و بحث

همان‌طور که بیان شد پارامتر مهم در شبیه‌سازی راکتور، انتخاب تعداد راکتورهای پشت‌سر هم است. شکل ۸ تاثیر تعداد راکتورهای پشت سر هم را بر درصد تبدیل آمونیم کربامات به اوره نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که درصد تبدیل در تعداد راکتورهای پشت سر هم بزرگتر از ده تفاوت معنی‌داری نشان نمی‌دهد. به همین دلیل تعداد راکتورها ده در نظر گرفته شده است که می‌تواند نماینده ده سینی موجود در راکتور نیز باشد. به این ترتیب توزیع دمایی و غلظتی در طول راکتور (در هر سینی) در اختیار قرار می‌گیرد.

از آنجا که راکتور مهم‌ترین بخش واحد اوره است، درستی مدل استفاده شده در مورد آن بسیار مهم است. مقایسه داده‌های عملیاتی واحد صنعتی در مورد دماهای پایین و بالای راکتور به خوبی روند تغییرهای نزدیک مدل ارایه شده و داده‌های واقعی را نشان می‌دهد. همچنین مقایسه درصد وزنی اوره موجود در جریان مایع خروجی از راکتور که از نمونه‌گیری تجزیه روی این جریان به دست آمده است، نشان می‌دهد مدل به کار رفته به همراه رابطه‌های سینتیکی موجود، پیش‌بینی خوبی در مورد میزان اوره تشکیل شده دارد.

در شکل ۹ نمودار دمای راکتور بر حسب ارتفاع آن رسم شده است. در این شکل خط نشان دهنده پیش‌بینی مدل و نقاط توخالی نشان دهنده داده‌های عملیاتی واحد صنعتی است.

همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود، روند پیش‌بینی مدل به روند تغییرهای داده‌های عملیاتی نزدیک است. دمای نهایی محاسبه شده با مدل ۱۸۲/۵ درجه سانتی‌گراد است که به دمای واقعی ۱۸۳ درجه سانتی‌گراد نزدیک است.

پیش‌بینی مدل از نحوه تغییرهای شدت جریان مولی اوره با افزایش ارتفاع راکتور در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل ملاحظه می‌شود با افزایش ارتفاع، میزان اوره زیاد می‌شود. تولید اوره از آنجا که یک واکنش گرماگیر است تابعی از افزایش دما است. از طرف دیگر همان‌طور که در رابطه سینتیکی واکنش آن دیده شد این مقدار تابعی از میزان مول آب اولیه نیز هست. لذا در طول راکتور با افزایش زمان ماند و همچنین افزایش دما میزان آن بالا می‌رود. با تبدیل آمونیم کربامات به اوره آب نیز تشکیل می‌شود که بر اساس آن میزان مول آب اولیه به مول آمونیم کربامات در هر مرحله از مرحله قبل محاسبه می‌شود. این واکنش موجب افزایش میزان اولیه آب در ابتدای هر مرحله می‌شود و در نتیجه باعث افزایش تولید اوره می‌شود.

پیش‌بینی مدل از نحوه تغییرهای شدت جریان مولی بیوره با

افزایش ارتفاع راکتور در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش ارتفاع میزان تشکیل بیوره به شدت زیاد می‌شود. تولید بیوره به شدت تابع میزان غلظت اوره است و همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش غلظت اوره میزان تشکیل بیوره به سرعت افزایش می‌یابد.

در جدول ۳ پارامترهای کلیدی قسمت سنتز با داده‌های عملیاتی مقایسه شده‌اند. همان‌طور که از مقایسه مقادارها در جدول دیده می‌شود نتیجه‌های شبیه‌سازی به داده‌های عملیاتی بسیار نزدیک هستند.

در مورد اسکرابر، مقایسه دمای خروجی گاز با داده عملیاتی، نشان دهنده نزدیکی نتیجه شبیه‌سازی این قسمت با داده واقعی است، ولی میزان آمونیاک خروجی از این قسمت در مقایسه با داده واحد دارای خطای نسبی بالاتری نسبت به سایر نقاط فرایند است. در مورد هر واحد شبیه‌سازی شده مقایسه نتیجه‌های واقعی با نتیجه‌های مدل برای اطمینان به دقت و درستی مدل لازم است. پس از مقایسه این نتیجه‌ها و اطمینان از درستی داده‌های به دست آمده، بررسی کیفی و کمی تاثیر پارامترهای متفاوت عملیاتی بر نحوه عملکرد سیستم می‌تواند راه گشای حل نقص‌ها یا بهبود عملکرد آن شود.

