

شبه سازی  
فرآیندهای شیمیایی با نرم افزار:

**PROMAX**

مدرس : مهدی رازی فر



شرکت پترو پژوهش شریف

اسفند ۱۳۹۱

## مدل سازی و شبیه سازی فرآیند

### - مقدمه

شبیه سازی یا مدل سازی ریاضی در واقع تبدیل کیفیت های فیزیکی و رابطه متقابل این کیفیت ها به کمیت های عددی و روابط ریاضی است. بدین ترتیب یک مدل ریاضی شامل متغیر ها و مجموعه معادلات وابسته به آنهاست که می تواند تأثیر متقابل این متغیر ها را، همانطور که در دنیای واقعی اتفاق می افتد نشان دهد. از این رو یک مدل ریاضی وسیله بسیار مناسبی در دست تحلیل گری است که با توسل به آن می تواند رفتار یک سیستم را پیش از اعمال واقعی تغییرات پیش بینی کند. این خاصیت بخصوص در مورد سیستم هایی که امکان اعمال واقعی تغییرات در آنها محدود است، بسیار مفید و کار آمد است. یکی از مثال های مشخص این نوع سیستم ها فرآیند های شیمیایی است. در این مورد بدلیل تعداد زیاد متغیر های عملیاتی و مخارج و مخاطرات زیاد تجربه کردن تغییر در هر یک از این متغیر ها، وجود یک مدل ریاضی که بتواند امکان انجام تجربیات مختلف را به سادگی در اختیار تحلیل گر قرار دهد، بسیار ارزشمند و قابل توجه است. بدین جهت شبیه سازی فرآیند ها همیشه مورد توجه بوده و فعالیت های گسترده ای در این مورد صورت گرفته است. از یک نظر شبیه سازی فرآیند ها در واقع اعمال معادلات موازنه جرم و انرژی به همراه شرایط تعادل فاز ها در یک سیستم است که معمولاً جهت سهولت کار به حالت پایای سیستم بسنده می شود. در این حالت با اعمال شرایط تعادل ترمو دینامیکی مجموعه معادلاتی بوجود خواهد آمد که در کنار معادلات متداول موازنه جرم و انرژی مجموعه معادلات همزمانی را تشکیل می دهند که در واقع به مدل ریاضی فرآیند تعبیر می شود. مدل ها غالباً به سه دسته تئوری، نیمه تجربی و تجربی تقسیم می شوند. مدل های تئوری به طور کامل بر اساس قوانین تئوری استوارند مانند راکتور همزن دار که در صنعت کاربرد کمتری را دارد. مدل های نیمه تجربی بر پایه روابط تئوری و با استفاده از نتایج اصلاحات تجربی بوجود می آیند. معادلات حالت از این دسته اند. مدل های تجربی صرفاً بر اساس روابط تجربی شکل گرفته اند. با اینکه محدود کردن شرایط تعادل به تعادل فاز ها و حذف واکنش های شیمیایی به میزان زیادی از پیچیدگی این مجموعه معادلات کلی می کاهد، با این همه حل این معادلات تنها با توسل به روش های پیچیده

محاسبات عددی و بهره جویی از امکانات محاسبات کامپیوتری امکان پذیر است. بر نامه های شبیه سازی فرآیند در واقع بسته های نرم افزاری هستند که تشکیل و حل این معادلات را مقدر می سازند به عبارت دیگر شبیه سازی عبارت است از بکار گیری مدل ها و ایجاد ارتباط بین آنها برای توصیف عملی و علمی شرایط و حالات یک سیستم و تعیین خروجی های آن با توجه به داده های ورودی ، لذا تکرار شبیه سازی در حالات و شرایط مختلف ورودی می تواند ما را در طراحی فرآیند یاری کند. آنچه مسلم است این دقت و میزان انحراف از نتایج تجربی است که ضامن اعتبار و اهمیت یک مدل یا یک شبیه ساز است. مهمترین موارد کاربرد شبیه سازها در بررسی عملکرد، رفع تنگناها و مشکلات فرآیندی، ایجاد تغییرات در شرایط عملیاتی و پیش بینی نتایج حاصل از آن می باشد در بعضی موارد می توان از شبیه سازها برای انجام و بررسی آزمایشات پیچیده که تکرار آنها در عمل مستلزم وقت و هزینه بسیار زیاد است سود برد. از دیگر موارد کاربرد شبیه سازی، افزایش مقیاس واحد های آزمایشگاهی می باشد که موجب حذف مرحله ساختن واحد نیمه صنعتی می گردد. از این روست که در سال های اخیر شبیه سازهای بسیاری در غالب بسته های نرم افزاری تهیه و به بازار عرضه شده اند. به کمک این نرم افزارها می توان حتی واحد های پیچیده ای چون پالایشگاه ها را به منظور طراحی، توسعه، بهبود عملیات و رفع تنگناها به راحتی در مدت زمان، بسیار کوتاهی شبیه سازی و بهینه سازی نمود. در این میان از نرم افزارهایی چون PRO/II , HYSYS , ASPEN , PROMAX می توان نام برد که در دنیا کاربرد وسیعی دارند. مقایسه قابلیت های هر یک از نرم افزارهای موجود و انتخاب نرم افزار مناسب، به میزان وسعت اطلاعات کتابخانه ای و میزان دقت و فراوانی داده های ترموفیزیکی موجود در آن وابسته می باشد. به طور کلی در شبیه سازی یک فرآیند شیمیایی مهمترین قسمت انتخاب مدل های خواص فیزیکی برای پیش بینی خواص فیزیکی و ترمو دینامیکی سیستم است. زیرا خواص فیزیکی در محاسبات مربوط به تمامی مدل های توصیف کننده سیستم دخالت دارند و هر نوع خطای احتمالی در انتخاب یک مدل مناسب برای هر خاصیت فیزیکی موجب بروز خطا در نتایج شبیه سازی کل سیستم خواهد شد. در این میان مهمترین خواص مورد نیاز برای انجام محاسبات اصلی بر اساس یک معادله حالت بدست می آید. این خواص شامل حجم مولی، آنتالپی، انرژی آزاد گیبس و

ضرایب فو گاسیته برای کلیه مواد موجود در فرآیند می گردند. به همین خاطر انتخاب یک معادله حالت مناسب برای توصیف رفتار ترمودینامیکی مواد موجود در فرآیند قسمت عمده ای از یک شبیه سازی را تشکیل می دهد.

### - مدل سازی فرآیند

منظور از مدل سازی فرآیند توصیف ماهیت سیستم تولید (موازنه های جرم و انرژی) در قالب معادلات ریاضی است. این معادلات عموماً غیر خطی و به شکل معادلات جبری، دیفرانسیلی و یا مخلوط آنهاست که این معادلات همگی به صورت اطلاعات کتابخانه ای در نرم افزارهای شبیه سازی ذخیره شده اند که از کنار هم قرار دادن این معادلات، مدلی از فرآیند ساخته می شود.

### - شبیه سازی فرآیند

منظور از شبیه سازی فرآیند یعنی بدست آوردن اطلاعات خروجی (به طور مثال مشخصات محصول) از طریق حل مدل های فوق بر اساس اطلاعات ورودی (به طور مثال مشخصات خوراک) و اطلاعات مربوط به مشخصات دستگاه های فرآیندی (که بخشی از آنها توسط کاربر به نرم افزار داده می شود)، است.

### کاربرد های یک نرم افزار جامع شبیه سازی در مهندسی فرآیند

- ۱- مطالعه و بررسی گزینه های مختلف خط تولید از نظر افزایش ظرفیت واحد با هدف طراحی و ساخت آن
- ۲- جلوگیری از اشتباهات پر خرج در طراحی و ساخت واحد
- ۳- استفاده از اطلاعات حاصل از شبیه سازی در طراحی دستگاه ها، تجهیزات مکانیکی، پاپینگ، ابزار دقیق، سیستم های برقی و سازه و ساختمان و قابلیت اتصال نرم افزارهای شبیه سازی به نرم افزارهای طراحی این سیستم ها و انتقال اطلاعات به آنها.
- ۴- پیش بینی عملکرد فرآیند در شرایط مختلف عملیاتی و تعیین نقطه بهینه عملکرد فرآیندی از لحاظ کاهش هزینه های عملیاتی (مصرف آب، انرژی و...)، تعیین حداکثر ظرفیت های تولید فرآیند، بررسی صحت عملکرد های سیستم های کنترل موجود و تنظیم مجدد آنها و...

۵- تبادل اطلاعات با نرم افزارهای دیگر به صورت دو طرفه، توانایی دست ورزی در اطلاعات کتابخانه ای، افزودن مدل های دلخواه کاربر و اجرای برنامه طبق روش دلخواه کاربر.

### معرفی نرم افزار PROMAX

در سال ۱۹۷۴ شرکت BR&E<sup>۱</sup> توسعه نرم افزار شبیه سازی برای واحدهای بازیافت سولفور<sup>۲</sup> را شروع کرد. در سال ۱۹۷۶ این برنامه تحت عنوان Sulfur عرضه شد. در سال ۱۹۷۸ پکیج های شبیه سازی واحدهای آمین به آن اضافه شد و نرم افزار جدید به نرم افزار Tsweet تغییر نام داد. دومین محصول این شرکت در سال ۱۹۸۰ تحت عنوان Dehy برای مدلسازی واحدهای رطوبت زدایی از گاز با گلیکل تولید شد. در سال ۱۹۸۳ پکیج فرآورش گاز طبیعی<sup>۳</sup> به برنامه Dehy اضافه شد و نرم افزار جدید به نرم افزار Prosim تغییر نام داد. هر دو نرم افزار Tsweet و Prosim برنامه های تحت MS-Dos بودند. در سال ۱۹۸۸ شرکت BR&E یک برنامه گرافیکی را توسعه داد که با هر دوی این نرم افزارها ارتباط داشت. برای اولین بار در سال ۲۰۰۵ نرم افزار Promax که حاصل ادغام دو نرم افزار Prosim و Tsweet بود در محیط Microsoft Visio به بازار عرضه شد. نرم افزار شبیه سازی Promax در حال حاضر یک نرم افزار استاندارد برای طراحی واحدهای شیرین سازی گاز با آمین و رطوبت زدایی از گاز با گلیکل<sup>۴</sup> است.

### روش حل معادلات در PROMAX

حل دسته معادلات ریاضی (جبری ، دیفرانسیلی ، خطی یا غیر خطی) حاصل از موازنه های جرم و انرژی مربوط به مدلسازی تجهیزات مختلف فرآیندی همراه با معادلات ترمودینامیکی و سایر معادلات دیگر به روش حل پی در پی (Sequential Modular) است.

1 - Brayn Research and Engineering  
2 - Sulfur Recovery  
3 - Natural gas processing  
4 - glycol dehydration

## انتخاب روش ترمودینامیکی مناسب

انتخاب روش ترمودینامیکی مناسب یکی از مهمترین پارامترها در موفقیت شبیه سازی فرآیند است. روش های ترمودینامیکی موجود در PROMAX امکان تعیین خواص مخلوط های از محدوده سیستم های هیدروکربن های سبک تا سیستم های مخلوط های پیچیده برش های نفتی و سیستم های شیمیایی به شدت غیر ایده آل را فراهم می کنند. برای سیستم های به شدت غیر ایده آل لازم است تا داده های آزمایشگاهی جهت بهبود محاسبات به نرم افزار معرفی شوند.

معادلات ترمودینامیکی می بایست قادر باشند تا خواص ترمودینامیکی و انتقالی سیستم را محاسبه کنند.

خواص ترمودینامیکی عبارتند از:

❖ ضریب فوگاسیته

❖ آنتالپی

❖ آنتروپی

❖ انرژی آزاد گیبس

❖ حجم

و خواص انتقالی عبارتند از:

❖ ویسکوزیته

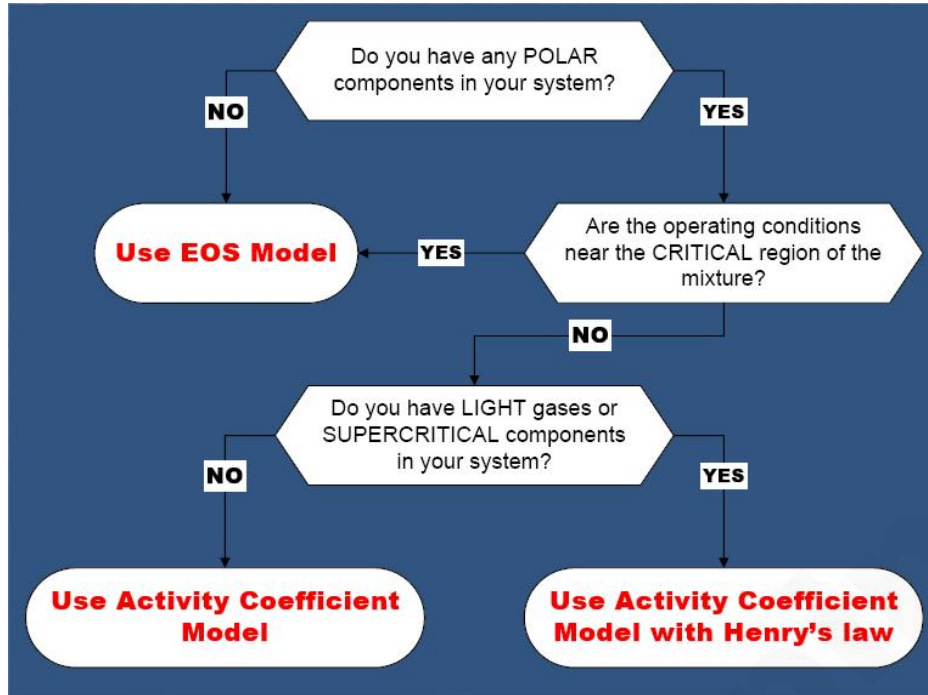
❖ ضریب هدایت حرارتی

❖ ضریب نفوذ

❖ کشش سطحی

در شکل زیر طریقه انتخاب روش ترمودینامیکی مناسب و در جدول بعدی مقایسه کاربردی مدل های

اکتیویته و معادلات حالت را نشان می دهد.



طریقه انتخاب روش ترمودینامیکی مناسب

مقایسه کاربردی مدل های اکتیویته و معادلات حالت

معادلات حالت	مدل های اکتیویته
برای محلول های غیر ایده آل مناسب نیستند.	برای مایعات به شدت غیر ایده آل می توانند استفاده شوند.
در نواحی بحرانی سازگار هستند.	در نواحی بحرانی ناسازگار هستند.
برای هر دو فاز مایع و گاز می توانند استفاده شوند.	فقط برای فاز مایع سازگار هستند و برای فاز گاز از معادله حالت باید استفاده کرد.
جهت برون یابی پارامترها با دما به خوبی عمل می کند.	پارامترهای دو تایی به شدت وابستگی دمایی دارند.

به بیان دیگر می توان گفت :

- معادلات حالت برای ترکیبات هیدروکربنی در بازه وسیعی از شرایط عملیاتی مناسب می باشند اما کاربرد آنها محدود به سیستم های غیر قطبی یا مواد مختصر قطبی است.
- برای سیستم های شیمیایی غیر ایده آل یا قطبی بهتر است از سیستم ترمودینامیکی دو گانه استفاده گردد. در این حالت یک معادله حالت برای پیش بینی ضرایب فوگاسیته فاز بخار (معمولاً سیستم IDEAL GAS، یا معادلات حالت PR, RK, SRK) و یک مدل ضریب فعالیت برای فاز مایع انتخاب می شود.

- مدل های اکتیویته برای محدوده فشار های معمولی و برای مواقعی استفاده می شوند که رفتار سیستم به تغییرات فشار وابستگی زیادی را نشان دهد. در این حالت انتخاب این مدل ها برای شبیه سازی باید با دقت و احتیاط زیادی انجام شود و تنظیم پارامترهای این مدل ها باید بر اساس نمونه های مشاهده شده از داده های تجربی انجام شود و لذا این مدل ها را نمی توان برای شرایط عملیاتی آزمایش نشده استفاده کرد.
  - برای سیستم هایی که فشار یا دمای عملیاتی بالاتر از دما یا فشار بحرانی یک یا چند جزء باشد بهتر است حتی در صورت وجود مواد قطبی از معادلات حالت استفاده کرد.
- در PROMAX مدل های ترمودینامیکی مورد نظر در (PROPERTY PACKAGE) به چهار صورت معادلات حالت ایده آل، معادلات حالت، معادلات ضریب فعالیت و معادلات ترمودینامیکی برای سیستم های خاص دسته بندی می شوند. در این قسمت به یک مثال کاربردی در رابطه با استفاده معادلات حالت و اکتیویته در محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی محلول ها اشاره می شود:

محاسبه K با استفاده از معادلات حالت (EOS):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}, \quad \ln \hat{\phi}_i^V = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P}$$

محاسبه K با استفاده از معادلات اکتیویته:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \hat{f}_i}{\hat{\phi}_i^V P}$$



معادلات ترمودینامیکی پیشنهادی PROMAX برای فرآیندهای مختلف:

Process	Property Package	Comments
Amine Sweetening	Amine Sweetening Electrolytic ELR	Use either SRK or PR for vapor phase properties
Sour Water Stripping	Amine Sweetening Electrolytic ELR	Use either SRK or PR for vapor phase properties
Caustic Treating	Caustic Treating	Use either SRK or PR for vapor phase properties
Sulfur Recovery	Sulfur	Use either SRK or PR for vapor phase properties
Physical Solvent Acid Gas Removal or Dew Point Control using DEPG	SRK or Peng-Robinson	
Physical Solvent Acid Gas Removal using NMP or Methanol	SRK Polar or Peng-Robinson Polar	NMP is N-Methyl-2-Pyrrolidone or M-Pyrol used in the Purisol® process
Gas Processing	SRK or Peng-Robinson	If you use the Polar version of the property package, calculations will be significantly slower
Gas Processing with Methanol Injection	SRK Polar or Peng-Robinson Polar	When methanol is present, the Polar version of the property package must be used for accurate predictions
Refrigerant Systems (e.g. R13/R22, Propane, etc.)	SRK or Peng-Robinson	
Fractionation	SRK or Peng-Robinson	
Lean Oil Absorption	SRK or Peng-Robinson	
Glycol Dehydration	SRK or Peng-Robinson	
Dehydration/Hydrocarbon Removal Using Methanol	SRK Polar or Peng-Robinson Polar	When methanol is present, the Polar version of the property package must be used for accurate predictions
Crude Oil Distillation/Fractionation	SRK or Peng-Robinson	
Air Separation	SRK or Peng-Robinson	
Chemicals	Any non-Electrolytic Gibbs Excess/Activity Coefficient Model (e.g. DUNIFAC, TK Wilson, UNIQUAC, etc.)	Example - separation of Acetone/Acetic Acid/Acetic Anhydride
Steam Systems: Turbines, Condensers, Superheaters	NBS Steam Tables	Use this property package when accuracy of thermophysical and transport properties of water or steam are important.
Hot Oil System	Heat Transfer Fluid	Heat transfer fluids cannot be mixed in the same circuit.

