

## شبیه سازی انتگرالی واحد اوره مجتمع پتروشیمی شیراز

امین زارعان، مجید بنی آدم، جمشید فتحی<sup>+</sup>\*

شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی شیمی، صندوق پستی ۷۱۳۴۵

**چکیده:** در این تحقیق واحد اوره پتروشیمی شیراز به صورت انتگرالی شبیه سازی شده است. مواد اولیه این واحد شامل کربن دی اکسید و آمونیاک بوده و فرآورده ی اوره، همراه با مواد جانبی مانند آب، گازهای بی اثر و کربامات از واحد خارج می شوند. برای شبیه سازی واحد، یک مدل ریاضی ارائه شده که شامل شبیه سازی کلیه دستگاه های موجود در حلقه تولید اوره است. در محاسبه ثابت های تعادل فاز از مدل UNIQUAC استفاده شده است. مدل ریاضی واحد منجر به یک دستگاه معادله خطی غیر خطی با ۴۴ معادله و ۴۴ مجهول می شود که از حل هم زمان آن، مشخصات جریان های ورودی و خروجی تمامی دستگاه ها محاسبه می شوند. این دستگاه معادله ها که شامل مجهول های وابسته است، به روش حدس و خطا با استفاده از روش هم گرایی چند بعدی نیوتن حل شده اند. مقایسه نتیجه های مدل با نتیجه های موجود در واحد صنعتی از تطابق خوبی برخوردار است.

**واژه های کلیدی:** شبیه سازی انتگرالی، اوره، راکتور، ترمودینامیک، تعادل فاز.

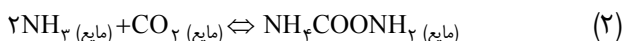
**KEY WORDS:** Integrated simulation, Urea, Reactor, Thermodynamic, Phase equilibrium.

### مقدمه

آمده است. فرجکویس<sup>(۲)</sup> نخستین کسی است که توانست واکنش تولید اوره را توضیح دهد. وی واکنش تولید اوره را به وسیله ی یک واکنش برگشت پذیر توجیه کرد [۱، ۲، ۴ و ۱۲]:



مدل فرجکویس در مورد واکنش تولید اوره تا سال ۱۹۵۲ مورد قبول بود. پس از آن مشخص شد که واکنش تولید اوره شامل دو مرحله است. به این صورت که ابتدا در مرحله اول کربامات آمونیم  $\text{NH}_2\text{COONH}_2$  تولید شده و سپس در مرحله دوم با آب گیری از کربامات، اوره و آب تولید می شود، که واکنش های آن را به صورت زیر می توان در نظر گرفت [۳، ۴]:



امروزه به کمک روش های عددی و ریاضیات کاربردی، شبیه سازی های کامپیوتری فرایندهای تولیدی کمک شایانی به پیشرفت علوم و طراحی های صنعتی کرده است. در برخی موردها با استفاده از این روش ها، نیاز به ساخت واحدهای نمونه کوچک<sup>(۱)</sup> برای بررسی رفتار یک سیستم رفع می شود. به ویژه در مرحله های افزایش ظرفیت و یا تغییر شرایط خوراک ورودی به یک واحد، استفاده از شبیه سازی فرایندها بسیار حیاتی و مهم است. لذا در این بررسی، واحد تولید اوره مجتمع پتروشیمی شیراز که شامل راکتور و سیستم های جانبی آن است، به صورت انتگرالی شبیه سازی شده است.

در طی ۵۰ سال اخیر کوشش های زیادی برای ارائه مدل سینتیکی سیستم "اوره-آب-آمونیاک-کربن دی اکسید" به عمل

+E-mail: zeglda@shirazu.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

(۱) Pilot plant

(۲) Frejaques

شیمیایی موجود نیست. البته این مسأله دلیل بر ضعف این نرم افزارها محسوب نمی‌شود. زیرا با توجه به گستردگی انواع راکتورهای موجود در صنایع، و همچنین ابداع‌های متفاوت که در تکنولوژی ساخت مواد شیمیایی متفاوت وجود دارد، در نظر گرفتن تمامی این حالت‌ها در یک نرم افزار میسر نمی‌باشد. از طرفی در یک واحد صنعتی همواره نیاز به پیش بینی مشخصات فرآورده‌ی واحد تولیدی به صورت تابعی از شرایط خوراک ورودی احساس می‌شود. در حال حاضر تنها راه ممکن برای شبیه سازی انتگرالی واحدهای صنعتی که دارای راکتورهایی به شکل خاص، مانند راکتور اوره مجتمع پتروشیمی شیراز هستند، مدل‌های ریاضی کاملی است که با نوشتن معادله‌های حاکم بر تجهیزات و دستگاه‌ها به دست می‌آید.

شمای کلی واحد اوره در شکل ۱ نشان داده شده است.