به عنوان نمونه به بررسی یکی از این پارامترها می‌پردازیم. در واحد اوره با کنترل فشار در پوسته کربامات کندانسور میزان تبدیل در لوله آن کنترل می‌شود. با افزایش فشار در پوسته (که در آن مایع اشباع تبدیل به بخار اشباع می‌شود) دمای مایع اشباع نیز افزایش می‌یابد که در نتیجه نیروی محرکه بین پوسته و لوله کاهش یافته و سبب می‌شود میزان تبدیل کربن دی‌اکسید در لوله به کربامات کاهش یابد، در نتیجه گاز بیشتری وارد راکتور می‌شود.

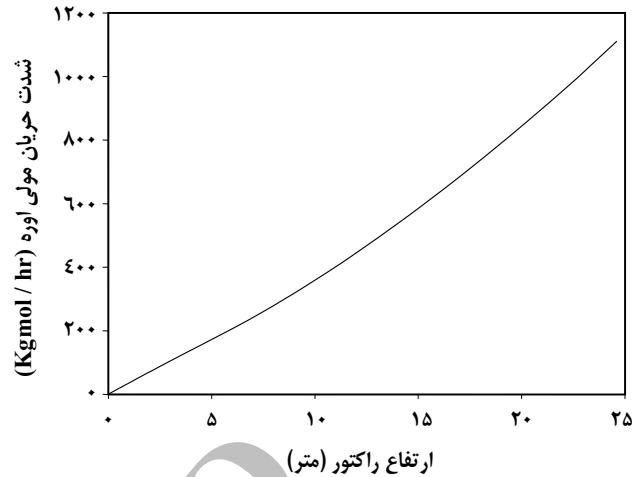
تاثیر فشار پوسته کربامات کندانسور بر میزان اوره خروجی از راکتور در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود با افزایش فشار در پوسته کربامات کندانسور میزان اوره ابتدا افزایش می‌یابد و پس از یک کاهش که باعث به وجود آمدن یک ماکسیمم محلی می‌شود، دوباره افزایش می‌یابد. همان‌طور که بیان شد افزایش فشار باعث می‌شود گاز بیشتری وارد راکتور شود و در نتیجه میزان تشکیل کربامات در راکتور افزایش یابد و گرمای بیشتری از تشکیل آن حاصل شود و در نتیجه اوره بیشتری در راکتور تشکیل شود. لیکن باید توجه داشت که واکنش تشکیل کربامات در راکتور یک واکنش تعادلی گرمازا است و در نتیجه با افزایش دما تا حدی میزان تبدیل آن ثابت است و

پس از آن کاهش می‌یابد. از طرف دیگر واکنش تولید اوره واکنشی گرماگیر است و این سبب می‌شود که یک نقطه بهینه عملکرد حاصل شود. همان طور که در شکل ۱۲ ملاحظه می‌شود، پس از فشار $4/5 \text{ kg/cm}^2$ یک افت در تولید اوره دیده می‌شود که ناشی از این است که میزان تبدیل واکنش گرمای تولید کربامات در راکتور کاهش می‌یابد و در نتیجه میزان تولید گرما و تولید اوره در راکتور کاهش می‌یابد.

