

بهینه‌سازی ترمودینامیکی فرایند تولید آمونیاک با استفاده از روش تحلیل اکسرژی

یاسر خجسته، مرتضی بقالها*⁺، داود رشتچیان

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۹۴۶۵

چکیده: روش تحلیل اکسرژی به عنوان روشی که توانایی محاسبه کیفیت انرژی در کل فرایند را به صورت کمی دارد شناخته شده است. در این تحقیق، تلفات اکسرژی در فرایند تولید آمونیاک با استفاده از خوراک گاز طبیعی که شامل فرایندهای تولید گاز سنتز، جذب CO_2 و فرایند سنتز آمونیاک است، محاسبه شده است. برای شبیه‌سازی کامل واحد از نرم‌افزارهای *Design II* و *Aspen Plus* استفاده شده است. در واحد تولید آمونیاک، بازده اکسرژی قسمت‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفته و دو روش برای افزایش بازده کلی واحد ارایه شده است. در روش پیشنهادی اول، غلظت‌های CO_2 و CO ورودی به واحد متانایزر کاهش داده شده است. در روش پیشنهادی دوم، از یک ریویلر جانبی روی سینی خوراک برج دفع واحد جذب CO_2 استفاده شده است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از روش پیشنهادی اول، بازده اکسرژی کل واحد سنتز به میزان ۰/۸۳ درصد افزایش یافته و میزان اتلاف حدود ۱/۸ MW کاهش یافته است. با استفاده از روش دوم نیز میزان اتلاف اکسرژی واحد جذب به میزان ۷/۲ درصد معادل ۰/۸۶۵ MW کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی: واحد آمونیاک، جذب CO_2 ، بازده فرایند، اکسرژی، اتلاف اکسرژی، بهینه‌سازی فرایند.

KEY WORDS: Ammonia plant, CO_2 absorption, Process efficiency, Exergy, Exergy losses, Process optimization.

مقدمه

یکدیگر باشند و در مرحله بعدی بتوان بازده کلی واحد را مورد بررسی و محاسبه قرار داد [۲]. بنابراین، نه تنها باید کار و گرمای مبادله شده بین فرایند و محیط اطرافش مورد توجه قرار گیرد بلکه همچنین باید سطح دمای مربوط به حرارت منتقل شده را نیز در نظر داشت که به صورت کار معادل به وسیله‌ی اصل کارنو محاسبه شود. افزون بر اصل کارنو، برای تعیین دقیق اکسرژی تلف شده باید کار معادل اجزای شیمیایی موجود در فرایند را نسبت به محیط محاسبه کرد. کار معادل هر جریان فرایند - شامل کاری که می‌توان به واسطه ترکیب شیمیایی آن کسب کرد - را سپس می‌توان به همراه انواع دیگر انرژی (شامل گرما، کار محوری

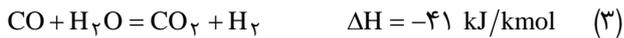
در بسیاری از فرایندهای صنایع شیمیایی، فرایندهای متفاوتی برای تبدیل انرژی وجود دارد. به عنوان مثال، در فرایند تولید آمونیاک، گاز طبیعی به عنوان ماده با ارزش موجود در خوراک است که برای تولید هیدروژن به کار می‌رود و هیدروژن تولید شده طی واکنش سنتز با نیتروژن تبدیل به آمونیاک می‌شود [۱]. افزایش بازده انرژی در صنایع متفاوت شیمیایی همواره یکی از هدف‌های فنی مهم پژوهشگران و مهندسان بوده است. دلیل استفاده از روش اکسرژی در فرایندهای شیمیایی نیز به این جهت است که به کمک آن می‌توان انواع انرژی مانند انرژی الکتریکی و انرژی مکانیکی را به یک مقیاس تبدیل کرد که قابل مقایسه با

+E-mail: baghalha@sharif.edu

*عهده دار مکاتبات

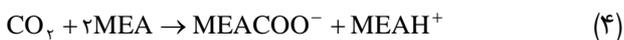


واحد سوم (R-HTS ۱۰۴)، واحد تبدیل CO (واکنش شیفت گاز - آب) با بخار است که طبق واکنش زیر انجام می‌شود:



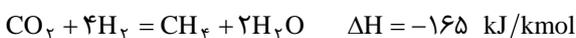
در واحدهای مدرن، تبدیل CO به طور معمول در دو مرحله انجام می‌شود. گاز تبدیل شده که شامل CO_2 ، N_2 ، H_2 و برخی ناخالصی‌هاست وارد واحد جذب در شکل ۲ می‌شود تا CO_2 به وسیله فرایند جذب با جاذب مایع جدا شود. برای تعیین مقادیرهای K-Value از مدل ترمودینامیکی SKDK استفاده شده است. مدل ترمودینامیکی SKDK^(۱) به شکل عملی برای محاسبه تعادل‌های دوفازی و سه‌فازی در سیستم‌های آب - هیدروکربن مناسب است. این روش بر اساس معادله حالت بهبود یافته Soave-Redlich-Kwong است [۴]. برای تعیین مقادیرهای آنتالپی و چگالی همه مواد از معادله Peng-Robinson استفاده شده است.

برای شبیه‌سازی واحد جذب CO_2 ، از نرم‌افزار Aspen Plus استفاده شده است. جذب با استفاده از MEA و طبق واکنش ساده شده زیر انجام می‌گیرد:



محاسبه‌های Aspen Plus بر اساس روش موسوم به اجزای مجازی^(۲) انجام می‌گیرد. به این معنی که نتیجه‌ها به صورت اجزای مولکولی (MEA یا CO_2) گزارش داده می‌شود و نه به صورت الکترولیت‌ها، البته اطلاعات مربوط به جزء مولی الکترولیت‌ها در نتیجه‌های نرم‌افزار موجود است. این روش باعث هم‌گرا شدن سریع‌تر محاسبه‌ها، بدون از دست دادن کیفیت نتیجه می‌شود.

