

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



مباحث پیشرفته یادگیری عمیق؛ شبکه های توجه گرافی (GAN)

مباحث پیشرفته یادگیری عمیق؛
شبکه های توجه گرافی
(Graph Attention Networks)



آموزش استفاده از وب آو ساینس

کارگاه آنلاین آموزش استفاده از
وب آو ساینس



کارگاه آنلاین مقاله روزمره انگلیسی

شبیه سازی واحد اسید نیتریک پتروشیمی شیراز و مقایسه نتایج با داده های واقعی

محمد امین عسکرزاده^۱، مریم عتیقی^۲، جابر بهبودی^۳، حسین خورگویی^۴
دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز، دانشکده مهندسی شیمی
Chem.eng.st@gmail.com

چکیده

در مقاله حاضر ابتدا فرآیند تولید اسید نیتریک به روش اکسیداسیون کاتالیستی آمونیاک شبیه سازی شده و سپس نتایج آن با نتایج عملی مقایسه شده است. لازم به ذکر است که کلیه ی اطلاعات اعم از شرایط عملیاتی و PFD از مجتمع پتروشیمی شیراز گرفته شده و جهت شبیه سازی از نرم افزار Aspen Hysys استفاده شده است. همچنین در این پژوهش با آزمایش معادله حالت های مختلف، بهترین معادله حالت انتخاب گردید که با استفاده از آن نتایج مشابهی نسبت به نتایج واقعی بدست آمده و نیز با رسم پروفایل های دما و غلظت در طول برج جذب و دفع، صحت نتایج شبیه سازی راکتور و برج ها مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه های کلیدی: شبیه سازی، اسید نیتریک، اکسیداسیون کاتالیستی آمونیاک

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز
- ۲- کارشناسی مهندسی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات فارس
- ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز
- ۴- کارشناسی مهندسی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات فارس

۱- مقدمه

اسید نیتریک، اسیدی است قوی همراه با خاصیت اکسیدکنندگی بالا می باشد. با حرارت دادن به اسید نیتریک در فشار اتمسفری در دمای ۷۸/۲ درجه سانتی گراد می جوشد و شروع به تجزیه شدن می کند که در نهایت محلول اسیدی ۶۸٪ بدست می آید و در این درصد مخلوط آزئوتروپ دارد و ماکزیمم نقطه جوش آن ۱۲۰ درجه سانتی گراد می باشد. اسید نیتریک با درجه خلوص ۱۰۰٪ پایدار نیست و سریعاً تجزیه می شود و به طور کلی هرچه اسید رقیق تر باشد پایدارتر است. اسید نیتریک مایعی بی رنگ می باشد و در صورتی که گازی در آن حل شود (اکسیدهای ازت) رنگ آن خرمایی می شود. [1]

عمده کاربرد اسید نیتریک برای تولید کودهای شیمیایی ازته و استفاده های نظامی می باشد. (۸۵٪) همچنین از اسید نیتریک به عنوان یک واسطه در صنعت پلیمر، به ویژه در تولید پلی آمید و پلی یورتان، برای خالص سازی فلزات سنگین (اورانیوم، سرب، نقره و...) و در صنایع پلاستیک سازی، تولید استر (در اثر واکنش با الکل ها)، نمک ها (در اثر واکنش با بازها)، استفاده می شود (۱۵٪). [2,3]

با توجه به این که اسید نیتریک یک محصول استراتژیک حساب می شود، بررسی فرآیند های مختلف تولید و مقایسه آن ها به منظور انتخاب فرآیند بهینه با توجه به شرایط ایران ضروری به نظر می رسد. در این پژوهش فرآیند های موجود را مورد بررسی قرار می گیرد و سپس فرآیند موجود را با نرم افزار AspenHysys شبیه سازی شده و نتایج مورد بررسی قرار می گیرد.