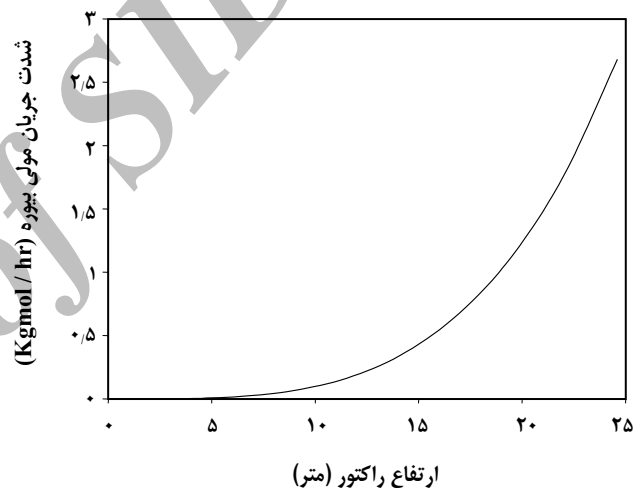
پس از یک افت در تولید اوره دوباره میزان آن افزایش می‌یابد که ناشی از این واقعیت است که میزان گاز ورودی به راکتور در حدی افزایش می‌یابد که تاثیر کاهش درصد تبدیل واکنش تعادلی تولید کربامات را می‌پوشاند و در نتیجه تولید گرما و اوره افزایش می‌یابد. علت اینکه در فشار بالاتر از $5/5 \text{ kg/cm}^2$ که باعث افزایش تولید اوره می‌شود، کار نمی‌شود این است که با افزایش تولید اوره میزان بیوره نیز افزایش می‌یابد و بررسی‌ها نشان می‌دهد که میزان درصد وزنی بیوره خروجی از راکتور افزایش می‌یابد، که باعث می‌شود میزان خلوص فراورده از حد مطلوب خارج شود. لذا عملکرد در نقطه ماکسیمم محلی نقطه بهینه فشار در پوسته کربامات کندانسور است. مطالعات موردی مشابه می‌تواند تعیین کننده نقطه عملکرد بهینه پارامترهای کلیدی فرایند باشد. نقطه عملکرد واقعی واحد نیز بر نقطه ماکسیمم محلی منطبق است.

نتیجه‌گیری

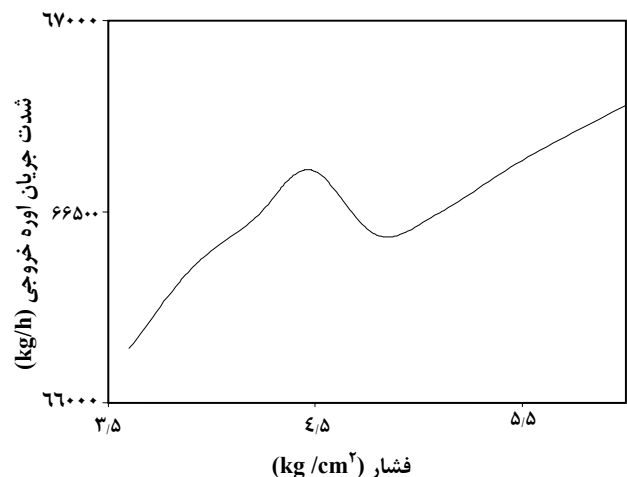
شبیه‌سازی فرایند ابزار قدرتمندی در اختیار قرار می‌دهد که بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی را به سادگی ممکن می‌سازد. در این مقاله قسمت سنتز واحد اوره (بخش فشار بالا) با استفاده از ترکیب نرم‌افزارهای برنامه‌نویسی و فرایندی شبیه‌سازی شده است. در شبیه‌سازی کمپرسور به کاربردن معادله حالت PR نتیجه‌ها نزدیک‌تر به واقعیت نسبت به کاربرد معادله گاز ایده‌آل دارد، ولی در بقیه فرایند کاربرد معادله دوگانه ویلسون - گاز ایده‌آل با تصحیح اعمال شده بر ضریب‌های دوتایی معادله ویلسون نتیجه‌های خوبی به همراه دارد. پارامتر کنترل کننده در شبیه‌سازی کربامات کندانسور میزان گرمای مبادله شده بین پوسته و لوله است. شبیه‌سازی راکتور با استفاده از مدل راکتورهای به‌طور کامل مخلوط شونده پشت سر هم انجام شده است. رابطه‌ی ثابت تعادل با دما در مورد واکنش تعادلی آمونیم کربامات با در نظر گرفتن ترکیب گاز خروجی راکتور موجود و داده‌های Egan [۱۰] تصحیح شده است. تعداد راکتورهای پشت‌سر هم، پارامتر مهمی است که با توجه به



شکل ۱۰- نمودار تغییرات شدت جریان مولی اوره بر حسب ارتفاع راکتور.