کاربرد معادلات ترمودینامیکی نرم افزار PROMAX:

Model	Pure	Binary	Mixture	VLE	VLLE	Notes
<b>EOS (Equation of State)</b>						
SRK (Soave Redlich Kwong)	X	X	X	X	X	Gas Processing with No Methanol, Refinery Distillation
Peng-Robinson	X	X	X	X	X	Gas Processing with No Methanol
SRK Polar		X	X	X	X	Gas Processing with Methanol or NMP
Peng-Robinson Polar		X	X	X	X	Gas Processing with Methanol or NMP
Lee-Kesler	X	X	X	X		Light Hydrocarbon Systems with H <sub>2</sub> S and CO <sub>2</sub> , No 2nd Liquid Phase
<b>Specialty - Pure Component</b>						
NBS Steam Tables	X			X		Steam/Water Properties
Heat Transfer Fluid	X					Liquid Phase Properties Only
<b>Electrolytic Gibbs Excess/Activity Coefficient</b>						
Amine Sweetening			X	X	X	Uses Electrolytic ELR
Caustic Treating			X	X	X	Uses Electrolytic ELR with special viscosity model
Electrolytic ELR			X	X	X	Amine Acid Gas Systems with Low to Moderate Loading, Sour Water Strippers Use 'Caustic Treating' for NaOH Systems
Electrolytic Kent-Eisenberg			X	X	X	Amine Acid Gas Systems (Preliminary Results Only)
<b>Molecular Gibbs Excess/Activity Coefficient</b>						
Sulfur	X	X	X	X	X	
Margules		X	X	X		
Van Laar		X	X	X		
Scatchard-Hamer		X	X	X		
Regular Solution		X	X	X		Applicable for Non-Polars
Chien-Null		X	X	X	X	Choice of Conventions
Wilson		X	X	X		
TK Wilson (Tsuboka Katayama Wilson)		X	X	X	X	
NRTL (Non Random Two Liquid)		X	X	X	X	
UNIQUAC (Universal Quasi Chemical)		X	X	X	X	
UNIFAC VLE		X	X	X		Popular in Chemical Industry
UNIFAC LLE		X	X		X	
DUNIFAC (Dortmund UNIFAC)		X	X	X		
<b>Vapor Phase for Gibbs Excess/Activity Coefficient Models</b>						
IG (Ideal Gas)						Pressures Less Than 5 atm

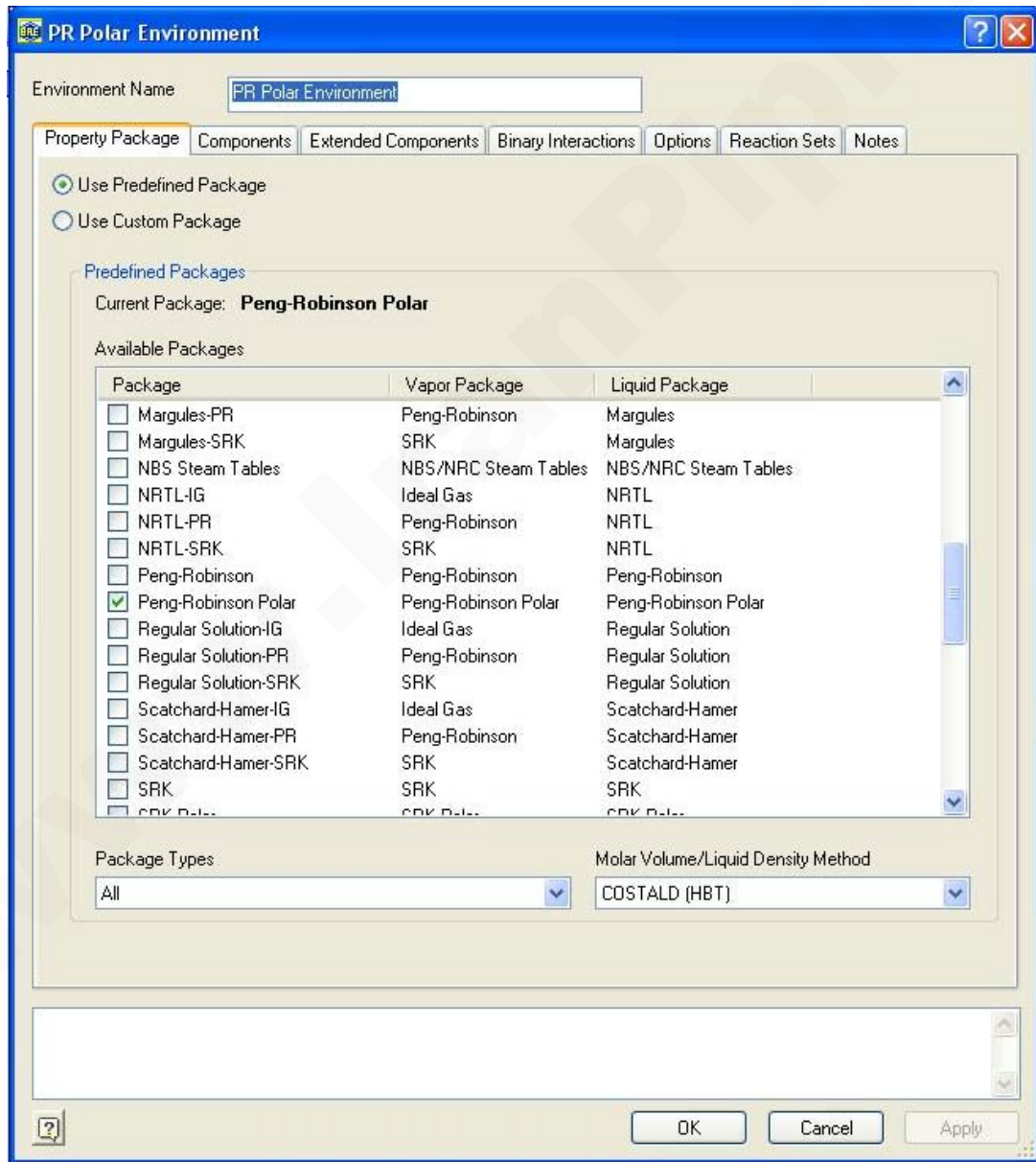
### طریقه معرفی معادله ترمودینامیکی در نرم افزار PROMAX

برای انتخاب یک مدل ترمودینامیکی مراحل زیر را باید دنبال کرد:

۱. از منوی Environment، PROMAX را انتخاب می کنیم.

۲. در صفحه Property Package و قسمت Predefined Package مدل ترمودینامیکی مناسب را انتخاب می کنیم.

۳. با انتخاب Custom Package معادلات ترمودینامیکی مناسب برای فازهای گاز و مایع توسط کاربر قابل انتخاب خواهد بود.

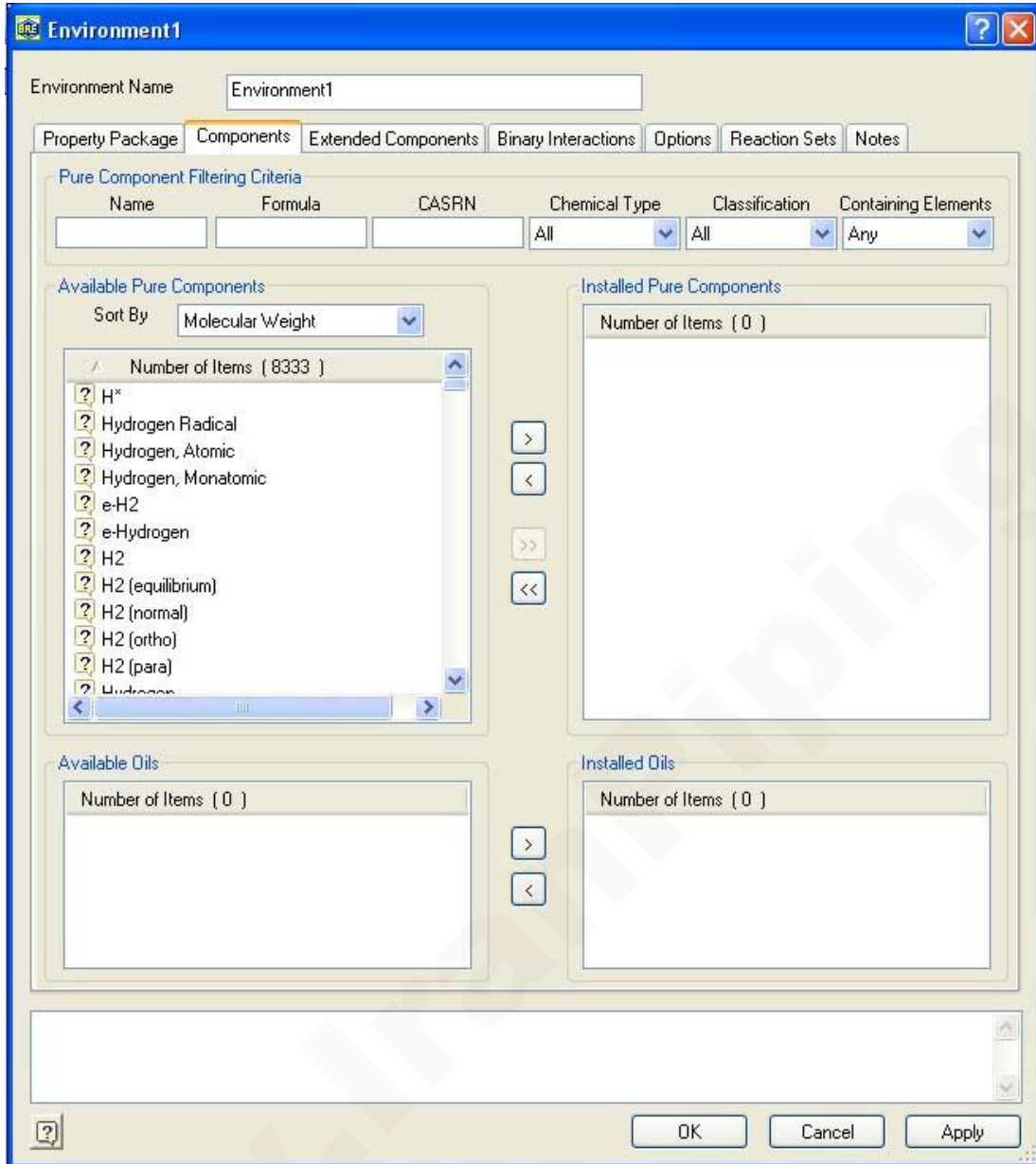


۴. اگر مدل ترمودینامیکی از نوع ضریب فعالیت باشد، در صورتیکه بخواهیم برای ترکیبات فوق بحرانی از قانون هنری استفاده کنیم در قسمت Extended Components، ترکیبات هنری را مشخص می کنیم. در این حالت برای تخمین خواص ترمودینامیکی اجزاء بحرانی، به جای معادله فعالیت از معادله حالت استفاده می شود. لازم به ذکر است که پارامترهای مربوط به قانون هنری (که مربوط به حلال و حل شونده در رقت بی نهایت می باشد) در مورد بسیاری از اجزاء وجود دارند که با تعیین ترکیبات هنری این پارامترها اعمال می شوند. اگر مدل ترمودینامیکی از نوع معادله حالت باشد در این صورت ترکیبات فوق بحرانی مشابه ترکیبات دیگر خواهند بود و نیازی به تعیین این قسمت نداریم.

### طریقه معرفی ترکیبات در نرم افزار PROMAX

برای انتخاب یک ترکیب مراحل زیر را باید دنبال کرد:

۱. از منوی PROMAX، Environment را انتخاب می کنیم.
۲. در صفحه Components ترکیب مورد نظر را بر اساس جستجوی نام یا فرمول شیمیایی انتخاب کرده و به لیست ترکیبات اضافه می کنیم.



## تمرین ۱:

هدف شبیه سازی فرآیند شیرین سازی آب ترش پالایشگاه بر اساس PFD و داده های جداول زیر است.

Sour Water	
دما (C)	41
فشار (barg)	5
دبی حجمی کل $\left(\frac{m^3}{hr}\right)$	90
H2S (mass%)	0.0062
NH3 (mass%)	0.0033
H2O (mass%)	0.9905

V-100	
Outlet Pressure (barg)	1.4

D-100	
Pressure Drop (bar)	0

P-100	
Outlet Pressure (barg)	5
Overall Efficiency	100

E-100	
Cold Outlet Temperature (C)	102
Cold Side Pressure Drop (bar)	1.6
Hot Side Pressure Drop (bar)	0.8

V-101	
Outlet Pressure (barg)	2.3

C-100	
Number of Stages	10
Top Pressure (barg)	0.8
Bottom Pressure (barg)	0.9
Boilup Ratio	0.51

A-100	
Cooler Outlet Temperature (C)	82
Pressure Drop (bar)	0.2

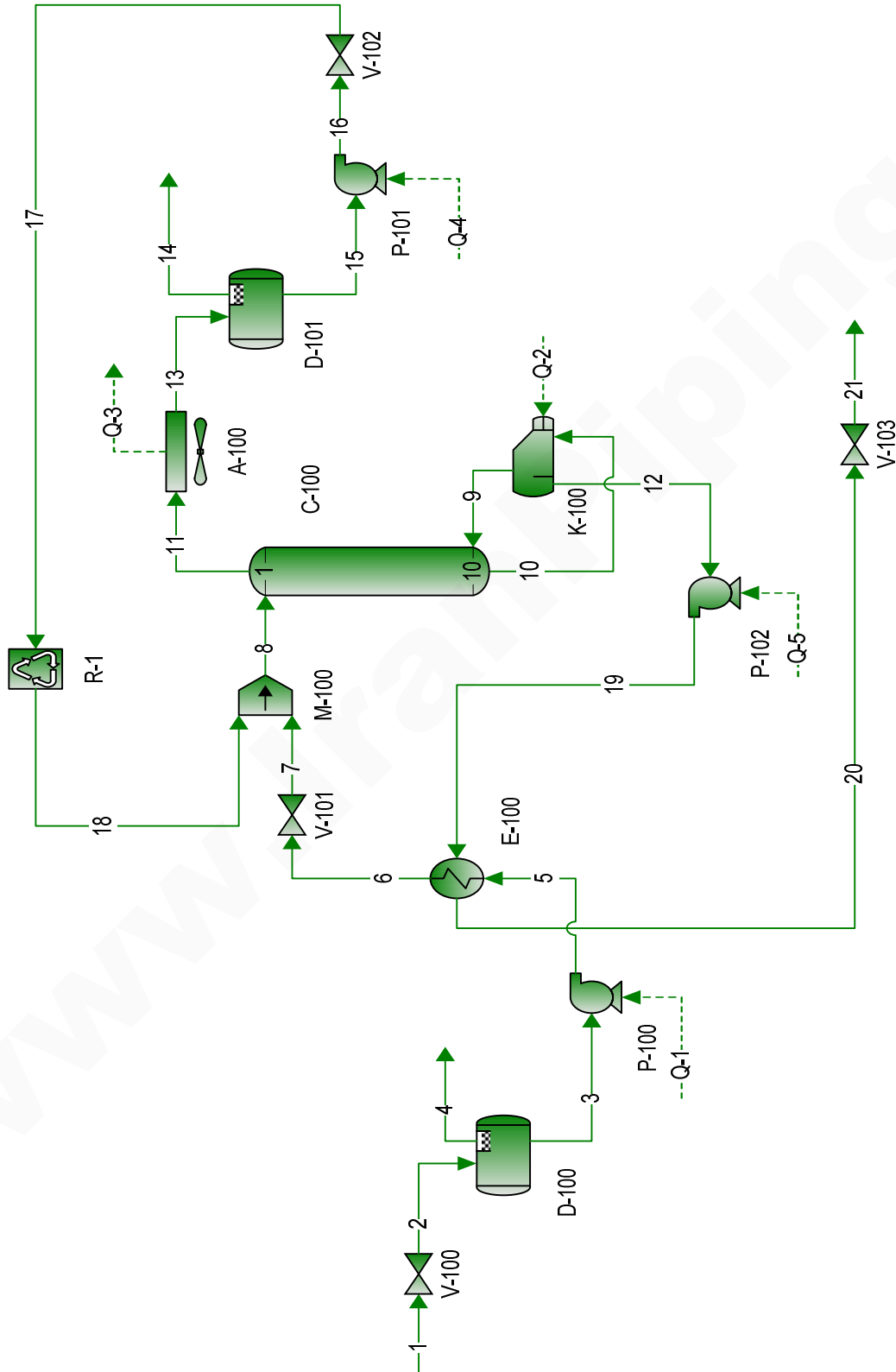
D-101	
Pressure Drop (bar)	0.2

P-101	
Outlet Pressure (barg)	5
Overall Efficiency	100

V-102	
Outlet Pressure (barg)	2.3

P-102	
Outlet Pressure (barg)	9
Overall Efficiency	100

V-103	
Outlet Pressure (barg)	6



روش های مختلف حل برج ها در نرم افزار Promax در قسمت Column Type به شرح ذیل قابل انتخاب است:

- Equilibrium
- Polar Liquid
- Nonpolar Liquid
- TSWEET Kinetics
- TSWEET Alternate Stripper

این روش ها فقط برای تعادل فاز بخار و تک فاز مایع (VLE) در مراحل برج ها کاربرد دارد. روش پیش فرض برنامه روش **Equilibrium** می باشد و می تواند برای بسیاری از کاربرد ها استفاده شود. این روش قادر است بر اساس معادله ترمودینامیکی انتخاب شده مناسب، خواص فاز مایع شامل ترکیبات قطبی یا غیر قطبی را محاسبه نماید.

انتخاب روش **Polar Liquid** باعث می شود تا تمام خواص ترمودینامیکی فاز مایع، حتی اگر مایع غیر قطبی باشد، با استفاده از مدل Polar محاسبه شود. انتخاب این روش برای برج هایی که در آن فاز گازی غیر قطبی در تماس با فاز مایع قطبی است (برای مثال تزریق متانول برای بازدارندگی تشکیل هیدرات در فرآیندهای سرد) مفید است.

انتخاب روش **Non-Polar Liquid** باعث می شود تا تمام خواص ترمودینامیکی فاز مایع، حتی اگر مایع قطبی باشد، با استفاده از مدل Non-Polar Liquid محاسبه شود. استفاده از این روش برای برج هایی که در آن مایع قطبی جریان دارد منجر به نتایج اشتباه خواهد شد اگر چه به همگرایی حل برج کمک می شود. برای مثال در محیط های الکترولیتی با انتخاب مدل Non-Polar Liquid به طور مؤثر واکنش های تشکیل یون در نظر گرفته نمی شود و این کار به همگرایی حل برج کمک می کند در ادامه با تغییر روش حل برج به Polar Liquid واکنش های تشکیل یون فعال شده و در حل برج در نظر گرفته می شوند. در این حالت از نتایج روش حل Non-Polar Liquid به عنوان حدس اولیه روش حل Polar Liquid استفاده می شود.



**روش TSWEET Kinetics** فقط زمانی که معادله ترمودینامیکی Electrolytic انتخاب شده باشد قابل استفاده است. این مدل برای شبیه سازی کلیه برج های جذب آمین شامل CO<sub>2</sub> قابل استفاده است. این مدل برای تصفیه و شیرین سازی مایعات نمی تواند استفاده شود.

همانطور که می دانیم واکنش CO<sub>2</sub> با آمین ها به طرز محسوسی کند تر از واکنش H<sub>2</sub>S با آمین هاست. مدل TSWEET Kinetics به صورت همزمان محاسبات تقطیر و واکنش شیمیایی آرام CO<sub>2</sub> با آمین ها را محاسبه می کند. زمان تماس کل مهم ترین فاکتور در محاسبه میزان جذب CO<sub>2</sub> با آمین است. زمان تماس زیاد منجر به جذب بیشتر آمین می شود و بر عکس. این موضوع برای تمامی آمین ها صادق است. در برج های سینی دار زمان اقامت مایع روی سینی های واقعی برج بر اساس هندسه سینی محاسبه می شود. از آنجاییکه اغلب در شبیه سازی برج ها تعداد سینی های تعادلی وارد برج می شود، برای محاسبه زمان کل تماس، زمان اقامت یک سینی در تعداد کل سینی های تعادلی و نسبت سینی واقعی به سینی ایده آل (Real/Ideal Stage Ratio) ضرب می شود. اگر تعداد سینی های تعادلی در برج تعریف شود، نسبت سینی واقعی به سینی ایده آل بزرگتر از یک است و اگر تعداد سینی های واقعی در برج تعریف شود نسبت سینی واقعی به سینی ایده آل برابر یک است. این نسبت در برج های جذب آمین معمولاً برابر ۳ و در برج های استریپر آمین معمولاً برابر ۲ است.

در برج های پر شده زمان اقامت هر مرحله مشخص می شود و نرم افزار از روی Holdup محاسبه شده زمان اقامت را به صورت خطی در تابعیت با طول هر بستر تخمین می زند. زمان اقامت کل حاصل ضرب طول کل بستر در زمان اقامت خطی خواهد بود. در برج های پر شده همواره نسبت سینی واقعی به سینی ایده آل (Real/Ideal Stage Ratio) برابر یک است.