۲- شیمی واکنش

اسید نیتریک تا پایان قرن نوزدهم با واکنش اسید سولفوریک و نیترات پتاسیم بر اساس روش گلابر (Gluber) تولید می شد. به دلیل محدود بودن منابع نیترات پتاسیم و تقاضای بیشتر این ماده در آغاز قرن بیستم فرآیند های تولید اسید نیتریک گسترش یافت. بریکلند (Brikeland) و اید (Eyde) فرآیند تولید اسید نیتریک به روش اکسیداسیون هوا توسط قوس الکتریکی را مطرح کردند، اما بازده انرژی این فرآیند پایین بوده و فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی آمونیاک جایگزین آن گردید. در سال ۱۸۳۸ میلادی کلمن (Kublmann) اکسیداسیون کاتالیستی آمونیاک بر روی کاتالیست پلاتین را کشف کرد و این فرآیند با تولید و سنتز آمونیاک بر اساس روش هابر (Haber) و بوش (Bosch) تولید صنعتی اسید نیتریک به این روش مورد توجه قرار گرفت. استوالد (Ostwald) در سال ۱۹۰۰ میلادی تولید صنعتی اسید نیتریک به روش اکسیداسیون کاتالیستی آمونیاک در مقیاس تجاری گسترش داد. در حال حاضر همه ی تولید کنندگان تجاری از این فرآیند استفاده می کنند. [3] فرآیند تولید اسید نیتریک به روش استوالد شامل مراحل تبدیل آمونیاک مایع به اکسید ازت (بر روی کاتالیست پتالین) و سپس جذب اکسید ازت در آب بدون املاح در برج جذب می باشد. اسید نیتریک ضعیف را می توان تا غلظت ۶۹/۲ با این روش بدست آورد. [3]

واکنش شیمیایی اکسیداسیون کاتالیستی آمونیاک و تولید اسید نیتریک به ترتیب زیر است.



مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی فرآیند، پالایش و پتروشیمی
 ۷ خرداد ۱۳۹۴، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
 مجری: اهم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱
 www.Processconf.ir



واکنش اول در فاز گاز صورت می‌گیرد و بسیار گرماده است. گرمای این واکنش در $25^\circ C$ ، 90.7 (KJ/Kmol) گزارش شده است. واکنش بر روی کاتالیست پلاتین (90%) و روبیدیوم (10%) انجام می‌گیرد که مکانیسم عمل روی کاتالیست شامل سه مرحله است:

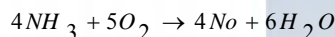
- (۱) جذب اکسیژن به وسیله کاتالیست.
- (۲) واکنش کاتالیست و تشکیل هیدرات نیتروژن روی سطح کاتالیست.
- (۳) واکنش اکسیژن با رادیکال هیدرات نیتروژن برای تولید مونوکسید نیتروژن و آب.

گاز مونوکسید نیتروژن از واکنش (۱) در درجه حرارت $810^\circ C$ تا $900^\circ C$ تولید می‌شود که از لحاظ ترمودینامیکی در این درجه حرارت ناپایدار است و باید بلافاصله بعد از واکنش گازهای تولید شده در راکتور خنک گردد. [4]

تولید اسید نیتریک ضعیف به روش استوالد بر اساس فشار مراحل تولید به سه دسته ی فشار نرمال یا اتمسفری (فقط برای اکسیداسیون آمونیاک)، فشار متوسط ($3-6 \text{ bar}$) و فشار بالا (بیشتر از 8 bar) تقسیم می‌شود که بر اساس این تقسیم بندی فرایند تولید به دو دسته ی واحد های تک فشاری که مراحل واکنش و جذب گاز هر دو در یک فشار قرار دارند و واحد هایی با دو فشار عملیاتی که معمولاً واکنش در فشار پایین تر و جذب گاز در فشار بالا تر است، تقسیم می‌شوند. [3]