در گاز خروجی از واحد جداسازی CO_2 ، هنوز مقداری CO و CO_2 وجود دارد که طبق واکنش‌های زیر در واحد متاناسیون (شکل ۱- واحد R-Methanator ۱۰۶) حذف می‌شوند.



گاز سنتز سپس تا فشار ۳۰ MPa مطابق شکل ۳ متراکم شده و به واحد نهایی (واحد تراکم و سنتز) خورنده می‌شود که آمونیاک طبق واکنش زیر تولید می‌شود [۳]:

و انرژی الکتریکی) برای محاسبه اتلاف اکسرژی در کل فرایند استفاده کرد.

در مورد تحلیل اکسرژی واحدهای شیمیایی، پژوهشی در سال‌های اخیر انجام شده که در آخرین مورد آن، واحد سنتز آمونیاک از نظر اتلاف توان مورد بررسی قرار گرفته است [۳]. البته در پژوهشی که توسط Kirova انجام شد، تنها بخش تولید آمونیاک از گاز سنتز مورد بررسی قرار گرفته و بخش تولید گاز سنتز از نظر اکسرژی بررسی نشده است. در این تحقیق، کل اتلاف اکسرژی کل واحد آمونیاک شامل واحد تولید گاز سنتز، جذب CO_2 و تولید آمونیاک از گاز سنتز مورد بررسی قرار می‌گیرند.

شبیه‌سازی فرایند تولید آمونیاک

شبیه‌سازی واحد برای تولید 2485.8 Kg/mol/h آمونیاک با استفاده از گاز طبیعی و با استفاده از نرم‌افزار تجاری Design II انجام شده است. شبیه‌سازی شامل سه قسمت است:

۱- فرایند تولید گاز سنتز، شامل واحدهای ریفرمینگ، شیفت گاز - بخار و متاناسیون (شکل ۱).

۲- فرایند جذب شیمیایی CO_2 . به دلیل وجود اجزای یونی در سیستم، این بخش با استفاده از نرم‌افزار Aspen plus شبیه‌سازی شده است (شکل ۲).

۳- فرایند سنتز آمونیاک به روش فرایند Kellogg (شکل ۳). در شکل ۱ نمایی از شبیه‌سازی واحد تولید گاز سنتز به وسیله نرم‌افزار Design II نشان داده شده است. در این فرایند گاز طبیعی در فشار ۴ MPa به همراه بخار به تبدیل کننده اولیه خورنده می‌شود. در این واحد، لوله‌های بسیاری وجود دارد که با کاتالیست پر شده‌اند. معادله (۱) واکنش گرماگیر متان با بخار در دمای بیشتر از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در لوله‌ها را نشان می‌دهد.

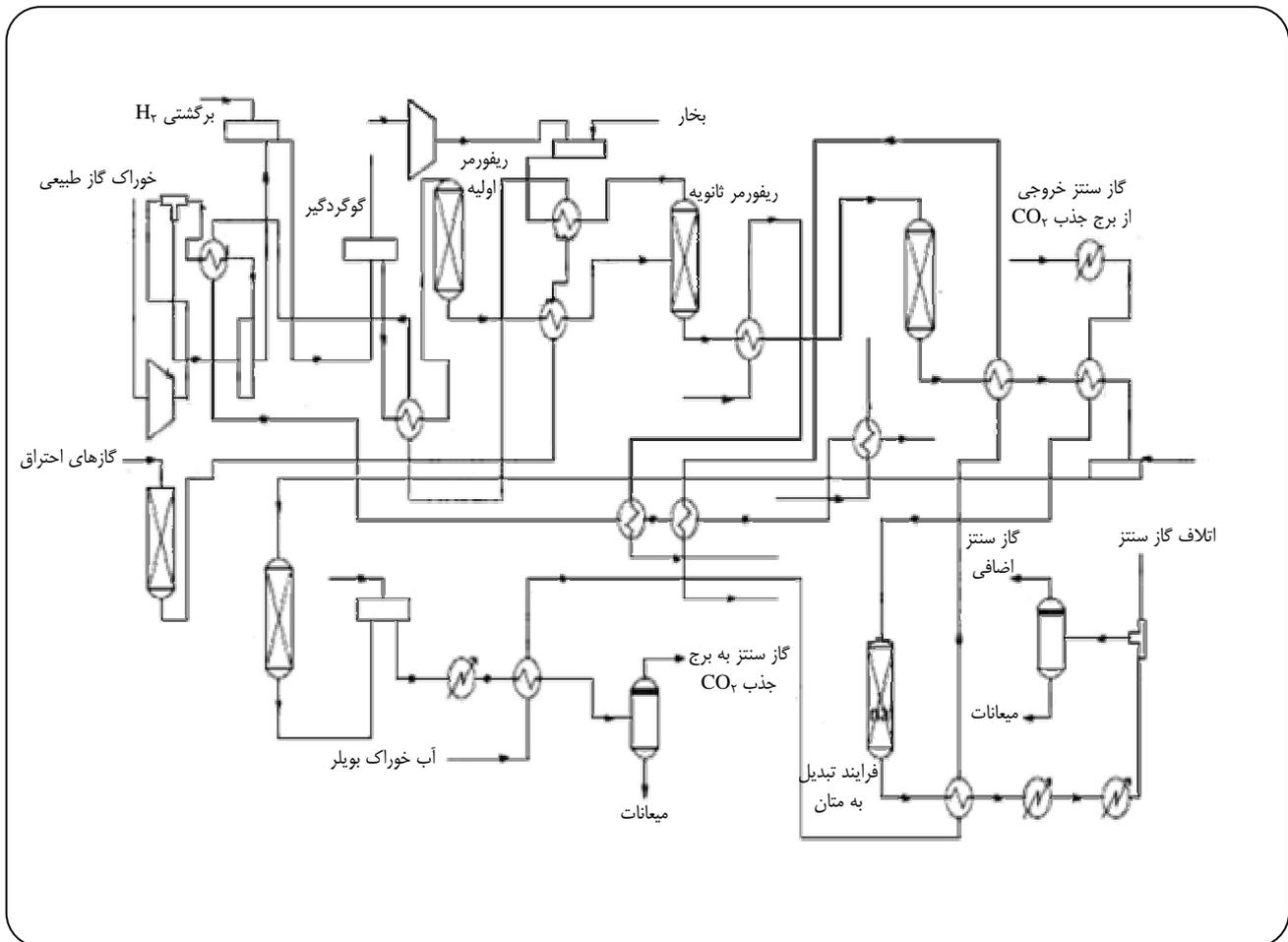


برای تامین گرمای مورد نیاز واکنش و رسیدن به دمای بالا، گاز طبیعی در فضای خارجی لوله‌های تبدیل کننده سوزانده می‌شود. گاز خروجی از تبدیل کننده اولیه شامل CO_2 ، CO، H_2 و متان و آب واکنش نداده به همراه دیگر ناخالصی‌ها است.