**روش TSWEET Alternate Stripper** فقط زمانی که معادله ترمودینامیکی Electrolytic انتخاب شده باشد قابل استفاده است و نمی تواند برای برج های جذب استفاده شود. و فقط باید برای primary amines ها استفاده شود. در این حالت در مقایسه با انتخاب روش TSWEET Kinetics برج خیلی سریعتر به همگرایی می رسد و اختلاف نتایج دو روش حل بسیار ناچیز خواهد بود. در صورت استفاده از روش حل TSWEET Kinetics برای primary amines ها می بایست زمان اقامت مایع در سینی ها توسط کاربر وارد شود یا با دادن مشخصات برج از قبیل قطر، فاصله سینی ها و ارتفاع بند سینی و ... در قسمت hardware

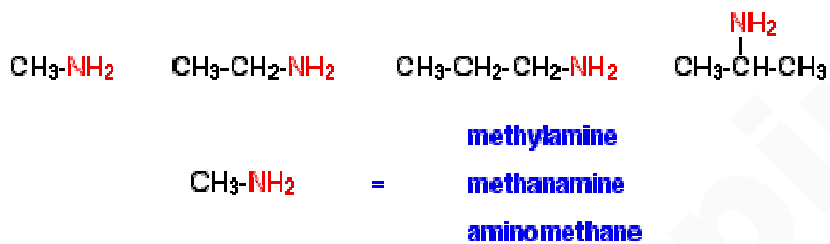
parameters برج، زمان اقامت سینی ها توسط برنامه محاسبه شود. در این روش زمان حل استریپر افزایش قابل توجهی خواهد یافت.

نکته:

دسته بندی انواع مختلف آمین ها به شرح زیر است:

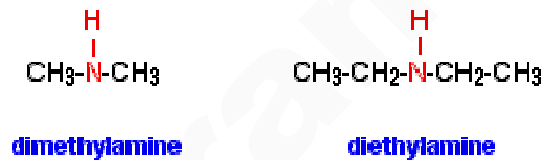
### Primary amines

در این نوع آمین فقط یک اتم هیدروژن از مولکول آمونیاک به گروه آلکیل متصل شده است.



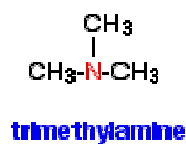
### Secondary amines

در این نوع آمین دو اتم هیدروژن از مولکول آمونیاک به گروه آلکیل متصل شده است.



### Tertiary amines

در این نوع آمین هر سه اتم هیدروژن از مولکول آمونیاک به گروه آلکیل متصل شده است.



type	formula	boiling point (°C)
primary	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-6.3
primary	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	16.6
primary	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	48.6
secondary	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	7.4
tertiary	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	3.5

## تمرین ۲:

هدف شبیه سازی فرآیند شیرین سازی جریان گاز طبیعی مرطوب و ترش DRY BASIS SOUR GAS توسط محلول ۵۰٪ وزنی متیل دی اتانول آمین (MDEA) مطابق فرآیند ذیل است. در این فرآیند جریان RICH AMINE خروجی از برج تماس جهت پیش گرم شدن تا دمای خوراک برج احیا (۲۱۰ درجه فارنهایت) وارد مبدل LEAN / RICH H.X می شود. در داخل برج احیای آمین (AMINE REGENERATOR)، جریان گاز اسیدی و محلول LEAN AMINE با فرآیند تقطیر از RICH AMINE جدا شده و در نهایت LEAN AMINE پس از خنک شدن به صورت جریان برگشتی به برج تماس MDEA باز می گردد.

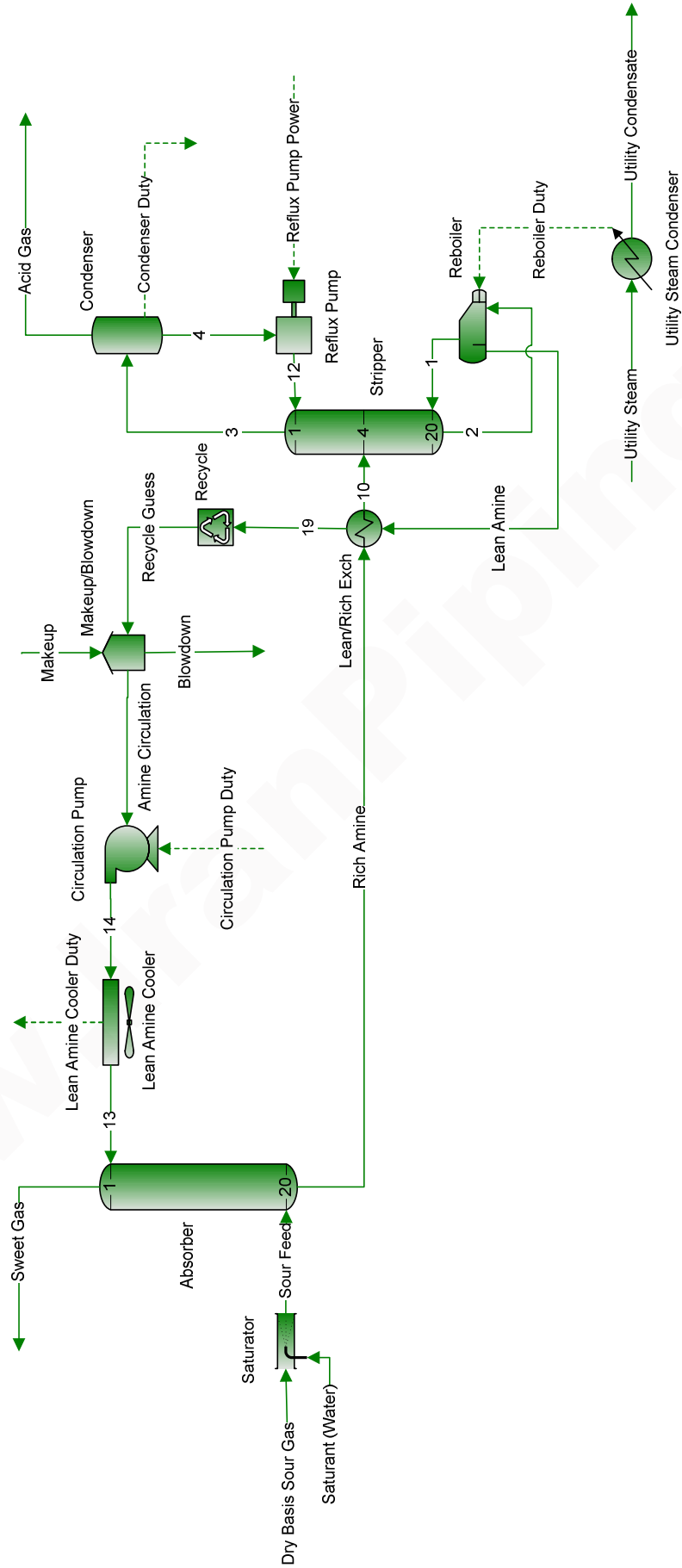
## PP: AMINE SWEETENING-PR

مشخصات جریان های ورودی و تجهیزات فرآیندی به شرح جداول ذیل است:

	Dry Basis Sour Gas	Saturant (Water)	Recycle Guess	Makeup	Utility Steam
دما (F)	100		80	80	
فشار (Psia)	80		40	40	45
جزء مولی بخار (VF)					1
دبی مولی کل $\left(\frac{lbmole}{hr}\right)$	1100		1		
دبی جرمی کل $\left(\frac{lb}{hr}\right)$					5500
H2S (%mole)	0.5				
CO2 (%mole)	3				
C1 (%mole)	90				
C2 (%mole)	5				
C3 (%mole)	1				
n-C4 (%mole)	0.5				
MDEA (%mole)					
H2O (%mole)		100	100		100

• دبی جریان Amine Circulation باید برابر مقدار ثابت ۱۰۰ sgpm باشد.

Simple MDEA Sweetening Unit as Real Stages



Makeup/Blowdown		
	Target Outlet Composition	Makeup Built Composition
H2S (%mass)		0
CO2 (%mass)		0
C1 (%mass)		0
C2 (%mass)		0
C3 (%mass)		0
n-C4 (%mass)		0
MDEA (%mass)	50	
H2O (%mass)		100

Circulation Pump	
Overall Efficiency	65%
Discharge Pressure (Psia)	100

Lean Amine Cooler	
Outlet Temperature (F)	120
Pressure Drop (Psi)	3

- در بسته ترمودینامیکی آمین (AMINE SWEETENING-PR) برای شبیه سازی برج های Contactor و برج های Regenerator می بایست تعداد واقعی سینی ها وارد سیستم شود و نیز میزان بازدهی ترکیبات H2S و CO2 در تمام سینی های برج معلوم باشد.

Absorber	
Number of Stages	20
Column Type	Kinetics TSWEET
Column Pressure Drop (Psi)	3
Efficiency Phase	Vapor
Efficiency for H2S and CO2	100%
Efficiency for Other	33%
Tray Geometry	
Tray Spacing (ft)	2
Weir Height (in)	3
Diameter (ft)	4
Real / Ideal Stage Ratio	1
System Factor	0.8

Regenerator Column	
Number of Stages	20
Feed Stae	4
Column Type	TSWEET Alternate Stripper
Condenser	Full Reflux
Column Top Pressure (Psia)	28
Column Bottom Pressure (Psia)	31
Efficiency Phase	Light Liquid
Efficiency for all components	50%
Condenser Temperature (F)	120
Reflux Pump Power (hp)	0.1
Reflux Pump Efficiency	65%

نکته:

در برج های تقطیر، زمانی که برج در محاسبات خود فاز مایع دوم را چک می کند، اگر مقدار فاز مایع دوم از عدد وارد شده در قسمت Phase Threshold کمتر باشد هیچ خطایی گزارش نمی شود. اگر در این قسمت عدد کوچکتر از  $10^{-5}$  وارد شود این محاسبات متوقف می شود و بری فاز مایع دوم محاسبه ای صورت نمی گیرد.

Lean / Rich Exch	
Cold Side Outlet Temperature (F)	210
Cold Side Pressure Drop (Psi)	5
Hot Side Pressure Drop (Psi)	5

Utility Steam Condenser	
Outlet Vapor Fraction	0
Cold Side Pressure Drop (Psi)	0

• دبی جرمی جریان Utility Stream را از نظر عددی برابر مقدار دبی حجمی جریان Amin Circulation در واحد تنظیم نمایید.

• توان پمپ رفلاکس را به گونه ای تنظیم نمایید تا فشار جریان رفلاکس برابر ۵۰ psia شود.  
مطلوبست محاسبه درصد حجمی CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S در جریان گاز شیرین؟

نکته:

جریان گاز شیرین نباید بیشتر از ۲٪ حجمی CO<sub>2</sub> و ۴ ppm (حجمی) H<sub>2</sub>S داشته باشد.

میزان بارهای گاز اسیدی H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> را در جریان های RICH AMINE و LEAN AMINE محاسبه نمایید.

$H_2S \text{ Loading} = \text{mole } H_2S \text{ in AMINE} / \text{mole AMINE}$

مقادیر پیشنهاد شده برای بیشترین مقدار مجاز بار گازهای اسیدی توسط D.B.Robinson به شرح جدول ذیل است:

Maximum Acid Gas Loadings (moles acid gas/mole of amine)		
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
MEA, DGA	0.5	0.35
DEA	0.45	0.30
TEA, MDEA	0.30	0.20

## تمرین ۳

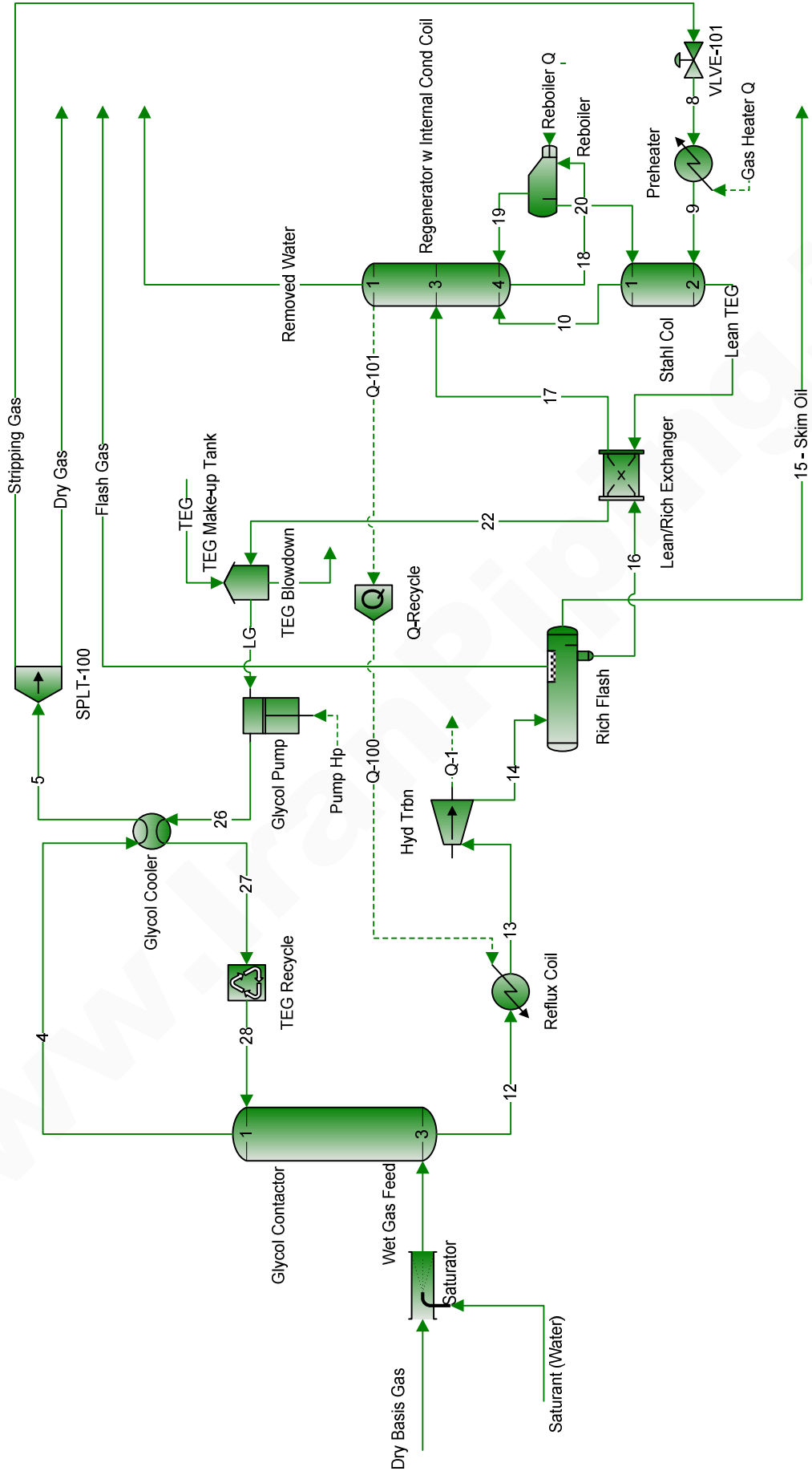
هدف شبیه سازی فرآیند رطوبت زدایی از جریان گاز طبیعی مرطوب و اشباع (Wet Gas Feed) توسط محلول ۹۹٪ وزنی تری اتیلن گلیکول (TEG) مطابق فرآیند ذیل است. در این تمرین جریان گاز ورودی (Dry Basis Gas) از آب است که تا حد اشباع شدن آن از آب، با جریان آب (Saturant Water) مخلوط می شود. جریان خروجی از میکسر جهت جداسازی آب محلول در گاز وارد برج تماس Glycol Contactor می شود. جریان گلیکول غنی از آب (Rich TEG) خروجی از برج تماس نیز وارد مبدل L/R Exchanger شده و در تماس با جریان داغ Lean Amine خروجی از پایین برج استریپر تا دمای ۳۰۰ درجه فارنهایت گرم شده و وارد برج استریپر می شود. TEG بازیافت شده هم پس از خنک شدن به برج تماس بازگردانی می شود.

PP: SRK

مشخصات جریان های ورودی و تجهیزات فرآیندی به شرح جداول ذیل است:

	Dry Basis Gas	Saturant (Water)	TEG Recycle Guess	TEG (Make up)
Energy (MBtu/hr)				
Temperature (°F)	100		100	100
Pressure (Psia)	970		975	25
Std Vapor Volumetric Flow (MMSCFD)	200			
Std Liquid Volumetric Flow (sgpm)			20	
C1(mole%)	84			
C2 (mole %)	7.6			
C3 (mole %)	5			
iC4 (mole %)	1			
nC4 (mole %)	1.3			
i-C5 (mole%)	0.44			
nC5 (mole %)	0.25			
nC6 (mole %)	0.14			
nC7 (mole %)	0.18			
Benzene (mole %)	0.023			
Toluene (mole %)	0.034			
o-Xylene (mole%)	0.002			
Ethylbenzene (mole %)	0.031			
Water (mole %)	0	100	1(mass %)	
TEG (mole %)	0		99(mass %)	

### High Performance Glycol Dehydration Unit





<b>Glycol Contactor</b>	
Column Top Pressure (Psia)	960
Column Bottom Pressure (Psia)	970
Efficiency for all components %	100

<b>Reflux Coil</b>	
Pressure Drop (Psi)	5
Heat Duty (MBtu/hr)	100

<b>Hyd Trbn</b>	
Adiabatic Efficiency %	75
Outlet Pressure (Psia)	75

<b>Rich Flash</b>	
Pressure Drop (Psi)	0
Main Liquid Phase	Heavy Liquid

<b>Lean/Rich Exchanger</b>	
Cold Side Pressure Drop (Psi)	5
Hot Side Pressure Drop (Psi)	0.5
Cold Side Outlet Temperature (°F)	300

<b>Glycol Cooler</b>	
Cold Side Pressure Drop (Psi)	5
Hot Side Pressure Drop (Psi)	5
Hot Side Outlet (Lean Glycol) Temperature (°F)	110

<b>SPLT-100</b>	
Pressure Drop (Psi)	0
Stripping Gas Flow Rate (MMSCFD)	0.1

<b>VLVE-101</b>	
Outlet Pressure (Psia)	25

<b>Preheater</b>	
Pressure Drop (Psi)	5
Outlet Temperature (°F)	400

<b>Regenerator with Internal Condenser Coil</b>	
Column Top Pressure (Psia)	14.7
Column Bottom Pressure (Psia)	15
Efficiency for all components %	100
Light Liquid in stage 1 to Column Top Stream Ratio	0.25
Reboiler Temperature (°F)	400
Condenser Estimate Duty (Btu/hr)	-100000

Stahl Col	
Column Pressure Drop (Psi)	0.2
Efficiency for all components %	100

	Target Outlet Composition	Makeup Bulk Composition
C1 (mass %)		0
C2 (mass %)		0
C3 (mass %)		0
iC4 (mass %)		0
nC4 (mass %)		0
i-C5 (mass%)		0
nC5 (mass %)		0
nC6 (mass %)		0
nC7 (mass %)		0
Benzene (mass %)		0
Toluene (mass %)		0
o-Xylene (mass%)		0
Ethylbenzene (mass %)		0
Water (mass %)		0.1
TEG		99.9

• دبی جریان TEG Circulation باید برابر مقدار ثابت ۲۴ sgpm باشد.

Glycol Pump	
Outlet Pressure (Psia)	980
Overall Efficiency %	68

- دبی جریان گلیکول خروجی از TEG Make-up Tank را بر حسب (sgpm)، ۳ برابر دبی جرمی آب همراه خوراک Wet Feed Gas بر حسب (lb/min) تنظیم نمایید.
- دمای جریان گرم خروجی از Glycol Cooler (جریان Lean Glycol) را ۱۰ درجه بالاتر از دمای جریان خروجی از بالای برج Contactor تنظیم نمایید.
- دبی جریان Stripping Gas را بر حسب (SCFM)، ۳ برابر شدت جریان گردش گلیکول (جریان ۲۸) بر حسب (sgpm) تنظیم نمایید.

