

شبیه‌سازی راکتورهای فرآیند آلکیلاسیون بنزن جهت تولید اتیل بنزن برای یک واحد صنعتی

حمید گنجی، جعفر صادق زاده اهری، امیر فرشعی

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده مهندسی فرآیند، واحد مدل سازی و کنترل

چکیده

اتیل بنزن ماده اولیه تولید منومر استایرن می باشد که استفاده از آن هر ساله در حال افزایش است. این ماده از آلکیلاسیون بنزن در مجاورت اتیلن تولید می گردد. یکی از ابزارهایی که می تواند به توسعه این فرایند کمک قابل ملاحظه ای نماید نرم افزار شبیه سازی این فرایند است. در این تحقیق فرایند، آلکیلاسیون بنزن جهت تولید اتیل بنزن شبیه سازی شده است. معادلات موازنه جرم، انرژی و مومنتم برای راکتور با جریان محوری نوشته شدند. با توجه به اینکه هیچیک از معادلات سینتیکی موجود در منابع شرایط واکنش های فرایند را ارضاء نمی کرد، با استفاده از تکنیک های بهینه سازی، معادلات موجود اصلاح شدند و با استفاده از آن فرایند آلکیلاسیون بنزن شبیه سازی گردید. نتایج بدست آمده از قبیل دمای راکتور، فشار، درصد تبدیل خوراک و درصد اجزاء محصول با داده های تجربی حاصل از یک واحد صنعتی مقایسه شد که سازگاری بسیار خوبی مشاهده گردید بطوریکه از آن می توان با دقت بالایی در طراحی پیلوت و واحدهای جدید استفاده نمود.

واژه های کلیدی: شبیه سازی، اتیلن، بنزن، آلکیلاسیون

مقدمه

در سال ۱۹۵۸ میلادی شرکت آمریکائی UOP فرآیند جدیدی را برای الکیلاسیون بنزن با گاز اتیلن در مجاورت کاتالیزور کلرید آلومینیوم توسعه داد که محصول حاصل از آن (اتیل بنزن) ماده اولیه تولید منومر استایرین می‌باشد [۱]. اتیل بنزن مایعی بیرنگ است که بویی شبیه به بنزین دارد و در هوا با غلظت حجمی کمتر از دو قسمت در میلیون (ppm) موجود است. اتیل بنزن در نفت خام به میزان کمی وجود دارد و علاوه بر ساخت استایرین استفاده‌های دیگری از قبیل ساخت استوفن، دی اتیل بنزن، استات سلولوز و غیره دارد [۲]. تقاضا برای اتیل بنزن در جهان بطور متوسط سالانه ۴/۳ درصد رشد دارد و پیش‌بینی شده است که در سال ۲۰۰۳ به حدود ۲۵ میلیون تن برسد [۳].

معمولاً فرایند آلکیلاسیون بنزن برای تولید اتیل بنزن شامل سه مرحله است [۴]:

۱- مرحله آلکیلاسیون (Alkylation) برای واکنش بنزن با اتیلن

۲- مرحله ترانس آلکیلاسیون (Trans Alkylation) که در آن پلی اتیل بنزن‌ها (به طور عمده دی اتیل بنزن و تری اتیل بنزن) در فرایندی معکوس و در حضور بنزن به اتیل بنزن تبدیل می‌شوند.

۳- مرحله تفکیک که بنزن واکنش نداده، پلی اتیل بنزن‌ها و ترکیبات دیگر از هم جدا می‌شوند و اتیل بنزن با درجه خلوص بالا بدست می‌آید.

کاتالیست بکار گرفته شده در این فرایند (کلرید آلومینیوم) بسیار خورنده است و احتیاج به دستگاه‌های گران قیمت و مقاوم در برابر اسید دارد [۱]. در سال‌های اخیر تحقیقات فراوانی روی کاتالیست‌های مختلف و کارایی آنها صورت گرفته است و کاتالیست‌های ژئولیتی مورد توجه خاصی قرار گرفته‌اند [۵ و ۶].