۳- سینتیک واکنش

واکنش اکسیداسیون کاتالیستی آمونیاک و تشکیل گاز منواکسید نیتروژن از قرار زیر است:



و معادله ی سرعتی با مشخصات زیر پیشنهاد شده است: [5]

$$r_{NO} = k_{ax} [NH_3] - k_r [NH_3] [NO]$$

$$r_{NH_3} = -k_{ax} [NH_3] - k_r [NH_3] [NO]$$

و همچنین ثابت سرعت واکنش به صورت زیر می باشد:

$$k_{ax} = (2.21 \pm 0.33) \times 10^{14} \exp [-(38160 \pm 170)/T], \text{ I/s}$$

$$k_r = (2.45 \pm 0.49) \times 10^{14} \exp [-(29400 \pm 250)/T], \text{ m}^3 \text{mol. s}$$

۴- شرح فرآیند

شبه سازی واحد با استفاده از معادله حالت Lee-Kesler Plocker استفاده شده است. واحد اسید نیتریک به ۸ بخش اصلی تقسیم می‌شود که شامل موارد زیر است. [6]

۱-۴ تبخیر آمونیاک

آمونیاک مورد نیاز برای واکنش اکسیداسیون کاتالیستی باید به شکل گاز باشد. بنابراین وارد دو مبدل حرارتی می‌شود. آمونیاک ضمن کسب حرارت لازم از آب تا 15°C گرم شده و به صورت بخار در می‌آید. در مبدلی دیگر آمونیاک با بخار آب که درون لوله جریان دارد تبادل حرارت انجام می‌دهد. آمونیاک خروجی از مبدل به حالت فوق اشباع می‌رسد (حدود 100°C) و وارد میکسر می‌شود و در آن با هوا کاملاً مخلوط می‌گردد. دبی آمونیاک معادل 7067 کیلوگرم در ساعت می‌باشد.

۲-۴ فیلتر کردن و فشردن هوای لازم

اکسیژن لازم از هوای اتمسفر تأمین می‌شود که برای این منظور یک کمپرسور هوا در نظر گرفته شده است. مکش کمپرسور هوا را به درون فیلتر هدایت می‌کند که گرد و غبار آن گرفته می‌شود. جهت تثبیت دمای هوا از مبدل استفاده می‌شود که این مبدل درجه حرارت هوا را روی 40°C ثابت نگه می‌دارد. دبی جرمی هوای ورودی به کمپرسور 132771 کیلوگرم در هر ساعت است که طی دو مرحله تحت فشار قرار می‌گیرد و یک خنک کن میانی دمای هوا را با استفاده از آب خنک می‌کند. هوا با فشار $5/5$ بار و دمای 230°C از مرحله دوم کمپرسور خارج می‌شود. این هوا علاوه بر تأمین هوای اکسیداسیون آمونیاک، جهت سفید کردن اسید نیتریک در برج دفع هم استفاده می‌شود.

۳-۴ مخلوط کردن آمونیاک و هوا

شاخه اصلی هوای خروجی از کمپرسور هوا، به عنوان هوای فرآیندی وارد میکسر می‌شود و همراه با آمونیاک وارد میکسر می‌شود. مخلوط همگن هوا و وارد راکتور می‌شود.

۴-۴ واکنش اکسیداسیون در راکتور و تولید گاز مونوکسید نیتروژن

هوا و آمونیاک که خوراک ورودی راکتور می‌باشد پس از مخلوط شدن در دما و فشار وارد راکتور شده و واکنش‌هایی که قبلاً ذکر شد (اکسیداسیون کاتالیستی آمونیاک) در آن انجام می‌گیرد. واکنش بر روی کاتالیست پلاتین و روبیدیوم که به صورت طوری‌های مشبک است انجام می‌گیرد. واکنش‌های شیمیایی متعددی در درون راکتور انجام می‌گیرد، که تنها واکنش ذکر شده مطلوب می‌باشد. به علت این که واکنش در دمای 810°C تا 900°C اتفاق می‌افتد و در این شرایط مونوکسید نیتروژن ناپایدار است. بنابراین باید به سرعت جریان گاز را سرد و زمان اقامت را کاهش داد. برای این کار بلافاصله بعد از انجام واکنش در راکتور دو

مبدل قرار دارد که در اثر برخورد جریان گاز عبوری درجه حرارت گازها را از 880°C تا 470°C (از روی سطح پلاتین‌ها تا خروجی از راکتور) به شدت و به سرعت کاهش می‌دهد.

