

شبه‌سازی، کنترل و آنالیز حساسیت کوره‌های شکست حرارتی واحد الفین پتروشیمی مروارید

بنیامین جهان‌تبخ، محمد رضا سردشتی بیرجندی، جعفر صادقی، فرهاد شهرکی*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

چکیده: واحد اتیلن یکی از اصلی‌ترین بخش‌های صنعت پتروشیمی است. این ماده یک واسطه مناسب در فرآیند تولید مواد شیمیایی زیادی از جمله پلی‌اتیلن و اتیلن‌گلیکول می‌باشد. شکست حرارتی هیدروکربن‌ها متداول‌ترین روش تولید اتیلن است که در کوره‌های شکست حرارتی واحد الفین صورت می‌گیرد. در مقاله حاضر به شبه‌سازی، کنترل و آنالیز حساسیت کوره‌های واحد الفین پتروشیمی مروارید پرداخته شده است. در ابتدا واحد در حالت پایا در محیط Aspen Plus شبیه‌سازی شد و پس از اطمینان از دقت شبیه‌سازی، نتایج حاصل به‌عنوان نقطه شروع برای شبیه‌سازی دینامیک در محیط Aspen Dynamic مورد استفاده قرار گرفت و به بررسی رفتار دینامیکی واحد پرداخته شد. میزان دقت شبیه‌سازی در حالت پایا و دینامیک مطلوب بوده به طوری که میانگین خطا برای اطلاعات جریان‌های در نظر گرفته شده در مقایسه با داده‌های طراحی در حالت پایا و دینامیک به ترتیب ۱/۱۵٪ و ۰/۴۲٪ است. سپس دبی خوراک طی چند مرحله و به صورت پلکانی تا ۶/۶٪ دبی اولیه افزایش یافت. در این حالت تولید اتیلن مقداری ثابت (تبدیل ۳۸/۵٪ خوراک به اتیلن) در نظر گرفته شد. برای رسیدن به این میزان تبدیل اتیلن، متناسب با افزایش دبی، دمای کوره‌های شکست افزایش پیدا کرد. با این تغییرات، دبی تولیدی اتیلن ۸۶٪ تغییرات خوراک ورودی خواهد بود. در مرحله بعد تغییر در ترکیب خوراک مورد بررسی قرار گرفت و غلظت پروپان در خوراک به صورت پلکانی افزایش و غلظت اتان کاهش داده شد. در این حالت کسر جرمی پروپان در خوراک از ۲/۵۲٪ به ۱۲/۵۲٪ رسید. با توجه به این تغییرات و بدون تغییر شرایط عملیاتی واحد نهایتاً دبی اتیلن نسبت به حالت اولیه ۳/۳٪ کاهش یافت.

واژگان کلیدی: اتیلن، کوره شکست حرارتی، Aspen، شبیه‌سازی دینامیک، افزایش ظرفیت، تغییر ترکیب خوراک

KEYWORDS: Thermal Cracking Furnaces, Aspen, Steady-state and Dynamic Simulation, Increase Capacity, Change in feed composition, Olefin plant

مقدمه

پلی‌اتیلن می‌باشد که تقریباً ۵۰٪ از کل تولید اتیلن را مصرف می‌کند. پلی‌اتیلن در صنعت بسته‌بندی و سطل‌های زباله استفاده می‌شود [۱]. استفاده دیگر اتیلن در تولید اتیلن‌اکسید است که به

اتیلن یکی از مهم‌ترین مواد خام برای صنایع پتروشیمی و تولید پلیمرها می‌باشد. حدود ۳۰٪ از مواد خام ورودی صنایع پتروشیمی را اتیلن تشکیل می‌دهد. یکی از موارد استفاده از اتیلن تولید

* عهده‌دار مکاتبات

+Email: fshahraki@eng.usb.ac.ir

در بخش جابجایی، خوراک ورودی به کوره از طریق انتقال حرارت همرفتی و با گازهای حاصل از احتراق درون کوره در دو مرحله FPH^{۱۱} و HTC^{۱۱} پیش‌گرم شده و دمای خوراک از ۵۵°C به حدود ۲۲۵°C می‌رسد. خوراک ابتدا در بخش FPH پیش‌گرم و سپس جریان خروجی از آن با بخار رقیق کننده مخلوط و وارد بخش HTC می‌شود. لازم به ذکر است که در این بخش هیچ واکنش شکستی رخ نمی‌دهد. سپس خوراک وارد بخش تشعشی می‌شود که شامل شش کویل می‌باشد و دما به ۹۰۰°C می‌رسد و واکنش‌های شکست رخ می‌دهد. بیشترین انتقال حرارت به خوراک در این بخش و از طریق مشعل‌های تعبیه شده در کف و بدنه کوره صورت می‌گیرد. بعد از این مرحله محصولات به منظور جلوگیری از وقوع واکنش‌های جانبی وارد بخش TLE می‌شوند که دمای آن‌ها به سرعت کاهش و به حدود ۴۰۰°C می‌رسد. محصولات پس از خروج از راکتور وارد بخش‌های ذکر شده در بالا می‌شوند و اتیلن به عنوان محصول نهایی جدا خواهد شد [۳، ۵، ۶].

در این مقاله شبیه‌سازی پایا و دینامیک کوره‌های شکست حرارتی و برج ۴۰۳ واحد الفین پتروشیمی مرورید مورد بررسی قرار خواهد گرفت. هدف از این مقاله، شبیه‌سازی حالت پایا و دینامیک کوره‌های شکست با نرم‌افزار اسپن در مقیاس صنعتی و بررسی تاثیر افزایش خوراک و نیز تغییر ترکیب خوراک بر محصولات و شرایط فرآیندی می‌باشد.

مروری بر تحقیقات انجام شده

بیشتر تولید سالیانه جهانی اتیلن بر اساس روش رایج شکست حرارتی هیدروکربن‌های نفتی با بخار که به پیرولیز^{۱۲} یا شکست با بخار معروف است، صورت می‌گیرد. مخلوط خوراک هیدروکربنی و بخار وارد راکتورهای لوله‌ای (کویل‌های شکست) با زمان ماند کم و دمای بالا می‌شود. بخار با کاهش فشار جزئی هیدروکربن باعث افزایش انتخاب‌پذیری^{۱۳} اتیلن و کاهش تشکیل کک می‌شود. محصولات شکست حرارتی عمدتاً الفین‌ها، آروماتیک‌ها، متان و هیدروژن است. واکنش‌های شکست گرماگیرند و انرژی ورودی

عنوان ماده خام واسطه در صنایع شیمیایی استفاده می‌شود. اتیلن گیلکول که یکی از مشتقات اتیلن است و برای تولید نوشیدنی‌های غیر الکلی، بسته‌بندی غذا و پارچه استفاده می‌شود [۲]. برای تولید اتیلن باید پیوندهای کربن-کربن و کربن-هیدروژن شکسته شود. این پیوندها برای شکسته شدن به گرمای بسیار زیادی نیاز دارند که در واحد الفین و به‌وسیله کوره‌های شکست تامین می‌شود [۳]. شکست حرارتی هیدروکربن‌هایی مثل نفتا، اتان، پروپان و مخلوط آن‌ها جزء متداول‌ترین روش‌های تولید اتیلن است. شکست حرارتی یک فرآیند گرماگیر است که در آن مولکول‌های بزرگ به مولکول‌های کوچکتر می‌شکنند. در واحد الفین هیدروکربن‌های اشباع شده در کوره‌های شکست طی فرآیند پیرولیز در تماس با حرارت بالا و بخار رقیق کننده، شکسته شده و طیف وسیعی از هیدروکربن‌ها شامل هیدروژن، متان، اتان، اتیلن، استیلن، پروپان، پروپیلن، بوتادین و ترکیبات سنگینی چون بنزین پیرولیز را تولید می‌کنند.

بخش‌های مختلف واحد اتیلن

- ناحیه کوره‌های شکست حرارتی^۱
- ناحیه تفکیک گرم و تولید بخار^۲
- ناحیه فشرده‌سازی گاز، شستشو و خشک کردن^۳
- ناحیه غنی‌سازی اتیلن^۴ که شامل، برج تفکیک متان، برج تفکیک ترکیبات C₂ و C₃⁺، هیدروژناسیون استیلن و برج تفکیک اتان و اتیلن
- ناحیه تبرید پروپان و اتیلن^۵
- واحد یوتیلیتی^۶
- مخازن

کوره‌های شکست مهم‌ترین بخش واحد الفین محسوب می‌شوند که تمامی واکنش‌های شکست در آن رخ می‌دهد [۴]. کوره‌های شکست حرارتی از سه بخش اصلی تشکیل شده که عبارت است از

بخش انتقال حرارت جابجایی^۷

بخش انتقال حرارت تشعشی^۸

خطوط مبدل‌های انتقال حرارت^۹ (TLE)

(۱) Thermal Cracking Furnace

(۳) Gas Compersion, Caustic Washing and Drying

(۵) Propane and Ethylene Refrigeration

(۷) Convection Section

(۹) Transfer Line Heatexchanger

(۱۱) High Temperature Coil

(۱۳) Selectivity

(۲) Hot Section and Dilution Steam Generation

(۴) Ethylene Recovery and Purificatin

(۶) Utilities Unit

(۸) Radiation Section

(۱۰) Pyrolysis

(۱۲) Surface diffusion

به عنوان پیش‌سازهای کک در نظر گرفته شد. تشکیل کک یک عامل مهم برای تشخیص زمان ماند در کوره‌های شکست صنعتی، زمان سرویس کویل‌های شکست و مصرف خوراک است. در این تحقیق میزان تشکیل کک در زمان‌های ماند و دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت و نتایج بدست آمده حاکی از آن بود که با افزایش زمان ماند و افزایش دما میزان تولید کک افزایش یافت [۱۲].