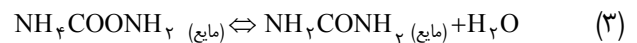
دستگاه‌های اصلی موجود در واحد اوره عبارتند از:

۱- راکتور واحد اوره که در آن، واکنش اصلی سنتز اوره، یعنی تبدیل کربامات آمونیم به اوره و آب مطابق واکنش (۳) صورت می‌گیرد، برجی به طول ۲۸/۵ متر و قطر داخلی ۲/۸ متر شامل ۱۱ سینی از نوع سوراخ‌دار است.

۲- استریپر یک مبدل از نوع پوسته و لوله است که در آن کربامات موجود در محلول اوره تجزیه شده و گازهای حاصل به وسیله‌ی جریان پر فشار CO<sub>۲</sub> از محلول جدید دفع می‌شود. این دستگاه در اصل یک تبخیرکننده‌ی فیلمی غیر همسو است. به استریپر از نوع موجود در واحد اوره، در جاهای دیگر تجزیه کننده<sup>(۲)</sup> گفته می‌شود، زیرا در اصل باعث شدن تجزیه می‌شود. نخستین مرحله‌ی تغلیظ اوره در استریپر انجام می‌شود و همان‌طور که گفته شد در آن، کربامات موجود در محلول اوره خروجی از راکتور تجزیه شده و اوره تغلیظ می‌شود. واکنش تجزیه کربامات یک واکنش گرماگیر است.

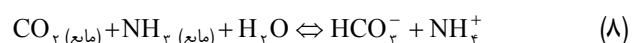
۳- کندانسور کربامات که در اصل مبدل حرارتی از نوع پوسته و لوله است، دستگاهی است که نخستین مرحله‌ی تولید اوره و واکنش ابتدایی سنتز اوره یعنی تولید کربامات آمونیم از آمونیاک و گاز کربنیک مطابق واکنش (۲) در آن انجام می‌ود.

۴- اسکرابر که برج شستشو دهنده گازها در قسمت فشار بالا (H.P) است، نیز در اصل یک مبدل حرارتی خنک کننده از نوع پوسته و لوله است که در آن عملیات کربامات سازی صورت می‌گیرد.



بر اساس این واکنش‌ها، لمکویتیس<sup>(۱)</sup> دو پیشرفت واکنش برای واکنش‌های بالا در نظر گرفت و ثابت‌های هنری را برای کربن دی اکسید و آمونیاک در مخلوط واکنش اندازه‌گیری کرد [۴]. در تحقیقات بعدی مشخص شد فرض ایده‌آل بودن مخلوط واکنش باعث ایجاد خطای زیادی در محاسبات می‌شود، چرا که سنتز آمونیاک در فشار بالا صورت می‌گیرد و نیز مخلوط واکنش یونی می‌باشد. این باعث شد مدل‌های بهتر و جامع‌تری مورد استفاده قرار گیرند. در این باره اطلاعات تجربی زیادی وجود دارد که در مراجع ذکر شده‌اند. بر همین اساس Gorlovski یک رابطه‌ی تجربی برای میزان تبدیل تعادلی در شرایط اولیه متفاوت پیشنهاد کرد [۹].

کارهای دیگری که در ارتباط با مدل‌های ترمودینامیکی و مدل ریاضی تولید اوره انجام گرفته است، توسط Kummel و Kucheryavnyi و همکارانش بود که معادله تولید اوره را به دست آوردند و از آن برای اندازه‌گیری میزان پیشرفت واکنش استفاده کردند. به طور کلی واکنش‌های زیر در سنتز اوره صورت می‌گیرد [۱۰ و ۱۲]:

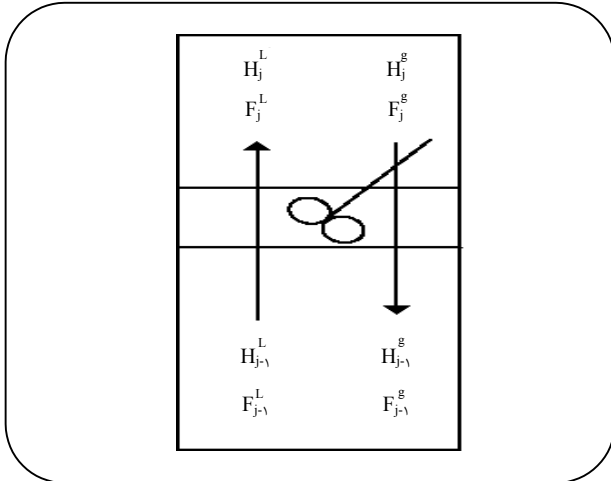


باید گفت در بیشتر و بلکه در تمامی این تحقیقات تنها راکتور اوره مورد نظر بوده است و کمتر در آنها به یک واحد کامل اوره اشاره شده است. در این تحقیق هدف اصلی این است که یک واحد اوره به صورت کامل (انتگرالی) شبیه سازی شود.