یکی از ابزارهایی که می‌تواند به توسعه این فرایند کمک قابل ملاحظه‌ای نماید، نرم افزار شبیه‌سازی این فرایند است. با داشتن چنین نرم افزاری می‌توان رفتار سیستم را در اثر تغییرات احتمالی بررسی نمود و از آن در طراحی پایلوت و واحدهای جدید استفاده نمود. البته این فرایند بوسیله بعضی از محققان شبیه‌سازی شده است. اما به دلیل استفاده از کاتالیست‌ها و سینتیک‌های متفاوت استفاده از آنها برای هر واحد صنعتی امکان‌پذیر نیست. به همین دلیل نیاز به نرم افزاری مناسب برای شبیه‌سازی واحد اتیل بنزن موجود در مجتمع پتروشیمی تبریز که تنها مجتمع تولید کننده اتیل بنزن کشور می‌باشد احساس می‌شد که با پیشنهاد آن واحد صنعتی نرم افزار موجود تهیه گردید.

شرح فرایند [۷]

در این فرایند خوراک بنزن از مخزن با بنزن برگشتی از بخش جداسازی مخلوط و سپس گرم شده و وارد رآکتور اول (R101) می‌گردد. قبل از ورود به رآکتور، اتیلن نیز به خوراک تزریق می‌شود. اتیلن تماماً در رآکتور ترکیب می‌شود. خروجی از رآکتور اول، خوراک ورودی به رآکتور دوم را گرم کرده و پس از سرد شدن وارد رآکتور دوم (R102) می‌گردد. قبل از ورود به رآکتور دوم مجدداً اتیلن به آن تزریق می‌شود. خروجی از رآکتور دوم به برج بنزن در بخش جداسازی ارسال می‌گردد. واکنش تبدیل پلی اتیل بنزن‌ها به اتیل بنزن (ترانس الکیلاسیون) در یک رآکتور بنام ترانس الکیلاتور (R103) انجام می‌شود. خوراک این رآکتور را مخلوطی از جریان گرفته شده از برج بنزن و جریان پلی اتیل بنزن

برگشتی تشکیل می‌دهد. خوراک این راکتور قبلاً با جریان خروجی از راکتور و همچنین در یک کوره گرم می‌شود. خروجی از ترانس الکیلاتور به برج بنزن در بخش جداسازی فرستاده می‌شود.

راکتورها

همانگونه که گفته شد بخش راکتور به دو بخش الکیلاسیون و ترانس الکیلاسیون تقسیم می‌شوند. راکتورهای الکیلاسیون به صورت سری قراردارند و دارای دو بستر کاتالیستی هستند. راکتور ترانس الکیلاسیون بزرگتر از هر یک از الکیلاتورها بوده و دارای سه بستر کاتالیستی است. جریان در راکتورها از پائین به بالا می‌باشد. شکل شماره (۱) شمای ساده‌ای از راکتورها را نشان می‌دهد و مشخصات آنها در جدول شماره (۱) آمده است.

جدول ۱- مشخصات راکتورها در واحد اتیل بنزن

راکتور	۱۰۱R	۱۰۲R	۱۰۳R
تعداد بستر	۲	۲	۳
ارتفاع بستر (m)	۵/۵۱	۵/۵۱	۵/۸۵
قطر داخلی (m)	۱/۱	۱/۱	۱/۵
فاصله بسترها (m)	۰/۵۱	۰/۵۱	۰/۷۱
وزن کاتالیست در هر بستر (kg)	۴۳۷۰	۴۳۷۰	۶۰۴۲

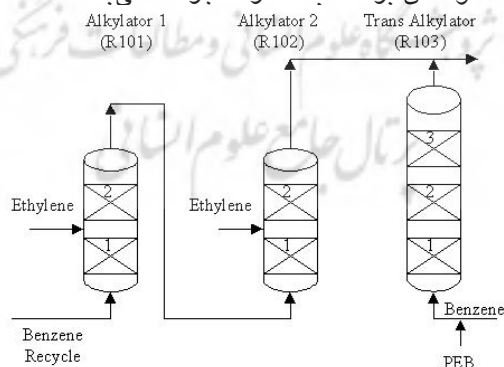
مدلسازی قسمت الکیلاسیون (راکتورهای R101, R102)

توسعه روابط مدل

با نوشتن موازنه جرم بر روی یک مقطع دیفرانسیلی بستر به طول dz معادله زیر بدست می‌آید:

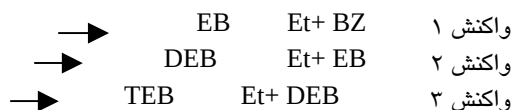
$$-u \frac{dc_i}{dz} = r_i \rho_b \quad (۱)$$

که در معادله (۱)، r_i سرعت واکنش بر حسب مصرف جزء i می‌باشد.



