شبیه سازی پارامترهای تاثیرگذار بر بهبود واکنش تولید گلیکول

محمد زادپرور[۱]

منطقه اقتصادی پارس جنوبی-پتروشیمی جم-شرکت فرساشیمی

بهمن کافی اسگویی[۲]

منطقه *اقتصادی پارس جنوبی-پتروشیمی جم-شرکت فرساشیمی*

mzadparvar@gmail.com

چکیده

شبیه سازی واحدهای صنعتی ،روش مرسوم وکلیدی در صنایع نفت ،گاز وپتروشیمی به شمار می آید.نتایج حاصل ازداده های شبیه سازی،به منظور بهینه سازی فرایندهای شیمیایی،کاهش هزینه های عملیاتی و در نتیجه بهبود بازدهی واکنش های شیمیایی، مورد استفاده قرار می گیرد.درشبیه سازی،پارامترهای مهمی نظیر دماوفشار راکتور،غلظت گازهای خروجی از راکتور وسنیتیک واکنش مورد مطالعه قرار گرفته وتاثیرات ناشی از تغییر این پارامترها بررسی می شود.در این مقاله،با شبیه سازی واحدتولید اتیلن گلیکول پتروشیمی جم توسط نرم افزار HYSYSوبررسی پارامترهای تاثیرگذار در این واکنش نظیر دما،فشارو غلظت ،مشخص گردید که افزایش دمای خوراک ورودی به راکتور وافزایش فشار راکتور،موجب افزایش غلظت اتیلن اکساید در راکتور می شود اما افزایش دما نسبت به فشار به دلیل کاهش هزینه های عملیاتی موثرتر می باشد.

واژه های کلیدی:شبیه سازی،اتیلن اکساید،اتیلن گلیکول،بهینه سازی

---

1 کارشناس ارشد مهندسی نفت
2 کارشناس ارشد مهندسی فرآیند

۱-مقدمه

امروزه نقش کلیدی صنعت پتروشیمی در توسعه اقتصادی کشورهای مختلف جهان برکسی پوشیده نیست ونیاز روزافزون جوامع بشری به محصولات تولیدی آن،توجه کشورهارا به ایجاد کارخانه های تولیدی وجلب سرمایه به سمت این صنعت معطوف کرده است.درکشورما ، باتوجه به پتانسیل بالای موجود در ذخایر نفت وگاز که خوراک اولیه صنعت پتروشیمی را شامل می شوند ،تمایل به سرمایه گذاری دراین بخش در دهه های اخیر افزایش یافته است.یکی از واحدهای مهم پتروشیمی ،واحد تولید اتیلن گلیکول می باشد.این ماده شیمیایی باتوجه به کاربردهای فراوانی که در صنایع پلاستیک سازی و تولید الیاف ،موادمنفجره،کاغذوضدیخ دارد، مورد توجه می باشد.اتیلن گلیکول برای اولین بار در سال ۱۸۵۹توسط چارلز آدولف وورتز از اتیلن گلیکول دی استات با واکنش صابونی شدن با هیدروکسید پتاسیم تهیه شد.وی در سال ۱۹۶۰اتیلن گلیکول را از طریق هیدراسیون اتیلن اکساید بدست آورد واین روش مبنای بدست آوردن گلیکول در مقیاس تجاری قرار گرفت .[۱] در صنعت اتیلن گلیکول ها در واکنش اکسیداسیون اتیلن در دمای بالا و در حضور کاتالیست نقره حاصل می شود.باتوجه به پیچیدگی های زیاد فرایند اکسیداسیون اتیلن،شبیه سازی کامپیوتری راه حلی برای این چنین فرایند ها بوده وکمک به درک بیشتر سیستم بدون نیاز به صرف هزینه و وقت زیاد برای آزمایشات را توجیه می کند .این چنین واکنش ها را می توان بابهینه سازی به سوددهی بیشتر رساند.بهینه سازی فرایند معمولا همراه با شبیه سازی فرایند می باشد که در آن معمولا با یک یا چند مدل ریاضی مدلسازی می شود وسپس پارامترهای مورد نظر بهینه می گردند.پارامترهای مورد نظر شامل دما، فشار، غلظت،دبی وبرج های تقطیر می باشند . دراین پژوهش ابتدا فرایند تولید اتیلن گلیکول شرکت فرساشیمی شبیه سازی وسپس به بررسی پارامترهای موثر در این فرایند پرداخت می شود.