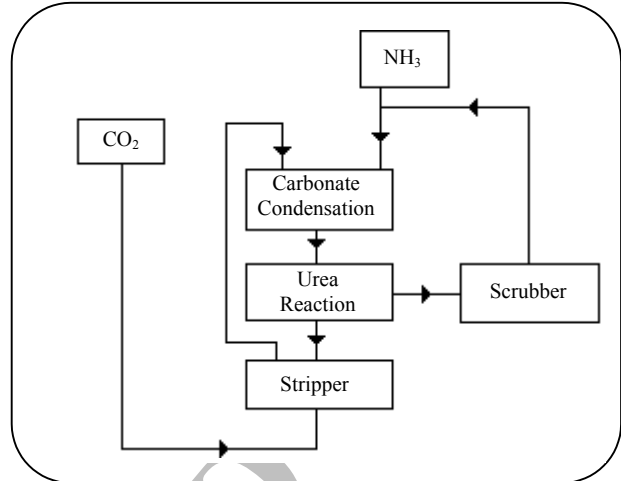
باید توجه داشت با وجود این که بیشتر نرم افزارهای رایج شبیه سازی فرایندهای شیمیایی برای طراحی برج‌های تقطیر، دستگاه‌های تبخیر آبی، لوله‌گذاری و... دارای امکانات فراوانی هستند، در تمامی این نرم افزارها امکان شبیه سازی همه انواع راکتورهای

(۱) Lemkowite

(۲) Decomposer



شکل ۲- المان در نظر گرفته شده برای شبیه سازی راکتور.



شکل ۱- شمای کلی واحد اوره.

### مدل ریاضی

در این مدل ابتدا دستگاه‌های موجود شبیه‌سازی می‌شود و سپس دستگاه معادله‌های موازنه جرم تشکیل شده و هم‌زمان حل می‌شود. معادله‌های موازنه جرم و انرژی به صورت نمونه‌ای برای راکتور نوشته می‌شود.

در مدل تانک‌های سری، راکتور واقعی به  $n$  راکتور CSTR پشت سر هم تقسیم می‌شود که حجم کل  $n$  تانک برابر با حجم راکتور واقعی است. کل زمان ماند راکتور برابر است با مجموع زمان ماند  $n$  راکتور CSTR. در این شرایط دو حالت حدی موجود است: حالت اول وقتی است که  $n=1$  شود یعنی در راکتور اختلاط کامل صورت می‌گیرد. حالت دوم نیز وقتی است که  $n=\infty$  شود، یعنی راکتور مانند یک راکتور پیستونی (PLUG) عمل کند. برای به‌دست آوردن فرمول کلی این مدل، ابتدا معادله را برای یک تانک به‌دست آورده و سپس این مدل برای  $n$  تانک بسط داده می‌شود.

به‌دلیل غیر ایده‌آل بودن راکتور، از مدل‌های ارایه شده برای راکتورهای غیر ایده‌آل استفاده می‌شود. مدل ریاضی ارایه شده بر اساس  $n$  تانک CSTR سری است. بدین صورت که کل راکتور استوانه‌ای به  $n$  تانک (راکتور) تقسیم شده و موازنه جرم و انرژی برای یک المان نوشته می‌شود. از حل موازنه‌های جرم و انرژی در این  $n$  تانک توزیع میزان تبدیل و توزیع دما به‌دست می‌آید.

### موازنه انرژی

معادله‌ی موازنه‌ی جرم برای المان  $J$  را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$F_{J,i} - F_{J-1,i} = \sum_{r=1}^r \alpha_i^r R_j^r = 1, 2, 3, \dots, nJ \quad (12)$$

زیرنویس  $J$  نشان دهنده شماره هر کدام از المان‌ها و بالانویس  $i$  و  $g$  به ترتیب نشان دهنده فاز مایع و فاز گاز هستند.  $F_{J,i}$  شدت جریان مولی جزء  $i$  در دو فاز مایع و گاز را در المان  $J$  نشان می‌دهد.  $V$  حجم هر المان،  $\alpha_i^r$  ضریب استوکیومتری جزء  $i$  در واکنش  $r$  و  $n$  تعداد کل المان‌ها یا راکتورهای CSTR را نشان می‌دهد. اجزای موجود در واکنش به صورتی که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، نام‌گذاری می‌شوند.

موازنه انرژی برای المان  $J$  را می‌توان مطابق معادله‌ی (۱۳) نوشت:

$$\sum_{i=1}^y F_{J,i}^L \bar{H}_{J,i}^L + \sum_{i=1}^y F_{J,i}^g \bar{H}_{J,i}^g + F_{\lambda} \bar{H}_{J,\lambda} + F_{\alpha} \bar{H}_{J,\alpha} - \sum_{i=1}^y F_{J-1,i}^L \bar{H}_{J-1,i}^L - \sum_{i=1}^y F_{J-1,i}^g \bar{H}_{J-1,i}^g - F_{\lambda} \bar{H}_{J-1,\lambda} - F_{\alpha} \bar{H}_{J-1,\alpha} + V \sum_{r=1}^r R_j^r \Delta \bar{H}_J = Q_J \quad (13)$$