شکل ۱- شمای ساده راکتورهای واحد اتیل بنزن

واکنش‌های اصلی در قسمت آلیکلاسیون عبارتند از:



که در واکنش‌های بالا Et، BZ، EB، DEB و TEB به ترتیب معرف اتیلن، بنزن، اتیل بنزن، دی اتیل بنزن و تری اتیل بنزن می‌باشند.

معادله (۱) را به صورت‌های زیر نیز می‌توان نوشت:

$$-\frac{dF_i}{dz} = r_i \rho_b A \quad (2)$$

$$\frac{dX_{Etj}}{dz} = \frac{\rho_b \cdot A \cdot r_j}{F_{Et}^0} \quad (3)$$

که در این معادلات r_j سرعت واکنش شماره j و X_{Etj} میزان تبدیل در واکنش شماره j است. با توجه به روابط بالا در هر ارتفاعی از بستر می‌توان دبی مولی اجزاء را با استفاده از روابط زیر بدست آورد.

$$F_{Et} = F_{Et}^0 - F_{Et}^0 X_{Et} \quad (4)$$

$$F_{BZ} = F_{BZ}^0 - F_{BZ}^0 X_{BZ} = F_{BZ}^0 - F_{ET}^0 X_{Et} \quad (5)$$

$$F_{EB} = F_{EB}^0 + F_{EB}^0 (X_{Et1} - X_{Et2}) \quad (6)$$

$$F_{DEB} = F_{DEB}^0 + F_{Et}^0 (X_{Et2} - X_{Et3}) \quad (7)$$

$$F_{TEB} = F_{TEB}^0 + F_{ET}^0 X_{Et3} \quad (8)$$

که $X_{Et} = X_{Et1} + X_{Et2} + X_{Et3}$ معادله موازنه انرژی و مومنت در هر بستر نیز به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\sum_{j=1}^n (-\Delta H_j) r_j \rho_b A}{\sum_{i=1}^m F_i C_{p_i}} \quad (9)$$

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{2 f G^2}{D_t \rho_m} \quad (10)$$

با حل همزمان معادلات (۳) و (۹) و (۱۰) پروفیل دما و غلظت اجزاء و فشار در بستر بدست می‌آید که در اینجا برای حل این معادلات دیفرانسیل از روش رانجا - کوتا استفاده شده است. در هر مرحله مکانی با محاسبه دمای جدید، مقادیر C_p و ΔH باید محاسبه گردند. از روابط زیر برای محاسبه C_p و ΔH استفاده شده است:

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (11)$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_R) + \int_{T_R}^T C_p dT \quad (12)$$

که $\Delta H_R(T_R)$ گرمای واکنش در دمای استاندارد T_R است که با استفاده از گرمای تشکیل مواد (ΔH_f) محاسبه می‌گردد. به عنوان مثال برای واکنش $aA + bB \rightarrow cC + dD$ داریم.

$$\Delta H_R(T_R) = c\Delta H_{f,C}(T_R) + d\Delta H_{f,D}(T_R) - a\Delta H_{f,A}(T_R) - b\Delta H_{f,B}(T_R) \quad (۱۳)$$

جدول (۲) گرمای تشکیل مواد مورد نظر در این فرآیند را در دمای استاندارد ۲۹۸ درجه کلوین نشان می‌دهد. البته این مقادیر برای حالت گازی است ولی چون واکنش در فاز مایع اتفاق می‌افتد باید مقدار آنها در فاز مایع بدست آید. برای تبدیل ΔH_f از حالت گازی به حالت مایع می‌توان از معادله زیر استفاده نمود:

$$\Delta H_f(l) = \Delta H_f(g) - \Delta H_v \quad (۱۴)$$

که

$\Delta H_f(l)$: گرمای تشکیل در فاز مایع

$\Delta H_f(g)$: گرمای تشکیل در فاز گاز

ΔH_v : گرمای نهان تبخیر

مقادیر گرمای نهان تبخیر در دمای ۲۹۸ درجه کلوین نیز در جدول (۲) آمده است. مقادیر ثابت معادله C_p که از منابع مختلف بدست آمده است [۹ و ۸]، در جدول (۳) مشاهده می‌شود.