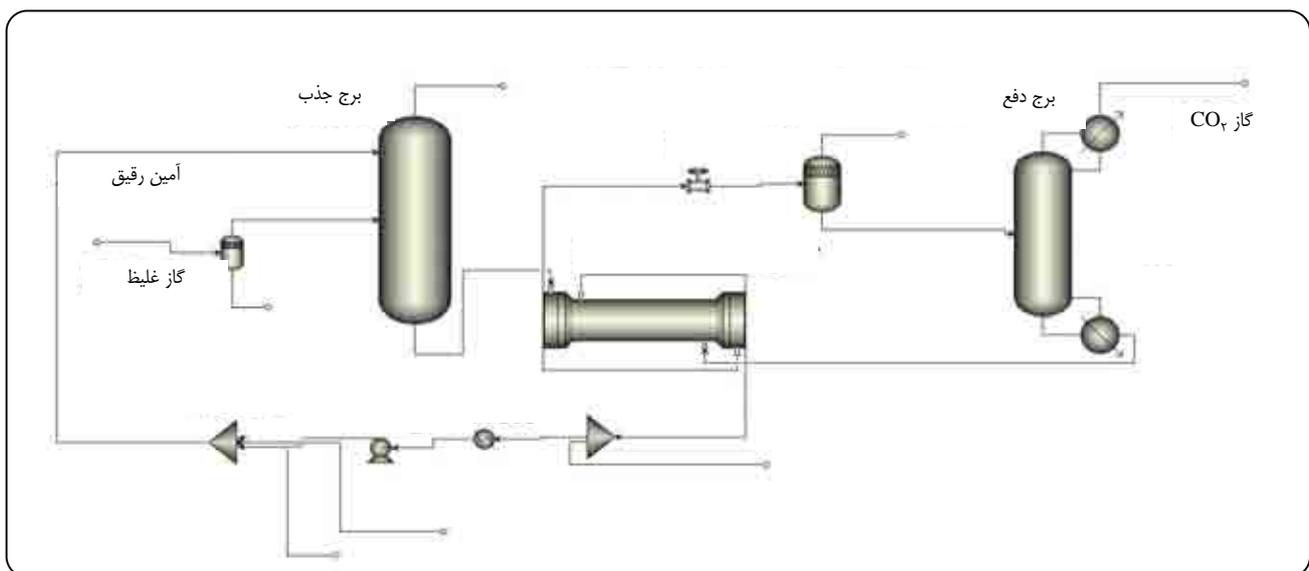
واحد دوم (R-Secondary Reformer ۱۰۳)، یک واحد تبدیل کاتالیستی ثانویه گرمازا است که متان واکنش نداده را به وسیله هوا و در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد طبق معادله (۲) تبدیل می‌کند.

(۱) Soave-kabadi-danner

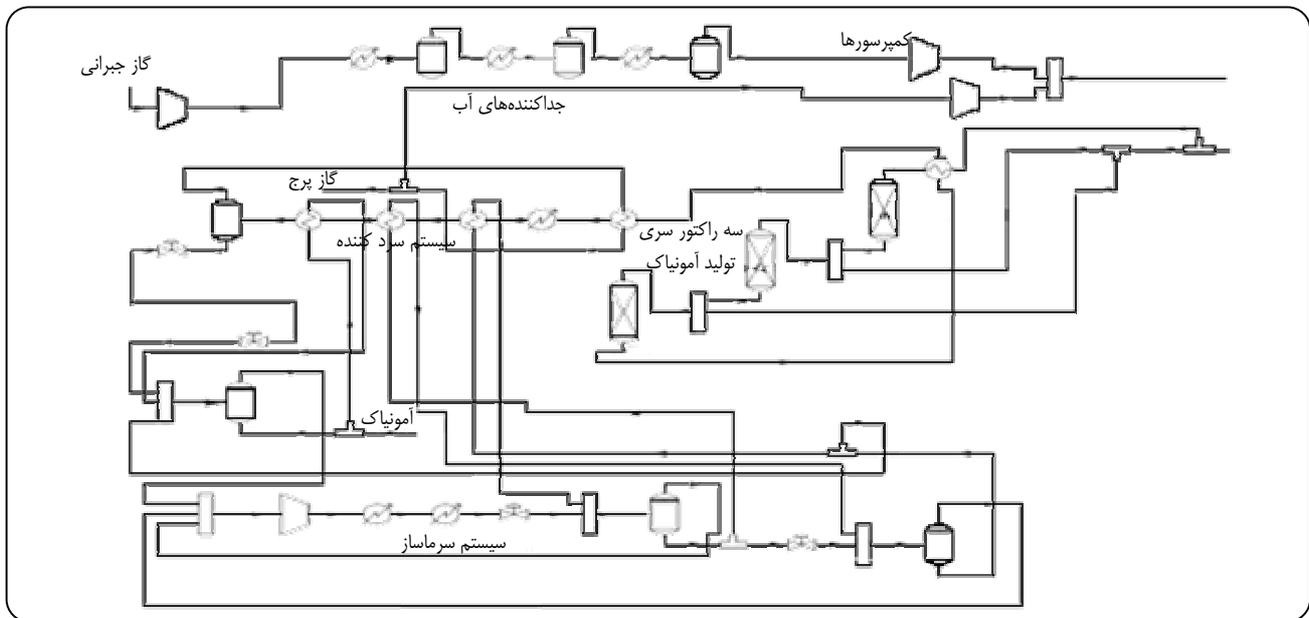
(۲) Apparent components



شکل ۱- نمودار جریان فرایند تولید گاز سنتز از گاز طبیعی، شبیه‌سازی شده با استفاده از نرم‌افزار Design II.