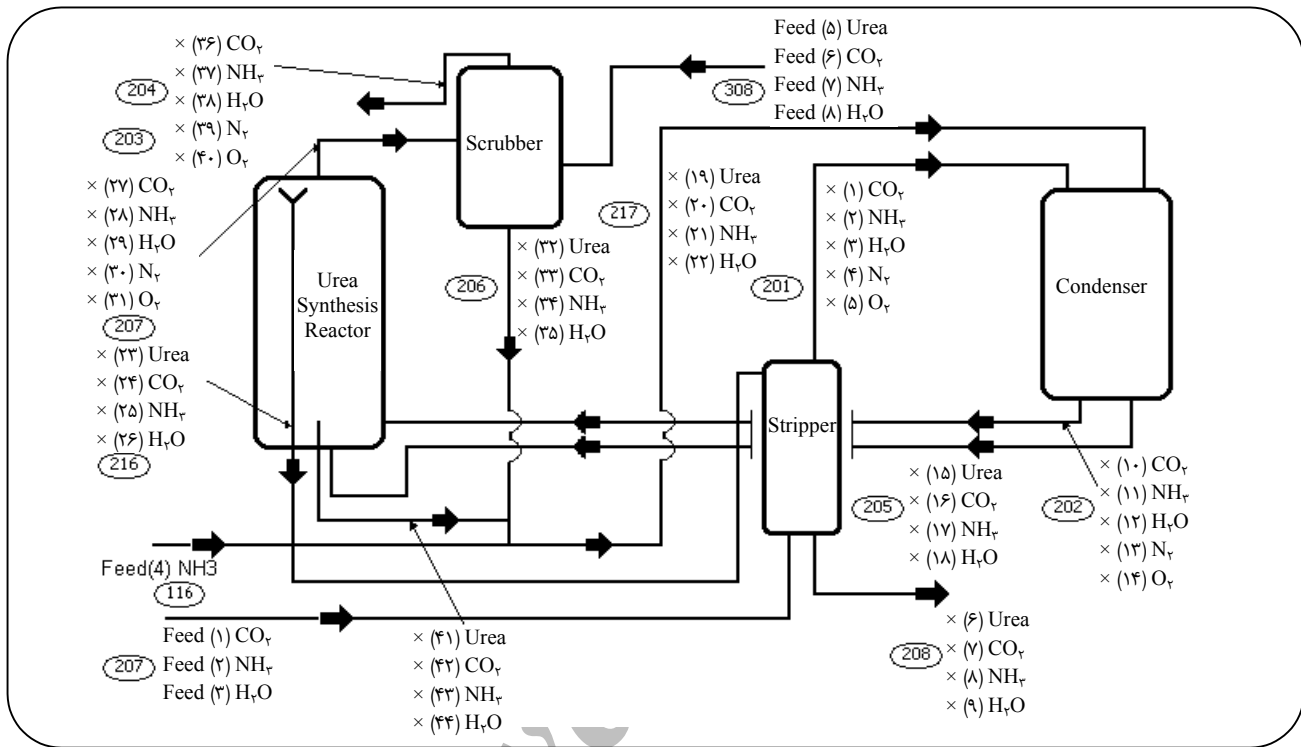
ضریب فوگاسیته هر جزء در مخلوط گاز  $\Phi_i(T,P,y)$  به وسیله‌ی معادله‌ای که توسط Nakamura پیشنهاد شده است به دست آورده می‌شود. معادله‌های حالت Nakamura و همکارانش به صورت زیر است [۵، ۶]:

$$P = \frac{RT}{v} \left[ \frac{1-\varepsilon + \varepsilon^2 - \varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^3} \right] - \frac{a}{v(v+c)} \quad (15)$$

$\varepsilon$  چگالی کاهیده است که تابع اندازه هسته مولکول و مقاومت نیروهای جاذبه است.

جدول ۱- شماره اجزای موجود در مخلوط واکنش تولید اوره

شماره جزء	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
جزء	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> NCOO <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>



شکل ۳- جریان‌های موجود در واحد اوره مجتمع پتروشیمی شیراز.

$N_i^0$  بیانگر مول‌های جزء  $i$  درون ظرف واکنش در حالت اولیه است که در اینجا تعداد مول‌های اولیه اجزاء به عنوان معلومات مسأله است.

همه معادله‌هایی که ذکر شد برای دستگاه‌های جانبی واحد اوره به ویژه کندانسور و اسکرابر درست هستند، با این تفاوت که کلیه واکنش‌های در نظر گرفته شده تعادلی هستند و مقدار گرما در معادله انرژی برابر است با:

$$Q = m_w C_p \Delta t \quad (26)$$

$m_w$  نشانگر شدت جریان آب خنک کننده در اسکرابر و کندانسور به عنوان مبدل حرارتی است.