معصومی و همکاران در سال ۲۰۰۶ میلادی یک مدل ریاضی که فرآیند پایا و دینامیک کوره‌های شکست را در مقیاس آزمایشگاهی توصیف می‌کند، ارائه دادند. از شبیه‌سازی پایا برای پیش‌بینی پروفیل دما، فشار و ترکیب درصد محصولات در حالت پایا و از شبیه‌سازی دینامیک برای پیش‌بینی رفتار گذرا در راکتور شکست حرارتی استفاده شد. در این شبیه‌سازی از یک مدل سنتیکی با ۵۴۳ واکنش رادیکالی بهره گرفته شد. نتایج به‌دست آمده از شبیه‌سازی نشان می‌دهد که با افزایش دمای خروجی از کویل میزان تولید اتیلن و همچنین رسوب کک افزایش یافت [۱۳].

ژلو و همکاران در سال ۲۰۰۹ میلادی راکتور لوله‌ای درون کوره شکست را با فرض جریان یک بعدی، جریان پلاگ برای گاز و ایده‌ال بودن گاز به‌وسیله نرم‌افزار gPROM مدل‌سازی و سپس بهینه‌سازی کردند. این مدل ریاضی می‌تواند ترکیب محصولات و کک تشکیل شده در دیواره لوله، زمان ماند و افت فشار را پیش‌بینی کند [۱۴].

گورجارتی و همکاران در سال ۲۰۰۹ میلادی راکتور صنعتی با خوراک اتان را شبیه‌سازی کردند. در این شبیه‌سازی تاثیر دمای خوراک و قطر داخلی لوله‌های راکتور در میزان تبدیل اتیلن بررسی شد. و همچنین تاثیر این پارامترها بر دمای خروجی از راکتور، فشار خروجی از راکتور، دبی خروجی واکنش دهنده‌ها و محصولات مثل متان، اتان، اتیلن، پروپیلن گزارش شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده در فواصل ابتدایی راکتور میزان افزایش دما بسیار زیاد اما در قسمت انتهایی شاهد افزایش دمای کمتری هستیم. اما فشار در طول راکتور کاهش می‌یابد. با افزایش قطر داخلی لوله‌های راکتور میزان تولید اتیلن مقدار کمی افزایش یافت. ولی با افزایش دما میزان تولید اتیلن به‌صورت چشمگیری افزایش یافت [۷].

زرین‌آبادی و همکاران در سال ۲۰۱۰ میلادی به‌منظور یافتن بهترین شرایط عملیاتی برای کوره‌های شکست حرارتی واحد الفین پالایشگاه امیرکبیر این کوره‌ها را مدل کردند. هدف از این مدل‌سازی دست‌یابی به بهترین دمای خروجی از کویل به‌عنوان مهم‌ترین پارامتر در کوره‌های شکست حرارتی بود. در این تحقیق راکتور به سه روش مختلف مدل شد. در اولین روش از داده‌های تجربی واحد الفین

مورد نیاز که توسط کوره‌های شکست حرارتی تامین می‌شود باید دمای گاز خروجی از کویل را به 900°C برساند [۷].

محققان زیادی مطالعات آزمایشگاهی و همچنین نظری با استفاده از شبیه‌سازی و مدل‌سازی ریاضی درباره‌ی شکست حرارتی هیدروکربن‌ها انجام داده‌اند.

فرومنت و ساندرمن از اولین محققانی بودند که درباره‌ی شکست حرارتی هیدروکربن‌ها مطالعاتی انجام دادند. در سال ۱۹۷۵ میلادی فرومنت و همکاران تحقیقی بر روی سنتیک و درصد تبدیل محصولات در فرآیند شکست حرارتی پروپان و مخلوط پروپان و پروپیلن انجام دادند. در تحقیق آنها تاثیر پروپیلن اضافه شده هم مورد بررسی قرار گرفت. آن‌ها با استفاده از داده‌های به‌دست آمده از راکتوری در مقیاس آزمایشگاهی توانستند پارامترهای مدل سنتیکی را برازش کنند. با توجه به این داده‌ها، در شکست حرارتی پروپان محصولات اصلی عبارتند از متان، اتیلن، هیدروژن و پروپیلن که میزان توزیع آن‌ها به سطح تبدیل و همچنین فشار جزیی پروپان و فشار کل بستگی دارد. در بخش دیگر این تحقیق خوراک پروپان به همراه ۵ درصد وزنی پروپیلن وارد کوره شکست شد که با اضافه شدن پروپیلن میزان تبدیل پروپان و تولید اتیلن و بوتادین کاهش یافت [۸].

در سال ۱۹۷۶ ساندرمن و همکاران با توجه به اهمیت کویل‌های حرارتی و ترکیب درصد محصولات که از عوامل مهم در طراحی هستند، با ارائه مدل ریاضی معادلات سنتیکی مربوط به واکنش‌های شکست را به‌دست آوردند. ساندرمن با استفاده از اطلاعات منتشر شده توسط فرومنت که از یک راکتور با مقیاس آزمایشگاهی به‌دست آمده بود، با روش رگرسیون و آزمون آماری رانگ-کوتا توانست پارامترهای مدل را تخمین بزند [۹، ۱۰].

در سال ۱۹۸۵ میلادی کومار و کانزرو تاثیرات دما، نسبت بخار به نفتا و زمان ماند را بر میزان تولید محصولات اصلی در پیرولیز نفتا بررسی کردند. در این تحقیق بر اساس نتایج تجربی پیرولیز نفتا و با استفاده از مجموعه‌ای از واکنش‌های مولکولی درجه اول با انتخاب‌پذیری ثابت مدل شد. نتایج محاسبه شده از این مدل ریاضی با نتایج تجربی به‌دست آمده تطابق بسیار خوبی داشت و همچنین این مدل برای پیش‌بینی توزیع محصول با خوراک‌های مختلف از جمله گازوئیل و نفت سفید رضایت بخش بود [۱۱].

ژو و همکاران در سال ۱۹۹۳ میلادی با ارائه مدل ریاضی و با استفاده از داده‌های تجربی به‌دست آمده از یک راکتور لوله‌ای جریان پیوسته به بررسی سنتیک شکست حرارتی و تشکیل کک با خوراک گازوئیل در فشار محیط پرداختند. در این تحقیق اتیلن و آروماتیک‌ها

و همچنین افزایش تولید اتیلن و دیگر محصولات اصلی و افزایش انتقال حرارت در کویل‌های راکتور می‌شود [۱۸].

باران‌زاده و همکاران در سال ۲۰۱۵ میلادی برای پیدا کردن دلیل شکست حرارتی بیش از حد و در نتیجه تولید بیشتر قیر و کک، کوره‌های شکست با خوراک مایع را بررسی کردند. به این منظور از یک مدل ریاضی تک بعدی برای آنالیز پروفیل دمایی کوره استفاده کردند. علاوه بر این خوراک ورودی و گاز خروجی تولیدی از کوره بررسی شد. برای حل این مجموعه معادلات دیفرانسیل معمولی، شامل معادله‌های موازنه جرم، انرژی و تکانه که با معادلات جبری غیرخطی همراه بود از روش تفاضلات محدود در نرم افزار متلب استفاده شد. با توجه به نتایج به دست آمده، با کاهش دمایی خروجی از کویل و دمایی پوسته کوره میزان تشکیل کک کاهش داشت و در نتیجه تعداد دفعات عملیات کک‌زدایی در طول یک سال نیز کاهش یافت [۱۹].

شبیه‌سازی پایا و دینامیک و کنترل کوره‌های شکست

حرارتی و برج ۴۰۳

معرفی واحد

واحد اتیلن پتروشیمی مروراید از مجموعه طرح الفین خارگ بوده و خوراک واحد از اتان تولیدی واحدهای پارس جنوبی به میزان ۶۵۰ هزار تن در سال تأمین می‌شود. محصولات این واحد اتیلن، مخلوط ترکیبات C_3^+ و نیز مقداری گاز سوخت و هیدروژن می‌باشد. محصول اتیلن به فرم مایع از برج تفکیک اتیلن حاصل و در مخازن ذخیره می‌شود. ظرفیت واحد ۵۰۰ هزار تن اتیلن در سال بوده که از این مقدار ۶۰۰۰۰ تن در سال مخصوص صادرات اتیلن مایع و ۴۴۰۰۰۰ تن به‌عنوان خوراک واحد MEG^3 (منو اتیلن-گلاکول) می‌باشد. در شکل ۱ مودار جعبه‌ای واحد اتیلن آورده شد.

شبیه‌سازی فرآیند در حالت پایا

جهت بررسی تغییرات یک فرآیند با زمان و همچنین ساختار کنترلی آن به مدل دینامیکی نیاز داریم. برای به‌دست آوردن مدل دینامیکی فرآیند لازم است شبیه‌سازی حالت پایایی آن را به‌دست آوریم. شبیه‌سازی پایایی کوره‌های شکست و برج ۴۰۳ از طریق نرم‌افزار ASPEN PLUS 2006.5 حاصل می‌شود. نمای کلی حاصل از شبیه‌سازی پایا فرآیند در شکل ۲ نشان داده شده است.

امیرکبیر استفاده شد و بهترین دمایی خروجی کویل برای تولید اتیلن و پروپیلن به‌دست آمد. در روش دوم با استفاده از نرم‌افزار لایندا راکتور شکست در دما و فشار واقعی شبیه‌سازی شد و در سومین روش مدل‌سازی بر اساس موازنه جرم و انرژی در المان کویل‌های راکتور انجام شد و دمایی بهینه خروجی از کویل برای تولید اتیلن و پروپیلن به‌دست آمد [۱۵]. در هر سه مدل، افزایش دمایی خروجی کویل تولید اتیلن را افزایش داد. اما با این افزایش دما، تولید پروپیلن ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. بر اساس نتایج به‌دست آمده بهترین دمایی خروجی کویل ۸۵۰ درجه سلسیوس است [۱۵].