شکل ۲- نمودار جریان فرایند جذب کربن دی‌اکسید در حلال MEA، شبیه‌سازی شده با استفاده از نرم‌افزار Aspen Plus.



شکل ۳- نمودار جریان فرایند تولید آمونیاک از گاز سنتز، شبیه‌سازی شده با استفاده از نرم‌افزار Design II.

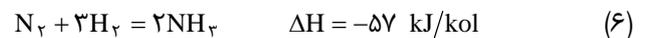
انرژی است که این استاندارد به صورت اکسرژی سیستم معرفی شده است. اکسرژی یک سیستم جریانی (بدون تغییر شیمیایی) ماکسیمم کاری است که از بابت رساندن سیستم به حالت تعادل با محیط به دست می‌آید و به صورت زیر است

$$Ex = Ex_k + Ex_p + Ex_{ph} + Ex_{ch} \quad (7)$$

در بیشتر فرایندها از دو بخش اول معادله‌ی قبل (اکسرژی جنبشی و پتانسیل) می‌توان صرف‌نظر کرد. عبارت سوم معادله، اکسرژی فیزیکی یک جریان است که عبارت از ماکسیمم کاری است که یک جریان ماده از حالت اولیه تا حالت تعادل با محیط در دمای T_0 و فشار P_0 تولید می‌کند. اکسرژی فیزیکی تنها کار تولید شده به خاطر تغییر دما و فشار جریان را در نظر می‌گیرد و از رابطه‌ی زیر قابل محاسبه است:

$$Ex_{ph} = c_p (T - T_0) - T_0 (c_p \ln(T/T_0) - R \ln(P/P_0)) \quad (8)$$

اکسرژی شیمیایی ماکسیمم کاری است که یک جریان ماده از حالت موجود در محیط به حالت مرده سیستم به خاطر ترکیب مواد موجود در جریان تولید می‌کند [۵]. اکسرژی شیمیایی را می‌توان از معادله‌ی زیر برای یک جریان ماده محاسبه کرد، که Ex_{chi} ، اکسرژی شیمیایی جزء i است که مقدارهای آن در منابع متفاوت موجود است.



در این قسمت از فرایند که به وسیله‌ی نرم‌افزار Design II شبیه‌سازی شده است، آمونیاک در سه راکتور سری مطابق شکل ۳ تولید می‌شود.

با استفاده از اطلاعات طراحی واحد تولید آمونیاک پتروشیمی خراسان، شبیه‌سازی سه قسمت فرایند همان‌طور که در شکل‌های ۱ تا ۳ به صورت شماتیک و ساده شده نشان داده شده است، به‌طور هم‌زمان انجام شد. در جدول ۱، اطلاعات کلیدی نتیجه‌های شبیه‌سازی و مقدارهای واقعی موجود در واحد تولید آمونیاک پتروشیمی خراسان با هم مقایسه شده‌اند.

همان‌گونه که از جدول ۱ مشخص است، حداکثر درصد خطا ۶ درصد و مربوط به پیش‌بینی درصد تبدیل در ریفرم‌ر اولیه است. لذا می‌توان گفت که نرم‌افزارهای Design II و Aspen Plus فرایند واقعی سنتز آمونیاک از گاز طبیعی را به‌طور قابل قبولی شبیه‌سازی کرده‌اند. اطلاعات به دست آمده از این شبیه‌سازی‌ها در قسمت‌های بعدی در خصوص بهینه‌سازی فرایند استفاده خواهد شد.

محاسبه‌های تحلیل اکسرژی فرایند

برای محاسبه مقدارهای کیفیت انرژی‌های متفاوت موجود در یک سیستم، نیاز به یک استاندارد همگانی مربوط به کیفیت

جدول ۱- نتیجه‌های مقایسه بین شبیه‌سازی و داده‌های واقعی فرایند

درصد خطا	نتیجه‌های شبیه‌سازی	مقدار واقعی	
۲٫۰	۲۴۳۶	۲۴۸۵	دبی آمونیاک تولیدی
۰٫۰۰۴۰	۹۹٫۹۹	۱۰۰٫۰	غلظت آمونیاک تولیدی
۱٫۰۶۰	۵۵۸۸	۵۶۴۸	دبی گاز سنتز تولیدی
۰٫۵۱۴۰	۷۳٫۵۲	۷۳٫۹۰	غلظت هیدروژن در گاز سنتز
۲٫۸۱۰	۲۵٫۶۰	۲۴٫۹۰	غلظت نیتروژن در گاز سنتز
۰٫۰۴۰	۹۹٫۹۰	۹۹٫۹۴	درصد جداسازی CO ₂ در واحد جذب
۶٫۰	۹۲٫۰	۸۶٫۷۷	درصد تبدیل در ریفورمینگ اولیه
۱٫۹۰	۹۸٫۳۸	۹۶٫۵۶	درصد تبدیل در ریفورمینگ ثانویه
۴٫۲۷۰	۸۷٫۵۰	۹۱٫۴۰	درصد تبدیل در راکتور شیفت

رابطه بین افت اکسرژی نسبی سیستم، d و بازده اکسرژی و جزء اکسرژی $\eta_{ei} = E_i^P / E_i^C$ بازده اکسرژی جزء i است. رابطه بین افت مصرفی به وسیله‌ی اجزا به صورت زیر است:

$$d = \frac{D}{E^C} = \sum \frac{D_i}{E^C} = \sum \lambda_i (1 - \eta_{ei}) \quad (12)$$

بنابراین، برای افزایش بازده ترمودینامیکی کلی سیستم باید جزء اکسرژی مصرفی، λ_i برای اجزایی که بیشترین بازده، η_{ei} را دارند افزایش یابد. در این صورت در مقدار ثابت مصرف اکسرژی، بازده کلی افزایش می‌یابد.