## شبیه سازی در محیط های نفتی

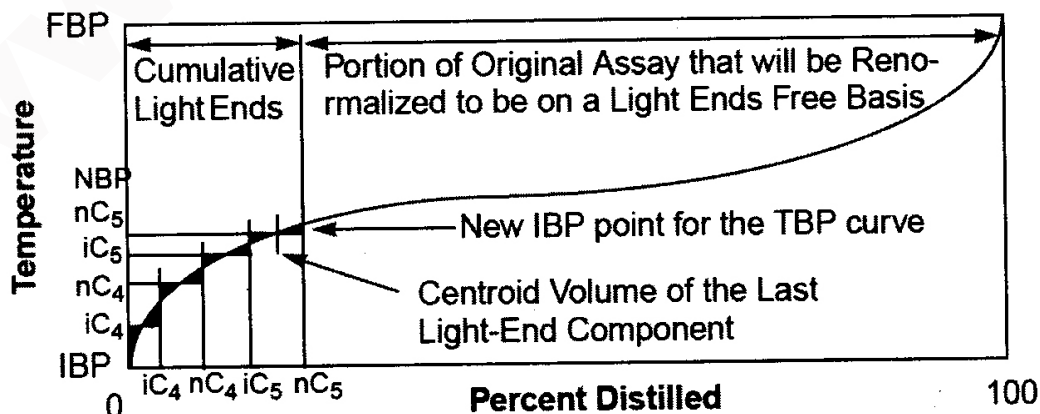
## مقدمه

جریان های نفتی شامل ترکیبات بسیار زیادی از قبیل فلزات ، خانواده سولفورها و هیدروکربن های سنگین هستند و میزان آنها در حوزه های مختلف نفتی متفاوت است. خالص سازی این جریانات و شکستن ترکیبات سنگین آنها به ترکیبات سبک تر یکی از پیچیده ترین و پر هزینه ترین فرآیندهای مهندسی شیمی است. و اغلب این سیستم های جداسازی نیاز به مقدار زیادی بخار برای خالص سازی دارند.

## مدیریت برش های نفتی در PROMAX

برش های نفتی شامل تعداد زیادی از مواد بوده و امکان آنالیز دقیق مشخصات این ترکیبات پیچیده وجود ندارد. لذا جهت تعریف یک برش نفتی در نرم افزارهای شبیه سازی، از منحنی های مختلف نقطه جوش که بر اساس استانداردهای مختلف TBP و ASTM بدست می آیند، استفاده می گردد که در ادامه توضیح داده خواهد شد.

PROMAX بر اساس این منحنی های تولید شده، منحنی اصلاح شده TBP، ویسکوزیته، چگالی و ... را برای برش های مختلف محاسبه می کند. در صورتیکه خواص فیزیکی برش ها نیز که مطابق آزمایش ها بدست آمده اند وارد سیستم شوند، منحنی های تولید شده PROMAX تنظیم و هموارتر می شوند تا با خواص کل سازگاری داشته باشند. در صورتیکه اطلاعات Light Ends معلوم باشد PROMAX قادر است تا بخش سبک منحنی TBP یا ... را با هیدروکربن های سبکتر از  $C_5$  تعویض کند و منحنی تقطیر را بر نتایج این آنالیز تطبیق دهد. در صورتیکه نقطه شروع منحنی TBP با نقطه جوش سنگین ترین محصول سبک (Light Ends) منطبق نباشد، در اینصورت PROMAX فرض را بر وجود خطا بر منحنی TBP گذاشته و نقطه شروع منحنی TBP را تصحیح می نماید.



پس از انجام این مراحل برش نفت خام باید به برش های کوچکتر شکسته شوند. محدوده دمایی هر یک از این برش ها را می توان به صورت دستی تعیین کرد و یا اینکه به خود نرم افزار اجازه داد که خود به طور بهینه این برش ها را تعیین نماید. PROMAX هر یک از این برش های کوچک را به عنوان یک Pseudo Components به فهرست مواد ما اضافه می کند و به طور خودکار تمامی خواص هر یک از این برش ها را محاسبه می نماید. تمام مراحل تعریف یک برش نفتی در قسمت OIL قابل انجام است که شرح مراحل آن با ذکر مثالی توضیح داده خواهد شد.

### روش های تقطیر استاندارد نفت خام و فرآورده ها

روش های تقطیر استاندارد نفت خام و فرآورده ها عبارتند از:

- ASTM D-2892
- ASTM D-5236
- ASTM D-2887
- ASTM D-86
- ASTM D-1160

### روش تقطیر استاندارد ASTM D-2892

این روش تست برای تقطیر نفت خام با فشار بخار کمتر از ۱۲ psi تا نقطه جوش کمتر از ۴۰۰°C در فشار اتمسفریک استفاده می شود. در این روش از یک برج تفکیک کننده با ۱۴ تا ۱۸ سینی تئوری و با نسبت رفلاکس ۵ به صورت ناپیوسته (Batch) استفاده می شود. بر اساس دستگاه های موجود، مقدار نمونه از ۱ تا ۵۰ لیتر قابل تقطیر است. در انتهای هر برش دما و فشار و برای هر برش دانسیته و جرم ثبت می شوند. از این اطلاعات منحنی درصد تقطیر یافته جرمی یا حجمی در مقابل دما رسم می شود که به آن منحنی TBP اطلاق می شود.

NO.	دما در فشار اتمسفریک (°C)	فشار mmHg	دمای واقعی (°C)	وزن رسیور	وزن رسیور + وزن نمونه	درصد نمونه وزنی
1	IBP - 15	ROOM				
2	15-65	ROOM				
3	65-100	ROOM				
4	100-125	ROOM				
5	125-150	ROOM				
6	150-175	ROOM				
7	175-200	ROOM				
8	200-225	40				

9	225-250	40				
10	250-275	40				
11	275-300	40				
12	300-325	2				
13	325-350	2				
14	385-385	2				
15	385+					

## روش تقطیر استاندارد ASTM D-5236

این روش تست برای تقطیر در شرایط خلأ مخلوط های هیدروکربنی سنگین که دمای شروع جوش آنها بالاتر از  $150^{\circ}\text{C}$  ( $300^{\circ}\text{F}$ ) است (از قبیل نفت خام های سنگین، تقطیر یافته های نفتی مانند برش های روغنی، باقیمانده های تقطیر و مخلوط های سنتزی) استفاده می شود. در این روش مطابق جدول زیر شرایط تقطیر خلأ در شرایط معادل تقطیر استاندارد تبدیل و گزارش می شوند.

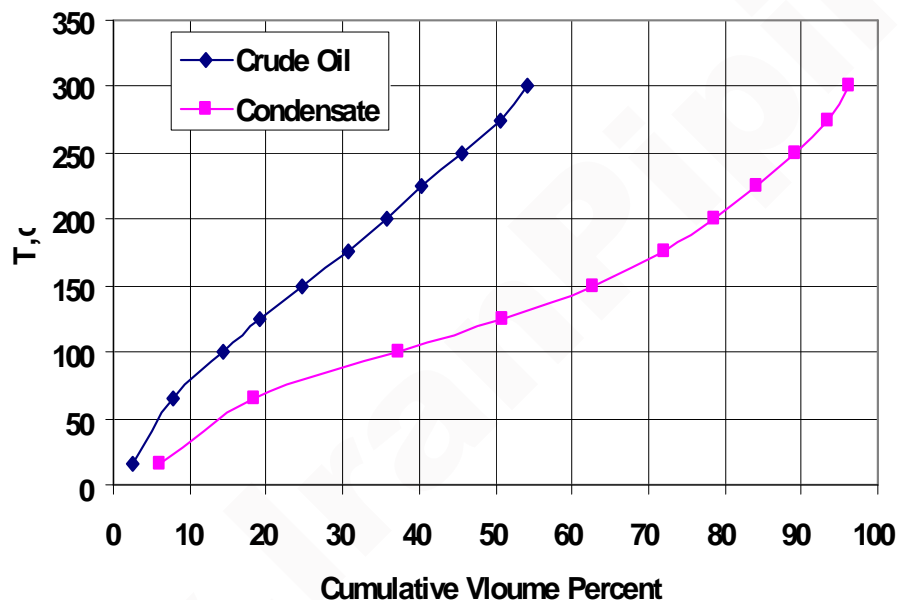
NO.	دما در فشار اتمسفریک ( $^{\circ}\text{C}$ )	وزن رسیور	وزن رسیور + وزن نمونه	درصد نمونه وزنی
1	385-425			
2	425-450			
3	450-475			
4	475-500			
5	500-530			
6	530-565			
7	565+			

در نهایت با تجمیع اطلاعات تقطیر ASTM D-2892 و ASTM D-5236 جدول تقطیر TBP برای برش تقطیر یافته تکمیل شده و منحنی آن رسم می شود:

FRAC. NO	BOILING RANGE OF FRAC. @ 1 atm (DEG. C)	WEIGHT PERCENT	CUTTING RANGE (WT %)	SP.Gr. @15.56/15.56 $^{\circ}\text{C}$	Molecular Weight	VOLUME PERCENT	CUTTING RANGE (VOL %)
1	IBP-15						
2	15-65						
3	65-100						
4	100-125						
5	125-150						
6	150-175						
7	175-200						
8	200-225						
9	225-250						
10	250-275						

11	275-300						
12	300-325						
13	325-350						
14	350-385						
15	385-425						
16	425-450						
17	450-475						
18	475-500						
19	500-530						
20	530-565						
21	565+						

برای نمونه در شکل زیر منحنی های تقطیر TBP یک نمونه نفت خام و کندانسیت ملاحظه می شود.

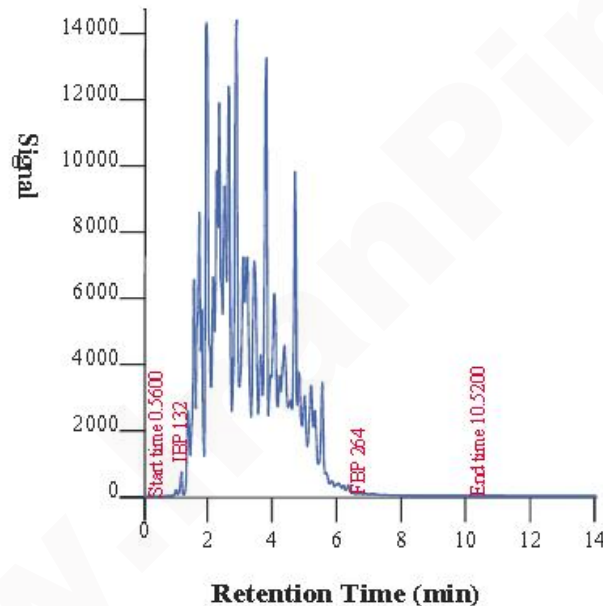


### روش تقطیر استاندارد ASTM D-2887

این روش تست برای تقطیر برش های نفتی همراه با کروماتوگرافی گاز جهت تخمین توزیع محدوده نقطه جوش محصولات نفتی به کار می رود. این روش تقطیر برای محصولات نفتی از نقطه جوش ابتدایی  $55^{\circ}\text{C}$  تا نقطه جوش انتهایی  $538^{\circ}\text{C}$  ( $1000^{\circ}\text{F}$ ) در فشار اتمسفریک کاربرد دارد. لازم به ذکر است از این روش برای آنالیز تقطیر گسولین استفاده نمی شود. روش تست گسولین روش ASTM D 3710 است.



دستگاه استاندارد تقطیر ASTM D-2887



یک نمونه نتیجه آنالیز سوخت جت با استاندارد تقطیر ASTM D-2887

## روش تقطیر استاندارد ASTM D-86

این روش تست برای تقطیر محصولات نفتی (به ویژه سوخت های تقطیر یافته مانند بنزین طبیعی، سوخت هواپیما، نفت سفید، انواع گازوئیل و ...) تا نقطه جوش کمتر از  $400^{\circ}\text{C}$  در فشار اتمسفریک استفاده می شود. این روش برای برش هایی که حاوی باقیمانده های سنگین هستند به کار نمی رود.

ASTM D86		TEMPERATURE, °C
IBP		

5.0	vol%	
10.0	vol%	
20.0	vol%	
30.0	vol%	
40.0	vol%	
50.0	vol%	
60.0	vol%	
70.0	vol%	
80.0	vol%	
90.0	vol%	
95.0	vol%	
FBP		

## روش تقطیر استاندارد ASTM D-1160

این روش تست برای تعیین محدوده نقاط جوش محصولات نفتی سنگین در فشارهای پایین که می توانند ماکزیمم تا دمای  $400^{\circ}\text{C}$  تا حدی یا به طور کامل تبخیر شوند، استفاده می شود. در این روش شرایط تقطیر خلأ به کمک روابط مربوطه در شرایط معادل تقطیر استاندارد تبدیل و گزارش می شوند.

در جدول زیر فاصله جوش برش های مختلف نفتی اشاره شده است:

## فاصله جوش برشهای نفتی

فاصله جوش		برش
TBP F ( $^{\circ}\text{C}$ )	ASTM F ( $^{\circ}\text{C}$ )	
-	-	بوتانها و سبکتر
90-190 (32/2-87/8)	90-220 (32/2-104/4)	بنزین سبک تقطیر مستقیم (LSRG)
190-380 (87/7-193/3)	180-400 (82/2-204/4)	بنزین سنگین تقطی مستقیم (HSRG)
380-520 (193/3-271/1)	330-540 (165/5-282/2)	کروزن (نفت سفید)
520-610 (271/1-321/1)	420-640 (215/6-327/8)	گازوییل سبک (LGO)
610-800 (321/1-426/7)	550-830 (287/8-443/3)	گازوییل اتمسفری (AGO)
-1050 (426/7-565/6) 800	750-1050 (398/9-565/6)	گازوییل خلأ (VGO)
1050 (565/6)	1000 (565/5)	باقیمانده خلأ

## تمرین ۴:

۲۰۰،۰۰۰ بشکه در روز از مخلوط دو برش نفت خام با مشخصات زیر، پس از عبور از یک کوره گرم شده و وارد یک برج تقطیر اتمسفریک می شوند. مدل ترمودینامیکی Peng-Robinson را برای شبیه سازی این فرآیند انتخاب نمایید.

آنالیز ترکیبات سبک موجود در هر دو برش نفت خام عبارتند از:



OIL A	
Ligh Ends	Composition (L.Volume %)
Ethane	0.3
Propane	0.7
i-Butane	1.3
n-Butane	2.5
i-Pentane	3.5
n-pentane	4

OIL B	
Ligh Ends	Composition (L.Volume %)
Ethane	0.2
Propane	1.2
i-Butane	2.2
n-Butane	3.1
i-Pentane	3.6
n-pentane	3.9

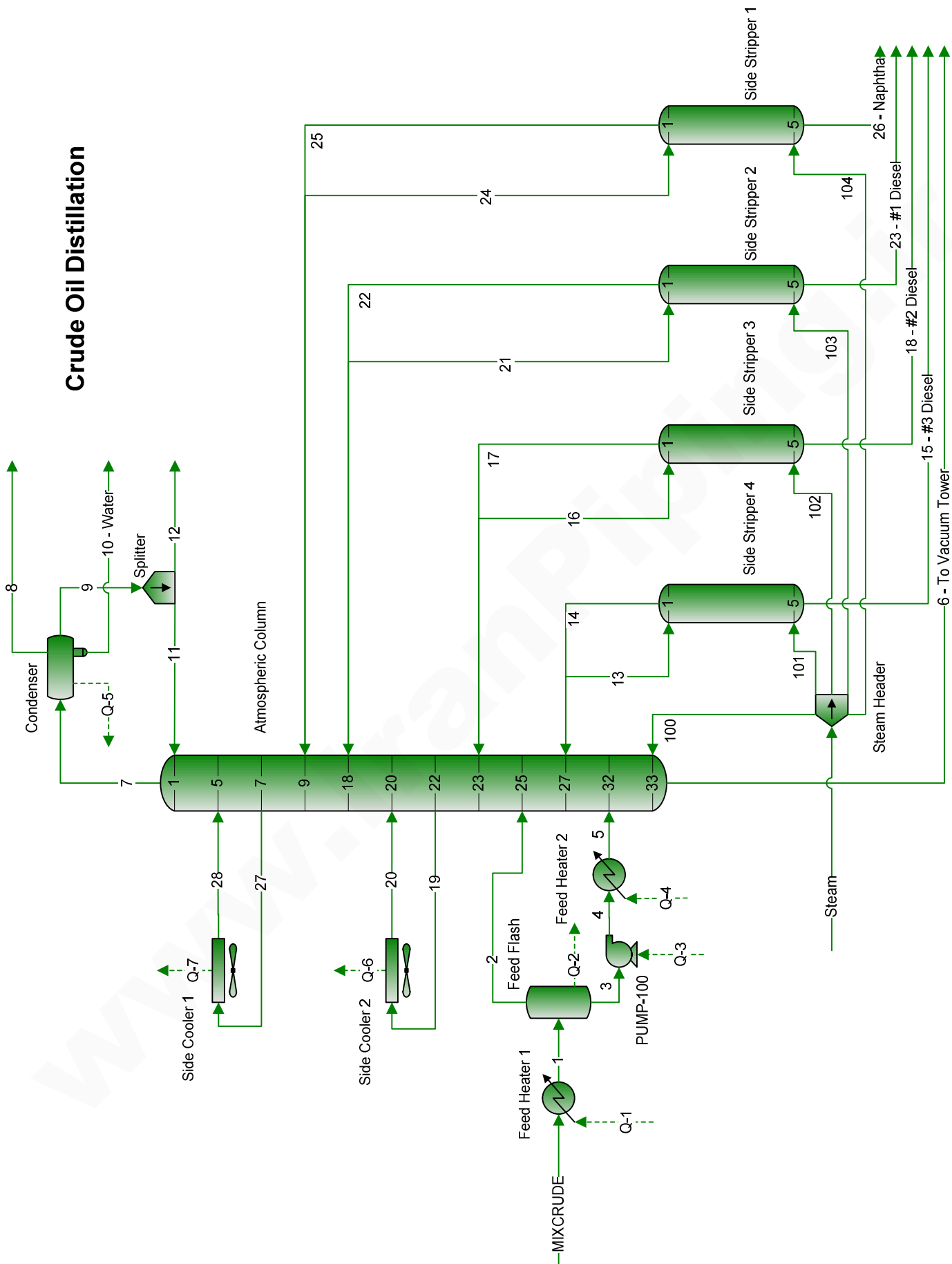
داده های تقطیر TBP به شرح جداول زیر می باشد:

OIL 1	
Assay %	T (F)
2	60
8	180
23	300
35	400
49	500
68	650
82	800
93	1000
100	1500

OIL 2	
Assay %	T (F)
2	60
6	175
16	300
23	400
32	500
46	650
60	800
76	1000
100	1500

- دو برش OIL 1 و OIL 2 را به ترتیب با نسبت های ۰/۶ و ۰/۴ کسر حجمی ترکیب نموده و برش جدید MIXOIL را ایجاد نمایید. برنامه را اجرا کرده و خواص ترکیبات Pseudo Components تولید شده را گزارش نمایید.
- مطلوبست رسم منحنی تقطیر TBP مخلوط MIXOIL.
- پس از ایجاد برش نفتی MIXOIL، فرآیند تقطیر اتمسفریک این برش نفتی را با مشخصات داده شده برای برج، شبیه سازی نمایید. طرح کلی این فرآیند در صفحه بعدی ملاحظه می شود.

Crude Oil Distillation



مشخصات خوراک نفت خام ورودی عبارت است از:

	MIXCRUDE
T (F)	۲۲۸
P (psi)	۸۵
Stdvol-Flow (bbl/day) MIXOIL	۲۰۰,۰۰۰

FEED HEATER 1	
T (F)	۴۸۲
Pressure Drop (psi)	۱

FEED FLASH	
T (F)	۴۶۸
Pressure (psi)	۴۰

PUMP-100	
Overall Efficiency	۶۵
Outlet Pressure (psia)	۱۸۵

FEED HEATER 2	
T (F)	۷۰۰
Pressure Drop (psi)	۵

برج تقطیر اتمسفریک شامل چهار Side Stripper و دو Pump Around است. مشخصات این برج همراه با متعلقات آن به شرح جداول ذیل است:

مشخصات برج Crude	
تعداد سینی های برج	۳۳
سینی خوراک (L/V)	۳۲/۲۵
نوع کندانسور	جزئی
فشار کندانسور (psia)	۲۵
افت فشار کندانسور (psi)	۰
افت فشار کل برج (psi)	۸
دمای تخمینی کندانسور (F)	۱۲۰
نسبت دبی محصول بالای برج به خوراک	٪۴۳
نسبت بخار به مایع در کندانسور	٪۳۸

مشخصات خطوط بخار پشتیبانی:

	100	101	102	103	104
T (F)	۷۰۰	۷۰۰	۷۰۰	۷۰۰	۷۰۰
P (psi)	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰
m (lb/hr)	۲۳۰۰۰	۲۲۰۰	۲۶۰۰	۱۸۰۰	۲۲۰

مشخصات پمپ های جانبی :

	P-1	P-2
Draw Stage	۷	۲۲
Return Stage	۵	۲۰
Pressure Drop (psi)	۰	۰
Draw Molar Recovery	%۷۷	%۲۰
Heat Duty (MMBtu/hr)	-۹۰	-۵۵

مشخصات استریپرهای جانبی :

	Stripper 1	Stripper 2	Stripper 3	Stripper 4
Number Of Stages	۵	۵	۵	۵
Liquid Draw Stage	۹	۱۸	۲۳	۲۷
Overhead Return Stage	۹	۱۸	۲۳	۲۷
Pressure Drop (psi)	۱	۱	۱	۱
Draw Molar Recovery	%۴۷	%۱۴/۵	%۱۴	%۳

- مطلوبست شبیه سازی برج Crude
- میزان انرژی مصرفی کوره را گزارش نمایید.
- دمای جریان های برگشتی از پمپ های جانبی را گزارش نمایید.
- مقدار جریان های محصولات نفتا و دیزل را گزارش نمایید.
- منحنی های ASTM را برای جریان های خوراک و محصولات برج CRUDE ترسیم نمایید.