برنی و وانگ در سال ۲۰۱۱ میلادی به‌منظور مدل‌سازی فرآیند شکست حرارتی پروپان و تبدیل آن به اتیلن، مدل ریاضی یک بعدی شبه دینامیکی را پیشنهاد و در نرم‌افزار gPROM پیاده‌سازی کردند. در این پژوهش یک مدل ریاضی دقیق و یک بعدی از راکتور لوله‌ای ارائه و از واکنش‌های مولکولی و تشکیل کک پیشنهادی ساندرمن و فرومنت برای شکست حرارتی پروپان بهره گرفته شد. این مدل توانایی پیش‌بینی ترکیب درصد محصولات، ضخامت کک تشکیل شده، افت فشار و شار انتقال گرما را دارد. نوآوری موجود در این تحقیق نسبت به گذشته پیشنهاد مدل یک بعدی شبه دینامیکی برای راکتور لوله‌ای و بهینه‌سازی دینامیک بر اساس مدل ارائه شده، است. با استفاده از این مدل سود عملیاتی تجمعی در دوره یک ساله نسبت به حالت اصلی ۱۳/۱٪ افزایش داشت که خود دلیلی بر درستی مدل پیشنهادی است [۱۶].

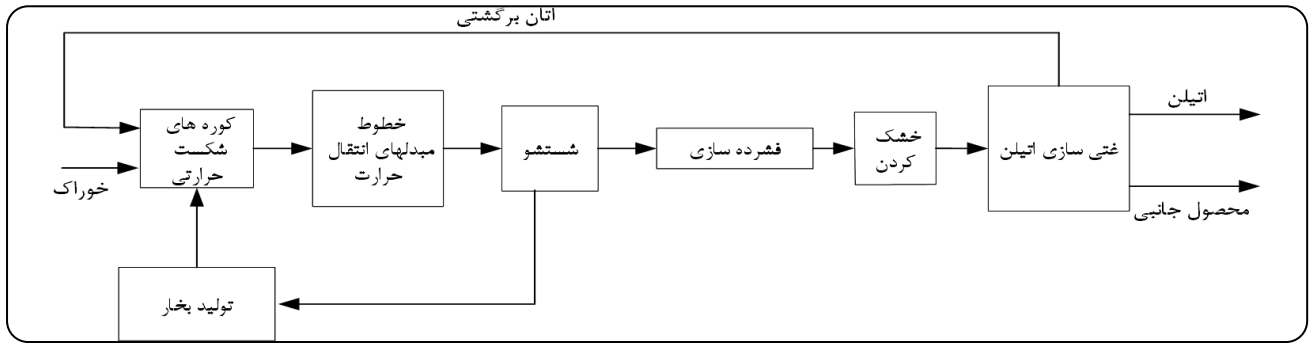
در سال ۲۰۱۱ فنگ و همکاران با استفاده از CFD^۲ و مدل مولکولی واکنش‌های شکست حرارتی نفتا که توسط کومار و کانزرو ارائه شد مطالعاتی بر روی جریان، احتراق در مشعل‌ها و انتقال حرارت تشعشی در کوره‌های شکست انجام دادند. با شبیه‌سازی پارامترهای بالا توزیع دما، سرعت و غلظت در گاز دودکش و شار حرارتی در پوسته لوله‌های راکتور به‌دست آمد. با توجه به نتایج، توزیع سرعت در کوره به شکل نامتقارن است [۱۷].

حقیقی و همکاران در سال ۲۰۱۳ میلادی یک مدل ریاضی برای شکست حرارتی نفتا در حضور بخار آب پیشنهاد کردند. این مدل قادر است رفتار واحد الفین را پیش‌بینی کند. در این تحقیق همچنین تاثیر کربن دی‌اکسید به‌عنوان رقیق‌کننده به‌جای بخار در ترکیب محصولات و شرایط عملیاتی بررسی شد. نتایج گویای این حقیقت بود که بهره‌گیری از کربن دی‌اکسید سبب بهبود تبدیل نفتا

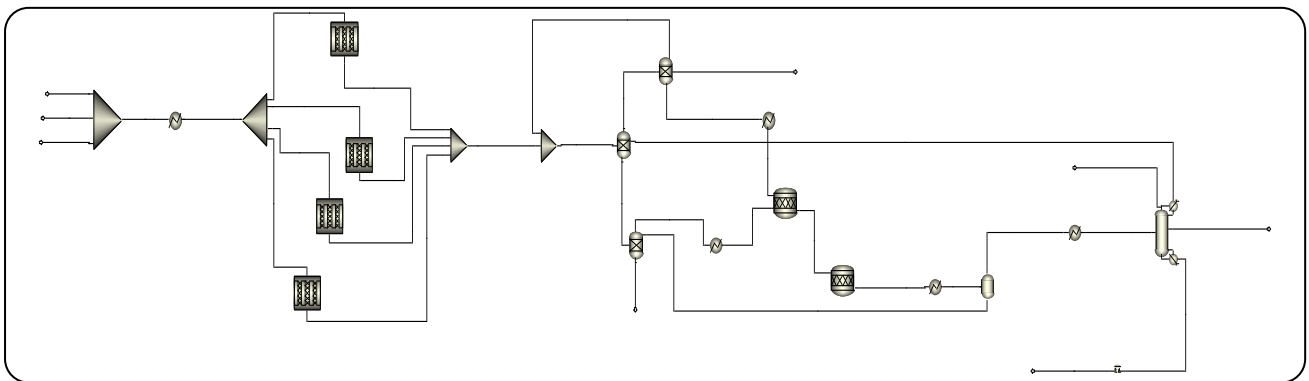
(۱) Linde

(۳) Mono Ethylene Glycol

(۲) Computational Fluid Dynamics



شکل ۱ - نمودار جعبه‌ای (BFD) واحد اتیلن [۴]



شکل ۲ - PFD شبیه‌سازی در محیط حالت پایا

مراحل شبیه‌سازی پایا به صورت زیر است:

۱- تعریف مواد موجود در خوراک ورودی و همچنین موادی که در طول فرآیند به‌وجود می‌آیند.

در ابتدا باید مواد موجود در خوراک از طریق بانک اطلاعاتی نرم‌افزار، برای فرآیند تعریف شوند. خوراک اصلی واحد گاز اتان بوده که از سوی کارخانه‌جات تولید گاز اتان از فازهای ۹ و ۱۰ پارس جنوبی تامین می‌شود. خوراک ورودی به بخش کوره‌ها شامل سه جریان می‌باشد که عبارت است از: اتان تازه، اتان برگشتی از انتهای واحد، بخار رقیق کننده

در جدول ۱، مشخصات این سه جریان آورده شد. بخار رقیق کننده سبب افزایش انتخاب‌پذیری الفین، و با کاهش فشار جزیی هیدروکربن‌ها باعث کاهش تشکیل کک و از بین رفتن کک تشکیل شده طبق واکنش $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ می‌شود [۱۹].

۲- تعریف مدل ترمودینامیکی مناسب بخار آب رقیق کننده موجود در فرآیند باعث اندکی قطبی شدن سیستم می‌شود که همین امر سبب انتخاب مدل ترمودینامیکی

RK-ASPEN در این شبیه‌سازی شد [۲۰].

۳- قرار دادن دستگاه‌های عملیاتی واحد مورد بررسی در محیط شبیه‌سازی و وارد کردن اطلاعات لازم هر کدام به منظور شبیه‌سازی پایا واحد

سومین مرحله در شبیه‌سازی پایا، قرار دادن جریان‌ها و دستگاه‌های عملیاتی مناسب در محیط شبیه‌سازی با استفاده از نمودار جریان فرآیند^۲ و وارد کردن اطلاعات کافی می‌باشد. در ادامه فرضیات اعمال شده در شبیه‌سازی و شبیه‌سازی دستگاه‌های اصلی و مهم فرآیند توضیح داده شده است.

فرضیات اعمال شده در شبیه‌سازی

۱- تمام کویل‌های موجود در کوره به شکل یک راکتور پلاگ^۳ مدل شده است.

۲- فقط محصولات و واکنش‌هایی که از نوع مولکولی هستند در نظر گرفته شده و مواد رادیکالی و واکنش‌های آن در شبیه‌سازی وجود ندارند.

(۱) Block Flow Diagram

(۲) Process Flow Diagram

(۳) Plug Flow Reactor

شبه‌سازی دینامیک

واحد‌های شیمیایی در واقعیت هیچ‌گاه در حالت پایا نمی‌باشند زیرا اغتشاشات تجهیزات و خوراک در هر لحظه شرایط پایدار فرآیندی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بررسی رفتار ناپایدار سیستم با استفاده از شبه‌سازی دینامیک ممکن خواهد شد. در این تحقیق از نرم‌افزار اسپن دینامیک^۲ برای شبه‌سازی حالت دینامیک استفاده شد. شکل ۳، شبه‌سازی دینامیک اجرا شده را نمایش می‌دهد.

انجام شبه‌سازی دینامیکی به طور کلی به دو روش، بر اساس جریان^۳ و بر اساس فشار^۴ امکان‌پذیر است. در شبه‌سازی مورد مطالعه به دلیل نبود پمپ و کمپرسور و همچنین تفاوت ناچیز بین نتایج حاصل از این دو روش، شبه‌سازی دینامیکی بر اساس جریان استفاده شده است. پس از انتقال شبه‌سازی به اسپن دینامیک نرم‌افزار در نمودار جریان^۵ اولیه به صورت پیش فرض چند کنترل‌کننده قرار می‌دهد. برای این شبه‌سازی ۵ کنترل‌کننده به صورت پیش فرض قرار گرفته‌اند که مشخصات آن‌ها در جدول ۳، آورده شد.