۴-۵ خنک‌سازی گاز مونوکسید نیتروژن تولید شده برای تبدیل به دی‌اکسید نیتروژن

گازهای خروجی از راکتور با دمای 470°C وارد اولین مبدل سرد کننده می‌شود. گاز فرآیندی وارد چندین مبدل حرارتی می‌شود و پس از تبادل حرارت و سرد شدن درجه حرارت را تا 41°C کاهش می‌یابد که خروجی از این مبدل یک جریان دوفازی می‌باشد و درون یک مخزن تخلیه می‌شود. جریان گازی موجود در درام پس از اختلاط با جریان هوای خروجی از برج سفید کننده به درون کمپرسور گازی مکیده می‌شود و تحت فشار قرار می‌گیرد. گاز خروجی در دو مبدل تا 49°C خنک می‌شود. گازهای خنک شده به پایین برج جذب (T-3101) تزریق می‌گردد.

۴-۶ جذب گازهای دی‌اکسید نیتروژن در آب و تولید اسید نیتریک در برج جذب

برج جذب واحداسید نیتریک یک برج سینی‌دار و دارای ۳۳ عدد سینی از نوع مشبک می‌باشد. جریان گاز از پایین و آب بدون املاح از بالا وارد برج می‌شود و ضمن برخورد با سینی‌ها، از داخل سوراخ سینی‌ها عبور می‌کند و روی سینی‌ها با جریان مایع برخورد مستقیم پیدا می‌کند. در اثر این برخورد مستقیم، عملیات جذب دی‌اکسید نیتروژن به درون مایع صورت می‌گیرد.

۴-۷ سفید کردن اسید توسط برج سفید کننده

مایعی که از برج جذب خارج می‌شود، اسیدنیتریک است. این اسید حاوی مقداری از گازهای اکسیدازت است که به طور فیزیکی حل شده‌اند. جهت بی‌رنگ کردن و حذف اکسیدهای ازت از اسید، اسید نیتریک را به درون برج سفید کننده منتقل می‌کنند. به این ترتیب که فشار اسید را از بالای برج سفید کننده و هوا را از پایین وارد برج می‌کنند. این برج هم از نوع سینی‌دار مشبک است که دارای ۵ عدد سینی می‌باشد.

۴-۸ استفاده از انرژی گازهای تولیدی فرآیند

جریان گازهای خروجی از برج جذب از نظر دما و فشار شرایطی مشابه با برج جذب دارد. این جریان به دلیل فشار بالا، قابلیت انجام کار دارد اما دمای آن پایین است. پس از تبادل حرارت با چند مبدل انرژی لازم را بدست آورده و وارد توربین گازی می‌شود. این توربین به همراه توربین بخار نیروی محرکه ی کمپرسور های هوا و گازی را تامین می‌کنند. همچنین دمای بالای راکتور امکان تولید بخار فشار بالا برای به حرکت در آوردن توربین بخار را فراهم می‌کند.

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی فرآیند، پالایش و پتروشیمی

۷ خرداد ۱۳۹۴، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

مجری: اهم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

www.Processconf.ir

۵- مقایسه نتایج شبیه سازی با داده های واقعی

برای مقایسه نتایج از چند جریان به عنوان نمونه استفاده می کنیم که این نتایج را می توان در جدول ۱ و ۲ مشاهده کرد.