اکسرژی مصرف شده به وسیله‌ی جزء i ، E_i^C ، شامل دو بخش می‌باشد: ۱- اکسرژی مصرف شده به وسیله‌ی جزء i که بخشی از اکسرژی مصرف شده در کل سیستم است. این بخش از اکسرژی مصرفی به صورت اکسرژی ورودی اصلی^(۱)، $B_{p,i}$ ، تعریف می‌شود. در نتیجه کل اکسرژی مصرفی به وسیله‌ی سیستم به صورت $\sum B_{p,i} = E^C$ است.

۲- اکسرژی مصرفی به وسیله‌ی جزء i که شامل بخشی از کل اکسرژی مصرفی نمی‌باشد. این بخش از اکسرژی مصرفی به صورت اکسرژی ورودی تغییر یافته^(۲)، $B_{t,i}$ ، تعریف می‌شود. بنابراین، بخشی از کل اکسرژی ورودی به سیستم در جزء i به این صورت تعریف می‌شود:

$$E_{ch} = \sum X_i E_{X_{chi}} + RT_0 \sum X_i \ln \gamma_i X_i \quad (9)$$

همان‌طور که Sorin و همکارانش نشان دادند [۶]، بهبود بازده اکسرژی یک بخش از کل فرایند، تضمینی برای بهبود کلی فرایند نخواهد بود. به همین دلیل برای افزایش بازده کلی فرایند، پژوهشگران تعریفی به صورت توزیع مصرف اکسرژی ارائه کردند. بازده اکسژیکی یک سیستم را می‌توان به صورت زیر نشان داد، که E^C اکسرژی مصرف شده در فرایند، E^P اکسرژی تولید شده و D اتلاف اکسرژی فرایند می‌باشد.

$$\eta_e = \frac{E^P}{E^C} = \frac{E^C - D}{E^C} = 1 - \frac{D}{E^C} \quad (10)$$

تفاوت بین صورت و مخرج کسر برابر با کل افت اکسرژی در سیستم است. برای هر جزء سیستم می‌توان از رابطه‌ی بالا استفاده کرد و به این ترتیب $D_i = E_i^C - E_i^P$ و $D = \sum D_i$. بعد از جای‌گذاری این معادله‌ها در معادله‌ی (۱۰) داریم:

$$\eta_e = 1 - \sum \frac{E_i^C}{E^C} + \sum \frac{E_i^P}{E^C} = \sum \frac{E_i^C}{E^C} + \sum \frac{E_i^P E_i^C}{E^C E_i^C} = 1 + \sum \lambda_i \eta_{ei} - \sum \lambda_i \quad (11)$$

که $\lambda_i = E_i^C / E^C$ برابر با بخشی از کل اکسرژی مصرفی در سیستم است که به وسیله‌ی جزء i مصرف می‌شود و

(۱) Primary exergy input

(۲) Transformed exergy input

جدول ۲- بازده اکسرژی و درصد تلفات اکسرژی در بخش‌های متفاوت فرایند تولید گاز سنتز.

λ_t	λ_p	η_i	درصد اتلاف اکسرژی	
۰	۰/۰۲۶۴	۰/۹۱۹	۰/۵۲۲	تراکم خوراک
۰	۰/۹۶۶	۰/۸۱۹	۵۵/۶	ریفورمر
۰/۰۹۶۱	۰/۰۰۱۸۴	۰/۷۹۹	۱/۷۱	راکتور شیفت دما بالا
۰/۰۲۴۸	۰/۰۰۵۵۲	۰/۸۲۹	۱/۱۱	راکتور شیفت دما پایین
۰/۰۳۰	۰/۰۰۵۵۰	۰/۷۴۸	۱۹/۶	واحد جذب
۰/۰۰۶۸۹	۰	۰/۴۳۶	۰/۱۹۳	متاناسیون
۰/۲۰	۰	۰/۷۵۴	۲۱/۳	مبدل‌های حرارتی

در ابتدا فرایند تولید گاز سنتز مورد بررسی قرار گرفت. کل اتلاف اکسرژی این بخش حدود ۲۱۴ MW است. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، حدود ۵۵ درصد اتلاف اکسرژی مربوط به بخش ریفورمر است. در جدول ۲ نتیجه‌های مربوط به توزیع مصرف اکسرژی در بخش‌های متفاوت فرایند تولید گاز سنتز نیز ارائه شده است.

با توجه به معادله‌ی (۱۵)، بازده کلی واحد تولید گاز سنتز به صورت معادله‌ی (۱۶) است. طبق این رابطه، بازده اکسرژی واحد تولید گاز سنتز حدود ۷۳/۶۷ درصد است.

$$\eta_{ex} = \sum_{i=I}^{i=II} \lambda_{p,i} \eta_i + \sum_{i=III}^{i=V} [\lambda_{p,i} \eta_i - \lambda_{t,i} (1 - \eta_i)] - \sum_{i=VI}^{i=VII} [\lambda_{t,i} (1 - \eta_i)] \quad (16)$$

با توجه به نتیجه‌های ارائه شده از بخش قبلی مشخص است که قسمت اصلی بازده واحد تحت تاثیر واحد ریفورمر (بیشترین بخش اکسرژی اصلی ورودی) و همچنین شبکه مبدل‌های حرارتی (بزرگ‌ترین بخش اکسرژی ورودی تغییر یافته ورودی) است.