پس از شبیه‌سازی کل دستگاه‌ها می‌بایست کل واحد به صورت انتگرال شبیه‌سازی شود. برای شبیه‌سازی کل واحد به صورت انتگرال روی هر دستگاه موازنه جرمی نوشته می‌شود. سپس

در معادله‌ها لازم است رابطه‌هایی برای کسر مولی اجزاء در دو فاز به دست آورده شود. در زیر رابطه‌های بین مقدار پیشرفت واکنش ( $\epsilon_r$ ) و تعداد مول‌های اجزاء در دو فاز به دست آورده شده است:

$$N_{CO_2}^g + N_{CO_2}^1 - N_{CO_2}^0 = -\epsilon_1 - \epsilon_2 \quad (19)$$

$$N_{NH_3}^g + N_{NH_3}^1 - N_{NH_3}^0 = -2\epsilon_1 - \epsilon_2 \quad (20)$$

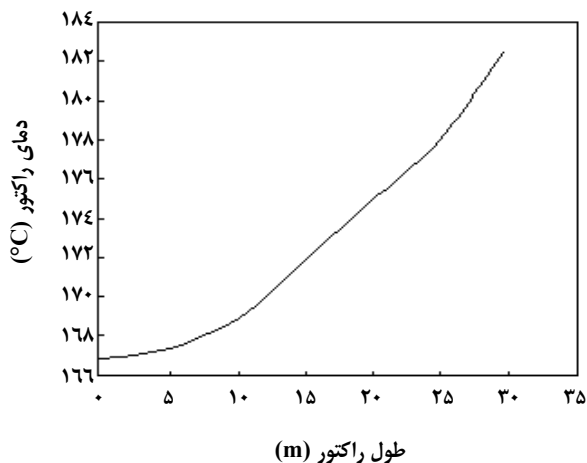
$$N_{H_2O}^g + N_{H_2O}^1 - N_{H_2O}^0 = -\epsilon_2 - \epsilon_3 \quad (21)$$

$$N_{NH_4^+}^1 = \epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_3 \quad (22)$$

$$N_{NH_2COO^-}^1 = \epsilon_1 - \epsilon_3 \quad (23)$$

$$N_{HCO_3^-}^1 = \epsilon_2 \quad (25)$$

$$N_{NH_2CONH_2}^1 = \epsilon_3 \quad (26)$$



شکل ۴- نمودار توزیع دما در طول راکتور بر اساس نتیجه‌های مدل.

### روش حل مدل

در ابتدا روش حل معادله‌ها برای شبیه‌سازی راکتور بیان می‌شود. الگوریتم محاسباتی برای حل این معادله‌ها را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- دمای سیستم و مقادیرهای اولیه نسبت  $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$  و  $\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2$  به عنوان ورودی برنامه داده می‌شود.

۲- مقادیر اولیه ضریب‌های فعالیت برابر یک قرار داده می‌شود.

۳- مقدار پیشرفت واکنش (۳)، حدس زده می‌شود.

۴- با حل سه معادله تعادل فاز و دو معادله تعادل شیمیایی برای دو واکنش (۱) و (۲) مقدار پیشرفت دو واکنش به دست می‌آید.

۵- با توجه به مقادیرهای کسر مولی اجزای فاز مایع به دست آمده از مرحله (۴) ضریب‌های فعالیت حساب شده و در معادله‌های تعادل فاز و دو معادله تعادل شیمیایی واکنش‌های (۱) و (۲) جایگزین شده و مقدار پیشرفت واکنش‌های (۱) و (۲) به دست می‌آید. این عمل تا زمان هم‌گرایی مرحله (۴) و (۵) ادامه می‌یابد.

۶- با به دست آمدن ضریب‌های فعالیت اجزا و همچنین مقدار پیشرفت واکنش‌های (۱) و (۲) به وسیله‌ی معادله تعادل فاز و مقدار پیشرفت واکنش (۳) به دست می‌آید. این عمل تا زمان هم‌گرایی مرحله‌های (۳) و (۶) ادامه می‌یابد.

۷- پایان محاسبه‌ها:

پس از حل این معادله‌ها و با داشتن کسر مولی اجزا در دو فاز در هر دما، تمام ترم‌های موازنه جرم و موازنه انرژی مشخص می‌شوند و بدین ترتیب اهداف شبیه‌سازی تامین می‌شود. برای شبیه‌سازی کل واحد به صورت انتگرالی از این روند استفاده می‌شود:

معادله‌ها به طور هم‌زمان حل می‌شوند. در شکل ۴ نمایی کلی از واحد اوره پتروشیمی شیراز آورده شده است. جریان‌های موجود با شماره ویژه خود نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۴، ۴ مجهول وجود دارد که باید ۴ معادله برای این مجهول‌ها نوشته شود.