در ابتدا برای اطمینان از اجرای شبه‌سازی در محیط دینامیک و نزدیک شدن مقادیر به حالت پایا، شبه‌سازی اجرا شد پس از گذشت زمان کمی میزان مایع در جریان ۴۷۵ افزایش یافت که شبه‌سازی را با هشدار مواجه کرد. علت زیاد شدن میزان مایع پایین آمدن دمای جریان ۴۷۳ بود. خنک‌کننده COOLER2 با کاهش میزان جریان قادر به ثابت نگه‌داشتن دمای جریان نبود. همین امر سبب کاهش دمای جریان و در نتیجه افزایش میزان مایع خروجی درام ۴۰۶ شد. برای حل این مشکل یک کنترل‌کننده دما با میزان بار حرارتی خنک‌کننده COOLER2 نصب شد تا در صورت هر گونه تغییر در دبی جریان، دما را ثابت نگه دارد. برای جلوگیری از بروز این مشکل در ادامه شبه‌سازی برای تمام جریان‌های بعد از گرم‌کننده یا خنک‌کننده یک کنترل‌کننده با کارایی مشابه مطابق با جدول ۴، نصب شد.

پس از این مرحله جریان برگشتی به ابتدای کوره متصل شد. برای برقراری موازنه در کل سیستم به کنترل‌کننده تناسبی-انتگرالی برای کنترل دبی جرمی جریان FEED با مشخصات ذکر شده در جدول ۵، نصب شد. با نصب این کنترل‌کننده میزان خوراک ورودی به کوره‌ها همواره ثابت و برابر با مقدار طراحی می‌باشد. پس از انجام این مرحله نوبت به کنترل برج ۴۰۳ می‌رسد. اغلب برج‌های تقطیر برای رسیدن به جداسازی معین بین دو جز کلیدی

جدول ۱- مشخصات خوراک ورودی به کوره‌ها

فاز	اتان تازه	اتان برگشتی	بخار رقیق کننده
دبی جرمی $\frac{kg}{hr}$	۸۱۱۱۴	۴۱۶۵۵	۴۲۱۳۴
دبی مولی $\frac{kgmol}{hr}$	۲۷۱۱	۱۳۸۶	۲۳۳۹
دمای عملیاتی °C	۵۵	۵۵	۱۶۹
فشار عملیاتی barg	۶/۵۳	۶/۵۳	۶/۲۵
H ₂ O wt%	۰	۰	۱۰۰
wt% CH ₄	۱/۵۲	۰	۰
wt% CO ₂	۰/۰۴	۰	۰
wt% C ₂ H ₄	۰	۰/۵	۰
wt% C ₂ H ₆	۹۵/۸۳	۹۹/۳۸	۰
wt% C ₃ H ₆	۰	۰/۱۱	۰
wt% C ₃ H ₈	۲/۵۱	۰/۰۱	۰

۳- از تشکیل کک صرف نظر می‌شود.

۴- دمای مرکز راکتور با دمای دیواره برابر است.

۵- بخار رقیق کننده در سیستم بی‌اثر فرض می‌شود و واکنش‌هایی که بخار آب در آن شرکت می‌کند در نظر گرفته نمی‌شوند.

در واحد اتیلن پتروشیمی مرورید پنج کوره شکست حرارتی وجود دارد که یکی از آن‌ها در حالت آماده بکار و بقیه در حال انجام فرآیند می‌باشند. برای شبه‌سازی کوره‌های شکست در نرم‌افزار اسپن پلاس از مدل RPlug استفاده می‌شود. برای شبه‌سازی واکنش‌ها از مدل سنتتیکی ارائه شده توسط رانجان و همکاران که بهبود یافته مدل پیشنهادی ساندرمن می‌باشد استفاده شد [۲۱]. در راکتور RPlug دو مدل POWER LAW^۱ و LHHW^۱ برای تعریف سنتتیک واکنش وجود دارد که در اینجا با توجه به اطلاعات سنتتیک، مدل POWER LAW انتخاب شد. چهار کوره شکست حرارتی در حال کار، مطابق شکل ۲ شبه‌سازی شد. همانطور در شکل مشاهده می‌شود یک گرمکن (Heater) برای شبه‌سازی بخش انتقال حرارت جابجایی کوره‌ها که وظیفه پیش گرم کردن خوراک را بر عهده دارد استفاده شد. پس از این مرحله محصولات وارد بخش‌های دیگر واحد از جمله ناحیه تفکیک گرم و تولید بخار، ناحیه فشرده‌سازی گاز، شستشو و خشک کردن، ناحیه غنی‌سازی اتیلن که شامل، برج تفکیک متان (برج ۴۰۱)، برج تفکیک ترکیبات C₂ و C₃⁺ (برج ۴۰۲)، راکتورهای هیدروژناسیون استیلن و برج تفکیک اتان و اتیلن (برج ۴۰۳) می‌شود.

(۱) Langmuir Hinshelwood-Hougen-Watson

(۳) Flow Driven

(۵) Flowsheet

(۲) Aspen Dynamic

(۴) Pressure Driven

جدول ۳ - مشخصات کنترل‌کننده‌های پیش‌فرض

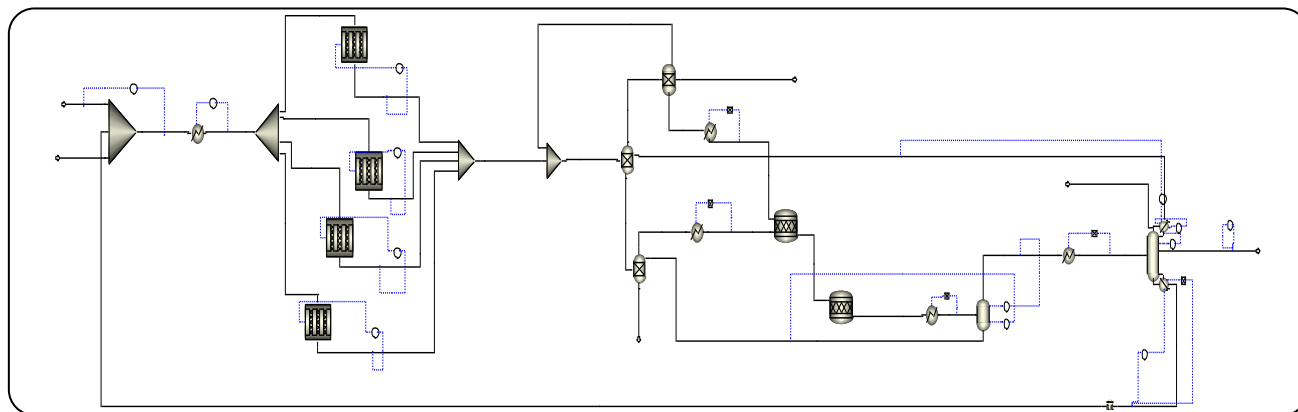
مشخصه	متغیر کنترل‌کننده	عملکرد	زمان انتگرالی (دقیقه)	بهره تناسبی	نوع کنترل‌کننده
فشار درام ۴۰۶	دبی بخار خروجی از درام	مستقیم	۱۲	۲۰	PI
سطح مایع درام ۴۰۶	دبی مایع خروجی از درام	مستقیم	۶۰	۱۰	PI
سطح مایع پایین برج ۴۰۳	دبی مایع خروجی از پایین برج	مستقیم	۶۰	۱۰	PI
سطح مایع مخزن جریان برگشتی برج ۴۰۳	دبی مایع خروجی از بالای برج	مستقیم	۶۰	۱۰	PI
فشار برج ۴۰۳	دبی بخار خروجی از بالا برج	مستقیم	۱۲	۲۰	PI

جدول ۴ - مشخصات کنترل‌کننده‌های دما

مشخصه	متغیر کنترل‌کننده	عملکرد	زمان انتگرالی (دقیقه)	بهره تناسبی	نوع کنترل‌کننده
دمای جریان خوراک (TC1)	بار حرارتی Heater1	معکوس	۰/۸۹۵۷	۰/۶۱۸	PI
دمای جریان ۱-۱۸ (TC2)	بار حرارتی Cooler1	معکوس	۰/۸۹۰۵	۰/۰۲۷	PI
دمای جریان ۲-۴۵۷ (TC3)	بار حرارتی Heater2	معکوس	۰/۸۸۲۱	۰/۲۱۵	PI
دمای جریان ۲-۴۷۳ (TC4)	بار حرارتی Cooler2	معکوس	۰/۷۷۶۸	۰/۰۷۶	PI
دمای جریان ۲-۴۷۴B (TC5)	بار حرارتی Cooler3	معکوس	۲۰	۱	PI

جدول ۵ - مشخصات کنترل‌کننده دبی خوراک ورودی به کوره‌ها

مشخصه	متغیر کنترل‌کننده	عملکرد	زمان انتگرالی (دقیقه)	بهره تناسبی	نوع کنترل‌کننده
دبی جرمی جریان FEED (FC)	دبی جرمی جریان ۱ (اتان تازه)	معکوس	۲۰	۱	PI



شکل ۳ - PFD واحد در محیط شبیه‌سازی دینامیک

و حرارت ورودی به جوش‌آور) را به‌منظور حفظ مقادیر مطلوب ناخالصی اجزای کلیدی در دو جریان محصول تغییر می‌دهد [۲۲].
لویین چند روش را برای انتخاب سینی مناسب جهت کنترل دما ارائه کرده است. این روش‌ها شامل معیار حساسیت، معیار^۱ SVD، معیار دمای غیر قابل تغییر، معیار حداقل تغییر پذیری محصول^۲ و

طراحی می‌شوند. دو درجه‌ی آزادی طراحی، معمولاً میزان ناخالصی جزء کلیدی سنگین در جریان بالای برج و ناخالصی جزء کلیدی سبک در جریان محصول پایین برج هستند. بنابراین در عملیات کنترل یک برج تقطیر، ساختار کنترلی ایده‌آل، غلظت دو محصول را اندازه‌گیری کرده و دو متغیر ورودی (مانند شدت جریان برگشتی