۲-شرح فرایند واکنش تولید گلیکول

شرکت فرساشیمی ،واقع در بندر عسلویه در۲۷۰کیلومتری جنوب شرقی بوشهر قراردارد.این واحد باتولیدسالانه ۴۰۰کیلوتن انواع گلیکول ها جهت صادرات و مصرف داخلی برنامه ریزی شده است.واحد اتیلن اکساید مشتمل بر دو قسمت اتیلن اکساید واتیلن گلیکول می باشد.در واحد مربوطه،اتیلن اکساید از

اکسیداسیون اتیلن در حضور کاتالیست نقره ودر دمای۲۲۰درجه سانتی گراد وفشار۱۷بار گیج در دو راکتور پرشده بابستر ثابت طبق واکنش زیر تولید می شود:

$$C_2H_4+1/2O_2\rightarrow C_2H_4O+24,7kcal/gmol \qquad (1)$$

این واکنش به صورت گرمازا بوده وحرارت تولید شده توسط آب از راکتور خارج می گردد. واکنش نامطلوبی که با واکنش اصلی رقابت می کند،واکنش تولید آب ودی اکسید کربن است که واکنش آن به صورت زیر است:

$$C_2H_4+3O_2\rightarrow 2CO_2+2H_2O+320kcal/gmol \qquad (2)$$

برای جلوگیری از این واکنش و حفاظت از کاتالیست،از اتیل کلراید استفاده می شود. دی اکسید کربن تولید شده توسط واکنش های جانبی،از جریان گاز برگشتی بوسیله جذب شیمیایی توسط کربنات پتاسیم حذف می شود.اتیلن اکساید تولیدی سپس توسط آب جذب وتوسط بخاردر یک برج دفع جدا می گردد . در قسمت گلیکول،اتیلن اکساید با آب در یک راکتور لوله ای و در دمای بالا ،تولید گلیکول می کند .[۲]واکنش در فاز مایع انجام شده وبسیارگرماده می باشد.جهت تامین زمان ماند و تکمیل واکنش از این نوع راکتور استفاده می شود:

$$EO+H_2O\rightarrow C_2H_6O_2(MEG)+22kcal/gmol \qquad (3)$$

$$MEG+EO\rightarrow C_4H_{10}O_3(DEG)+25kcal/gmol \qquad (4)$$

$$DEG+EO\rightarrow C_6H_{14}O_4(TEG)+22kcal/gmol \qquad (5)$$

واکنش مخلوط اتیلن اکساید و آب ابتدا به تولید منواتیلن گلیکول منجر شده و سپس گلیکول طی واکنش های بیشتر به دی اتیلن گلیکول و تری اتیلن گلیکول تبدیل می شود.جریان متلاطم توسعه یافته یکنواخت در طول راکتور مانع برگشت مایع ودرنتیجه انجام واکنش های ناخواسته وتشکیل گلیکول های

سنگین تر می شود.پس از آن در یک سیستم تغلیظ کننده سه مرحله ای به انضمام یک برج آب زدا،آب را از گلیکول جدا می کنند.در مرحله نهایی،توسط چند برج که تحت شرایط خلا واز نوع پرشده هستند ،مونو،دی وتری اتیلن گلیکول جداسازی می شوند.