با توجه به این‌که فشار در استریپر کاهش می‌یابد، مقداری اوره به کربامات و در نهایت به کربن دی‌اکسید و آمونیاک تبدیل می‌شود که در موازنه جرمی وارد می‌شود. واکنش‌های کلی که برای موازنه جرم در نظر گرفته می‌شود، واکنش‌های (۲) و (۳) هستند. معادله‌هایی که برای استریپر می‌توان نوشت به قرار زیر است:

موازنه جرمی اوره:

$$f(1) = x(23) - \text{Urea Consumption in Stripper} - x(6) \quad (27)$$

موازنه جرمی کربن دی‌اکسید:

$$f(2) = x(24) + \text{Feed}(1) + \text{Urea Consumption in Stripper} - x(1) - x(7) \quad (28)$$

موازنه جرمی آمونیاک:

$$f(3) = x(25) + (2 * \text{Urea Consumption in Stripper}) - x(2) - x(8) \quad (29)$$

موازنه جرمی آب:

$$f(4) = x(26) + (-\text{Urea Consumption in Stripper}) - x(3) - x(9) \quad (30)$$

موازنه جرمی نیتروژن:

$$f(5) = \text{Feed}(2) - x(4) \quad (31)$$

موازنه جرمی اکسیژن:

$$f(6) = \text{Feed}(3) - x(5) \quad (32)$$

به این صورت برای سایر دستگاه‌های موجود، موازنه جرمی بسته می‌شود. نوشتن معادله‌های موازنه‌ی جرم برای سایر دستگاه‌های موجود در حلقه منجر به تشکیل یک دستگاه معادله با ۴۴ معادله و ۴۴ مجهول می‌شود که از حل هم‌زمان این معادله‌ها، کل جریان‌های موجود در واحد محاسبه می‌شود. دستگاه معادله‌های حاضر از یک روش عددی موسوم به هم‌گرایی چند بُعدی نیوتن حل می‌شود.

جدول ۳- نتیجه‌های مدل و اطلاعات تجربی در فاز مایع برای راکتور اوره.

اجزاء درفازمایع (i)	شدت جریان (kmol/day)	شدت جریان (kmol/day)
اجزاء	نتیجه‌های مدل	اطلاعات تجربی
NH <sub>3</sub> (in)	۱۱۶۱۸۰	۱۱۷۳۵۶
NH <sub>3</sub> (out)	۷۹۵۸۰	۸۰۰۸۲
CO <sub>2</sub> (in)	۳۸۳۳۰	۴۱۳۳۴
CO <sub>2</sub> (out)	۱۸۴۱۰	۲۰۱۶۳
H <sub>2</sub> O (in)	۱۸۷۰۰	۱۸۳۸۳
H <sub>2</sub> O(out)	۴۵۶۶۰	۴۵۳۴۴
Urea (in)	۱۷۰	۲۰۸
Urea (out)	۲۵۴۹۰	۲۶۶۰۹

جدول ۴- نتیجه‌های مدل و اطلاعات تجربی در فاز گاز برای راکتور اوره.

اجزاء درفازمایع (i)	شدت جریان (kmol/day)	شدت جریان (kmol/day)
اجزاء	نتیجه‌های مدل	اطلاعات تجربی
NH <sub>3</sub> (in)	۳۲۱۲۹	۳۲۳۸۱
NH <sub>3</sub> (out)	۱۵۴۲۲	۱۳۴۳۳
CO <sub>2</sub> (in)	۱۰۴۴۰	۱۰۷۹۴
CO <sub>2</sub> (out)	۴۶۲۰	۴۲۴۹
H <sub>2</sub> O (in)	۱۶۶۰	۱۶۸۷
H <sub>2</sub> O(out)	۷۵۰	۷۲۶
N <sub>2</sub> (in)	۱۳۸۷	۱۳۸۷
N <sub>2</sub> (out)	۱۳۸۷	۱۳۸۷
O <sub>2</sub> (in)	۲۱۳	۲۱۳
O <sub>2</sub> (out)	۲۱۳	۲۱۳

شکل ۴ توزیع دما در راکتور را بر حسب طول آن نشان می‌دهد. این شکل سیر صعودی سریع دما در طول راکتور را نشان می‌دهد. دلیل این امر گرمازا بودن واکنش کلی تشکیل اوره است. این روند افزایش دما حاکی از آن است که در طول این راکتور واکنش به طور کامل به شرایط تعادلی نزدیک نمی‌شود. این نتیجه‌ها با داده‌های موجود برای *Isla* راکتور واحد پتروشیمی خراسان متفاوت است.

هر گاه فشار کندانسور افزایش یابد، جریان خروجی از آن مقدار مایع بیشتری داشته و در نتیجه محیط مساعدتری برای تولید اوره به وجود می‌آید. البته افزایش فشار نباید به حدی باشد که باعث شود گاز کمتری به راکتور برسد. در این صورت در یک راکتور با طول ثابت، با افزایش فشار کندانسور درصد تبدیل بالاتری حاصل می‌شود. همچنین در این حالت اگر درصد تبدیل ثابت فرض شود، طول راکتور کاهش می‌یابد.

نتیجه‌های حاصل از شبیه سازی و اطلاعات به دست آمده از واحد اوره مجتمع پتروشیمی شیراز، در مورد اسکرابر در جدول ۵ نشان داده شده است. این نتیجه‌ها نیز توافق خوبی را بین مدل و داده‌های تجربی نشان می‌دهد.

نتیجه‌های حاصل از شبیه سازی و اطلاعات به دست آمده از واحد اوره مجتمع پتروشیمی شیراز در مورد استریپر در جدول ۶ نشان داده شده است.