(۱) Singular Value Decomposition

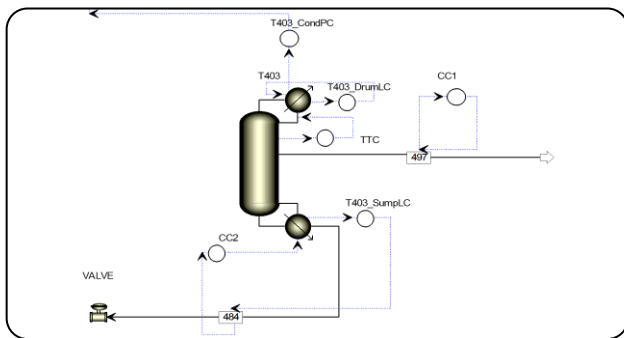
(۲) Minimum product variability criterion

جدول ۶ - مشخصات کنترل کننده‌های برج ۴۰۳

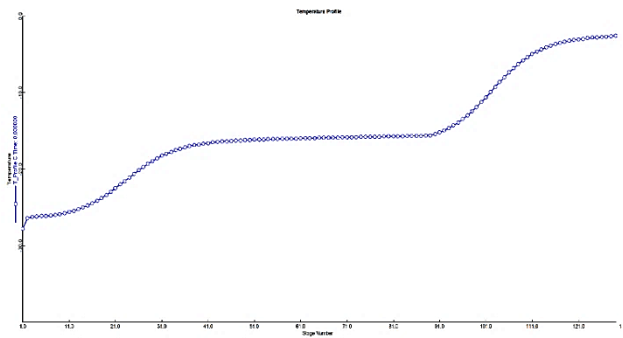
متغیر کنترل شونده	مشخصه	نوع کنترل کننده	بهره تناسبی	زمان انتگرالی (دقیقه)	عملکرد	متغیر کنترل کننده
دمای سینی ۲۴ (TTC)		PI	۱۵۸/۰۶	۲/۶۴	معکوس	بار حرارتی چگالنده
غلظت اتیلن در جریان ۴۹۷ (CC1)		P	۵۰۰	۱۰۰۰۰	مستقیم	دبی جریان ۴۹۷
غلظت اتیلن در جریان ۴۸۴ (CC2)		PI	۵۷/۹	۲/۶۴	معکوس	بار حرارتی جوش‌آور

جدول ۷ - مشخصات کنترل کننده‌های راکتورها

متغیر کنترل شونده	مشخصه	نوع کنترل کننده	بهره تناسبی	زمان انتگرالی (دقیقه)	عملکرد	متغیر کنترل کننده
دمای راکتور B1	غلظت اتیلن در جریان P1	PI	۱	۲۰	معکوس	
دمای راکتور B2	غلظت اتیلن در جریان P2	PI	۱	۲۰	معکوس	
دمای راکتور B3	غلظت اتیلن در جریان P3	PI	۱	۲۰	معکوس	
دمای راکتور B4	غلظت اتیلن در جریان P4	PI	۱	۲۰	معکوس	



شکل ۵ - PFD-۵ برج ۴۰۳ در محیط شبیه‌سازی دینامیک



شکل ۴ - منحنی تغییرات دمایی سینی‌های برج ۴۰۳

پس از نصب این کنترل کننده‌ها شبیه‌سازی اجرا شد، اما میزان تبدیل اتیلن به‌عنوان محصول اصلی فرآیند در شبیه‌سازی با داده‌های طراحی حدود ۱٪ اختلاف داشت.

برای حل این مشکل و نزدیک کردن درصد تبدیل به میزان طراحی باید یک سیستم کنترلی روی راکتورها نصب شود که تولید اتیلن را به مقدار طراحی برساند. از آنجا که ثوابت سنتتیکی واکنش‌ها طبق رابطه آرنیوس تابع دما هستند، دما می‌تواند به‌عنوان متغیر کنترل کننده انتخاب مناسبی برای کنترل ترکیب محصول خروجی از راکتورها باشد [۲۳]. از این‌رو برای هر یک از جریان‌های خروجی از راکتور، یک کنترل کننده غلظت اتیلن با دما قرار داده شد. مشخصات این کنترل کننده‌ها در جدول ۷ آورده شده است.

مقیاسه داده‌های طراحی و نتایج حاصل از شبیه‌سازی پایا

برای بررسی دقیق و اطمینان از درست بودن شبیه‌سازی، مقایسه‌ای بین داده‌های طراحی و نتایج حاصل از شبیه‌سازی صورت

معیار شیب می‌باشند. در این مقاله از معیار شیب استفاده شده است. هدف از این روش یافتن محل سینی است که تغییرات دمایی زیاد از یک سینی به سینی دیگر رخ می‌دهد، این تغییرات زیاد دمایی نمایانگر تغییر غلظت اجزاء کلیدی می‌باشد، در واقع ثابت نگه‌داشتن دما در این محل، پروفایل غلظت در برج را ثابت نگه می‌دارد [۲۲]. با توجه به منحنی تغییرات دمایی سینی‌ها (شکل ۴) در بالای برج ۴۰۳ دو تغییر شدید در سینی‌های شماره ۱ و ۲۴ اتفاق می‌افتد که سینی ۱ محل ورود اتیلن (C_2H_4Boil) می‌باشد و به همین دلیل برای کنترل دما مناسب نیست بنابراین سینی ۲۴ برای کنترل دما توسط بار حرارتی چگالنده انتخاب شد.

در پایین برج به‌علت اهمیت جریان اتان برگشتی و همچنین جلوگیری از خروج اتیلن از محصول پایین برج، غلظت اتیلن در جریان ۴۸۴ با دمای جوش‌آور کنترل شد. برای سومین درجه آزادی برج غلظت اتیلن نسبت به دبی جریان ۴۹۷ کنترل شد. در جدول ۶ مشخصات و در شکل ۵، نحوه قرارگیری این سه کنترل کننده آورده شد.

جدول ۹ - مقایسه داده‌های طراحی و نتایج شبیه‌سازی دینامیک جریان ۱۰۳ (خروجی از کوره‌ها)

پارامتر	داده‌های طراحی (درصد جرمی)	داده‌های حاصل از شبیه‌سازی پویا (درصد جرمی)	درصد خطا نسبی
دی جرمی $\frac{kg}{hr}$	۱۶۴۹۳۰	۱۶۴۹۱۳	۰/۰۱
H ₂ O	۲۵/۴۹	۲۵/۵۴	۰/۱۹
H ₂	۲/۹۷	۲/۹۴	۱/۰۱
CH ₄	۳/۹	۲/۹۲	-
CO ₂	۰/۰۳	۰/۰۱۹۶	-
C ₂ H ₂	۰/۲۸	۰/۰۳۹۳	-
C ₂ H ₄	۳۸/۵۰	۳۸/۵۰	۰
C ₂ H ₆	۲۵/۱۳	۲۵/۰۹	۰/۱۵
C ₃ H ₆	۰/۸۶	۳/۰۶	-
C ₃ H ₈	۰/۱۸	۰/۸۰	-
C ₄ 'S	۱/۳۶	۰/۷۴	-
C ₅ ⁺	۱/۱۹	۰/۲۹	-

جدول ۸ - مقایسه داده‌های طراحی و نتایج شبیه‌سازی پایا جریان ۱۰۳ (خروجی از کوره‌ها)

پارامتر	داده‌های طراحی (درصد جرمی)	داده‌های حاصل از شبیه‌سازی پایا (درصد جرمی)	درصد خطا نسبی
دی جرمی $\frac{kg}{hr}$	۱۶۴۹۳۰	۱۶۴۹۱۳	۰/۰۱
H ₂ O	۲۵/۴۹	۲۵/۵۴	۰/۱۹
H ₂	۲/۹۷	۲/۹۳	۱/۳۴
CH ₄	۳/۹	۲/۷۲	-
CO ₂	۰/۰۳	۰/۰۱۹۶	-
C ₂ H ₂	۰/۲۸	۰/۰۳۸۳	-
C ₂ H ₄	۳۸/۵۰	۳۸/۵۶	۰/۱۵
C ₂ H ₆	۲۵/۱۳	۲۵/۴۲	۱/۱۵
C ₃ H ₆	۰/۸۶	۰/۹۳	-
C ₃ H ₈	۰/۱۸	۰/۲۸	-
C ₄ 'S	۱/۳۶	۱/۶۴	-
C ₅ ⁺	۱/۱۹	۱/۱۸	-

بعد از کوره‌ها)، ۴۷۲ (جریان پسماند)، ۴۵۴ (جریان C₃⁺)، ۴۹۷ (جریان محصول اتیلن) و ۴۸۴ (جریان اتان برگشتی) برابر ۰/۴۲۱٪ به‌دست آمده است.

بررسی تاثیر افزایش دبی خوراک بر محصولات

در این بخش تاثیر افزایش دبی خوراک بر ترکیب و دبی محصولات بررسی شد. در واقع با انجام آنالیز حساسیت میزان تغییرات دبی جریان‌های مختلف با افزایش دبی خوراک مورد بررسی قرار گرفت. با انجام این آنالیز مشخص می‌شود که در صورت افزایش دبی خوراک، تولید محصولات به سمت بیشتر شدن اتیلن به‌عنوان محصول مطلوب یا افزایش محصولات جانبی نظیر متان و C₃⁺ پیش می‌رود. در این قسمت دبی خوراک در ۴ مرحله و تا ۶/۶٪ افزایش یافت، و تغییرات در شکل ۶ و شکل ۷ نمایش داده می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش دبی خوراک ورودی، دبی همه جریان‌ها افزایش می‌یابد. در این بین درصد افزایش جریان‌های پسماند و اتیلن کمتر و جریان برش C₃⁺ (بنزین پیرولیز) بیشتر از درصد افزایش دبی خوراک است. و از طرفی دبی اتان برگشتی بیش از دو برابر افزایش دبی خوراک زیاد می‌شود. و در نتیجه افزایش دبی خوراک سیستم را بیشتر به سمت تولید هیدروکربن‌های سنگین پیش می‌برد.