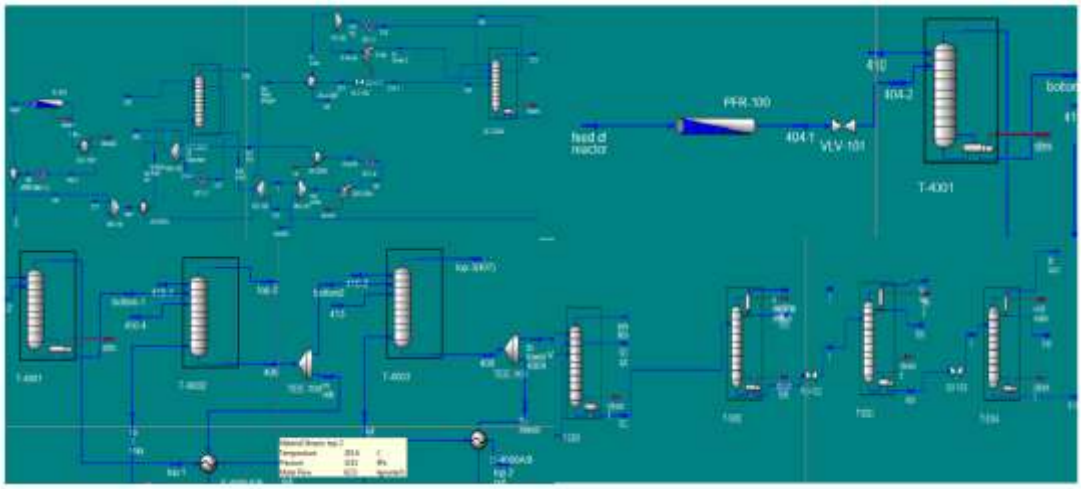
۳-مروری بر مطالعات انجام شده

تاکنون تحقیقات زیادی برای شبیه سازی و بهینه سازی اتیلن گلیکول در فرایندهای شیمیایی صورت گرفته است.مهتا وهمکارانش،بهینه سازی فرایند جذب اتیلن اکساید رابه منظور بهبود بازدهی انرژی در اتیلن اکساید ارزیابی کردند.آنها باارزیابی کاهش انرژی پتانسیل در جذب اتیلن اکساید بدون صرف هزینه اضافی و بررسی کارایی ستون جذب اتیلن اکساید،به این نتیجه رسیدند که باکاهش جریان جاذب رقیق تا ۸ درصد در کیفیت محصول تاثیری ایجاد نمیشود.همچنین به این نتیجه رسیدند که باکم کردن سینی ها ،بازده جاذب افزایش یافته است.[۶] جکسون و همکارانش،مطالعه ای بر روی واحد آبگیری گلیکول انجام دادند.آنها با استفاده از مدل های ریاضی که درصد رطوبت گاز ودرجه حرارت حلال جاذب درگاز طبیعی را پیش بینی می کردند،مدت زمان اقامت ،درصد آب وگاز ورودی،جرم وضریب نفوذ دما به نتایج معقولی مابین مدل پیش بینی شده وداده های صنعتی دست یافتند[۷] . ماتینیون و همکاران طی آزمایشات خود به این نتیجه رسیدند که نسبت مولی اولیه آب به اتیلن اکساید تعیین کننده ی نسبت گلیکول تولیدی است و برای بدست آوردن مقدار بیشتری از مونو اتیلن گلیکول باید نسبت آب به اکسید بیشتری داشته باشیم.[۵] غلامرضا زاهدی وهمکاران،مدل شبکه های عصبی رابامعادلاتی بر پایه جرم وانرژی ترکیب کرده وبه کمک آن مدل راکتور اکسیداسیون اتیلن را بدست آوردند.آن ها به این نتیجه رسیدند که با گذشت زمان مقدار محصول اتیلن اکساید کاهش پیدا کرده ومقدار مواد اولیه اتیلن واکسیژن افزایش یافته است واین به دلیل غیر فعال شدن کاتالیست می باشد.[۴]ضحی عزیزی وهمکاران،با شبیه سازی باشبیه سازی فرایند تولید اتیلن گلیکول به روش هیدراسیون و مقایسه آن بانتایج عملی،دریافتند که فرض های اعمال شده در شبیه سازی ازجمله حذف جریانات ورودی وخروجی در طراحی خطای زیادی ندارند وبهترین معادله حالت را معادله کسلر معرفی کردند.[۳]کاظم مهمانپور،لینو کارنلی و مینا جوشقانی.نیز تحقیقاتی درباره این واکنش انجام داده اند.

۴-شبیه سازی واحد اتیلن گلیکول

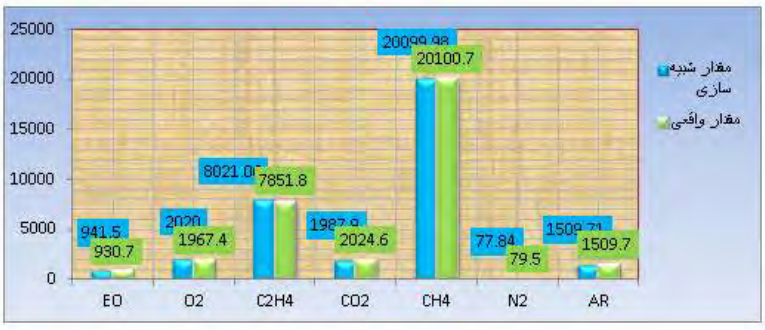
به منظور شبیه سازی واحد هدف،از بسته اطلاعاتی اتیلن گلیکول موجود در نرم افزار ASPEN HYSYSاستفاده گردید.در این بسته ،سامانه ترمودینامیکی اتیلن اکساید ،آب و اتیلن گلیکول مدل شده و با در نظر گرفتن بازده هر راکتور وهمچنین بازده هرسینی ،محاسبات انجام گرفت.مدل ترمودینامیکی

انتخابی برای بدست آوردن پارامترهای تعادلی وخواص فیزیکی ،معادلات NRTL&Peng Robinson می باشد.شبیه سازی بر اساس دیاگرام جریان فرایند انجام شد .