جدول ۱- مقایسه ی مقدار واقعی محصول و گاز خروجی بدست آمده با نتایج شبیه سازی [7] و [6]

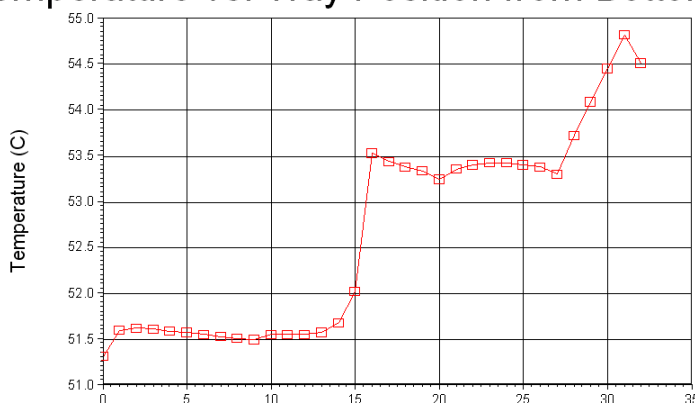
محصول	مقدار واقعی (kgmol/hr)	مقدار شبیه سازی (kgmol/hr)	درصد خطا
اسید نیتریک	۳۹۶	۳۴۲	۱۵/۷۹
گاز های خروجی از برج جذب	۳۷۲۰	۴۱۵۷	۱۱/۷۴

جدول ۲- مقایسه ی شرایط عملیاتی دما و فشار با داده های شبیه سازی [7] و [6]

توضیحات	درصد خطا	مقدار شبیه سازی	مقدار واقعی	جریان	دما (°C)
خروجی راکتور	۰/۵۱	۸۷۵/۵	۸۸۰	PRD	دما (°C)
خروجی راکتور	۰/۵۳	۵/۵۹	۵/۵۶	PRD	فشار (bar)
ورودی کمپرسور گازی	۳۹/۲	۷۱	۵۹	VAP"	دما (°C)
ورودی کمپرسور گازی	۲۲/۵	۴	۴/۹	VAP"	فشار (bar)
گاز ورودی برج جذب	۴	۵۱	۴۹	VAP-3	دما (°C)
گاز ورودی برج جذب	۱/۷۵	۹/۶۶	۹/۸۳	VAP-3	فشار (bar)
خروجی مایع برج جذب	۱۴	۵۱/۳۱	۴۵	ACID	دما (°C)
خروجی مایع برج جذب	۱/۹۷	۹/۶۴	۹/۸۳	ACID	فشار (bar)
محصول خروجی از برج دفع	۱۹/۵۷	۵۴/۳۶	۶۵	ACID-F	دما (°C)
محصول خروجی از برج دفع	۱۰	۵/۵	۵	ACID-F	فشار (bar)

همچنین برای مقایسه نتایج به عنوان نمونه چند نمودار را مورد بررسی قرار می دهیم.

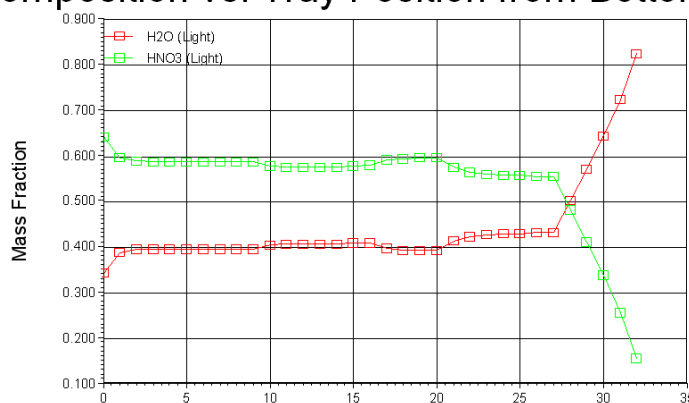
Temperature vs. Tray Position from Bottom