معادلات نمودارهای شکل ۶، به‌صورت زیر می‌باشد.

$$y_{C_2H_4} = 0.86x \quad (1)$$

می‌گیرد. در جدول ۸، نتایج حاصل از شبیه‌سازی پایا برای جریان ۱۰۳ (جریان بعد از کوره‌ها) با مقدار طراحی مقایسه شده است.

همان‌طور که مشاهده شد مقادیر اتیلن به‌عنوان محصول مطلوب و اتان به‌عنوان خوراک برگشتی با دقت بسیار بالایی نزدیک به مقادیر طراحی است. میانگین خطا برای محصولات اصلی برای جریان‌های ۱۰۳ (جریان بعد از کوره‌ها)، ۴۷۲ (جریان پسماند)، ۴۵۴ (جریان C₃⁺)، ۴۹۷ (جریان محصول اتیلن) و ۴۸۴ (جریان اتان برگشتی) برابر ۱/۱۵٪ به‌دست آمده است که خطای نسبتاً کمی می‌باشد. اما در بعضی موارد خطای نسبی بالاست که به‌دلیل ناچیز بودن مقادیر دبی آن‌ها کوچک‌ترین تغییر در آنها باعث افزایش میزان خطا می‌شود. دلیل دیگر این خطا استفاده از شکل مولکولی واکنش‌های شکست حرارتی است.

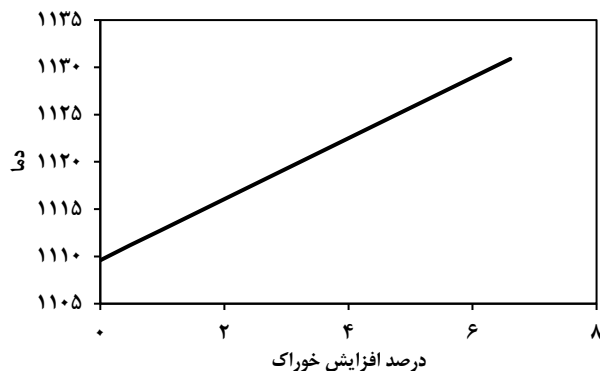
مقایسه داده‌های طراحی و نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک

در این بخش نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک با مقادیر طراحی مقایسه گردید. در جدول ۹، نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک برای جریان‌های ۱۰۳ (جریان بعد از کوره‌ها) با مقدار طراحی گزارش شده است.

اختلاف بسیار کم بین داده‌های طراحی و نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک نمایانگر انتخاب درست و مناسب کنترل کننده‌ها با پارامترهای کنترلی مناسب می‌باشد. میانگین خطای دینامیک محصولات اصلی برای چند جریان خروجی ۱۰۳ (جریان

جدول ۱۰ - ترکیب درصد خوراک در حالت‌های مختلف

اجزاء	خوراک اولیه	ترکیب‌های مختلف خوراک				
C ₂ H ₆	۹۵/۸۳	۹۰/۸۳	۸۵/۸۳	۷۵/۸۳	۵۵/۸۳	۲۵/۸۳
C ₃ H ₈	۲/۵۱	۷/۵۱	۱۲/۵۱	۲۲/۵۱	۴۲/۵۱	۷۲/۵۱
CH ₄	۱/۵۲	۱/۵۲	۱/۵۲	۱/۵۲	۱/۵۲	۱/۵۲
CO ₂	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۴



شکل ۸ - تغییرات دما با افزایش دبی خوراک

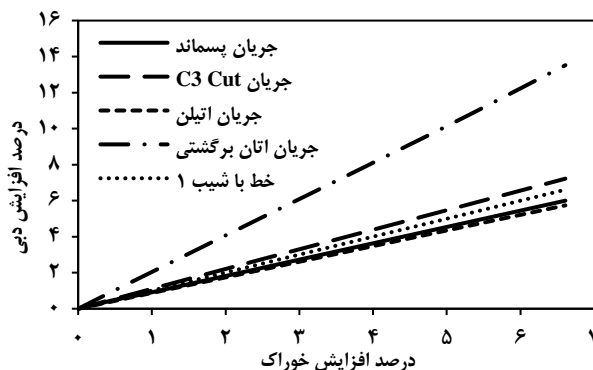
بررسی تاثیر تغییر ترکیب خوراک بر محصولات

در این بخش تغییر در ترکیب خوراک بررسی شد. میزان پروپان از ۲٪ در خوراک اولیه به ۷۲٪ افزایش و اتان از ۹۵٪ به ۲۵٪ کاهش یافت. در واقع خوراک با ثابت ماندن دبی به سمت افزایش میزان پروپان و کاهش اتان تغییر کرد.

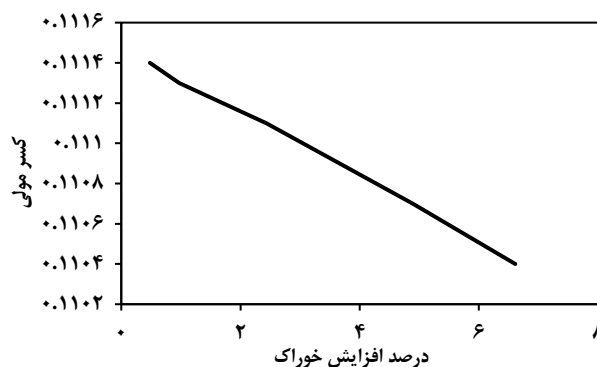
نتایج تغییر ترکیب خوراک در کوره‌ها با ثابت ماندن دمای آن

در این قسمت از تحقیق تاثیر تغییر ترکیب خوراک فقط در کوره‌ها (راکتور) و بدون در نظر گرفتن دیگر بخش‌های واحد و نیز ثابت بودن دمای راکتور مورد بررسی قرار گرفت. در این قسمت هم چنین دمای راکتورها با تغییرات در ترکیب خوراک ثابت ماند. تغییر ترکیب خوراک در پنج مرحله و طبق جدول ۱۰، صورت گرفت. در این حالت به دلیل ثابت بودن دمای راکتور و سنگین تر شدن خوراک و افزایش پیوندهای کربن-کربن و کربن-هیدروژن، مطابق شکل ۹ میزان تبدیل اتیلن کاهش داشته است. میزان اتان نیز به دلیل کم شدن در خوراک کاهش یافت.

اما دبی هیدروکربن‌های سنگین (C_3^+) با افزایش پروپان در خوراک همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود افزایش یافت. متان در جریان پسماند مطابق شکل ۱۱ می‌باشد. درصد افزایش دبی متان در جریان ۱۰۳ با افزایش پروپان زیاد شد. در کل با ثابت ماندن دمای راکتورها واکنش‌هایی با انرژی فعال سازی بزرگ‌تر



شکل ۶ - تغییرات دبی جریان‌های مختلف واحد با میزان افزایش خوراک



شکل ۷ - تغییرات کسر مولی متان در جریان پسماند با میزان افزایش دبی خوراک

$$y_{Purge} = 0.9x \quad (2)$$

$$y_{C_3^+} = 1.1x \quad (3)$$

$$y_{C_2H_6} = 2.02x \quad (4)$$

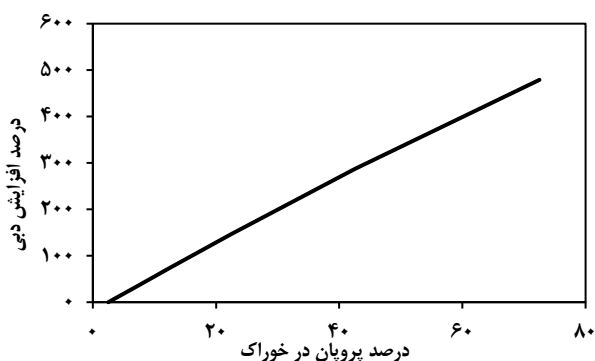
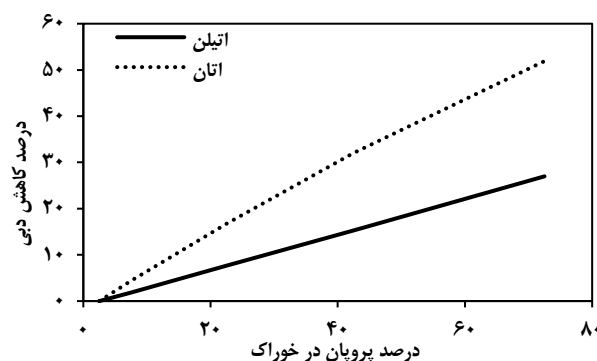
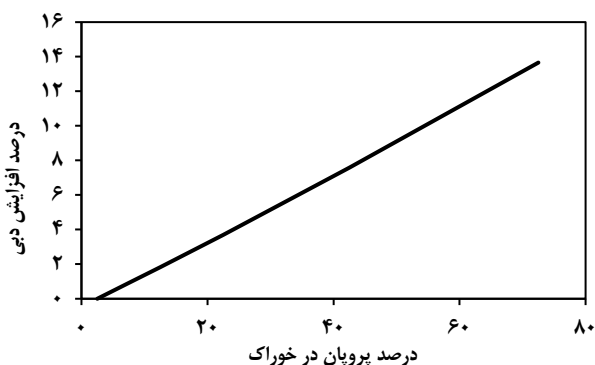
x = درصد افزایش دبی خوراک، y = درصد افزایش دبی جریان‌های مختلف واحد، ضریب x در معادلات بالا میزان تغییر دبی محصولات نسبت به افزایش دبی خوراک را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل ۷، مشخص است متان نیز کاهش می‌یابد. از این نمودار هم می‌توان نتیجه گرفت که سیستم به سمت افزایش تولید هیدروکربن‌های سنگین و کاهش تولید هیدروکربن‌های سبک پیش می‌رود. از طرفی با کاهش غلظت متان، دیگر جز این جریان یعنی هیدروژن زیاد می‌شود.