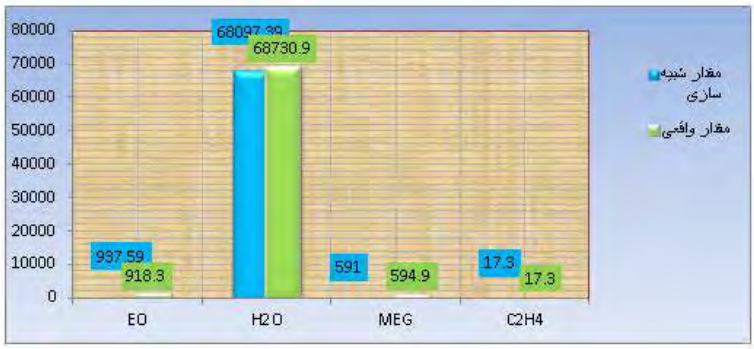


شکل۱- نمای کلی شبیه سازی شده واحد تولید اتیلن گلیکول

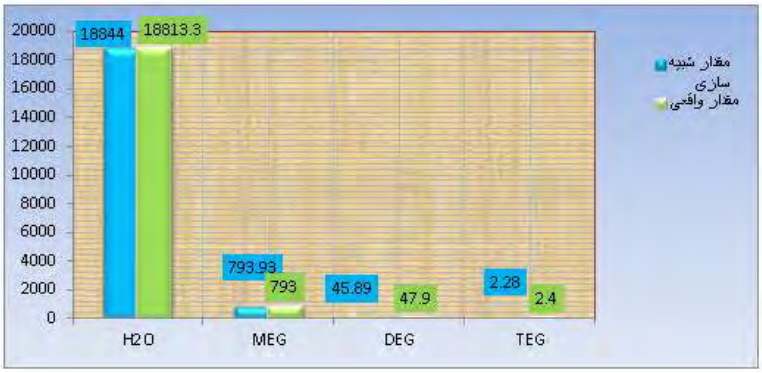
راکتور اتیلن اکساید ،برج های جذب و دفع،راکتور گلیکول ،تغلیظ کننده ها،برج آبزداوبرج های خالص سازی مورد شبیه سازی قرار گرفتند.پارامترهای مورد نیاز جهت انجام شبیه سازی ،دما وفشار راکتورها،تعدادسینی ،غلظت گازهای ورودی به راکتورو...هستند.سپس با مقایسه نتایج حاصل ازشبیه سازی با داده های واقعی و وجود خطای کمتر از ۵درصد،صحت اعتبار این شبیه سازی تایید گردید.



شکل۲ - مقایسه مقادیر شبیه ساز با داده های واقعی راکتور اتیلن اکساید



شکل۳ - مقایسه داده های شبیه ساز با داده های واقعی در برج جذب



شکل۴- مقایسه داده های واقعی با شبیه ساز در راکتورگلیکول

برج	اجزاء	مقدار مول (Kgmole/hr)		% خطا
		شبیه سازی	واقعی	
T-۴۰۰۱	آب	۱۳۳۵۴/۰۴	۱۳۳۴۳	۰/۰۲
	منو اتیلن گلیکول	۷۸۹/۸۹	۷۹۲/۴	۰/۳۱
	دی اتیلن گلیکول	۴۷/۶۳	۴۸	۰/۷۷
	تری اتیلن گلیکول	۲/۳۷	۲/۴	۱/۲۵
T-۴۰۰۲	آب	۷۵۹۶/۸۶	۷۵۵۲/۷	۰/۵۸

	منو اتیلن گلیکول	۷۸۶/۹۸	۷۹۰/۲	۰/۴
	دی اتیلن گلیکول	۴۷/۴۸	۴۷/۹	۰/۸۷
	تری اتیلن گلیکول	۲/۳۸۶	۲/۴	۰/۵۸
T-۴۰۰۳	آب	۶۴/۲	۶۳/۶	۰/۹۴
	منو اتیلن گلیکول	۳۳/۸۴	۳۴/۲	۱/۰۵
	دی اتیلن گلیکول	۲/۰۴	۲/۱	۲/۸۵
	تری اتیلن گلیکول	۰/۱	۰/۱	۰
T-۴۰۰۴	آب	۰	۰	۰
	منو اتیلن گلیکول	۱۱۹۷/۴	۱۱۹۸/۳	۰/۰۷۵
	دی اتیلن گلیکول	۵۱/۳۸	۵۲/۳	۱/۷۵
	تری اتیلن گلیکول	۲/۴	۲/۴	۰