نمودار ۱- پروفایل دما در طول برج جذب

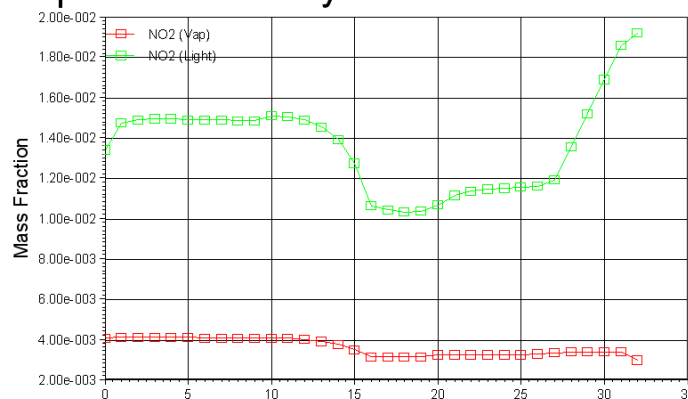
نمودار ۱ پروفایل تغییرات دما در طول برج جذب نشان می‌دهد که مقایسه آن با داده‌های واقعی صحت کار کرد برج را تایید می‌کند و انحراف ایجاد شده را می‌توان به علت فرض‌های اعمال شده (در نظر گرفتن واکنش شیمیایی اصلی و صرفی نظر کردن از واکنش‌های جانبی و همچنین حذف جریان‌های خنک‌کننده درون برج جذب) دانست.

Composition vs. Tray Position from Bottom



نمودار ۲- پروفایل غلظت بدست آمده در طول برج جذب

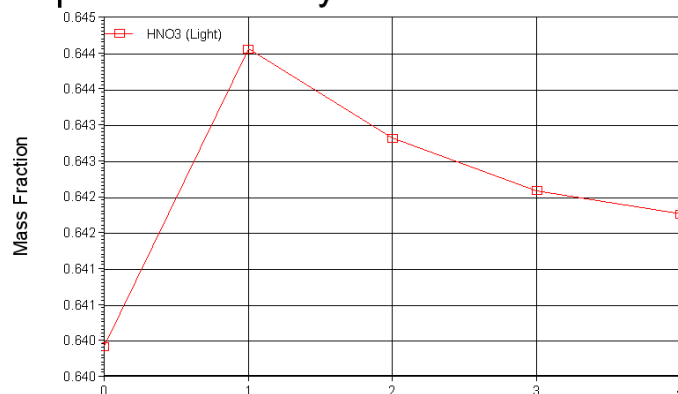
Composition vs. Tray Position from Bottom



نمودار ۳- پروفایل ترکیب درصد جرمی دی‌اکسید نیتروژن در طول برج جذب

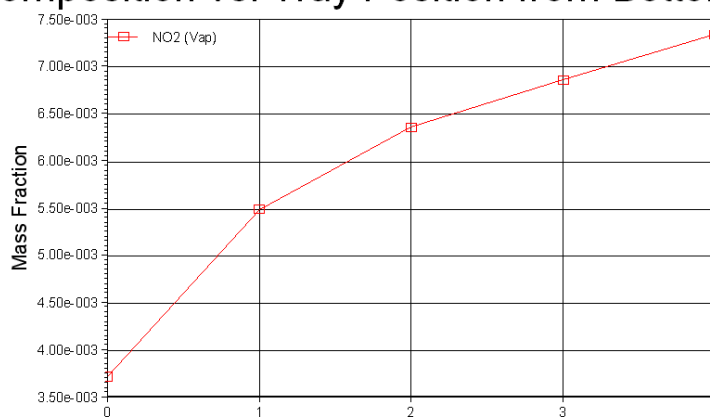
مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی فرآیند، پالایش و پتروشیمی
 ۷ خرداد ۱۳۹۴، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
 مجری: اهم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱
 www.Processconf.ir