## سینتیک واکنش های شیمیایی همگن و ناهمگن

همانطور که قبلاً هم اشاره شد، واکنش های شیمیایی که در داخل راکتور اتفاق می افتند به دو دسته کلی واکنش های شیمیایی همگن<sup>۱</sup> و واکنش های شیمیایی ناهمگن<sup>۲</sup> تقسیم بندی می شوند. واکنش های واکنش هایی هستند که در آن تمام ترکیب شوندها در یک فاز که ممکن است گاز، مایع و یا جامد باشد، موجود هستند. همچنین در صورتیکه واکنش کاتالیزوری باشد، کاتالیزور هم بایستی در همان فاز وجود داشته باشد. لازمه وجود یک فاز وجود دما، فشار و غلظت یکسان در سراسر سیستم است. در مقابل واکنش های ناهمگن، واکنش هایی هستند که برای انجام آنها حداقل دو فاز لازم باشد. در سیستم های همگن، متغیرهای دما، فشار و غلظت سرعت واکنش را تغییر می دهند. در سیستم های ناهمگن به دلیل آنکه بیش از یک فاز وجود دارد و در طول واکنش مواد بایستی از یک فاز به فاز دیگر متصل شوند، علاوه بر دما، فشار و غلظت، سرعت انتقال جرم و سرعت انتقال حرارت نیز در تغییرات سرعت واکنش حائز اهمیت هستند.

### سینتیک واکنش های همگن

سینتیک واکنش های کاتالیستی همگن به صورت توانی<sup>۳</sup> است. به دلیل اینکه در معادله سرعت آنها غلظت، مولاریته، ضریب فعالیت و ... به صورت توانی ظاهر می شوند، به واکنش های توانی معروفند و به دو دسته زیر تقسیم می شوند:

#### • واکنش های تعادلی

که شکل کلی این واکنش ها به صورت  $\ln K_{eq} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT$  است.

#### • واکنش های سینتیکی

که شکل کلی این واکنش ها به صورت  $k = k_0 \times e^{-\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \times \left( \frac{T}{T_0} \right)^n$  است.

## سینتیک واکنش های ناهمگن

1 - Homogenous  
2 - Heterogeneous  
3 - Power Law

در سال ۱۹۵۰ لانگمور-هینشل-وود/هوگن-واتسون<sup>۱</sup> یک روش عمومی برای فرمولاسیون فعل و انفعالات مختلف سیستم های واکنشی کاتالیستی نا همگن پیشنهاد نمودند و معادله سرعت را به صورت فرم عمومی زیر تعریف کردند:

$$-r = \frac{(\text{گروه پیش برنده فعل و انفعال}^2) \times (\text{فاکتور سینتیکی}^3)}{(\text{عبارت جذب}^4)^m}$$

همانطور که در رابطه بالا هم ملاحظه می شود، این واکنش ها دارای سه مرحله اند:

۱. جذب واکنش دهنده ها بر روی سطح فعال کاتالیست

۲. تبدیل واکنشگرها در سطح کاتالیست به محصول

۳. جدا شدن محصولات از سطح کاتالیست

این واکنش ها دارای سینتیکی مشابه با واکنش های کاتالیستی (بستر ثابت و یا سیال) هستند. این واکنش ها معمولاً دارای سه ترم سینتیک (ترم سرعتی)، پتانسیل (ترم نیروی محرکه) و جذب (ترم مقاومتی) می باشند. دلیل وجود این ترم ها وجود مکانیزم جذب و واکنش در روی کاتالیست می باشد. ترم سینتیکی عبارت است از:

$$= k \times \left( \frac{T}{T_0} \right)^n e^{\left( \frac{Ea}{R} \right) \times \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]}$$

یا به فرم آرنیوسی عبارت است از:

$$= k \times e^{\left( \frac{Ea}{RT} \right)}$$

ترم نیروی محرکه عبارت است از:

$$= K_1 (PC_i^{v_i}) - K_2 (PC_j^{v_j})$$

و ترم جذب عبارت است از:

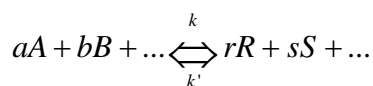
$$= \left[ \sum K(PC_i^{v_i}) \right]^m$$

که در آن:

- 
- 1 - Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)
  - 2 - Driving Force Expression
  - 3 - Kinetic Factor
  - 4 - Adsorption Expression

$r$ : سرعت واکنش  
 $k$ : ثابت نمایی  
 $T$ : دما (بر حسب کلوین)  
 $T_0$ : دمای مرجع (بر حسب کلوین)  
 $n$ : توان دما  
 $E_a$ : انرژی اکتیواسیون  
 $R$ : ثابت عمومی گازها  
 $C$ : غلظت ترکیب  
 $m$ : توان جذب  
 $K_1, K_2, K_i$ : ثوابت تعادل  
 $v$ : توان غلظت  
 $i, j$ : اندیس های ترکیبات

در نرم افزار PROMAX فرمت معادله کلی واکنش که در بر دارنده ترم های بالا باشد به صورت زیر است:



$$r = \frac{k \prod_{i=1}^{\text{reactants}} (\pi C_i^{v_i}) - k' \prod_{j=1}^{\text{products}} (\pi C_j^{v_j})}{\left[ \sum_{k=1}^N \left( K_k \prod_{j=1}^N (\pi C_i^{v_j}) \right) \right]^n}$$

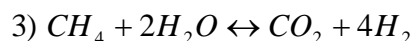
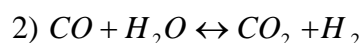
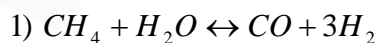
$$k = A \cdot \exp\{-E / RT\} \times T^m$$

$$k' = A' \cdot \exp\{-E' / RT\} \times T^{m'} \quad (\text{for reverse reaction})$$

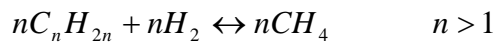
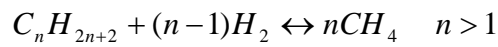
$$K_k = A_k \cdot \exp\{-E_k / RT\}, \quad k = (1, \dots, n)$$

### تمرین ۵:

واکنش های Methane-Steam Reforming که در داخل تیوب های ریفورمر اتفاق می افتند، عبارتند از:



اگر همراه جریان خوراک مقدار کمی ترکیبات هیدروکربنی سنگین وجود داشته باشند در ورودی ریفرمر در اثر واکنش های هیدروکراکینگ به متان شکسته می شوند:



سینتیک هتروژن این واکنش ها بر اساس داده های Xu & Froment (1989a) عبارتند از:

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{1}{K_1} P_{H_2}^3 P_{CO} \right)}{\left( 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \quad r_1 : \left( \frac{kmole}{m^3 \cdot hr} \right)$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{P_{H_2}} \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{1}{K_2} P_{H_2} P_{CO_2} \right)}{\left( 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \quad r_2 : \left( \frac{kmole}{m^3 \cdot hr} \right)$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{1}{K_3} P_{H_2}^4 P_{CO_2} \right)}{\left( 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \quad r_3 : \left( \frac{kmole}{m^3 \cdot hr} \right)$$

$k_1$	$4.225 \times 10^{15} e^{-\frac{240100}{RT}}$	$E : (kJ / kmol)$
$k_2$	$1.955 \times 10^6 e^{-\frac{67130}{RT}}$	$E : (kJ / kmol)$
$k_3$	$1.02 \times 10^{15} e^{-\frac{243900}{RT}}$	$E : (kJ / kmol)$
$K_{CO}$	$8.23 \times 10^{-5} e^{\frac{70650}{RT}}$	$E : (kJ / kmol)$
$K_{H_2}$	$6.12 \times 10^{-9} e^{\frac{82900}{RT}}$	$E : (kJ / kmol)$
$K_{CH_4}$	$6.65 \times 10^{-4} e^{\frac{38280}{RT}}$	$E : (kJ / kmol)$
$K_{H_2O}$	$1.77 \times 10^5 e^{-\frac{88680}{RT}}$	$E : (kJ / kmol)$
$K_1$	$e^{\left( 29.3014 - \frac{26248.4}{T} \right)}$	$E : (kJ / kmol)$
$K_2$	$e^{\left( -4.35369 + \frac{4593.17}{T} \right)}$	$E : (kJ / kmol)$
$K_3$	$e^{\left( 22.225 - \frac{21825.28}{T} \right)}$	$E : (kJ / kmol)$



بازنویسی سینتیک این واکنش ها در فرمت PROMAX برابر خواهد بود با:

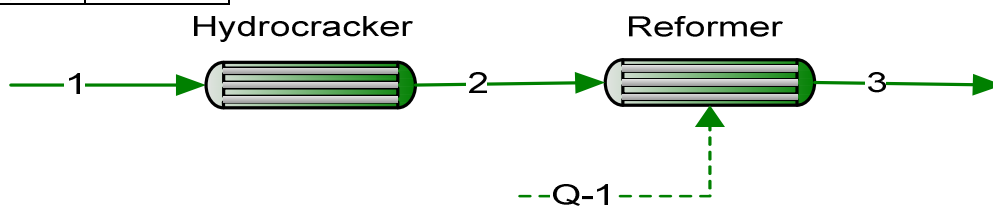
$$r_1 = \frac{4.225 \times 10^{15} e^{-\frac{240100}{RT}} P_{H_2}^{-2.5} P_{CH_4} P_{H_2O} - 795.04 e^{-\frac{21870.81}{RT}} P_{H_2}^{0.5} P_{CO}}{\left( 1 + 8.23 \times 10^{-5} e^{\frac{70650}{RT}} P_{CO} + 6.12 \times 10^{-9} e^{\frac{82900}{RT}} P_{H_2} + 6.65 \times 10^{-4} e^{\frac{38280}{RT}} P_{CH_4} + \frac{1.77 \times 10^5 e^{-\frac{88680}{RT}} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2}$$

$$r_2 = \frac{1.995 \times 10^6 e^{-\frac{67130}{RT}} P_{H_2}^{-1} P_{CO} P_{H_2O} - 1.5514 \times 10^8 e^{-\frac{105317.6}{RT}} P_{CO_2}}{\left( 1 + 8.23 \times 10^{-5} e^{\frac{70650}{RT}} P_{CO} + 6.12 \times 10^{-9} e^{\frac{82900}{RT}} P_{H_2} + 6.65 \times 10^{-4} e^{\frac{38280}{RT}} P_{CH_4} + \frac{1.77 \times 10^5 e^{-\frac{88680}{RT}} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2}$$

$$r_3 = \frac{1.02 \times 10^{15} e^{-\frac{243900}{RT}} P_{H_2}^{-3.5} P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - 2.272 \times 10^5 e^{-\frac{62444.6}{RT}} P_{H_2}^{0.5} P_{CO_2}}{\left( 1 + 8.23 \times 10^{-5} e^{\frac{70650}{RT}} P_{CO} + 6.12 \times 10^{-9} e^{\frac{82900}{RT}} P_{H_2} + 6.65 \times 10^{-4} e^{\frac{38280}{RT}} P_{CH_4} + \frac{1.77 \times 10^5 e^{-\frac{88680}{RT}} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2}$$

راکتور ریفورمر با سینتیک بالا و مشخصات جریان خوراک زیر را شبیه سازی نمایید:

مشخصات خوراک	
دما (C)	550
فشار (barg)	1.64
دبی (kmole/hr)	5487
CO (mol%)	0.1728
CO2 (mol%)	0.158
H2 (mol%)	0.3404
H2O (mol%)	0.1155
N2 (mol%)	0.0267
C1 (mol%)	0.1716
C2 (mol%)	0.0097
C3 (mol%)	0.0037
n-C4 (mol%)	0.0012
n-C5 (mol%)	0.0004

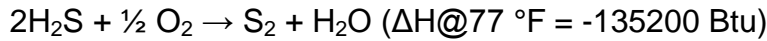


راکتور دارای ۴۶۸ لوله هر کدام به طول ۳ متر و قطر ۲۰۰ میلی متر و با افت فشار ۰/۴ بار است. دمای خروجی راکتور را در ۹۲۵ درجه سانتیگراد تنظیم نمایید. راکتور را شبیه سازی نموده و نسبت  $H_2$  به  $CO$  را گزارش نمایید.

به ازاء چه طولی از راکتور نسبت  $H_2$  به  $CO$  برابر ۱/۵۷ می شود؟

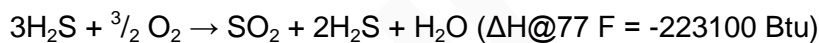
## فرآیند کلاوس

اولین بار در سال ۱۸۸۳ میلادی، روش کلاوس در تولید گوگرد توسط شیمیدان انگلیسی به نام کارل فریدریچ کلاوس<sup>۱</sup> پایه گذاری گردید. واکنش اصلی کلاوس بر پایه اکسیداسیون سولفید هیدروژن با اکسیژن هوا در حضور کاتالیست بوکسیت در یک راکتور یک مرحله ای بود. محصولات این واکنش، گوگرد عنصری و آب است.

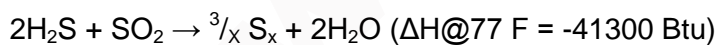


کنترل واکنش به شدت گرمای فوق، مشکل بوده و به دلیل اینکه گرمای واکنش فقط از طریق تشعشع تلف می شود، بازده بازیافت گوگرد در محدوده ۹۰-۸۰ درصد قرار می گرفت. از طرفی ظرفیت واحدها هم محدود بود. اولین اصلاحات توسط شرکت I.B.Farbenindustrie در حدود سال ۱۹۳۷ برای از بین بردن نواقص اصلی کلاوس (بازیابی انرژی تلف شده، افزایش بازدهی تولید و پایین نگه داشتن دمای راکتور) آغاز شد. روش کلاوس اصلاح شده شامل دو مرحله می باشد در مرحله یک ۳۳/۱٪ از  $\text{H}_2\text{S}$  در دمای ۹۵۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد به  $\text{SO}_2$  تبدیل شده و در مرحله دو با حضور کاتالیست و در دمای ۱۷۰ تا ۳۷۰ درجه سانتیگراد،  $\text{SO}_2$  و باقیمانده  $\text{H}_2\text{S}$  به گوگرد عنصری تبدیل می شوند:

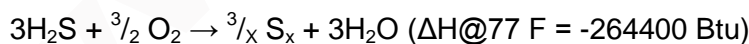
۱. سوزاندن یک سوم از گاز اسیدی با تمام هوای لازم جهت واکنش:



۲. ترکیب دو سوم باقیمانده گاز اسیدی با دی اکسید گوگرد تولیدی از مرحله اول:



واکنش کلی را می توان به صورت زیر نوشت:



در این واکنش ها فرض شده است هیچ ناخالصی و مواد مزاحم وجود ندارد. با توجه به اینکه درصد تبدیل گوگرد تابع دما می باشد، معمولاً تا ۷۰ درصد از کل واکنش در این یک یا چند مرحله احتراق تکمیل می گردد. بنابراین غیر از مرحله احتراق، مرحله کاتالیستی نیز مورد نیاز می باشد. گوگرد تولیدی بعد از مرحله

1 - Carl Friedrich Claus

احتراق و مراحل کاتالیستی باید به منظور پیشرفت واکنش کندانس شده و از جریان جدا گردد. از طرفی به منظور پیشرفت واکنش در مرحله کاتالیستی و نگهداشتن دمای جریان گازی در درجه حرارت بیشتر از نقطه شبنم گوگرد، جریان گاز قبل از ورود به بسترهای کاتالیستی باید مجدداً گرم شود.

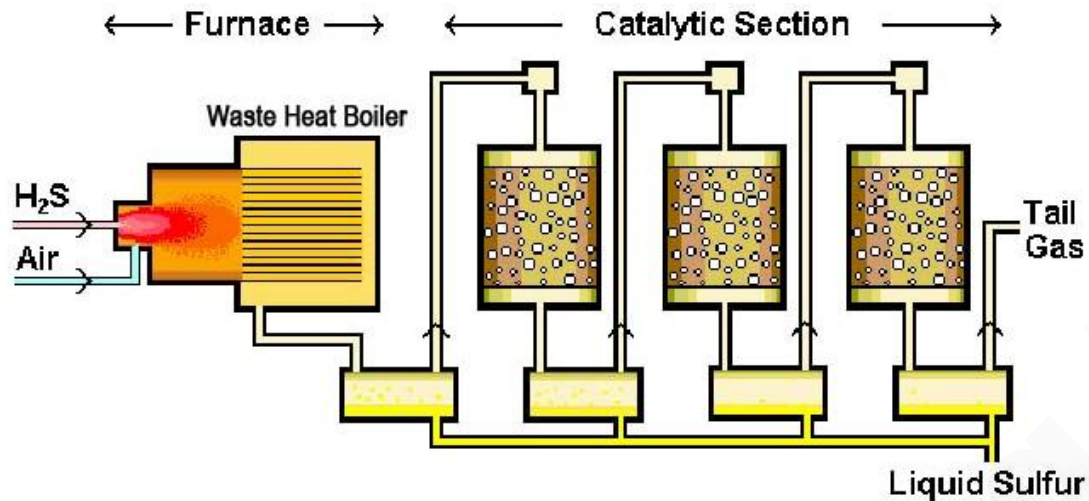
### شرح فرآیند کلاوس

خوراک ورودی واحد SRU عمدتاً شامل  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{S}$  و آب می باشد. این خوراک که از واحد آمین تأمین می شود باید در این واحد تحت فرآیندهای متوالی به محصول گوگرد تبدیل شود. در این واحد خوراک گاز اسیدی عمدتاً به منظور حذف ذرات مایع احتمالی، ابتدا وارد فلش تانک می شود. جریان خروجی بعد از پیش گرم شدن با جریانی از بخار در مبدل حرارتی، به همراه قسمتی از هوای گرم شده و Fuel Gas وارد کوره اصلی فرآیند می گردد تا بخش عمده ای از  $\text{H}_2\text{S}$  به  $\text{SO}_2$  تبدیل گردد.

بخشی از جریان خروجی از کوره که میزان  $\text{COS}$  و  $\text{CS}_2$  آن به نسبت سایر ترکیبات گوگردی بالاتر است و دمای بالایی نیز دارد از دو مرحله سری Waste Heat Boiler می گذرد تا هم دمای آن پایین آید و هم در طی این دو مرحله آلوتروپ پایین گوگرد ( $\text{S}_2$ ) به آلوتروپهای مطلوب ( $\text{S}_8$ ) تبدیل گردد. در این مرحله جهت خنک کردن محصولات احتراق، بیشتر واحدهای کلاوس، بخار با فشار ۵۰-۱۵۰ psig و دمای ۴۰۰-۱۵۰ °F تولید می کنند. دمای جریان گاز خنک شده معمولاً در محدوده ۶۰۰-۷۰۰ F خواهد بود.

باقیمانده جریان خروجی از کوره برای گرم کردن جریان خروجی از WHB دوم، قبل از ورود به بستر کاتالیستی مورد استفاده قرار می گیرد. در این بستر  $\text{COS}$  و  $\text{CS}_2$  به علت دمای بالا هیدرولیز شده، سپس جریان خروجی وارد کندانسور گوگرد می گردد تا یک جریان خروجی گوگرد مایع حاصل شود و جریان گاز خروجی برای استحصال گوگرد، مجدد وارد مسیر می گردد. جریان گاز مذکور گرم شده و وارد بستر دوم می شود تا طی واکنشهایی، ترکیبات گوگردی به گوگرد عنصری تبدیل گردند.