۱- ابتدا برای مقادیر ثابتی که در دستگاه معادله‌ها وجود دارند مقادیرهای اولیه حدس زده می‌شود.

۲- معادله‌های ذکر شده به وسیله روش هم‌گرایی چند بعدی نیوتن، به طور هم‌زمان حل می‌شود.

۳- پس از حل دستگاه معادله‌ها مشخصات جریان‌های ورودی تمامی دستگاه‌ها تعیین می‌شود. با داشتن مقادیرهای ورودی هر دستگاه، خروجی دستگاه محاسبه می‌شود. در صورتی که خروجی محاسبه شده با داده‌های حاصل از حل دستگاه معادله‌ها برابر باشد و سایر خروجی‌ها نیز با داده‌های حاصل از دستگاه معادله‌ها هم‌خوانی داشته باشد، برنامه به اتمام رسیده، در غیر این صورت مقادیرهای حدس اولیه تصحیح شده و دستگاه معادله‌ها حل می‌شوند و این کار تا زمان هم‌گرایی کل دستگاه‌ها ادامه می‌یابد.

### نتیجه‌ها و بحث

به منظور ارزیابی دقت مدل به کار برده شده برای راکتور سنتز اوره، نتیجه‌های حاصل از شبیه سازی و اطلاعات به دست آمده از مجتمع پتروشیمی شیراز در جدول‌های ۳ و ۴ به صورت مقایسه‌ای نشان داده شده است. این نتیجه‌ها توافق خوبی را بین مدل و داده‌های تجربی نشان می‌دهد. در این جدول میزان دبی اجزای متفاوت در دو فاز مایع و بخار آورده شده است.

جدول ۵ - نتیجه‌های مدل و اطلاعات تجربی در فاز گاز و مایع اسکرابر.

اجزاء در فاز مایع (i)	شدت جریان (kmol/day)	شدت جریان (kmol/day)
اجزاء	نتیجه‌های مدل	اطلاعات تجربی
NH <sub>3</sub> (liquid)	۲۱۸۵۲	۲۵۵۱۲
NH <sub>3</sub> (gas)	۲۸۰۵	۲۵۰۲
CO <sub>2</sub> (liquid)	۹۲۵۷	۱۰۱۶۰
CO <sub>2</sub> (gas)	۵۷	۱۶۷
H <sub>2</sub> O (liquid)	۱۵۴۰۸	۱۵۲۱۵
H <sub>2</sub> O (gas)	۱۳	۶۶
Inert (liquid)	-	-
Inert (gas)	۱۳۸۷	۱۳۸۷
Urea (liquid)	۰	۲۷
O <sub>2</sub> (gas)	۲۱۳	۲۱۳

جدول ۶ - نتیجه‌های مدل و اطلاعات تجربی در فاز گاز و مایع استریپر.

اجزاء در فاز مایع (i)	شدت جریان (kmol/day)	شدت جریان (kmol/day)
اجزاء	نتیجه‌های مدل	اطلاعات تجربی
NH <sub>3</sub> (liquid)	۲۱۸۵۲	۲۵۵۱۲
NH <sub>3</sub> (gas)	۲۴۱۰	۲۵۰۲
CO <sub>2</sub> (liquid)	۹۲۵۷	۱۰۱۶۰
CO <sub>2</sub> (gas)	۵۷	۱۶۷
H <sub>2</sub> O (liquid)	۱۵۴۰۸	۱۵۲۱۵
H <sub>2</sub> O (gas)	۱۳	۶۶
Inert (liquid)	-	-
Inert (gas)	۱۳۸۷	۱۳۸۷
Urea (liquid)	۰	۲۷
O <sub>2</sub> (gas)	۲۱۳	۲۱۳

## نتیجه‌گیری نهایی

نتیجه‌هایی که از مدل ترمودینامیکی و سینتیکی واحد سنتز اوره و نتیجه‌های تجربی می‌توان گرفت به شرح زیر است:

۱- مدل ترمودینامیکی و سینتیکی سیستم سنتز اوره کمک می‌کند تا بتوان اثر پارامترهای متفاوت از قبیل دما و دبی اجزاء خوراک را روی دبی خروجی اوره از راکتور بررسی کرد.

۲- اگر چه مدل ارائه شده برای پیش‌گویی رفتار سیستم "آب - آمونیاک - کربن دی‌اکسید - اوره" در شرایط سنتز اوره پیشنهاد شده است، به کمک آن می‌توان رفتار سیستم "آب - آمونیاک - کربن دی‌اکسید" را در شرایط دیگر نیز بررسی کرد.

۳- نتیجه‌های حاصل از مدل، توافق خوبی با نتیجه‌های تجربی نشان می‌دهد.

۴- در طول این راکتور واکنش به طور کامل به شرایط تعادلی نزدیک نمی‌شود. این نتیجه‌ها با داده‌های موجود برای راکتور واحد پتروشیمی خراسان متفاوت است.