جدول۱- مقایسه داده های غلظت خروجی شبیه ساز با داده های واقعی تغلیظ کننده ها

برج	اجزاء	مقدار مول (Kgmole/hr)		% خطا
		شبیه سازی	واقعی	
T-۵۰۰۱	منو اتیلن گلیکول	۲۸۶/۳۲	۲۸۵/۵	۰/۲۸
	دی اتیلن گلیکول	۵۱/۳۷	۵۲/۱	۱/۴
	تری اتیلن گلیکول	۲/۴	۲/۴	۰

T-۵۰۰۲	منو اتیلن گلیکول	۰	۰	۰/۰۷
	دی اتیلن گلیکول	۴۶/۹۴	۴۸	۴/۷۶
	تری اتیلن گلیکول	۲/۴	۲/۴	۰
T-۵۰۰۳	منو اتیلن گلیکول	۰	۰	۰
	دی اتیلن گلیکول	۰/۰۰۷	۰	۰/۷
	تری اتیلن گلیکول	۲/۳۸	۲/۴	۰/۸۳
T-۵۰۰۴	منو اتیلن گلیکول	۰	۰	۰
	دی اتیلن گلیکول	۰	۰	۰
	تری اتیلن گلیکول	۰/۰۶۹	۰/۰۷	۱/۴۲

جدول۲- مقایسه داده های غلظت خروجی شبیه ساز با داده های واقعی برج های خالص سازی

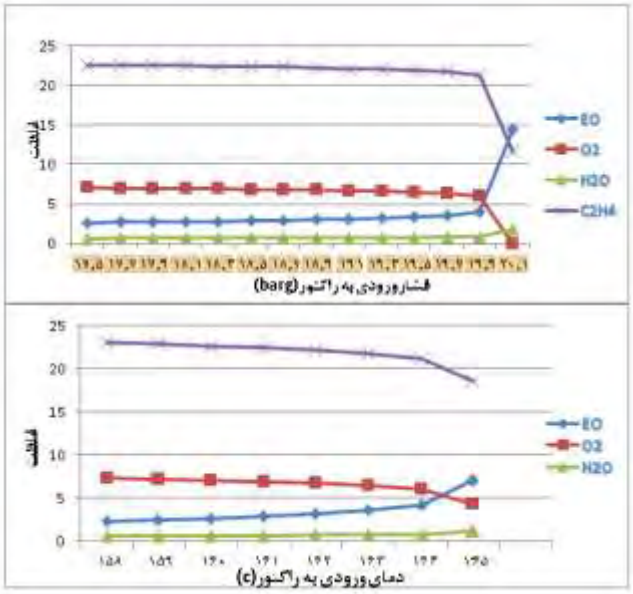
۵-بررسی موردی پارامترهای موثر بر تولید گلیکول

پارامترهای مختلفی در افزایش یاکاهش تولید اتیلن اکساید واتیلن گلیکول ها دخالت دارند که از مهمترین آنها می توان به دماوفشار راکتور،غلظت گازهای خروجی از راکتور،جریان ورودی به تغلیظ کننده ها،دما وفشارورودی به برج جذب و دفع اشاره کرد.با ایجاد دامنه تغییرات در بازه های معین برای این پارامترها،می توان حالت های بهینه را بدست آورد.

۵-۱فشار و دمای راکتور

چندین پارامتر بر غلظت اتیلن اکساید در راکتور،تاثیر گذار هستند که از آن جمله می توان به فشارودمای راکتور،غلظت اکسیژن ورودی،جریان سیکل گاز و نوع کاتالیست اشاره کرد .تغییرات دما رابطه

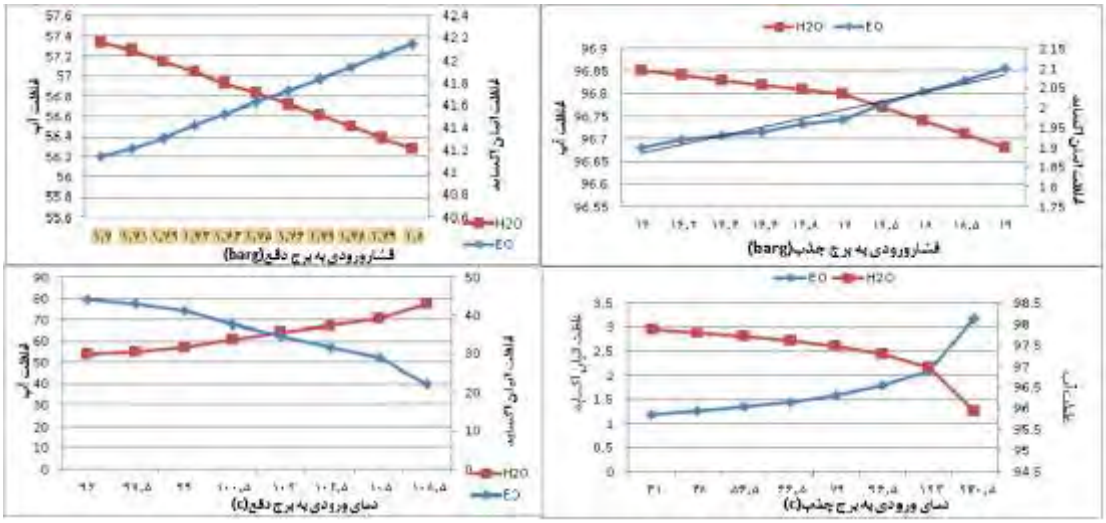
مستقیمی با انتخاب پذیری وفعالیت پذیری کاتالیست دارد. البته باید افزایش دما تا حدی باشد که به کاتالیست ها آسیبی وارد نکند.در اینجا تغییرات فشار درمحدوده۱۷-۲۰,۱بارگیج و دما بین ۵۰-۵۵درجه سانتی گراد در نظر گرفته شد.