اگر از یک بستر استفاده شود، بازدهی فرآیند تولید گوگرد در محدوده ۹۰-۷۵٪ قرار خواهد گرفت اما در فرآیندهای جدید با افزایش تعداد بسترها به ۲ تا ۳ بستر و جداسازی گوگرد در هر مرحله، بازده افزایش یافته است. خروجی از بستر کاتالیستی برای جداسازی گوگرد عنصری حاصل وارد کندانسور دوم می گردد. فرآیند گرم شدن جریان گازی خروجی از کندانسور و ورود به بستر کاتالیستی تا جمع آوری محصول گوگرد مایع از کندانسور، ۲ بار دیگر نیز تکرار می شود تا بازده استحصال گوگرد افزایش یابد.

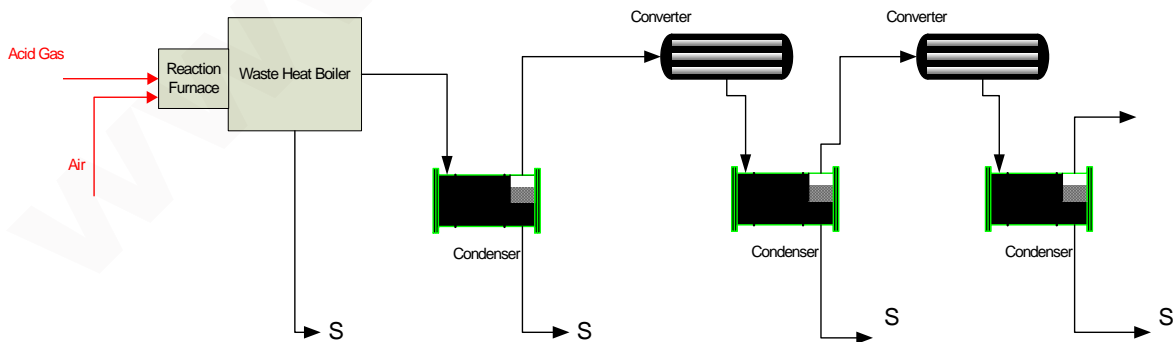


شمای فرآیند اصلی کلاوس

## روش های مختلف فرآیند کلاوس

## • فرآیند straight-through configuration (روش اصلی فرآیند کلاوس)

در این روش، تمام خوراک اسیدی ابتدا با هوای استوکیومتری جهت سوزاندن یک سوم از کل  $H_2S$  موجود و تبدیل آن به  $SO_2$  و همه هیدروکربورها به  $CO$  ترکیب می شود. در این روش با توجه به دمای بالای کوره واکنش، تقریباً دو سوم از کل گوگرد تولیدی را می توان در کندانسور اول جدا نمود. تا جایی که ممکن باشد این روش توصیه می شود. گازهای محفظه احتراق تقریباً  $1800\text{ F}$  دما داشته که در این دما تقریباً تمامی ناخالصی های همراه جریان گاز شکسته می شوند. سپس tail gas خروجی کندانسور وارد بستر کاتالیستی اول می شود.

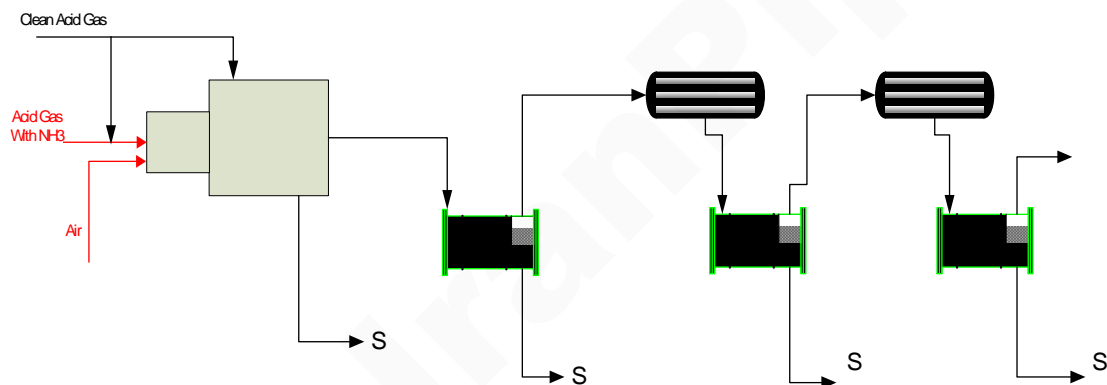


### • فرآیند split-flow configuration

در این روش ۳۳٪ از خوراک اسیدی با هوا سوخته و مابقی به خروجی محفظه احتراق، قبل از بستر کاتالیستی افزوده می‌شود تا به این وسیله میزان استحصال گوگرد از بستر کاتالیستی افزایش یابد.

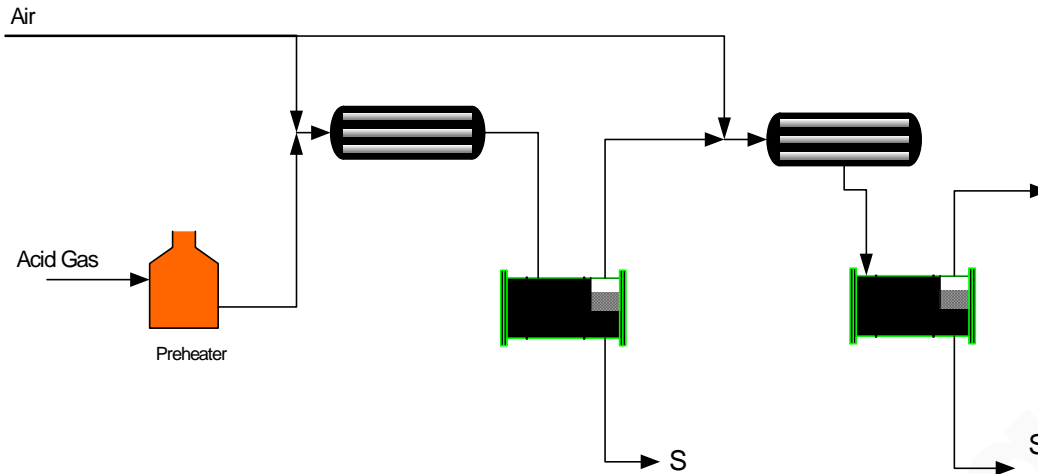
### • فرآیند NH<sub>3</sub>-burning modified Claus

در این فرآیندهای خاص، گاز اسیدی حاوی NH<sub>3</sub> می‌باشد. این روش مشابه روش straight-through بوده، با این تفاوت که بخشی از گاز اسیدی عاری از آمونیاک قبل از ورود به burner به مخلوط گاز اسیدی و هوا افزوده می‌شود و مابقی آن به محفظه waste heat boiler اضافه می‌شود. بعد از محفظه واکنش نیز یک جریان گوگرد جدا می‌شود و مابقی برای کاهش دما و جداسازی جریان گوگرد مایع وارد کندانسور می‌گردد. سپس tail gas خروجی کندانسور وارد بستر کاتالیستی اول می‌شود.



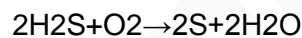
### • فرآیند Direct-Oxidation

این روش در مواقعی کاربرد دارد که خوراک حاوی مقادیر بسیار کمی H<sub>2</sub>S باشد. در این فرآیند، خوراک گاز اسیدی، بعد از گرم شدن در هیتر با بخشی از هوا وارد بستر کاتالیستی شده و پس از آن برای استحصال گوگرد مایع، وارد کندانسور می‌گردد. مابقی هوا نیز به همراه tail gas خروجی از کندانسور اول وارد بستر کاتالیستی دوم شده، در نهایت وارد کندانسور گوگرد می‌گردد.



### • فرآیند Comprimo & Parson

در هر دوی این فرآیندها، در آخرین مرحله کلاوس، یک مرحله اضافه شده است که در آن با واکنش کاتالیستی،  $H_2S$  موجود در tail gas با اکسیداسیون مستقیم به S تبدیل شود. هوا نیز به راکتور تزریق می شود و واکنش زیر اتفاق می افتد:



یک کندانسور سولفور هم بعد از راکتور قرار میگیرد. با قرار دادن این دو فرآیند، بازیابی گوگرد تا ۹۹/۲٪ افزایش می یابد.

### • فرآیند Cold bed sub dew point process

این فرآیند نیز با قرار دادن دمای آخرین راکتور کلاوس در زیر دمای شبنم گوگرد ایجاد شده است. در این شرایط و با کم شدن دما،  $H_2S$  با  $SO_2$  در شرایط کاتالیستی واکنش می دهد. از مزایای این روش این است که گوگرد در فاز مایع ایجاد نخواهد شد. بازده در این حالت تا ۹۹٪ افزایش می یابد.

### • فرآیند Recycle Selectox

یکی دیگر از مشتقات فرآیند کلاوس، فرآیند Recycle Selectox است که توسط شرکت های parsons و Unocal و تحت لیسانس UOP توسعه یافته است. این روش برای مقادیر کم اسید مفید است و برای کلاوس به صرفه نیست. تفاوت آن با فرآیند کلاوس جایگزینی بویلر و محفظه احتراق با یک راکتور

کاتالیستی است. این کاتالیست باعث تبدیل  $H_2S$  به  $SO_2$  شده و هیدروکربنها را نیز اکسید نمی کند. این واحدها گاهی برای بالابردن میزان بازیابی تا ۹۵-۹۰٪ از دو مرحله کاتالیستی کلاوس در انتهای راکتور Selectox استفاده می کنند. برای خوراکهای حاوی  $H_2S$  بین ۵ تا ۴۰٪ مولی می توان از این فرآیند استفاده کرد. از این فرآیند می توان برای کاربردهای Tail Gas Cleanup استفاده کرد.

روش مورد استفاده در فرآیند کلاوس	درصد مولی $H_2S$ در خوراک ورودی
Straight – Through (Once – through)	۵۵-۱۰۰
Straight – Through or Straight – Through with Acid Gas & Air Preheat	۳۰-۵۵
Split Flow or Straight Through With Feed and or Air Preheat	۱۵-۳۰
Split Flow With Acid Gas and or Air Preheat	۱۰-۱۵
Split Flow With Feul Added or With Acid Gas and Air Preheat or Direct Oxidation or Sulfur Recycle	۵-۱۰
Sulfur Recycle or Variation of Direct Oxidation or Other Sulfur Recovery Processes.	<۵

### روش های مختلف قابل انتخاب در مدل راکتور گیبس برای شبیه سازی واحد SRU

مدل راکتور گیبس در نرم افزار PROMAX از چندین زیر مجموعه در قسمت Gibbs Set تشکیل شده است که با انتخاب هر کدام از آنها کاربر قادر خواهد بود شبیه سازی انواع مختلف راکتورهای واحد بازیافت سولفور<sup>۱</sup> را انجام دهد که عبارتند از:

- General
- Acid Gas Burner
- Burner
- Claus Bed
- Hydrolyzing Claus Bed
- Reaction Set Only
- Sub Dewpoint Claus Bed

1 -Sulfur Recovery



- Sulfur Condenser
- Sulfur Direct Oxidation
- Sulfur Hydrogenation
- Sulfur Partial Oxidation
- Sulfur Redistribution
- Sulfur Thermal Reaction Zone

در ادامه به توضیح هر کدام از این روش ها پرداخته خواهد شد:

### ۱- روش GENERAL

با انتخاب این روش می توان هر نوع راکتوری را با روش مینیمم کردن انرژی گیبس محصولات شبیه سازی کرد. در این مدل فرض می شود که تمام ترکیبات موجود در راکتور در واکنش ها شرکت می کنند.

### ۲- روش Acid Gas Burner

با انتخاب این روش می توان مشعل<sup>۱</sup> ورودی واحد بازیافت گوگرد در فرآیند کلاوس را شبیه سازی نمود. در این روش تمامی ترکیبات در واکنش ها شرکت می کنند با ذکر این نکته که به صورت پیش فرض میزان تشکیل  $\text{COS}$  و  $\text{CS}_2$  در محصولات این راکتور بر اساس رابطه NSERC 1993 در نظر گرفته می شود. البته لازم به ذکر است که میزان تشکیل این ترکیبات بر اساس روش NSERC 1993 زمانی درست است که در خوراک مشعل آمونیاک وجود نداشته باشد. در غیر این صورت بر اساس نوع ترکیب اختلاطی با خوراک گاز ترش (هوا، سوخت گازی و یا هوای غنی از اکسیژن) برای محاسبه میزان تشکیل  $\text{COS}$  و  $\text{CS}_2$  مطابق با جدول زیر از روابط پیشنهاد شده می بایست استفاده کرد.

Component	With No Sour Gas (No $\text{NH}_3$ )			With Sour Gas ( $\text{NH}_3$ Present)		
	Air Only	Fuel Gas Added	Oxygen Enhanced	Air Only	Fuel Gas Added	Oxygen Enhanced
$\text{COS}$	NSERC 1993	NSERC 1993	NSERC 1993	Fischer 1974	Fischer 1974	NSERC 1993
$\text{CS}_2$	NSERC 1993	NSERC 1993	Equilibrium	Fischer 1974	Fischer 1974	Equilibrium

1 - Burner

لازم به ذکر است مدل های تعادلی قادر نیستند تا پیش بینی دقیقی را از میزان تشکیل  $CS_2$  و  $COS$  در داخل مشعل ارائه دهند. در عمل مقادیر اندازه گیری شده بیشتر از مقادیر تعادلی پیش بینی شده هستند. یک تعداد روابط نیمه تجربی برای پیش بینی دقیق میزان تشکیل  $CS_2$  و  $COS$  در داخل مشعل توسعه داده شده اند که عبارتند از:

- Fischer 1974
- Luinstra d'Haene 1989
- NSERC 1993
- NSERC 2002

برای انتخاب هر کدام از این روابط می بایست در صفحه Process Data Tab./Constraints راکتور با فشار دادن دکمه Add یکی از این روابط را انتخاب کرد. همانطور که قبلاً هم گفته شد انتخاب پیش فرض برنامه رابطه NSERC 1993 است. در صورتی که کاربر بخواهد میزان ترکیبات  $CS_2$  و  $COS$  به صورت تعادلی محاسبه شود می بایست در قسمت Constraints همه قیدها را پاک کند یا حالت آنها را غیر فعال قرار دهد. زمانی که جریان خوراک اسیدی بالای ۲٪ مولی هیدروکربن داشته باشد یا غلظت های بالا از هیدروکربن های سنگین با تعداد کربن بیشتر از ۳ داشته باشد توصیه می شود روش Fischer 1974 برای  $CS_2$  انتخاب شود تا بتواند مقدار بالای تولید آن را پیش بینی نماید. البته لازم به ذکر است این قیدها را زمانی می توان انتخاب کرد که هر دو ترکیب  $CS_2$  و  $COS$  در لیست ترکیبات انتخاب شده باشند.

### ۳- روش Burner

بر اساس تنظیمات پیش فرض برنامه از این روش می توان برای شبیه سازی هر نوع راکتور در واحد بازیافت گوگرد استفاده کرد. هیچ گونه قیدی به صورت پیش فرض انتخاب نشده است و تمامی ترکیبات در واکنش ها شرکت داده می شوند. از این مدل می توان برای شبیه سازی زباله سوز<sup>۱</sup> یا شبیه سازی راکتور تولید کننده گاز احیاء<sup>۲</sup> استفاده کرد.

### ۴- روش Claus Bed

بر اساس تنظیمات پیش فرض برنامه از این روش می توان برای شبیه سازی بستر دوم و بسترهای بعدی کلاوس استفاده کرد.

1 - Incinerator

2 - Reducing Gas Generator (RGG)

در این روش هیچ قید پیش فرضی وجود ندارد. ترکیبات واکنشی پیش فرض این روش شامل  $H_2S$ ،  $O_2$ ،  $H_2O$ ،  $SO_2$  و ذرات گوگرد خالص است. ترکیبات غیر واکنشی در بسترهای کلاوس عمدتاً عبارتند از:  $N_2$ ،  $Ar$ ،  $CO$ ،  $H_2$ ،  $NH_3$ ،  $COS$ ،  $CS_2$  و  $CO_2$  و هیدروکربن ها. لازم به ذکر است که این روش برای بستر اول کلاوس استفاده نمی شود. به خاطر اینکه دما و نوع کاتالیست بستر اول باید به گونه ای باشد که در آن  $CS_2$  و  $COS$  هیدرولیز شوند. بنابراین برای شبیه سازی بستر اول می بایست روش Hydrolyzing Claus Bed انتخاب شود.

#### ۵- روش Hydrolyzing Claus Bed

تنظیمات پیش فرض این روش برای شبیه سازی بستر اول کلاوس جهت هیدرولیز  $CS_2$  و  $COS$  در دمای بالا و در حضور کاتالیست مناسب است. باید توجه داشت که  $CS_2$  و  $COS$  فقط در راکتور اول واکنش می دهند و بسترهای بعدی در دماهای پایین تر از هیدرولیز این دو ترکیب کار می کنند. ترکیبات واکنشی پیش فرض این روش شامل  $O_2$ ،  $H_2S$ ،  $SO_2$ ،  $H_2O$ ،  $COS$ ،  $CS_2$ ،  $CO_2$  و ذرات گوگرد خالص است. ترکیبات غیر واکنشی در بسترهای کلاوس عمدتاً عبارتند از:  $Ar$ ،  $N_2$ ،  $CO$ ،  $H_2$ ،  $NH_3$  و هیدروکربن ها. هیچ قیدی به صورت پیش فرض انتخاب نشده است و ترکیبات  $CS_2$  و  $COS$  به صورت تعادلی هیدرولیز خواهند شد. اگر نیاز باشد می توان از یک قید استفاده کرد و میزان  $CS_2$  و  $COS$  در خروجی راکتور را به صورت زیر تنظیم کرد:

اگر ترکیب درصدی  $CS_2$  و  $COS$  در خروجی راکتور معلوم باشند جهت تنظیم خروجی راکتور با اطلاعات واقعی می توان از یک قید خطی به صورت زیر استفاده کرد:

$$\text{Concentration Out} = \text{Value} \times (\text{Concentration In}) + \text{Offset}$$

مثلاً اگر ۹۵٪ از  $COS$  در راکتور هیدرولیز شود در این تابع خطی کفایت مقدار Value را برابر ۰/۰۵ و مقدار Offset را برابر صفر وارد کنیم. یا اگر در خروجی راکتور می دانیم مثلاً ۵/۲ mole/hr  $COS$  باقی می ماند کفایت در این تابع خطی مقدار Value را برابر صفر و مقدار Offset را برابر ۵/۲ وارد کنیم.

#### ۶- روش Reaction Set Only

بر اساس تنظیمات پیش فرض برنامه در صورت انتخاب این روش کاربر می بایست یک Reaction Set هم انتخاب نماید در این صورت فقط ترکیبات موجود در این Reaction Set در واکنش های گیبس در نظر گرفته خواهند شد و غیر فعال کردن ترکیبات موجود در این Reaction Set در قسمت Process Data/Components/Gibbs Reactive اثری نخواهد داشت.

**۷- روش Sub-Dewpoint Claus Bed**

بر اساس تنظیمات پیش فرض برنامه از این روش می توان برای شبیه سازی بستر دوم و بسترهای بعدی کلاوس که زیر نقطه شبنم سولفور کار می کنند استفاده کرد. در این روش هیچ قید پیش فرضی وجود ندارد. ترکیبات واکنشی پیش فرض این روش شامل  $O_2$ ،  $H_2S$ ،  $SO_2$ ،  $H_2O$  و ذرات گوگرد خالص است. ترکیبات غیر واکنشی در بسترهای کلاوس عمدتاً عبارتند از:  $Ar$ ،  $N_2$ ،  $CO$ ،  $H_2$ ،  $NH_3$ ،  $COS$ ،  $CS_2$  و  $CO_2$  هیدروکربن ها. لازم به ذکر است که این روش برای بستر اول کلاوس استفاده نمی شود. به خاطر اینکه دما و نوع کاتالیست بستر اول باید به گونه ای باشد که در آن  $CS_2$  و  $COS$  هیدرولیز شوند. بنابراین برای شبیه سازی بستر اول می بایست روش Hydrolyzing Claus Bed انتخاب شود.