جدول ۲- مقادیر گرمای تشکیل مواد در حالت گازی و گرمای نهان تبخیر در دمای ۲۹۸ درجه کلوین [۹ و ۸]

ماده	$\Delta H_f (J/mol, ^\circ K)$	$\Delta H_v (J/mol, ^\circ K)$
Et	۵۲۳۸۷	-۵۷۴۳
BZ	۸۰۱۹۰	۳۴۴۸۰
EB	۲۹۹۲۹	۴۱۸۰۰
DEB	-۱۸۵۰۰	۴۶۶۵۰
TEB	-۷۲۵۱۰	۴۱۰۰۰

سینتیک واکنشها

مساله اصلی در شبه‌سازی راکتور داشتن سینتیک مناسب واکنش‌ها ست. با توجه به اینکه هیچیک از سینتیک‌های موجود در منابع بطور دقیق شرایط واحد اتیل بنزن پتروشیمی تبریز را ارضاء نمی‌کرد، با استفاده از تکنیک‌های بهینه‌سازی نرم افزار MATLAB معادلات سرعت موجود [۱۰] اصلاح شدند.

جدول ۳- ثوابت معادله C_p

ماده	D	C	B	A
Et	۰/۰۰۰۰۰۵	-۰/۰۰۲۱	۰/۸۰۴	۷۰/۹۲
BZ	۰/۰۰۰۰۰۴	-۰/۰۰۳۶	۱/۳۰	-۳۱/۶۶
EB	-	۰/۰۰۰۰۵	۰/۱۶۹	۱۸۳/۳۷
DEB	۰/۰۰۰۰۰۳	-۰/۰۰۱۹	۰/۷۲۲	۱۴۰/۷۶۶
TEB	-	-۰/۰۰۰۶	۱/۰۰	-۲۵/۲۷

این تکنیک بهینه سازی عبارت بود از بدست آوردن بهترین پارامترهای معادلات سرعت واکنش که کمترین خطا را با داده های تجربی داشته باشند. بدین منظور تابع هدفی تعریف شد که عبارت بود از تفاوت درصد وزنی اجزاء خروجی از راکتور حاصل از مدل و داده های تجربی:

$$OBJ = (wt\%BZ - wt\%BZ)_{model\ plant}^2 + (wt\%EB - wt\%EB)_{model\ plant}^2 + (wt\%PEB - wt\%PEB)_{model\ plant}^2 \quad (15)$$

برای بهینه سازی پارامترهای سینتیکی از داده های ده روز کاری پتروشیمی تبریز استفاده شد. لازم به ذکر است که به دلیل ناچیز بودن مقدار TEB می توان از واکنش شماره (۳) صرف نظر نمود. این بهینه سازی منجر به معادلات زیر گردید:

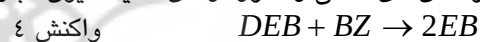
$$r_1 = \frac{k_r \cdot C_{Et}}{1 + K_{EB} C_{EB}}, \quad \frac{kmol\ Bz}{kg \cdot cat \cdot hr} \quad (16)$$

$$k_r = 0.69 \times 10^6 \exp\left(\frac{-6.434 \times 10^4}{RT}\right), \quad k_{EB} = -1.5202 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{-3.933 \times 10^3}{RT}\right) \quad (17)$$

$$r_2 = 2.08 \times 10^2 \exp\left(\frac{-4.7030 \times 10^4}{RT}\right) C_{EB} \cdot C_{Et}, \quad \left(\frac{kmol\ EB}{kg\ cat \cdot hr}\right)$$

شبیه سازی قسمت ترانس آلکیلاسیون (راکتور R103)

واکنش های اصلی راکتور ترانس آلکیلاسیون عبارتند از:



در اینجا نیز برای بدست آوردن پروفیل دما و غلظت و فشار از روابط (۳) و (۹) و (۱۰) استفاده می گردد با این تفاوت که در معادله (۳) اتیلن با بنزن جایگزین می گردد.