شکل۵- تاثیر افزایش فشار ودما در غلظت اتیلن اکساید و آب در خروجی از راکتور

۵-۲فشار و دمای خوراک ورودی به برج جذب ودفع

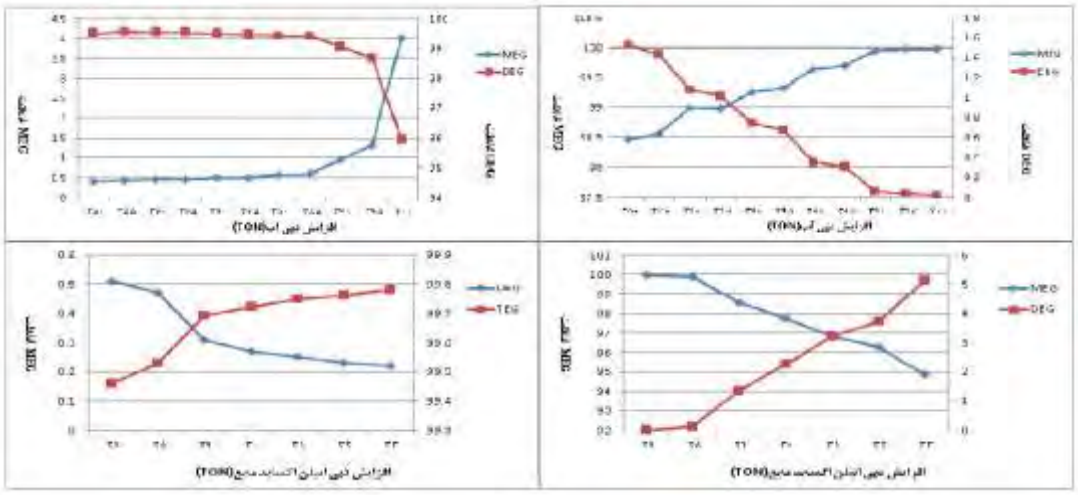
نوع وتعداد سینی ها،قطربرج، فشار ودمای برج ها نقش تعیین کننده ای در برج ها ایفا می کنند وتاثیر مستقیمی بر عملکرد آنها دارند.عمل جذب در فشار بالا ودمای پایین صورت گرفته واین برخلاف عمل دفع بوده که در فشار پایین ودمای بالا انجام می شود.با تغییرات دما وفشار در دامنه ای قابل قبول، بررسی عملکرد برج ها انجام شد.