## فهرست علائم و نشانه‌ها

- اثر متقابل جزء ۳، ۱  $B_{3,1}$   
 فوگاسیته استاندارد به صورت مایع خالص جزء  $f_i^o$   
 در فشار صفر (atm)  $f_i$   
 نزدیک‌ترین فاصله بین یون‌ها (cm)  $b$

- ضریب‌های معادله‌ی (۳۱)  $C_{i,r}$   
 آنتالپی مولی جزیی جزء  $i$  (j/grmol)  $\bar{H}_i$   
 ثابت هنری جزء  $i$  در حلال  $z$   $H_{i,j}$   
 فاز گاز  $g$   
 ثابت تعادل شیمیایی واکنش  $r$   $K_r$   
 نسبت مولی NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>  $L$   
 فاز مایع  $L$   
 پارامتر حجمی UNIQUAC مربوط به جزء  $i$   $r_i$   
 کسر مولی جزء  $i$  در فاز گاز  $y_i$   
 عدد همپایگی معادلات UNIQUAC  $z$   
 دمای مطلق (K)  $T$   
 حجم مولی جزء  $i$  در فاز مایع (cm<sup>3</sup>/grmol)  $v_i$   
 حجم مولی جزء  $i$  در محلول فاز رقیق مایع (cm<sup>3</sup>/grmol)  $v_i^o$   
 کسر مولی جزء  $i$  در فاز مایع  $x_i$   
 فشار مطلق (atm)  $P$   
 نسبت مولی آب به کربن دی‌اکسید ورودی به راکتور  $W$   
 جرم مولکولی مربوط به جزء  $i$  (gr/grmol)  $M_i$   
 فشار بخار جزء  $i$  (atm)  $p_i^{sat}$   
 پارامتر سطحی UNIQUAC مربوط به جزء  $i$   $q_i$   
 تعداد بار هر یون  $Z_i$   
 مولالیته جزء  $i$  موجود در محلول مایع (gr solute/1000 gr solvent)  $m_i$

$\gamma_i^\infty$	ضریب فعالیت جزء $i$ در فاز مایع در حالت رقیق بی‌نهایت	R	ثابت گازها (atm.cm <sup>3</sup> /g.mol.K)
$\varepsilon_r$	مقدار پیشرفت واکنش	$N_i$	تعداد مول‌های جزء $i$
$\theta_i$	کسری از کل سطح‌های اجزای مربوط به جزء $i$		
$\phi_i$	ضریب فوگاسیته جزء $i$ در فاز گاز	C	<b>بالا نویسی</b> Combinatorial
		DH	دبای هوکل
		R	باقی‌مانده

**حروف یونانی**

$\gamma_i$	تاریخ دریافت: ۱۱/۱۲/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴/۳/۹	ضریب فعالیت جزء $i$ در فاز مایع
------------	--	---------------------------------

**مراجع**

- [1] Cho, G.T., "Urea, Its Properties and Manufacture", Chao's Institute, Ed: Taipei, Taiwan, (1967).
- [2] Stamicarbon staff, "Stamicarbon Dioxide Stripping Urea Process In Hand Book of Chemical Production Processes", Meters, R. A., Ed, Mc Graw Hill, New York, Section 3.11 (1986).
- [3] Frejacques, M., Theoretical Basis of The Industrial Synthesis of Urea, *Chem. Ind*, **60**(1), p.22 (1948).
- [4] Othmer, K., "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & S, New York, Second Edithion, Vol. 21, pp.43-44 (1990).
- [5] Kawasumi, S., Equilibrium of The CO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-Urea-H<sub>2</sub>O System Under High Pressure and Temperature, III, *Chem. Soc., JPA*, **25**(4), p.218 (1953 a).
- [6] Kawasumi, S, Equilibrium of The CO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-Urea-H<sub>2</sub>O System Under High Pressure and Temperature and Vapor Composition, *Bull. Chem. Soc., JPA*, **25**(4), p.222 (1953 b).
- [7] Mavrovice, I., Find Equilibrium Urea Yield, *Hydrocarbon Process*, **23**, p.161 (1971).
- [8] Kotula, E., A Vapor Liquid Equilibrium Model at The NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Urea System at Elevated Pressure, *J.Chem.Technol. Biothechnol*, **31**, p.103 (1981).
- [9] Inoue, S., Equilibrium of Urea Synthesis, *Bull.Chem.Soc. Jpn*, **45**(5), p.1339 (1972).
- [10] Kucheryavyi, V., Kinetic Equation for Urea Synthesis From Ammonia and Carbon Dioxide in a Flow Column Under Pressure, *Zh.Prikl. khim*, **43**(9), p.2120 (1997).
- [11] Hatch, T.F. and Pigford, R.L, Simultaneous Absorption of Carbon Dioxide and Ammonia in Water, *Ind.Eng.Chem.Fundam*, **1**(3), p.209 (1962).
- [12] Isla, M., Thermodynamic Framework: Simulation of a Urea Synthesis, II, *Ind. Chem. Eng. Res*, **32** (11), p.2662 (1993).
- [13] Bernardis, M., NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O VLE Calculation Using an Extended UNIQUAC Equation, *AICHE. J*, **35**(2), p. 314 (1989).