با توجه به شکل ۸، با افزایش دبی خوراک، دمای کوره‌های شکست برای تولید ۳۸/۵٪ از خوراک ورودی به اتیلن افزایش می‌یابد. با افزایش دبی خوراک گرمای منتقل شده به آن نیز باید افزایش یابد تا باعث شکست پیوندهای اتان و تولید اتیلن شود.

جدول ۱۱ - داده‌های سنتیکی واکنش‌های شکست [۲۴]

شماره	واکنش	ثابت سرعت $[cm^3/mol.s]^b, s^{-1}$	انرژی فعالساز $[J/mol]$
۱	$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	$4/6 \times 10^{13}$	۲۷۲۳۸۸
۲	$C_3H_6 \rightleftharpoons C_2H_2 + CH_4$	$7/2 \times 10^{12}$	۲۷۴۱۷۸
۳	$C_2H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6$	1×10^{15b}	۱۷۲۶۳۲
۴	$C_4H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_6 + 2H_2$	$8/3 \times 10^{12b}$	۱۴۴۵۹۹
۵	$C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$	$5/8 \times 10^{10}$	۲۱۴۵۹۷
۶	$C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	$2/5 \times 10^{16b}$	۲۴۷۱۰۷
۷	$2C_3H_6 \rightarrow 3C_2H_4$	$7/3 \times 10^{12}$	۲۶۸۴۸۷
۸	$2C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$	$3/8 \times 10^{11}$	۲۷۳۰۰۶
۹	$C_4H_{10} \rightleftharpoons C_4H_8 + H_2$	$1/6 \times 10^{12}$	۲۶۰۹۱۴
۱۰	$C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	7×10^{16b}	۲۵۲۸۳۹
۱۱	$C_3H_6 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	1×10^{17b}	۲۵۱۰۸۲

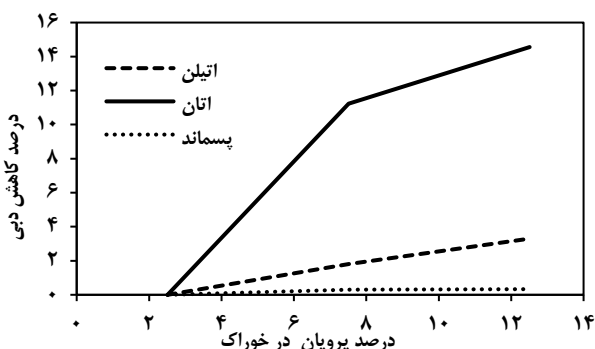
شکل ۱۰ - درصد افزایش دبی C_3^+ در جریان 10^3 با افزایش پروپانشکل ۹ - درصد کاهش دبی اتان و اتیلن در جریان 10^3 با افزایش پروپانشکل ۱۱ - درصد افزایش دبی متان در جریان 10^3 با افزایش پروپان

پروپان و دمای راکتور کم می‌شود و دلیل آن انجام واکنش شماره ۶ جدول ۱۱، می‌باشد که در آن پروپان و اتیلن به پروپیلن و اتان تبدیل می‌شود. این واکنش با افزایش پروپان و هم‌چنین افزایش دما پیشرفت و در غلظت بیشتر پروپان و دمای بالاتر باعث تولید بیشتر اتان می‌گردد.

کمتر رخ می‌دهند. با توجه به اطلاعات سنتیکی جدول ۱۱، واکنش‌های تولید اتیلن، انرژی فعال‌سازی بزرگتری نسبت به واکنش‌های دیگر دارند و از طرفی انرژی فعال‌سازی واکنش‌های تولید هیدروکربن‌های سنگین نسبت به بقیه واکنش‌ها کمتر است و به همین دلیل افزایش دبی C_3^+ از بقیه محصولات بیشتر است. تولید متان هم با توجه به افزایش پروپیلن در سیستم افزایش یافت.

نتایج تغییر ترکیب خوراک در کوره‌ها با تغییر دمای آن

در این بخش نتایج تغییر ترکیب خوراک فقط در راکتورها و بدون در نظر گرفتن بقیه واحد بررسی می‌شود. اما در این حالت دبی مولی اتیلن روی میزان طراحی ($2265 \frac{kmol}{hr}$) ثابت قرار داده شد و دمای کوره برای رسیدن به این مقدار تغییرکرد در این حالت نیز تغییرات در پنج مرحله و مطابق جدول ۱۰ صورت گرفت. در این حالت نیز دبی اتان به دلیل کاهش در خوراک کاهش می‌یابد. اما با توجه به شیب نمودار شکل ۱۲، شدت کاهش با افزایش



شکل ۱۵ - درصد کاهش دبی اتیلن، اتان برگشتی و جریان پسماند در کل واحد با افزایش پروپان

افزایش می‌یابد. وقتی پروپان زیاد می‌شود خوراک سنگین‌تر و تعداد پیوندهای کربن-کربنی که باید شکسته شود افزایش می‌یابد. به همین دلیل به دمای بیشتری برای کوره‌های شکست نیاز می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده در این بخش با بیشتر کردن پروپان در خوراک بدون در نظر گرفتن تشکیل کک سیستم در جهت تولید محصول مطلوب پیش می‌رود.

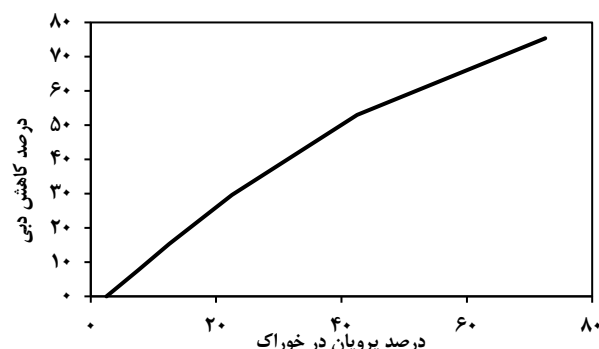
نتایج حاصل از تغییر ترکیب خوراک در کل واحد با ثابت ماندن شرایط عملیاتی

در این حالت تاثیر تغییر ترکیب در کل واحد مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات در ترکیب خوراک مطابق جدول ۱۰، صورت گرفت، اما در این حالت سیستم فقط تا ۱۰٪ افزایش پروپان پایدار ماند. در شکل‌های زیر تغییرات دبی، با پروپان در خوراک بررسی شده است.

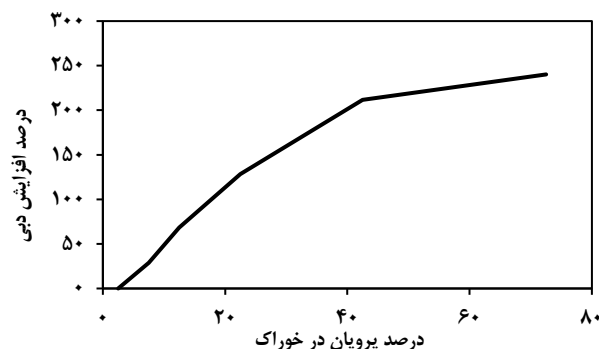
همان‌طور که در شکل ۱۵، مشاهده می‌شود با افزایش ۱۰ درصدی پروپان در خوراک، دبی اتیلن ۳/۳٪ کاهش می‌یابد. پروپان در مقیاسه با اتان برای شکسته شدن به اتیلن، گرمای بیشتری نیاز دارد. که به دلیل ثابت ماندن دمای راکتور در این حالت میزان تبدیل اتیلن کاهش می‌یابد.

با توجه به همین شکل با افزایش پروپان شیب نمودار اتان کم می‌شود. دلیل این امر، وجود واکنش‌های تبدیل پروپان به اتان است و بدیهی‌ست که با افزایش پروپان اتان بیشتری تولید شود.

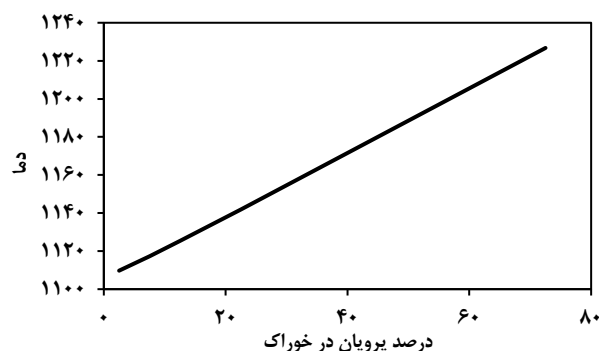
دبی مولی متان در جریان پسماند با توجه به شکل ۱۶، و به دلیل وجود واکنش‌های شماره ۲ و ۱۱ در جدول ۱۱ که در آن‌ها متان به‌عنوان محصول و پروپیلن ماده اولیه است (پروپیلن از تبدیل پروپان به دست می‌آید) با افزایش پروپان، زیاد می‌شود. مطابق شکل ۱۷، با افزایش پروپان دبی جریان C_3^+ زیاد می‌شود.