Composition vs. Tray Position from Bottom

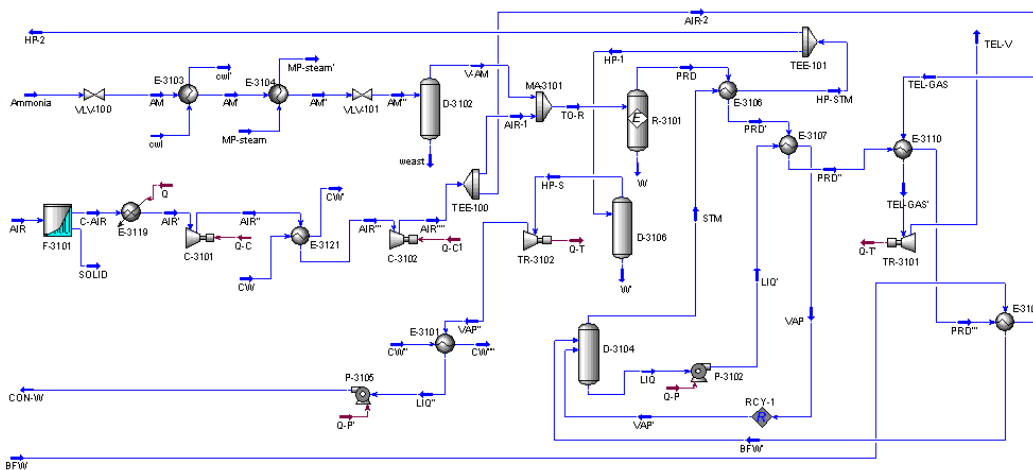


نمودار ۴- پروفایل ترکیب درصد جرمی اسید نیتریک در طول برج دفع

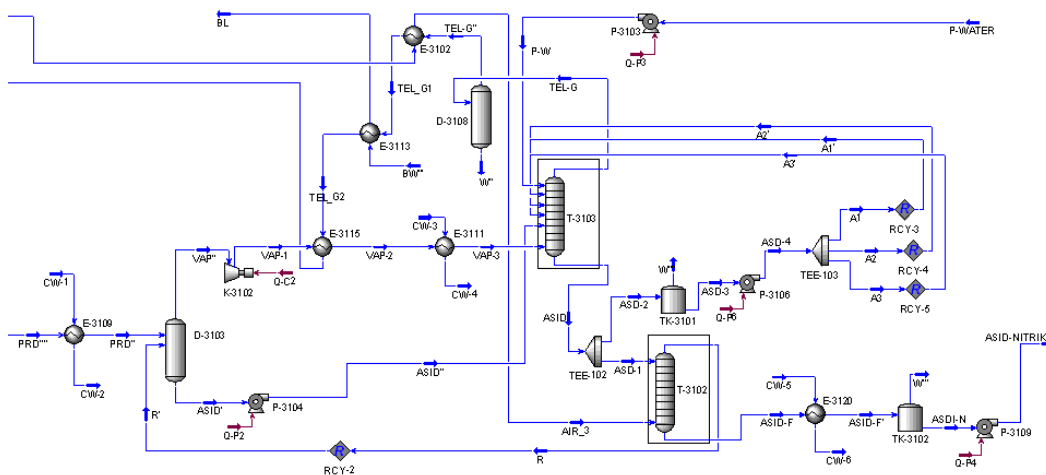
Composition vs. Tray Position from Bottom



نمودار ۵- پروفایل ترکیب درصد جرمی دی اکسید نیتروژن در طول برج دفع



شکل ۱- نمودار شبیه سازی واحد اسید نیتریک پتروشیمی شیراز [6]



شکل ۲- ادامه نمودار شبیه سازی واحد اسید نیتریک پتروشیمی شیراز [6]