**۸- روش Sulfur Condenser**

بر اساس تنظیمات پیش فرض برنامه در این روش هیچ قید پیش فرضی وجود ندارد و ترکیبات  $S_1-S_8$  در واکنش ها شرکت دارند و سایر ترکیبات دیگر در نظر گرفته نمی شوند. معمولاً این روش در راکتور از نوع جداکننده واکنشی استفاده می شود.

**۹- روش Sulfur Direct Oxidation**

بر اساس تنظیمات پیش فرض برنامه از این روش بیشتر برای شبیه سازی راکتور از نوع Selectox یا مشعل کاتالیستی استفاده می شود. مشعل های کاتالیستی جایگزین مشعل های قدیمی هستند و میزان تولید  $H_2S$  پایین تری دارند. از این مشعل ها گاهی برای کاربردهای Tail Gas Cleanup هم استفاده می شود. در این روش هیچ قید پیش فرضی وجود ندارد. ترکیبات واکنشی پیش فرض این روش شامل  $O_2$ ،  $H_2S$ ،  $SO_2$ ،  $H_2O$  و  $S_1-S_8$  است. ترکیبات دیگر از جمله:  $N_2$ ،  $CO$ ،  $H_2$ ،  $NH_3$ ،  $COS$ ،  $CS_2$  و  $CO_2$  هیدروکربن ها در واکنش های گیس شرکت نمی کنند. باید توجه داشت که در نرم افزار PROMAX در روش Sulfur Direct Oxidation ترکیب  $H_2S$  به  $SO_2$  و در روش Sulfur Partial Oxidation ترکیب  $H_2S$  به گوگرد عنصری تبدیل می شود.

**۱۰- روش Sulfur Hydrogenation**

بر اساس تنظیمات پیش فرض برنامه از این روش برای شبیه سازی راکتور هیدروژناسیون واحد Tail Gas Cleanup (TGCU) که در آن همه ذرات سولفور به  $H_2S$  تبدیل می شوند استفاده می شود. راکتور

هیدروژناسیون این واحد همراه با راکتور RGG است. به صورت پیش فرض هیدروکربن ها و آمونیاک تنها ترکیبات غیر واکنشی محسوب می شوند.

### ۱۱- روش Sulfur Partial Oxidation

بر اساس تنظیمات پیش فرض برنامه از این روش برای شبیه سازی بستر اکسیداسیون مستقیم از نوع SUPERCLAUS در انتهای فرآیند کلاوس استفاده می شود. در این روش هیچ قید پیش فرضی وجود ندارد. ترکیبات واکنشی پیش فرض این روش شامل  $O_2$ ،  $H_2S$ ،  $H_2O$  و  $S_1-S_8$  است. ترکیبات دیگر از جمله:  $CO$ ،  $N_2$ ،  $H_2$ ،  $NH_3$ ،  $SO_2$ ،  $COS$ ،  $CS_2$  و  $CO_2$  و هیدروکربن ها در واکنش های گیبس شرکت نمی کنند. باید توجه داشت که در نرم افزار PROMAX در روش Sulfur Direct Oxidation ترکیب  $H_2S$  به  $SO_2$  و در روش Sulfur Partial Oxidation ترکیب  $H_2S$  به گوگرد عنصری تبدیل می شود.

### ۱۲- روش Sulfur Redistribution

بر اساس تنظیمات پیش فرض برنامه از این روش برای شبیه سازی گذر دوم Waste Heat Boiler از  $^{\circ}F$  ۱۲۰۰ تا  $^{\circ}F$  ۶۰۰ ( $^{\circ}C$  ۶۵۰ تا  $^{\circ}C$  ۳۱۵) استفاده می شود که در آن تبدیل سولفور با آلوتروپ پایین (برای مثال  $S_2$ ) به سولفور با آلوتروپ های بالاتر (برای مثال  $S_8$ ) جزو واکنش اولیه است. در این روش هیچ قید پیش فرضی وجود ندارد. به جز ذرات سولفور ( $S_1-S_8$ ) کلیه ترکیبات دیگر در واکنش های گیبس شرکت نمی کنند.

### ۱۳- روش Sulfur Thermal Reaction Zone

بر اساس تنظیمات پیش فرض برنامه از این روش برای شبیه سازی گذر اول Waste Heat Boiler از دمای شعله تا  $^{\circ}F$  ۱۲۰۰ ( $^{\circ}C$  ۶۵۰) استفاده می شود. در ناحیه حرارتی واکنش ها، سولفور، هیدروژن و آب تبدیل به  $H_2S$  و  $SO_2$  می شود. تنها قیدهای پیش فرض این روش دماهای سردسازی<sup>۱</sup> برای  $CO$ ،  $H_2$  و  $H_2S$  است. دماهای پیش فرض سردسازی  $^{\circ}F$  ۱۹۰۰ ( $^{\circ}C$  ۱۰۳۸) برای  $H_2$ ،  $^{\circ}F$  ۲۰۰۰ ( $^{\circ}C$  ۱۰۹۳) برای  $CO$  و  $^{\circ}F$  ۱۸۵۰ ( $^{\circ}C$  ۱۰۱۰) برای  $H_2S$  است.

1 - Quench Temperature

## تمرین ۶:

فرآیند SRU با ۴ بستر کلاوس را با توجه به اطلاعات داده شده در جداول زیر شبیه سازی نمایید.

PP: SULFUR-SRK

	Bone Dry Acid Gas	Bone Dry Air
Temperature (°F)	120	70
Pressure (Psia)	28	14.7
H2(mole%)		
Ar (mole %)		0.00934
O2 (mole %)		0.20946
N2 (mole %)		0.78087
C1 (mole %)	0.01	
CO (mole%)		
CO2 (mole %)	0.14	0.00033
H2S (mole %)	0.85	
COS (mole %)		
SO2 (mole %)		
CS2 (mole %)		
NH3		
H2O		
S1		
S2		
S3		
S4		
S5		
S6		
S7		
S8		

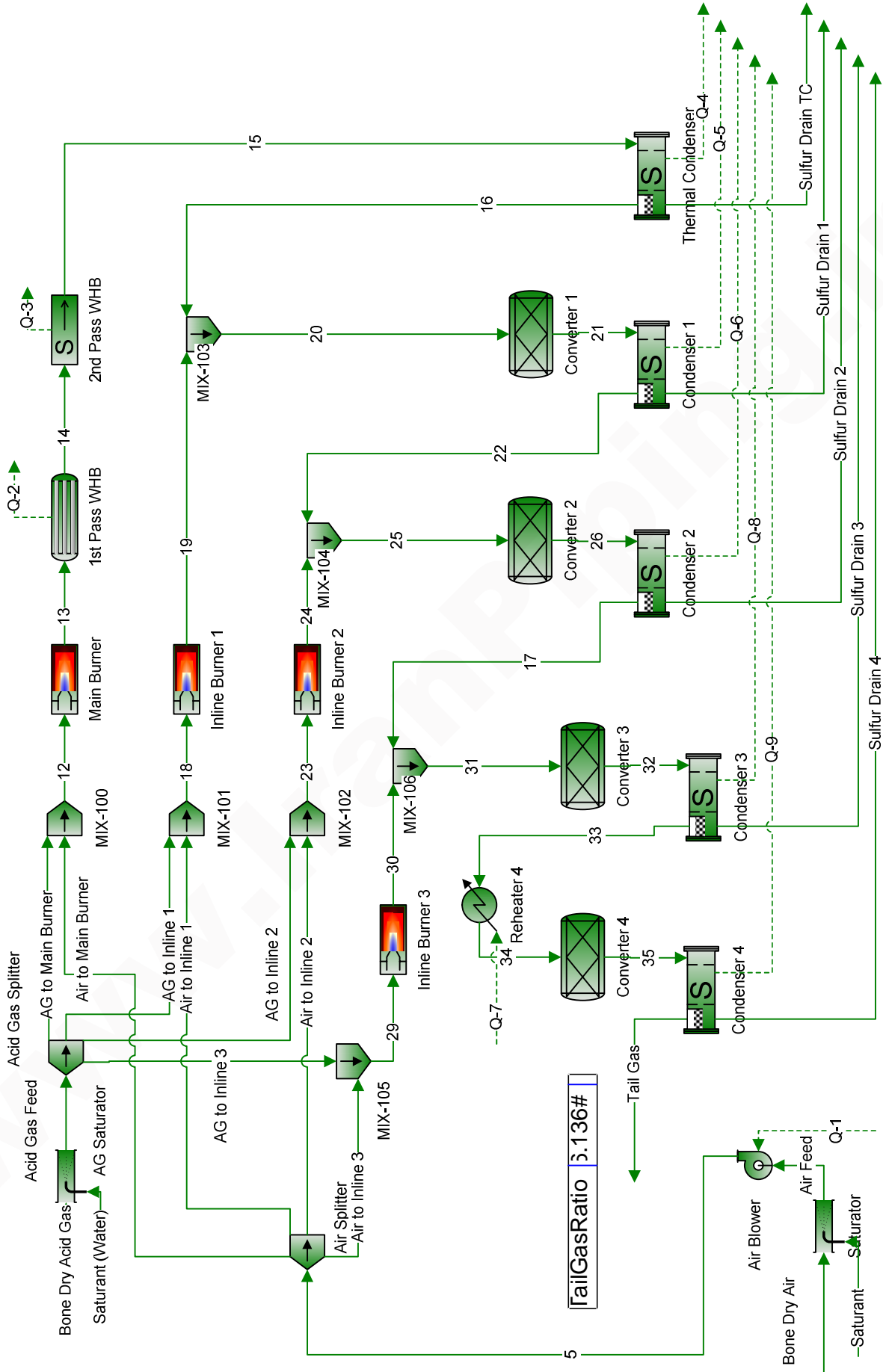
AG Saturator	
Fraction of Saturation	100%
Outlet Flow (MMSCFD)	10

Saturator	
Fraction of Saturation	70%
Outlet Flow (lbmole/hr)	2070

Acid Gas Splitter	
Fraction to PStream AG to Inline 1	0.48%
Fraction to PStream AG to Inline 2	0.43%
Fraction to PStream AG to Inline 3	0.78%

Air Blower	
Polytrophic Efficiency	65%
Outlet Pressure (Psia)	30

Four Bed Claus Plant



<b>Air Splitter</b>	
Air to Inline 1 (lbmole/hr)	32
Air to Inline 2 (lbmole/hr)	28.66
Air to Inline 3 (lbmole/hr)	52

<b>Main Burner</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Acid Gas Burner
Pressure drop (psi)	0.25

<b>1st Pass WHB</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Sulfur Thermal Reaction Zone
Pressure drop (psi)	0.25
Temperature (°F)	1200

<b>2st Pass WHB</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Sulfur Redistribution
Pressure drop (psi)	0.25
Temperature (°F)	620

<b>Inline Burner 1</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Acid Gas Burner
Pressure drop (psi)	0.25

<b>Inline Burner 2</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Acid Gas Burner
Pressure drop (psi)	0.25

<b>Inline Burner 3</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Acid Gas Burner
Pressure drop (psi)	0.1

<b>Thermal Condenser</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Sulfur Condenser
Pressure drop (psi)	0.5
Outlet Temperature (°F)	375

<b>Converter 1</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Hydrolyzing Claus Bed
Pressure drop (psi)	0.5
Bypass Fraction	5



<b>Condenser 1</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Sulfur Condenser
Pressure drop (psi)	0.5
Outlet Temperature (°F)	347

<b>Converter 2</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Claus Bed
Pressure drop (psi)	0.5
Bypass Fraction	5

<b>Condenser 2</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Sulfur Condenser
Pressure drop (psi)	0.5
Outlet Temperature (°F)	331

<b>Converter 3</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Claus Bed
Pressure drop (psi)	0.5
Bypass Fraction	5

<b>Condenser 3</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Sulfur Condenser
Pressure drop (psi)	0.5
Outlet Temperature (°F)	281

<b>Preheater 4</b>	
Pressure drop (psi)	0.5
Outlet Temperature (°F)	335

<b>Converter 4</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Claus Bed
Pressure drop (psi)	0.5
Bypass Fraction	5

<b>Condenser 4</b>	
Gibbs minimization reactor	
Gibbs set	Sulfur Condenser
Pressure drop (psi)	0.5
Outlet Temperature (°F)	255

نسبت H<sub>2</sub>S به SO<sub>2</sub> در جریان Tail Gas را در صفحه Flowsheet گزارش نمایید.

### فرآیند مرکاپتان زدایی از محصولات میان تقطیر و میعانات گازی

با استفاده از این فرایند، می توان  $CS_2$ ،  $H_2S$ ،  $COS$  و مرکاپتانهای موجود در محصولات میان تقطیر از قبیل نفتا، بنزین، LPG و همچنین نفت خام و میعانات گازی را حذف نمود. این فرایند شامل مراحل زیر می باشد:

#### ۱- استخراج $CS_2$ ، $H_2S$ ، $COS$ و مرکاپتانهای سبک

در این مرحله،  $CS_2$ ،  $H_2S$ ،  $COS$  موجود در خوراک در یک ظرف Prewash و توسط محلول کاستیک (۵-۲)٪ از خوراک جدا می شوند و مرکاپتانهای سبک نیز در یک ظرف استخراج (Extractor) با استفاده از محلول کاستیک ۱۰٪ استخراج می شوند.

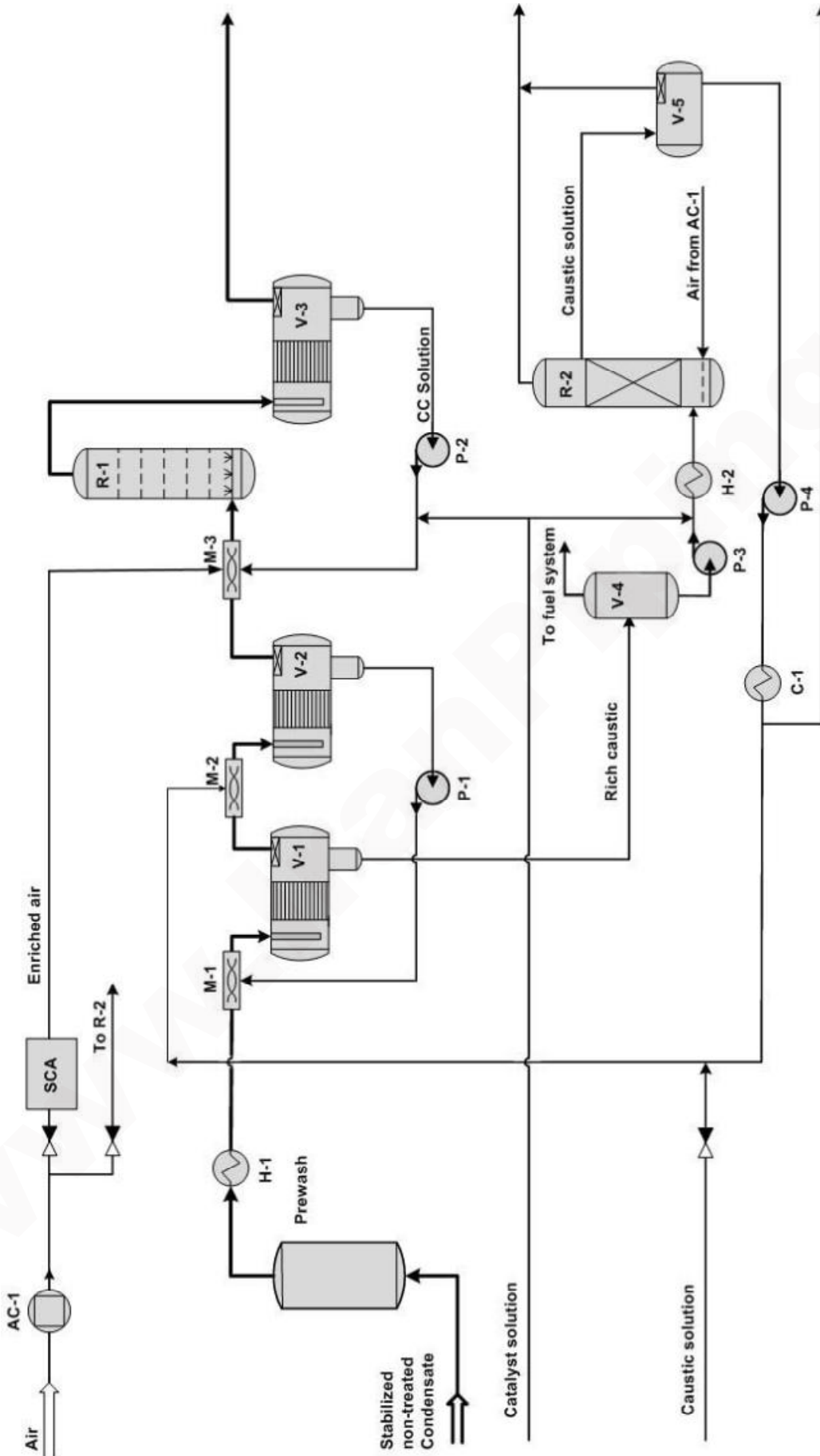
#### ۲- اکسیداسیون مرکاپتانهای سنگین

مرکاپتانهای سنگین موجود در خوراک توسط کاستیک استخراج نمی شوند، ولی به راحتی اکسید شده و به دی سولفید تبدیل می شوند. بنابراین خوراک حاوی مرکاپتانهای سنگین پس از مرحله استخراج، وارد یک راکتور اکسیداسیون (Demercaptanization Reactor) شده و در این راکتور، مرکاپتانهای سنگین خوراک، در حضور هوای غنی از اکسیژن (هوای ۶۰ درصد وزنی اکسیژن) و محلول کاستیک و کاتالیست، تبدیل به دی سولفید می شوند. دی سولفید تولیدی در این مرحله، بدون خاصیت خوردندگی یا بوی بد در خوراک باقی می ماند.

#### ۳- بازیابی (Regeneration) کاستیک مصرفی در مرحله استخراج

در این فرایند، کاستیک مصرفی در مرحله استخراج مرکاپتانهای سبک نیز در مرحله Regeneration در حضور هوا و محلول کاتالیست اکسید شده و مرکاپتانهای موجود در کاستیک به دی سولفید تبدیل و از محلول کاستیک جدا می شود. کاستیک بازیابی شده در این مرحله دوباره به مرحله استخراج مرکاپتانها بازگردانده می شود.