شکل ۱۲ - درصد کاهش دبی اتان در جریان ۱۰۳ با افزایش پروپان



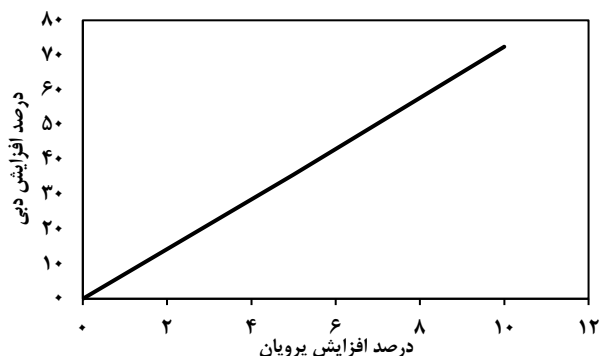
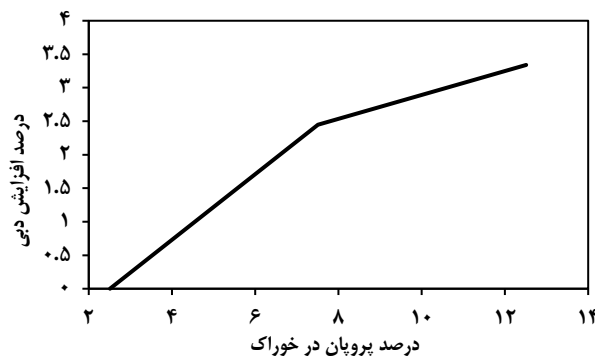
شکل ۱۳ - درصد افزایش دبی C_3^+ در جریان ۱۰۳ با افزایش پروپان



شکل ۱۴ - افزایش دمای راکتورها با افزایش پروپان

اما همان‌طور که در شکل ۱۳، مشاهده می‌شود میزان افزایش هیدروکربن‌های سنگین با افزایش پروپان و دما، کم و به سمت ثابت شدن پیش می‌رود. این اتفاق به دلیل دمای بیشتر راکتورها رخ می‌دهد. دمای بالا به نفع واکنش با انرژی فعال‌سازی بالاتر و دمای پایین به نفع واکنش با انرژی فعال‌سازی پایین‌تر است [۲۴]. به همین دلیل میزان افزایش متان در این حالت بیشتر از حالتی‌ست که دمای راکتور ثابت در نظر گرفته شده است.

همان‌طور که در شکل ۱۳، مشاهده می‌شود با افزایش پروپان در خوراک برای رسیدن به میزان مشخصی از اتیلن دمای راکتور

شکل ۱۷ - درصد افزایش دبی C_3^+ با افزایش پروپان

شکل ۱۶ - درصد افزایش دبی مولی متان در جریان پسماند با افزایش پروپان

نتیجه‌گیری

در این مقاله شبیه‌سازی کوره‌های شکست حرارتی و برج ۴۰۳ واحد اتیلن پتروشیمی مروارید در حالت پایا و دینامیک به وسیله نرم افزارهای Aspen Plus و Aspen Dynamic انجام و مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت، همچنین عملکرد واحد در برابر ۶/۶٪ افزایش دبی خوراک و نیز تغییر در ترکیب خوراک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده به شرح زیر می‌باشد.

❖ شبیه‌سازی کوره‌های شکست اتیلن در مقیاس صنعتی به وسیله نرم‌افزار اسپن پلاس و با استفاده از شکل مولکولی واکنش‌های شکست ممکن است و نتایج بسیار نزدیک به مقادیر طراحی می‌باشد. ❖ احتمال بسته نشدن جریان برگشتی برای واحدهایی همانند واحد اتیلن به دلیل وجود جریان برگشتی و تجهیزات زیاد در حالت پایا وجود دارد. در مورد این واحدها بهتر است ابتدا برای از بین بردن اثرات نامطلوب نقاط بدرفتار سیستم، کنترل‌کننده‌های مناسب نصب شود و سپس جریان برگشتی بسته شود.

❖ با نصب کنترل‌کننده‌های غلظت با دما بر روی راکتورها می‌توان با تغییر دما به تولید دلخواه از اتیلن رسید.

❖ با افزایش ۶/۶٪ دبی خوراک میزان تولید اتیلن افزایش می‌یابد. اما این تولید ۰/۸۶ میزان افزایش دبی خوراک است.

مراجع

- [1] Van Geem K., "Single Event Micro Kinetic Model for Steam Cracking of Hydrocarbons", Ghent University (2006).
- [2] Matar S., Hatch L.F., "Chemistry of Petrochemical Processes", Gulf Professional Publishing (2001).
- [3] Belohlav Z., Zamostny P., Herink T., The Kinetic Model of Thermal Cracking for Olefins Production, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **42**: 461-473 (2003).

❖ دمای کوره‌های شکست برای رسیدن به مقدار مورد نظر تولید اتیلن باید متناسب با افزایش دبی خوراک زیاد شود.

❖ با افزایش دبی خوراک افزایش در تولید بنزین پیرولیز (C_3^+) از دیگر محصولات بیشتر است.

❖ برای افزایش بیشتر دبی خوراک اصلاحاتی در برخی از بخش‌های واحد مثل بخش جداسازی نیاز می‌باشد.

❖ غلظت پروپان در خوراک فقط برای کوره‌ها تا ۷۰٪ افزایش یافت اما برای کل واحد حداکثر افزایش غلظت پروپان ۱۰٪ بود.

❖ برای افزایش غلظت بیش از ۱۰٪ در کل واحد نیاز به اصلاح قسمت‌هایی از واحد مثل بخش جداسازی می‌باشد.

❖ با افزایش غلظت پروپان در خوراک ورودی و بدون تغییر دمای کوره‌های شکست هم در کوره‌ها و هم در کل واحد، دبی اتیلن تولیدی کاهش اما دبی متان و بنزین پیرولیز (C_3^+) افزایش می‌یابد.

❖ با افزایش غلظت پروپان در خوراک ورودی و با تغییر دمای کوره‌های شکست می‌توان به تولید دلخواه اتیلن دست یافت. در این

حالت غلظت C_3^+ (بنزین پیرولیز) افزایش و به مرور به مقدار ثابتی می‌رسد. اما در همین حین روند افزایشی غلظت متان بیشتر می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۳/۰۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۱۴

- [4] Zimmermann H., Walzl R., "Ethylene", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley, (2000).
- [5] Karimzadeh R., Godini H.R., Ghashghaee M., [Flowsheeting of Steam Cracking Furnaces](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **87**: 36-46 (2009).
- [6] Towfighi J., Niaei A., Karimzadeh R., Saedi G., [Systematics and Modelling Representations of LPG Thermal Cracking for Olefin Production](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **23**: 8-16 (2006).
- [7] Gujarathi A., Patle D.S., Agarwal P., Karemore A.L., Babu B., [Simulation and Analysis of Ethane Cracking Process](#), *Proceedings of International Symposium & 62nd Annual Session of IChE in association with International Partners (CHEMCON-2009)*, Andhra University, Visakhapatnam (2009).
- [8] Van Damme P., Narayanan S., Froment G., [Thermal Cracking of Propane and Propane-Propylene Mixtures: Pilot Plant Versus Industrial Data](#), *AIChE Journal*, **21**: 1065-1073 (1975).
- [9] Sundaram K., Froment G., [Modeling of Thermal Cracking Kinetics—I: Thermal Cracking of Ethane, Propane and their Mixtures](#), *Chemical Engineering Science*, **32**: 601-608 (1977).
- [10] Froment G.P., Van de Steene B.O., Van Damme P.S., Narayanan S., Goossens A.G., [Thermal Cracking of Ethane and Ethane-Propane Mixtures](#), *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **15**: 495-504 (1976).
- [11] Kumar P., Kunzru D., [Modeling of Naphtha Pyrolysis](#), *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **24**: 774-782 (1985).
- [12] Zou R., Lou Q., Mo S., Feng S., [Study on a Kinetic Model of Atmospheric Gas Oil Pyrolysis and Coke Deposition](#), *Industrial & engineering chemistry research*, **32**: 843-847 (1993).
- [13] Masoumi M., Sadrameli S., Towfighi J., Niaei A., [Simulation, Optimization and Control of a Thermal Cracking Furnace](#), *Energy*, **31**: 516-527 (2006).
- [14] Gao G.Y., Wang M., Pantelides C., Li X.G., Yeung H., [Mathematical Modeling and Optimal Operation of Industrial Tubular Reactor for Naphtha Cracking](#), *Computer Aided Chemical Engineering*, **27**: 501-506 (2009).
- [15] Zarinabadi S., Samimi A., Marouf M.S., [Modeling and Simulation for Olefin Production in Amir Kabir Petrochemical](#), *14th International Oil, Gas and Petrochemical Congress*, Iran, (2010).
- [16] Berreni M., Wang M., [Modelling and Dynamic Optimization of Thermal Cracking of Propane for Ethylene Manufacturing](#), *Computers & Chemical Engineering*, **35**: 2876-2885 (2011).
- [17] Guihua H., Honggang W., Feng Q., [Numerical Simulation on Flow, Combustion and Heat Transfer of Ethylene Cracking Furnaces](#), *Chemical Engineering Science*, **66**: 1600-1611 (2011).
- [18] Haghghi S.S., Rahimpour M., Raeissi S., Dehghani O., [Investigation of Ethylene Production in Naphtha Thermal Cracking Plant in Presence of Steam and Carbon Dioxide](#), *Chemical engineering journal*, **228**: 1158-1167 (2013).
- [19] Barazandeh K., Dehghani O., Hamidi M., Aryafard E., Rahimpour M.R., [Investigation of Coil Outlet Temperature Effect on the Performance of Naphtha Cracking Furnace](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **94**: 307-316 (2015).

- [۲۰] ترجمان ع.، بازیار ع.، قاضی‌زاده ع.، انتخاب مدل‌های ترمودینامیکی برای شبیه‌سازی فرایندهای شیمیایی، نخستین همایش مهندسی فرآیند در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی و انرژی، تهران، ایران، (۱۳۹۳).
- [21] Ranjan P., Kannan P., Al Shoaibi A., Srinivasakannan C., [Modeling of Ethane Thermal Cracking Kinetics in a Pyrocracker](#), *Chemical Engineering & Technology*, **35**: 1093-1097 (2012).
- [22] Luyben W.L., “[Distillation Design and Control Using Aspen Simulation](#)”, John Wiley & Sons, (2013).
- [23] Luyben W.L., [Chemical Reactor Design and Control](#), John Wiley & Sons, (2007).
- [24] Levenspiel O., [Chemical Reaction Engineering](#), *Industrial & engineering chemistry research*, **38**: 4140-4143 (1999).