۶- نتیجه گیری

- ۱- مقایسه نتایج بدست آمده بر اساس نرم افزار Aspen Hysys با داده های واقعی نشان می دهد که نتایج شبیه سازی به نتایج عملی نزدیک بوده و بنابراین با توجه به توانایی نرم افزار در شبیه سازی فرایند، فرض های اعمال شده (در نظر گرفتن واکنش های شیمیایی مطلوب بدون در نظر گرفتن واکنش های دیگر و حذف جریان میدل های خنک کننده برج جذب) در طراحی خطای زیادی ندارد.
- ۲- با توجه به پرفایل های رسم شده در طول برج های جذب و دفع، صحت روند عملکرد برج ها تایید شد.
- ۳- با آزمایش معادله حالت های مختلف، (سعی و خطا) معادله ی Lee-Kesler Plocker بعنوان معادله حالت این فرایند انتخاب گردید و می توان نتیجه گرفت که این معادله علاوه بر این که برای ترکیبات هیدروکربنی مناسب است میتواند برای ترکیبات اسیدی و قطبی هم مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی:

از همکاری صمیمانه کارکنان محترم پتروشیمی شیراز به ویژه واحد اسید نیتریک منطقه ۲، که در تهیه این مقاله ما را یاری نمودند، بسیار سپاسگزاریم.

مراجع

- 1- Open chemistry database, Compound Summary for CID 944
- 2- CIEC Promoting Science at the University of York, York, UK.
- 3- Wiesenberger, Herbert. State-of-the-art for the production of fertilisers with regard to the IPPC-DIRECTIVE. Umweltbundesamt, 2002.
- 4- Krähnert, Ralph. Ammonia Oxidation over Polycrystalline Platinum: Surface Morphology and Kinetics at Atmospheric Pressure. Diss. TU Berlin, 2005.

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی فرآیند، پالایش و پتروشیمی
۷ خرداد ۱۳۹۴، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
مجری: اهم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱
www.Processconf.ir

6- Operation manual of plant

5- Duo, W., Dam-Johansen, K. and Østergaard, K. (1992), Kinetics of the gas-phase reaction between nitric oxide, ammonia and oxygen. Can. J. Chem. Eng., 70: 1014–1020. doi: 10.1002/cjce.5450700525

۶- نمودار فرایند جریان، واحد تولید اسید نیتریک، پتروشیمی شیراز

۷- جدول موازنه جرم و انرژی، واحد تولید اسید نیتریک، پتروشیمی شیراز

The simulation of Acid nitric unit at Shiraz petrochemical complex and comparing with experimental data

M.A.Askarzadeh¹, M.Atighi², J.Behbodi³, H.Khorgooei⁴

Chemical Engineering Department
Shiraz Azad University, Shiraz, Iran
Chem.eng.st@gmail.com

Abstract

In this present paper, the process of Acid Nitric ammonia catalyst oxidation is first simulated and then the results are compared with the experimental data. We have used the AspenHYSYS program for simulation and the data such as PFD and the operation conditions have been received from Shiraz petrochemical complex. The appropriate equation of state has been chosen so we have got the same results as the experimental data. The accuracy of simulation has confirmed by studying different profiles of the columns.

Keywords: Simulation, Acid Nitric, Catalyst Oxidation of Ammonia

1- Master degree of Chemical Engineering of Shiraz Azad University

2- Bachelor of Chemical Engineering of Fars Science and Research University

3- Master degree of Chemical Engineering of Shiraz Azad University

4- Bachelor of Chemical Engineering of Fars Science and Research University

SID



سرویس های
ویژه



سرویس ترجمه
تخصصی



کارگاه های
آموزشی



بلاگ
مرکز اطلاعات علمی



عضویت در
خبرنامه



فیلم های
آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



مباحث پیشرفته یادگیری عمیق؛
شبکه های توجه گرافی
(Graph Attention Networks)



کارگاه آنلاین آموزش استفاده از
وب آوساینس



کارگاه آنلاین مقاله روزمره انگلیسی