در جدول ۳ نتیجه‌های مربوط به تحلیل اکسرژی واحد جذب CO_2 به طور مجزا ارائه شده است، چرا که با استفاده از ریویلر و یا کندانسور جانبی در این بخش می‌توان میزان اتلاف اکسرژی را کاهش داد و تعیین میزان کاهش اتلاف مستلزم بررسی واحد جذب به صورت مجزا است که در بخش بعدی راجع به آن توضیح‌های بیشتری ارائه خواهد شد. کل اتلاف اکسرژی این بخش حدود ۴۲ MW است. طبق نتیجه‌های به دست آمده حدود

$$\lambda_i = (B_{p,i} + B_{t,i}) / E^c = \lambda_{p,i} + \lambda_{t,i} \quad (13)$$

در نتیجه داریم: $\sum \lambda_{p,i} = 1$ و با جای‌گذاری در رابطه (۱۱):

$$\eta_e = \sum (\lambda_i \eta_{e,i} - \lambda_{t,i}) \quad (14)$$

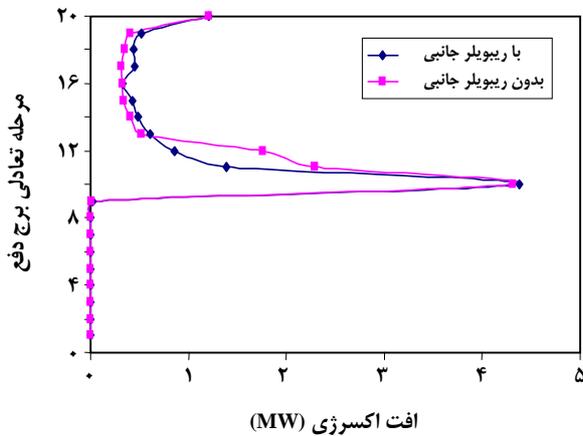
و با استفاده از معادله‌ی (۱۳) داریم:

$$\eta_e = \sum [\lambda_{p,i} \eta_{e,i} + \lambda_{t,i} (\eta_{e,i} - 1)] \quad (15)$$

معنای ریاضی معادله‌های (۱۴) و (۱۵) این است که بازده سیستم η_e ، با افزایش $\eta_{e,i}$ و $\lambda_{p,i}$ افزایش می‌یابد و با افزایش $\lambda_{t,i}$ کاهش می‌یابد.

از بحث‌های بالا می‌توان نتیجه‌گیری کرد که برای افزایش بازده سیستم، باید سهم اکسرژی ورودی اصلی $\lambda_{p,i}$ برای جزیی که بازده بالاتری دارد افزایش پیدا کند.

همان‌طور که اشاره شد در بخش شبیه‌سازی فرایند، واحدهای تولید گاز سنتز، جذب CO_2 و تولید آمونیاک به صورت مجزا مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های مربوط به تحلیل اکسرژی این واحدها نیز در ادامه ارائه شده است. برای تحلیل هر بخش، با توجه به معادله‌های (۷) تا (۹) اکسرژی جریان‌های ورودی و خروجی هر یک از تجهیزات محاسبه شده و اکسرژی مصرفی و اکسرژی تولیدی در هر سیستم که می‌تواند به صورت اکسرژی شیمیایی و اکسرژی حرارتی مصرف شده و یا تولید شده باشد محاسبه می‌شود. برای تعیین بازده اکسژیکی مربوط به هر واحد، از معادله‌ی $\eta_i = E^P / E^c$ که نخستین بار توسط Sorin و همکارانش ارائه شد استفاده شده است [۷].



شکل ۴- مقایسه نمودار افت اکسرژی برج دفع CO₂ در حالت اولیه و استفاده از ریویلر جانبی در سینی خوراک.

در موارد عملی نیز فرایند تولید آمونیاک به روش Kellogg در فشار پایین، به طور کلی مصرف انرژی بالاتری نسبت به فرایند معمول دارد. شاید تنها مزیت عمده استفاده از فشار پایین‌تر، هزینه سرمایه‌ای کمتر فرایند است، چرا که تجهیزات مورد استفاده نیاز به ضخامت کم‌تری داشته و نسبت به تجهیزات مورد استفاده در فشار بالاتر ارزان‌تر هستند.

تغییرهای پیشنهادی در فرایند برای کاهش اتلاف اکسرژی

همان‌طور که در تحلیل اکسرژی واحد جذب CO₂ نشان داده شد، بیشترین اتلاف اکسرژی مربوط به برج‌های جذب و دفع CO₂ است. بیشتر مطالعات انجام شده در مورد کاربرد تحلیل اکسرژی برای بهینه‌سازی برج‌های تقطیر با توجه به برگشت‌ناپذیری فرایند است که توسط *Linnhoff* و *Dhole* انجام شده است [۸]. نتیجه‌های نمودار دما - آنتالپی، اجازه استفاده از روش‌هایی برای افزایش بازده حرارتی برج را می‌دهد. ایجاد تغییر در شرایط عملیاتی مثل شرایط خوراک و استفاده از ریویلرها و کندانسورهای جانبی می‌تواند باعث بهبود شرایط ترمودینامیکی برج شود.

تحلیل نمودار اکسرژی برج‌ها نشان می‌دهد که توزیع یکنواخت‌تر نیروی محرکه باعث بازده ترمودینامیکی بالاتری می‌شود [۹]. برای بهبود برج دفع CO₂، از ریویلر جانبی در سینی‌های متفاوت استفاده شد و مشاهده شد که با استفاده از ریویلر جانبی در سینی خوراک، میزان اتلاف به کم‌ترین مقدار خود خواهد رسید. در شکل ۴ نتیجه‌های تحلیل نمودار اکسرژی

جدول ۳- بازده اکسرژی و درصد اتلاف اکسرژی در بخش‌های متفاوت واحد جذب CO₂.

برج دفع	بازده اکسرژی	درصد اتلاف اکسرژی [MW]
مبدل حرارتی	۰٫۹۰۲	۱۰٫۶
پمپ	۰٫۹۴۴	۱٫۱۶
کولر	۰	۵٫۳۳
شیر فشارشکن	۰	۱۴٫۵
میکسر	۰٫۳۳۳	۱۳٫۴
برج جذب	۰٫۶۱۳	۲۷٫۹
برج دفع	۰٫۶۰۵	۲۷٫۲

۵۵ درصد اتلاف اکسرژی فرایند جذب CO₂ مربوط به برج جذب و دفع و حدود ۱۰ درصد مربوط به مبدل حرارتی و حدود ۱۳ درصد مربوط به فرایند اختلاط است.