شکل ۱۱- نمودار تغییرات شدت جریان مولی بیوره بر حسب ارتفاع راکتور.



شکل ۱۲- تاثیر فشار در پوسته کربامات کندانسور بر میزان اوره خروجی از راکتور.

جدول ۳- مقایسه نتیجه‌های شبیه‌سازی و داده‌های عملیاتی.

پارامتر	مقدار واقعی	مقدار شبیه‌سازی
دمای جریان‌های ورودی به راکتور (°C)	۱۶۹٫۴	۱۶۸٫۳
دمای جریان‌های خروجی از راکتور (°C)	۱۸۳	۱۸۲٫۵
دمای جریان گاز خروجی از اسکرابر (°C)	۱۱۸٫۳	۱۱۶٫۴
دمای جریان خروجی از کمپرسور (°C)	۱۳۰	۱۲۴٫۶
درصد وزنی اوره در جریان مایع خروجی از راکتور (%)	۳۳٫۹	۳۴٫۳
دمای جریان گاز ورودی به کربامات کندانسور (°C)	۱۸۶٫۹	۱۸۶٫۳
دبی جرمی آمونیاک جریان گاز ورودی به راکتور (kg / hr)	۳۰۲۵۳٫۶	۳۰۰۴۷
دبی جرمی آمونیاک جریان گاز خروجی از راکتور (kg / hr)	۸۳۲۹٫۴	۸۴۱۳٫۲
دبی جرمی آمونیاک جریان خروجی از اسکرابر (kg / hr)	۸۹٫۳	۲۱۸٫۸۶

نتیجه‌های تعداد ده راکتور مناسب به نظر می‌رسد. مقایسه نتیجه‌های شبیه‌سازی قسمت‌های متفاوت با نتیجه‌های عملیاتی واحد نزدیکی خوبی را بین آنها نشان می‌دهد.

فهرست علائم

a مول اولیه آب به مول آمونیم کربامات
 a_1 غلظت اولیه اوره در قانون سینتیک بیوره (mol.lit)

مراجع

- [1] Isla, M. A. and Irazoqui, H. A., Simulation of an urea synthesis reactor. 1. Thermodynamic framework, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, p. 2662 (1993).
- [2] Dente, M., Pierucci, S., Sogaro, A., Carloni, G. and Rigolli, E., Simulation program for urea plants, *Comput. Chem. Engng.*, **21**, p. 389 (1988).
- [3] Irazoqui, H. A. and Isla, M. A., Simulation of an urea synthesis reactor. 2. Reactor model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, p. 2671 (1993).
- [4] Dente, M., Rovaglio, M., Bozzano, G. and Sogaro, A., Gas-liquid reactor in the synthesis of urea, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, p. 2475 (1992).
- [5] Satyro, M. A., Li Yau-Kun, Agarwal R. K. and Santollani, O. J., Modeling Urea Processes.

- A New Thermodynamic Model and Software Integration Paradigm. From the Virtual Materials Group. Presented at the Chemical Engineers' Resource Page. www.virtualmaterials.com (2003).
- [6] Claudel, B., Brousse, E. and Shehadeh, G., Novel Thermodynamics and Kinetics Investigation of Ammonium Carbamate Decomposition Into Urea and Water, *Thermochemica Acta*, **102**, p. 357 (1986).
- [7] Shen, R. C., Rate of Biuret Formation from Urea, *Agri. and Food Chem.*, **7**, p. 762 (1959).
- [8] Janjic, D., Etude de l'équilibre de dissociation du carbamate d'ammonium a l'aide d'un appareil nouveau, *Helvetica Chimica Acta*, **47**, p. 1879 (1964).
- [9] Joncich, M. J., Solka, B. H. and Bower, J. E., The thermodynamic properties of ammonium carbamate. An experiment in heterogeneous equilibrium, *J. Chem. Edu.*, **44**, p. 598 (1967).
- [10] Egan, E. P., Potts, J. E. and Potts, G. D., Dissociation pressure of ammonium carbamate, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, p. 454 (1946).
- [11] Smith, J. M. and Van Ness, H. C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 3rd Ed., Mc Graw-Hill, (1985).
- [12] Fogler, H. S., "Elements of chemical reaction engineering", 3rd Ed., Englewood Clifts, Prentice-Hall, (1986).