در این قسمت نیز با استفاده از روش بهینه سازی، پارامترهای سینتیکی مناسب تعیین شدند. تابع هدف مورد نظر در این مرحله عبارت است از:

$$OBJ = (wt\%BZ - wt\%BZ)_{model\ plant}^2 + (wt\%EB - wt\%EB)_{model\ plant}^2 + (wt\%PEB - wt\%PEB)_{model\ plant}^2 \quad (18)$$

$$+ (X_{PEB}^{model} - X_{PEB}^{plant})^2$$

نهایتاً معادلات سرعت زیر برای واکنش های شماره (۴ و ۵) بدست آمدند:

$$r_4 = 2.378 \times 10^2 \exp\left(\frac{-6.128 \times 10^4}{RT}\right) C_{DEB} C_{BZ}^{1.0218} / (1 + 3 \times 10^{-7} C_{BZ}) \quad (19)$$

$$\left(\frac{kmolBZ}{kg\ cat \cdot hr}\right)$$

$$r_5 = 2.434 \times 10^2 \exp\left(\frac{-5.5077 \times 10^4}{RT}\right) C_{TEB} C_{BZ}^{-1.0503} / \left(1 + 1.76 \times 10^{-5} C_{BZ}\right) \quad (20)$$

$$\left(\frac{kmolBZ}{kg \text{ cat.hr}}\right)$$

نتایج

بعد از بدست آوردن معادلات مدل و پارامترهای مورد نیاز، برنامه‌ای کامپیوتری به زبان فرترن تهیه شد تا با استفاده از آن مدل را حل نموده و مقادیر خروجی از رآکتورها از قبیل دما، درصد اجزاء و فشار در رآکتور بدست آید و با نتایج تجربی مقایسه گردد.

R و R102 نتایج شبیه سازی رآکتورهای 101

برای بررسی عملکرد نرم افزار تهیه شده از داده‌های حاصل از واحد در سه روز کاری که با ده روز کاری استفاده شده برای تعیین پارامترهای سینتیکی متفاوت بودند استفاده شده است. جدول (۴) مقادیر داده‌های ورودی را نشان می‌دهد و جدول‌های (۵) و (۶) به ترتیب داده‌های خروجی رآکتورهای R101 و R102 را نشان می‌دهند. ملاحظه می‌شود که همخوانی خوبی بین نتایج مدل و واحد وجود دارد.

جدول ۴- مقادیر ورودی به رآکتورهای R و R102

روز کاری اول	روز کاری دوم	روز کاری سوم	
۳۸	۳۸	۳۸	فشار ورودی (bar)
۲۱۲/۵۴	۲۱۲/۲۱	۲۱۲/۶۴	R (°C) دمای ورودی به
۲۱۶/۷۲	۲۱۷/۳۵	۲۱۷/۴۳	R (°C) دمای ورودی به
۶۴۳۰/۵۱	۶۵۵۷/۳۷	۶۲۲۴۱/۱۴	BZ به ورودی (kg/hr)
۱۸۹۹/۸۶	۱۹۴۹/۷۲	۱۸۰۴/۵۰	Et به ورودی (kg/hr)
۱۸۹۹/۹۷	۱۹۵۰	۱۸۰۴/۵۰	Et به ورودی (kg/hr)

توجه: در رآکتورهای R101 و R102 نسبت اتیلن ورودی به بستر اول و دوم ۶۰ به ۴۰ است.

جدول ۵- داده‌های خروجی رآکتور R101

روز کاری اول واحد مدل	روز کاری دوم واحد مدل	روز کاری سوم واحد مدل	
۲۵۴/۷۲	۲۵۴/۸۸	۲۵۴/۳۰	دما (°C)
۸۷/۲۰	۸۷/۰۲	۸۷/۳۰	BZ درصد وزنی
۱۰/۰۵	۱۰/۱۶	۹/۸۹	EB درصد وزنی
۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۴۸	PEB درصد وزنی

نتایج شبیه سازی رآکتور R103

جهت بررسی عملکرد نرم افزار برای رآکتور R103 از داده‌های تجربی واحد در سه روز کاری استفاده شده است که جدول (۷) داده‌های ورودی به رآکتور و جدول (۸) خروجی آن را جهت مقایسه با مقادیر تجربی نشان می‌دهد.