بعد از تحلیل اکسرژی واحد تولید گاز سنتز و واحد جذب، واحد تولید آمونیاک از گاز سنتز مورد بررسی قرار گرفت. کل اتلاف اکسرژی این بخش حدود ۷۳ MW است. همان‌طور که در جدول ۴ نشان داده شده است، بیشترین اتلاف اکسرژی مربوط به سیستم جداسازی و میعان فرآورده‌ی آمونیاک است.

در جدول ۴، بخش اکسرژی ورودی اصلی و تغییر یافته، به همراه بازده اکسرژی هر بخش فرایند تولید آمونیاک از گاز سنتز نیز ارائه شده است. بازده کلی واحد تولید آمونیاک به صورت معادله‌ی (۱۷) است. طبق این معادله، بازده اکسرژی واحد تولید آمونیاک از گاز سنتز حدود ۷۵٫۸ درصد است.

$$\eta_{ex} = \lambda_{p,I} \eta_I + \sum_{i=II}^{i=VI} [\lambda_{p,i} \eta_i - \lambda_{t,i} (1 - \eta_i)] \quad (17)$$

با توجه به بالاتر بودن بازده اکسرژی مرحله تراکم می‌توان نتیجه‌گیری کرد که کاهش فشار خروجی سیستم تراکم (و به طبع افزایش مصرف اکسرژی در فرایند تبرید) باعث کاهش بازده کلی سیستم خواهد شد. به این معنی که توزیع مصرف توان از واحدی با بازده بالاتر به سوی واحدی با بازده پایین‌تر تمایل پیدا خواهد کرد که با مطالب گفته شده در مورد بهینه‌سازی فرایند با استفاده از روش اکسرژی در تناقض است.

بنابراین، با استفاده از روش ساده تحلیل اکسرژی، می‌توان در مورد ایجاد تغییر در فرایند تصمیم‌گیری کرد. شایان ذکر است که

جدول ۴- بازده اکسرژی و درصد اتلاف اکسرژی در بخش‌های متفاوت فرایند تولید آمونیاک.

η_i	λ_i	λ_p	درصد اتلاف اکسرژی	
۰٫۹۲۴	۰	۰٫۱۳۸	۲٫۰	تراکم گاز سنتز
۰٫۹۸۷	۰٫۰۰۱۶۵	۰٫۰۰۳۰۲	۱٫۳۸	اختلاط گاز ورودی و گاز برگشتی
۰٫۸۱۶	۰٫۰۲۲۸	۰٫۷۴۹	۱۵٫۴	راکتور سنتز آمونیاک
۰٫۷۳۹	۰٫۰۲۷۲	۰٫۰۶۴۹	۴۴٫۱	سیستم جداسازی فرآورده‌ی آمونیاک
۰٫۷۶۹	۰٫۰۰۵۵۵	۰٫۰۱۱۱	۸٫۸۴	شبکه مبدل‌های حرارتی
۰	۰٫۰۲۸۲	۰٫۰۳۳۳	۲۸٫۳	گاز Purge

شیمیایی مصرفی هیدروژن، کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید است، که مقدار CO و CO_۲ مصرفی، پارامترهای مستقل و میزان H_۲ مصرفی پارامتر تابع آنها است. بنابراین، برای کاهش $\lambda_{t,VI}$ باید مقدار خوراک CO و CO_۲ را به واحد متاناسیون کاهش داد. برای این کار دو روش موجود است، روش اول کاهش CO ورودی به متانایزر و روش دوم کاهش CO_۲ ورودی به متانایزر است.

کاهش CO ورودی به واحد متاناسیون را می‌توان با افزایش میزان تبدیل CO در دو راکتور شیفت انجام داد. در نتیجه بخش Ex_{CO} کاهش می‌یابد، اما در عوض میزان اکسرژی مصرفی تغییر یافته به وسیله‌ی دو واحد شیفت افزایش می‌یابد. افزایش میزان تبدیل CO را می‌توان با کاهش دما در راکتور شیفت دما بالا انجام داد. طبق نتیجه‌های به‌دست آمده توسط Gary و Handwerk [۱۲]، می‌توان دمای راکتور شیفت را بدون کاهش انتخاب‌پذیری کاتالیست‌ها تا دمای ۳۶۵ درجه سانتی‌گراد کاهش داد. بازده کلی واحد تولید گاز با انجام تغییر در واحد شیفت، حدود ۷۴٫۳ درصد است که باعث افزایش راندمان به میزان ۰٫۶۳ درصد در کل واحد می‌شود. در ضمن با انجام این تغییر میزان تولید هیدروژن حدود ۰٫۰۶ درصد افزایش می‌یابد.

برای کاهش دبی CO_۲ ورودی به متانایزر، میزان جداسازی CO_۲ در واحد جذب باید افزایش پیدا کند. یک راه برای افزایش جداسازی CO_۲ در برج جذب، دفع بیشتر CO_۲ در برج دفع است، که باعث کاهش غلظت CO_۲ در محلول ورودی به برج جذب می‌شود. بازده کلی واحد تولید گاز با انجام تغییر در واحد جذب، حدود ۷۴٫۵ درصد است که باعث افزایش بازده به میزان ۰٫۸۳ درصد در کل واحد می‌شود. البته در این حالت میزان تولید هیدروژن افزایش چندانی پیدا نمی‌کند.

در برج دفع در حالت اولیه و همچنین استفاده از ریبویلر جانبی در سینی خوراک نشان داده شده است.

همان‌طور که از این شکل دیده می‌شود، اتلاف اکسرژی در حالت نخست برابر ۱۱٫۹۶۵ MW بوده و با استفاده از ریبویلر جانبی مقدار آن به ۱۱٫۱ MW می‌رسد که نسبت به حالت اول به میزان ۰٫۸۶۵ MW (معادل ۷٫۲ درصد) کاهش اتلاف را شاهد می‌باشیم. همچنین در این شکل دیده می‌شود که استفاده از ریبویلر جانبی باعث یکنواخت شدن توزیع نیروی محرکه در طول برج می‌شود.