شکل۶-بررسی دما وفشار ورودی به برج ها

۵-۳جریان آب واتیلن اکساید ورودی به راکتور گلیکول

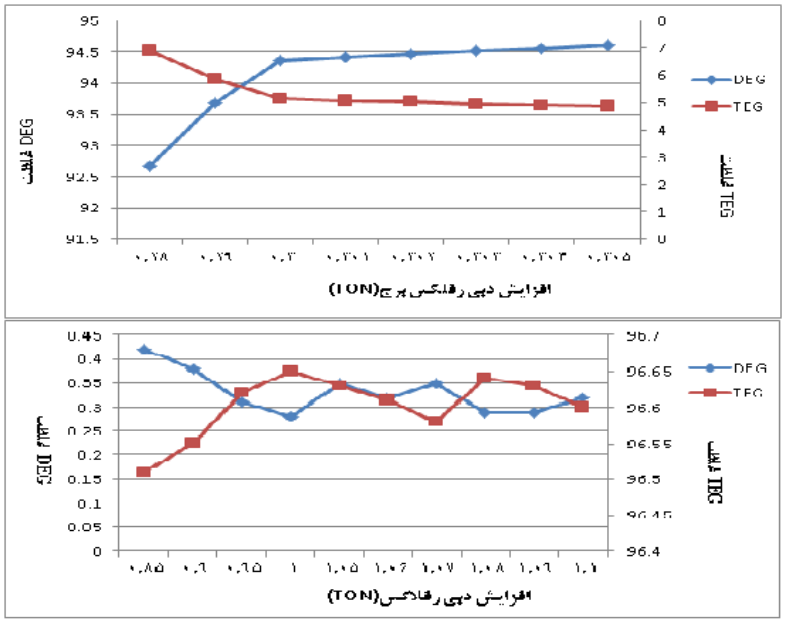
توزیع محصول گلیکول در راکتور تابعی از غلظت اتیلن اکساید ،آب،مونواتیلن گلیکول وگلیکول های سنگین تر در ورودی راکتور می باشد.اگر غلظت اتیلن اکساید کاهش یابد،درصدتولید مونواتیلن گلیکول در محصول افزایش می یابد.در حالت کلی نسبت غلظت اتیلن اکساید به آب ۱-۹در نظرگرفته می شود. با افزایش آب ورودی به راکتور ،درصدآبی که باید در تغلیظ کننده ها حذف شود افزایش ،ومصرف بخار زیاد می شود.باتوجه به اینکه افزایش آب رابطه مستقیمی با مونواتیلن گلیکول تولیدی دارد،تولید دی و تری اتیلن گلیکول کاهش خواهد یافت.



شکل۷-دبی آب واتیلن اکساید ورودی به راکتورگلیکول

۴-۵ بررسی جریان رفلکس برج در غلظت محصولات تولید شده

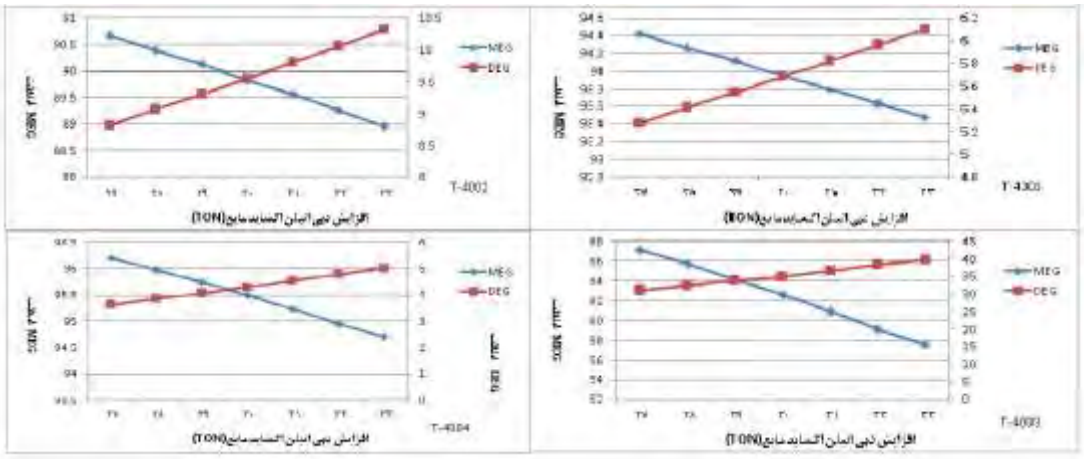
جریان برگشتی به برج ها باعث افزایش خلوص محصول می شود وبرمیزان بخار مصرفی دربرج تاثیرگذارمی باشد.



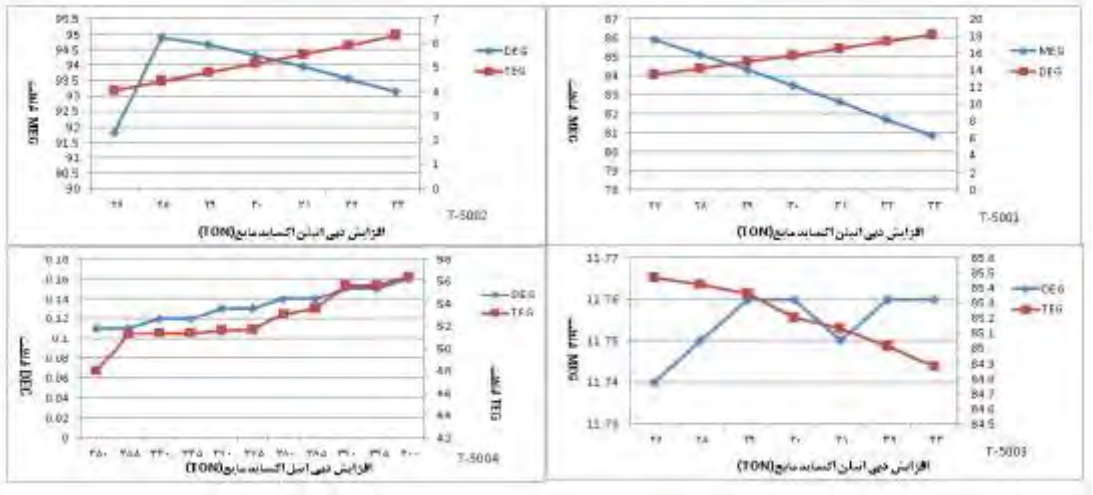
شکل۸- تأثیر دبی رفلکس برج در غلظت محصول منو ودی اتیلن گلیکول