جدول ۶- داده‌های خروجی راکتور R102

روز کاری اول واحد مدل	روز کاری دوم واحد مدل	روز کاری سوم واحد مدل	
۲۵۶/۷۳	۲۵۶/۷۰	۲۵۶/۸۳	دمای (°C)
۳۶	۳۶/۰۹	۳۶/۲۴	فشار (bar)
۷۹/۷۹	۷۷/۷۰	۷۷/۹۵	درصد وزنی BZ
۱۸/۲۱	۱۸/۳۴	۱۸/۱۳	درصد وزنی EB
۱/۳۳	۱/۶۰	۱/۶۵	درصد وزنی PEB

جدول ۷- داده‌های ورودی به راکتور R103

روز کاری اول	روز کاری دوم	روز کاری سوم	
۲۹۷۷۷	۴۳۱۰۳	۳۸۷۱۲	دبی جرمی ورودی (kg/hr)
۲۱۸/۰۵	۲۱۷/۲۷	۲۱۷/۹۳	دمای ورودی (°C)
۳۸	۳۸	۳۸	فشار ورودی (bar)
۹۴/۶	۹۴/۶	۹۴/۶	درصد وزنی BZ
۰/۳۸	۰/۳۸	۰/۳۸	درصد وزنی EB
۰۴/۱۵	۴/۱۵	۴/۱۵	درصد وزنی PEB

جدول ۸- مقایسه نتایج مدل و واحد در خروجی راکتور R103

روز کاری اول واحد مدل	روز کاری دوم واحد مدل	روز کاری سوم واحد مدل	
۳۴/۸۲	۳۴/۲۷	۳۴/۹۹	فشار (bar)
۹۳/۶۹	۹۳/۶۹	۹۳/۴۱	درصد وزنی BZ
۳/۴۶	۳/۴۸	۳/۶۲	درصد وزنی EB
۱/۹۸	۱/۹۸	۲/۱۰	درصد وزنی PEB
۸۴/۱۷	۸۴/۱۷	۸۵/۴۸	درصد تبدیل PEB

*PEB=DEB+TEB

فهرست علائم :

A: (m ²)	سطح مقطع بستر
C: (kmol/m ³)	غلظت
C _p : (Kj/kmol°k)	ظرفیت گرایی ویژه
D _t : (m)	قطر داخلی لوله
f: (-)	ضریب اصطکاک لوله
F: (kmol/hr)	دبی مولی
F°: (kmol/hr)	دبی مولی اولیه
G: (kg/m ² .hr)	فلاکس جرمی
m:	تعداد اجزاء

n:	تعداد واکنش ها
$r: \left(\frac{kmol}{Kg \text{ cat.hr}} \right)$	سرعت واکنش
T: °C یا °K	دمای واکنش
$T_R: (°K)$	دمای مرجع
$u: \left(\frac{m}{hr} \right)$	سرعت حرکت جریان
X:	درصد تبدیل
X_{PEB}	درصد تبدیل پلی اتیل بنزن
$\rho_b: \frac{kg \text{ cat}}{m^3 \text{ bed}}$	جرم حجمی توده
$\rho_m: \left(\frac{kg}{m^3} \right)$	جرم حجمی مخلوط
$\Delta H: \left(\frac{kJ}{kmol} \right)$	گرمای واکنش

منابع

- 1- Australian Petrochemicals, Petroleum and Chemical Corporation, Internet (2000)
- 2- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxic Cological Profile for Ethylbenzene, Atlanta, Internet (1999)
- 3- K. L. Ring, J. Surdik, "Chemical Economics Handbook", Internet (1999)
- 4- Exxonmobil Chemical, Basic Chemicals and Intermediates Technology, Internet (2002)
- 5- Y.Zhuang, D. Wu, "Benzene Alkylaton With Diluted Ethylene Over ZSM-5 Catalyst", Huaxue Fanyng Gong Cheng Yu Gongyi, 10, 146 (1994)
- 6- C.Ercan, F.M. Dautzenberg, C.Y.Yeh, H.E. Barner, "Mass Transfer Effects in Liquid-Phase Alkylaton of Benzene With Zeolit Catalysts", Ind. Eng. Chem. Res., 37, 1724 (1998)
- ۷- جزوه شرح فرایند پتروشیمی تبریز
- 8- J.M. Smith, H.C. VanNess, M. M.Abbott, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 5th Edition, MC Graw - Hill, (1996)
- 9- HYSYS Software
- 10- Y. F.Shi, Y.Gao, Y.C. Dai, W.K. Yuan, "Kinetics for Benzene+Ethylene Reaction in Near Critical Regions", Chem. Eng.Sci., 56, 1403 (2001)