برای افزایش بازده فرایند تولید گاز سنتز، بهتر است که بازده ریفورمر $\eta_{p,II}$ را افزایش داده و یا بخش اکسرژی مصرفی $\lambda_{p,II}$ آن را افزایش داد. راه دیگر افزایش بازده شبکه مبدل‌های حرارتی η_{VII} و یا کاهش بخش اکسرژی ورودی تغییر یافته $\lambda_{t,VII}$ است. انجام دیگر تغییرها در واحد تولید گاز سنتز اثرهای به نسبت کمی در بازده کلی واحد ایجاد می‌کند.

همان‌طور که توسط Leroy و همکارانش بحث شده است [۱۰]، افزایش بازده ریفورمر و شبکه مبدل‌های حرارتی مستلزم صرف هزینه‌های اضافی است. یک روش برای افزایش بازده واحد، تغییر توزیع مصرف اکسرژی می‌باشد که توسط Sorin و Bordyansky [۱۱] ارائه شده است.

برای افزایش بازده فرایند می‌توان بار اکسرژی تغییر یافته ورودی به واحد متاناسیون، که دارای کم‌ترین بازده اکسرژی است را کاهش داد و یا آن را به سوی واحد دیگری هدایت کرد. طبق رابطه:

$$\lambda_{t, \text{methanation}} = \frac{[Ex_{CO} + Ex_{CO_2} + Ex_{H_2}]_x}{Ex^c}$$

بار اکسرژی تغییر یافته واحد متاناسیون تحت تاثیر اکسرژی

نتیجه‌گیری نهایی

طبق نتیجه‌های به‌دست آمده، در بخش تولید گاز سنتز، بیشترین درصد اتلاف اکسرژی مربوط به واحد ریفورمر و بعد از آن مربوط به واحدهای شبکه مبدل‌های حرارتی و واحد جذب است. البته در این بخش کم‌ترین بازده اکسرژی مربوط به واحد متاناسیون است. در این واحد با کاهش CO و CO_۲ ورودی بازده کلی واحد افزایش یافت. با توجه به نتیجه‌های نشان داده شده، با کاهش CO ورودی به متانایزر، بازده کلی واحد از ۷۳٫۶۷ درصد به ۷۴٫۳ درصد تغییر یافته که میزان افزایش برابر ۰٫۶۳ درصد است. در ضمن میزان تولید هیدروژن نیز به میزان ۰٫۰۶ درصد افزایش می‌یابد. با کاهش CO_۲ ورودی به متانایزر نیز بازده کلی واحد به ۷۴٫۵ درصد می‌رسد که میزان افزایش بازده برابر ۰٫۸۳ درصد بوده که معادل ۱٫۸ MW کاهش اتلاف اکسرژی می‌باشد. در قسمت برج دفع واحد جذب CO_۲ نشان داده شد که با قرار دادن یک ریویولر جانبی در سینی خوراک، میزان اتلاف اکسرژی به اندازه ۰٫۸۶۵ MW معادل ۷٫۲ درصد کل اتلاف این واحد کاهش می‌یابد. در بخش تولید آمونیاک نیز نشان داده شد که بخش تراکم، بازده بالاتری نسبت به بخش جداسازی و تبرید داشته و

تغییر توزیع اکسرژی در فرایند Kellogg در فشار پایین، باعث کاهش بازده کلی واحد می‌شود.

فهرست علائم

E_{X_k}	اکسرژی جنبشی
E_{X_p}	اکسرژی پتانسیل
$E_{X_{ph}}$	اکسرژی فیزیکی
$E_{X_{ch}}$	اکسرژی شیمیایی
E^c	اکسرژی مصرف شده
E^p	اکسرژی تولید شده
D	اتلاف اکسرژی فرایند
λ_i	نسبت اکسرژی مصرفی سیستم به وسیله‌ی جزء i به کل اکسرژی مصرفی
η_e	بازده اکسرژی
d	افت اکسرژی نسبی سیستم
B_p	اکسرژی ورودی اصلی
B_t	اکسرژی ورودی تغییر یافته

تاریخ دریافت: ۸۵/۲/۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۵/۱۱/۲

مراجع

- [1] Reikert, L., The Efficiency of Energy-Utilization in Chemical Processes, *Chemical Engineering Science*, **29**, p. 1613 (1974).
- [2] Gadalla, M., Jobson, M. and Smith, R., Increase Capacity and Decrease Energy for Existing Refinery Distillation Columns, www.cepmagazine.org, (April 2003).
- [3] Kirova, Z.Y., Exergy Analysis of Industrial Ammonia Synthesis, *Energy*, **29**, p. 2373 (2004).
- [4] Aspen Technology, Inc. "Physical Property Methods and Models, Reference Manual, vol. 2", Cambridge: Aspen Technology Inc, (2001).
- [5] Szargut, J., Morris, D. R. and Steward, F. R., "Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes", Hemisphere Publishing Corp, N.Y. (1988).
- [6] Sorin, M. and Paris, J., Integrated Exergy Load Distribution Method and Pinch Analysis, *Computer and Chemical Engineering*, **23**, p. 497 (1999).
- [7] Sorin, M., Bonhivers, J. and Paris, J., Exergy Efficiency and Conversion of Chemical Reactions, *Energy Conversion and Management*, **39**, p. 1863 (1998).
- [8] Dhole, V.R. and Linnhoff, B., Distillation Column Targets, *Computer and Chemical Engineering*, **17**, p. 549 (1993).

- [9] Zemp, R.J. and Faria, D., Improving Thermal Efficiency of Distillation Columns Using Exergy Analysis, Latin American Conference on Computational Methods for Engineering (1995).
- [10] Leroy, C., Sorin, M. V., Paris, J., Exergy and Pinch Analysis of Gas Conversion Process, Proceedings of Second International Thermal Energy Congress, **5-8**, pp. 770-775, (1995).
- [11] Sorin, M.V. and Brodyansky, V.M., A Method for Thermodynamic Optimization, *Energy Conversion and Management*, **17**, p. 1019 (1992).
- [12] Gary, J.M. and Handwerk, G.E., "Petroleum Refining, Technology and Economics", Marcel Dekker, Inc., N.Y., (1975).