۵-۵ تأثیر افزایش دبی اتیلن اکساید در تغلیظ کننده ها وبرج ها

به هر اندازه که میزان اتیلن اکساید به تغلیظ کننده ها بیشتر باشد،دمای برج ها افزایش و بخار مصرفی کمتر خواهد بود.باید به این نکته توجه داشت که میزان دبی اتیلن اکساید رابطه مستقیمی با غلظت محصولات دارد.



شکل۹-بررسی دبی اتیلن اکساید به تغلیظ کننده ها



شکل۱۰-بررسی دبی اتیلن اکساید به برج های خالص سازی

۶-نتیجه گیری

۱-افزایش فشار در راکتور،باعث افزایش در غلظت اتیلن اکساید،بخار تولیدی وآب جبرانی شده وافزایش هزینه های عملیاتی را به دنبال دارد.

۲-افزایش دمای خوراک ورودی به راکتور،باعث افزایش غلظت اتیلن اکساید ،بخار تولیدی و کاهش غلظت اکسیژن واتیلن خروجی از راکتور می گردد.

۳-افزایش جریان اتیلن اکساید مایع یا همان کاهش دبی آب ورودی به راکتور گلیکول،افزایش غلظت محصولات خروجی از راکتور وکاهش بخار مصرفی را به دنبال دارد.

۴-افزایش دبی رفلاکس برج باعث بالا رفتن خلوص محصولات تولیدی وافزایش مصرف بخار می گردد که افزایش هزینه را به دنبال دارد.

۵- افزایش دمای ورودی به برج جذب باعث افزایش جذب اتیلن اکساید، افزایش آب جبرانی و مصرف برق در نتیجه افزایش هزینه عملیاتی می‌شود.همچنین افزایش فشار ورودی باعث افزایش جذب گاز اتیلن اکساید، کاهش آب جبرانی و کاهش مصرف برق و در نتیجه کاهش هزینه عملیاتی می‌شود.

۶-افزایش دمای خوراک ورودی در برج دفع، باعث دفع بهتر هیدروکربن‌های اضافی و افزایش غلظت اتیلن اکیاید مایع را به دنبال دارد.طی نتایج بدست آمده افزایش دمای ورودی به برج جذب و افزایش فشار در برج دفع بازده بهتری دارد.

منابع

[۱] سامانی، خ. ، ۱۳۸۷، اتیلن و مشتقات آن، وزارت صنایع و معادن، ص ۶-۱ و۸۳-۷۲

[۲] دستورالعمل راه اندازی ونمودار فرایند جریان،واحد تولید اتیلن گلیکول،شرکت فرساشیمی

[۳] عزیزی، ض. و راد، ف. و منتظر رحمتی، م.، ۱۳۸۵، شبیه سازی واحد اتیلن گلیکول پتروشیمی اراک و مقایسه نتایج با داده‌های واقعی، دانشگاه تربیت مدرس تهران

[۴] زاهدی، غ. و چوپانی، م. ، ۱۳۸۷، مدلسازی جعبه خاکستری راکتور بستر ثابت اتیلن اکساید مجتمع پتروشیمی اراک، انجمن مهندسی شیمی ایران،شماره ۱

[۵]Stanford Research Institute, S.R.I; PEP, ۷۰:۳۵-۴۰ (۱۹۷۱).

[۶] Jignesh, P., Desai, V. , Mehta, D. ,۲۰۱۲, Optimization of Ethylene Oxide Absorber, Central Technical Services, Reliance Industries Ltd., india

[۷] G.B. Hoflund, D.M. Minahan, ۱۹۹۶, Study of Cs-promoted, α -alumina supported silver, ethylene oxidation catalysis II. Effects of aging, J. Catal, ۱۶۲, pp. ۴۸ – ۵۳