H2S and CO2 Removal in PREWASH	$H_2S+2NaOH \rightarrow Na_2S+2H_2O$ $CO_2+2NaOH \rightarrow Na_2CO_3+H_2O$
Mercaptans C1-C3 removal	$RSH+ NaOH \rightarrow RNa+H_2O$
Heavy Mercaptans Oxidation	$2RSH + 0.5O_2 \rightarrow RSSR + H_2O$ (with catalyst & Caustic)
Caustic Solution Regeneration	$3Na_2S+4O_2+H_2O \rightarrow Na_2SO_4+Na_2S_2O_3+2NaOH$ (with catalyst) $2RNa+0.5O_2+H_2O \rightarrow RSSR+2NaOH$ (with catalyst)



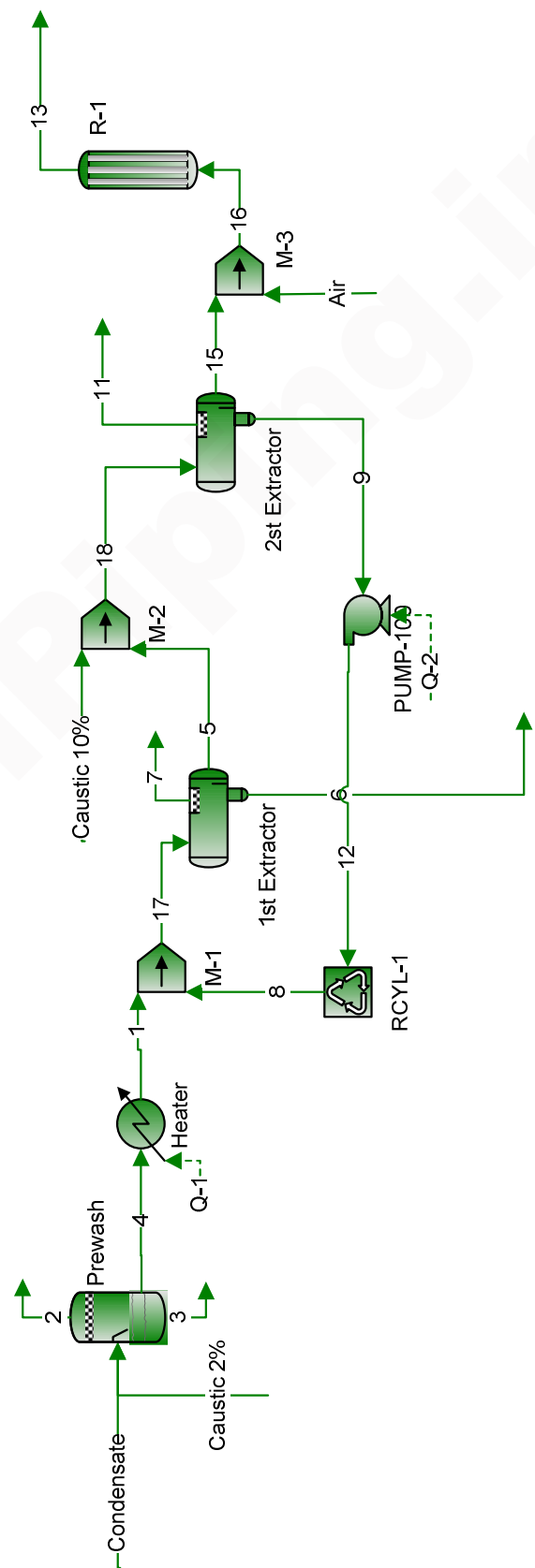
**شبیه سازی فرآیندهای تصفیه گوگرد با کاستیک در نرم افزار PROMAX**

نرم افزار PROMAX می تواند میزان جذب گازهای اسیدی و ترکیبات گوگردی از قبیل  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{S}$  و مرکاپتان ها را از جریان های مایع و بخار توسط محلول های کاستیک پیش گوئی کند. برای شبیه سازی فرآیندهای سولفورزدایی با کاستیک می بایست معادله ترمودینامیکی Caustic Treating انتخاب شود. در نرم افزار PROMAX نمک ها به صورت ترکیبات واقعی نشان داده نمی شوند البته لازم به ذکر است که برای تخمین میزان تولید آنها می توان از اطلاعات یونی جریان ها کمک گرفت. برای مثال میزان یون های  $[\text{HS}^-]$  معرف میزان نمک تشکیل شده  $\text{NaHS}$ ، میزان یون های  $[\text{S}^{--}]$  معرف میزان نمک تشکیل شده  $\text{Na}_2\text{S}$  و میزان یون های  $[\text{CO}_3^{--}]$  معرف میزان نمک تشکیل شده  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و ... است. از محلول کاستیک می توان برای جداسازی  $\text{H}_2\text{S}$  از جریان های گازی در حضور  $\text{CO}_2$  با زمان تماس بسیار کوتاه ۰/۰۱-۰/۰۲ ثانیه استفاده کرد. همچنین به کمک محلول کاستیک می توان برای جداسازی مرکاپتان ها از جریان های هیدروکربنی گاز یا مایع استفاده کرد. زمانی که از محلول کاستیک فقط برای جداسازی مرکاپتان ها استفاده شود، می توان به روش های حرارتی یا اکسیداسیونی کاستیک را احیاء کرد. در روش حرارتی از یک برج استریپر به همراه یک جریان Open Steam به میزان ۶ پوند به ازاء هر گالن محلول  $\text{NaOH}$  استفاده می شود.

فرآیند مرکاپتان زدایی از میعانات گازی با اطلاعات داده شده در جداول زیر را شبیه سازی نمایید.

**PP: Caustic Treating**

مشخصات خوراک (Condensate)			
دما (C)		40	
فشار (Bar)		16.5	
Feed Component:		(kgmol/h)	
H2O		0.1281	
NAOH		0	
N2		3.51E-03	
O2		0	
CO2		0.4249	
H2S		1.0034	
C1		1.0856	
C2		2.5606	
C3		8.616	
iC4		6.617	
nC4		17.7279	
iC5		34.3591	
nC5		38.3409	
	MW	SPGR	
C6cut	84	0.69	82.0945
C7cut	96	0.727	126.8816
C8cut	107	0.749	172.6731
C9cut	121	0.768	139.6139
C10cut	134	0.782	110.0339
C11cut	147	0.793	74.3353
C12cut	161	0.804	52.7899
C13cut	175	0.815	43.876
C14cut	190	0.826	29.5712
C15cut	206	0.836	19.7891
C16cut	222	0.843	14.8554
C17cut	237	0.851	9.9845
C18cut	251	0.856	9.9907
C19cut	263	0.861	4.9972
C20cut	385	0.85	14.8971
COS		1.36E-03	
Methyl Mercaptan		0.0796	
Ethyl Mercaptan		2.2364	
Propyl Mercaptan		0.8155	
IsoPropyl Mercaptan		1.9967	
Butyl Mercaptan		0.3585	
IsoButyl Mercaptan		0.0359	
Tert-Butyl Mercaptan		0.0359	
2-Butanthiol		0.7642	
Hexane-1-thiol		3.518	
Dimethyl Disulfide		0	
Diethyl Disulfide		0	
Dipropyl Disulfide		0	
Total Flow rate (kgmol/h)		1027.0928	



مشخصات (Caustic 2%)	
دما (C)	40
فشار (Bar)	16.5
دبی حجمی استاندارد (m <sup>3</sup> /hr)	5
<b>Feed Component:</b>	<b>(Mass %)</b>
H2O	98
NAOH	2

مشخصات (Caustic 10%)	
دما (C)	50
فشار (Bar)	16
دبی جرمی (kg/hr)	10000
<b>Feed Component:</b>	<b>(Mass %)</b>
H2O	90
NAOH	10

مشخصات (Air)	
دما (C)	50
فشار (Bar)	15
دبی حجمی استاندارد (m <sup>3</sup> /hr)	20
<b>Feed Component:</b>	<b>(Mass %)</b>
O2	60
N2	40

Prewash	
Pressure drop (bar)	0

Heater	
Pressure drop (bar)	0.5
Outlet Temperature (°C)	50

1 <sup>st</sup> Extractor	
Pressure drop (bar)	0.5

2 <sup>st</sup> Extractor	
Pressure drop (bar)	0.5

Pump-100	
Efficiency	100%
Outlet Pressure (bar)	16

R1	
Pressure drop (bar)	0
CH4S (Conversion)	100
ETSH (Conversion)	95
n-C3H8S (Conversion)	100
iso-C3H8S (Conversion)	100

### نحوه اضافه کردن یک فلوشیت (Flowsheet) جدید

در یک فایل پروژه شبیه سازی PROMAX ممکن است به چندین فلوشیت در شبیه سازی آن فرآیند نیاز باشد. در اینصورت فقط جریان های ماده و انرژی می توانند از یک فلوشیت به فلوشیت دیگر توسط عملگر Cross Flowsheet Connector منتقل شوند.

در موارد زیر لازم است از چندین فلوشیت در شبیه سازی فرآیند استفاده نماییم:

۱. نیاز به استفاده از بیش از یک معادله ترمودینامیکی در شبیه سازی فرآیند در هر فلوشیت فقط می توان یک مدل ترمودینامیکی انتخاب کرد. اگر در قسمت های مختلف یک شبیه سازی لازم باشد تا از بیش از یک مدل ترمودینامیکی استفاده کرد، لازم است به تعداد معادلات فلوشیت جدید اضافه شود. برای مثال در یک پروژه شبیه سازی فرآیندهای گازی شامل شیرین سازی و رطوبت زدایی گاز در فلوشیت مربوط به شیرین سازی گاز معادله Electrolytic NRTL و در فلوشیت مربوط به رطوبت زدایی گاز از معادله SRK استفاده می شود.
  ۲. استفاده از چند دسته ترکیبات مختلف در شبیه سازی فرآیند همچنین در هر فلوشیت فقط می توان یک دسته ترکیبات انتخاب کرد. بنابراین در شبیه سازی هایی که نیاز به چندین دسته ترکیبات دارند به تعداد دسته ترکیبات فلوشیت جدید باید اضافه شود.
  ۳. شبیه سازی فرآیندهای پیچیده و شلوغ در شبیه سازی یک فرآیند شلوغ که از بلاک ها و جریان های زیادی تشکیل شده است، می توان برای راحتی کار از چندین فلوشیت استفاده کرد.
- راه های اضافه کردن یک فلوشیت جدید

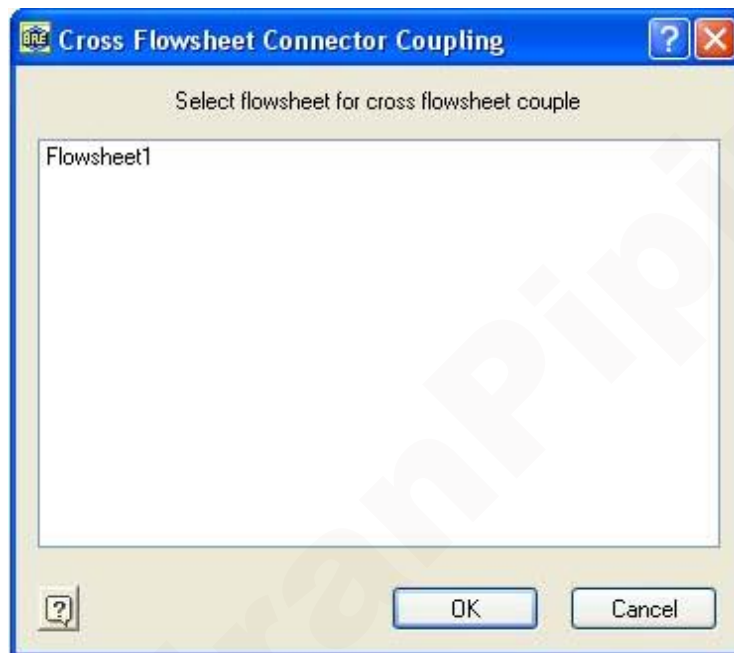
1. Open the **Project Viewer**; right click on the **Flowsheets**. Click on **"Add/Delete..."** to open the Flowsheets dialog. Click the **"New..."** button to create a new flowsheet and open the Environment Assignment dialog. (You must assign an Environment to the new flowsheet. This can be an existing Environment, or you can specify a new Environment).
2. Click on **Flowsheets** in the **ProMax** item of the main menu to open the Flowsheets dialog...
3. Right click on the tabs at the bottom of the flowsheet view, then select **"Add Flowsheet..."** from the pop-up menu...



### عملگر Cross Flowsheet Connector

Cross Flowsheet Connector

از عملگر Cross Flowsheet Connector به عنوان یک پل ارتباطی برای جریان های مشترک ماده و انرژی بین دو فلوشیت استفاده می شود. زمانیکه به جریان های ماده یا انرژی خروجی از یک فلوشیت یک Cross Flowsheet Connector متصل می شود، صفحه Cross Flowsheet Connector Coupling Dialog ظاهر می شود که در آن فلوشیت مقصد مشخص می شود. همین صفحه در فلوشیت مقصد هم ظاهر می شود که در آن فلوشیت مبدأ می بایست مشخص شود.



برای دیدن یا مشخص کردن متغیرهای انتقالی (Transfer Variables) مانند دما، فشار، آنتالپی و درصد جرمی بخار در فلوشیت، روی Connector کلیک کرده و در صفحه Project Viewer Navigation قسمت Process Data Tab می شویم.



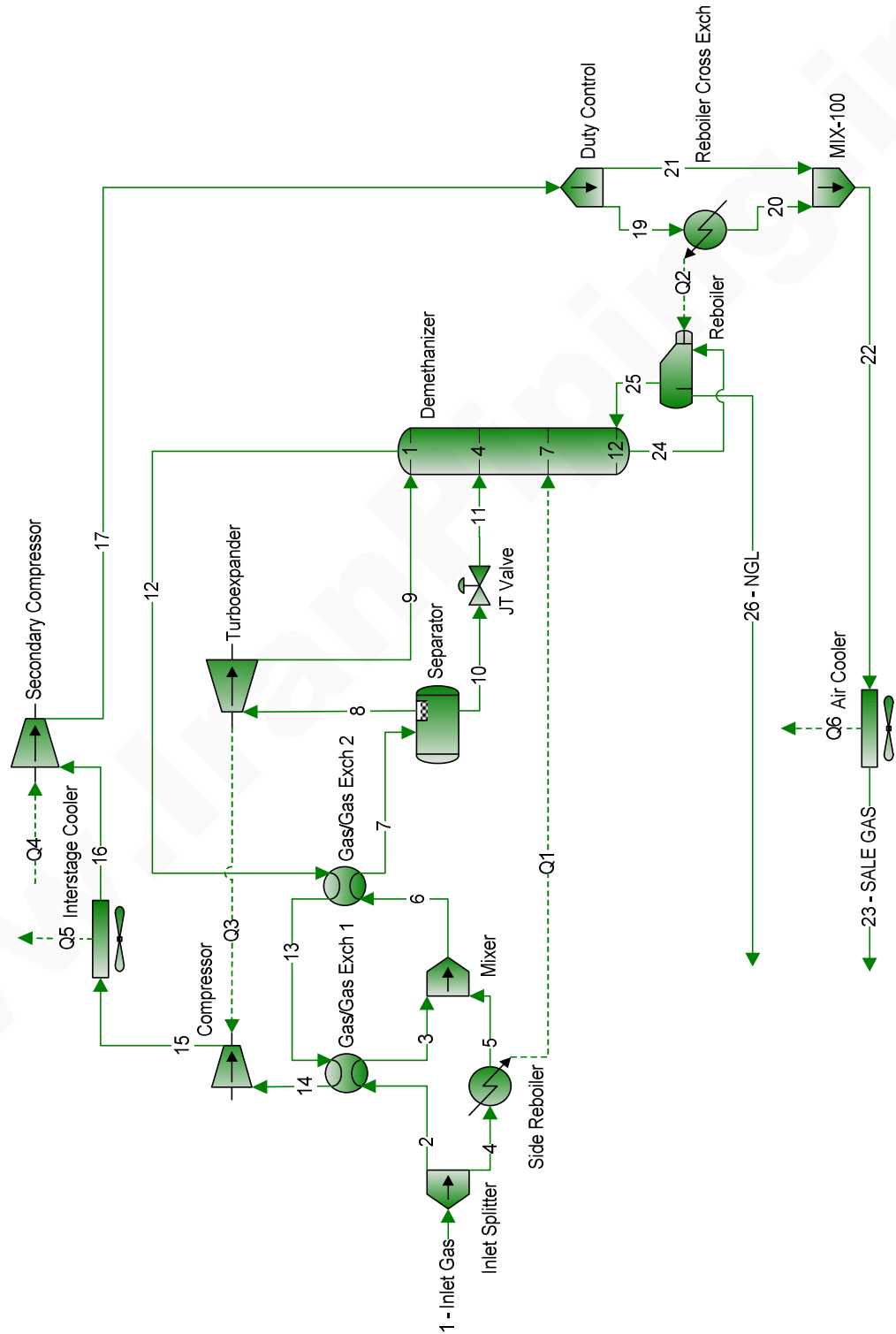


- متغیرهای انتقالی پیش فرض فشار و آنتالپی هستند. برای Connector هایی که عامل ارتباطی فلوشیت با مدل ترمودینامیکی الکترولیتی به فلوشیت با مدل ترمودینامیکی حالت (EOS) هستند متغیر دما یا درصد جرمی بخار باید به جای متغیر آنتالپی استفاده شود. برای انتخاب متغیرهای انتقالی چک باکس مربوط به آنها باید انتخاب شود.
- اگر بخواهیم ترکیبات با ترکیب درصدهای پایین در فلوشیت مقصد ظاهر نشوند و برابر صفر گزارش شوند، کفایت در قسمت Mole Fraction Transfer Threshold عددی بزرگتر از صفر (انتخاب پیش فرض نرم افزار) وارد نماییم تا درصد مولی های کوچکتر از آن در فلوشیت مقصد گزارش نشوند.
- برای Connector هایی که عامل ارتباطی یک جریان انرژی بین دو فلوشیت هستند، متغیرهای انتقالی و قسمت Mole Fraction Transfer Threshold غیر فعال هستند.
- فقط ترکیباتی از فلوشیت مبدأ به فلوشیت مقصد منتقل می شوند که در فلوشیت مقصد آن ترکیبات انتخاب شده باشند.
- در جدول زیرین Mole Fraction Transfer Threshold تا زمانیکه اختلاف مقادیر خصوصیات ورودی و خروجی Connector کمتر از مقدار Tolerance وارد شده باشد خطایی گزارش نخواهد شد.

### شبیه سازی فرآیند Turbo Expander

فرآیند Turbo Expander با مشخصات داده شده در جداول ذیل را که برای جداسازی NGL از SALE GAS کاربرد دارد، شبیه سازی نمایید:

Turboexpander Plant with Calculators



PP: Peng-Robinson

<b>Inlet Gas</b>	
Temperature (°F)	120
Pressure (Psia)	900
Flow (lbmole/hr)	5000
O2 (mole %)	0.17
N2 (mole %)	11.92
CO2 (mole%)	0.1
C1 (mole%)	68.6
C2 (mole%)	7.28
C3 (mole%)	6
iC4 (mole%)	1.02
nC4 (mole%)	2.55
iC5 (mole%)	0.68
nC5 (mole%)	0.73
nC6 (mole%)	0.95

<b>Inlet Splitter</b>	
Pressure Drop (psi)	0
Fraction to PStream 4	50%

<b>Side Reboiler</b>	
Pressure Drop (psi)	2
Temperature Change (F)	-50

<b>Gas/Gas Exch 1</b>	
Sid A Pressure Drop (psi)	3
Sid B Pressure Drop (psi)	3
Hot Stream Outlet Temperature (F)	90

<b>Gas/Gas Exch 2</b>	
Sid A Pressure Drop (psi)	3
Sid B Pressure Drop (psi)	3
Hot Stream Outlet Temperature (F)	15

<b>Separator</b>	
Pressure Drop (psi)	0

<b>JT Valve</b>	
Outlet Pressure (psia)	180

<b>Turboexpander</b>	
Adiabatic Efficiency	85%
Outlet Pressure (psia)	175

<b>Demethanizer</b>	
Number of Stages	12
Pressure Stage 1 (psia)	175
Pressure Stage 12 (psia)	180
Reboiler Pressure Drop (psi)	0
C2 Recovery in Bottoms	25%

<b>Compressor</b>	
Adiabatic Efficiency	68%

<b>Interstage Cooler</b>	
Pressure Drop (psi)	3
Outlet Temperature (F)	120

<b>Secondary Compressor</b>	
Adiabatic Efficiency	65%
Outlet Pressure (psia)	400

<b>Reboiler Cross Exch</b>	
Pressure Drop (psi)	0
Outlet Temperature (F)	114

<b>Air Cooler</b>	
Pressure Drop (psi)	2
Outlet Temperature (F)	120

- فشار جریان خروجی از شیر JT Valve (جریان ۱۱) را ۵ psi بالاتر از فشار جریان خروجی از Turboexpander (جریان ۹) تنظیم نمایید.
- دمای جریان ۲۰ را ۱۰ درجه بالاتر از دمای جریان ۲۵ تنظیم نمایید.
- دمای جریان ۳ را پاک نموده و اختلاف دمای جریان های ۲ و ۳ را به عنوان یک مشخصه (Spec) در مبدل Gas/Gas Exch1 تعریف نمایید.
- دمای جریان ۷ را پاک نموده و اختلاف دمای جریان های ۶ و ۷ را به عنوان یک مشخصه (Spec) در مبدل Gas/Gas Exch2 تعریف نمایید.
- به ازاء مقدار UA برابر  $126000 \text{ Btu/hr} \cdot \text{F}$  در مبدل Gas/Gas Exch1، میزان اختلاف دمای جریان های ۲ و ۳ را محاسبه نمایید.
- به ازاء  $15 \text{ }^\circ\text{F}$  Minimum End Approach Temperature در مبدل Gas/Gas Exch2، میزان اختلاف دمای جریان های ۶ و ۷ را محاسبه نمایید.  
(راهنمایی: برای همگرا شدن حل برنامه اختلاف دمای جریان های ۶ و ۷ را برابر  $63 \text{ }^\circ\text{F}$  - به عنوان حدس اولیه در نظر بگیرید).