شبیه سازی راکتور فشار بالای تولید پلی اتیلن سبک

وحید رایگان[۱]، حسین عابدینی[۲*]

[۱]دانشجوی کارشناسی ارشد ، دانشگاه آزاد اسلامی ، واحد ماهشهر
[۲]استادیار ، پژوهشگاه پلیمر وپتروشیمی ایران ، تهران

چکیده

با توجه به اهمیت شبیه سازی فرایندهای صنعتی در این مقاله به شبیه سازی راکتور فشار بالای تولید پلی اتیلن سبک پرداخته ایم. در ابتدا مکانیسم حاکم بر واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی اتیلن و روش های تولید این پلیمر مختصرا شرح داده می شود. سپس مدل ریاضی حاکم بر راکتور لوله ای تولید پلی اتیلن سبک با لستفاده از روش ممان ها بسط داده می شود. بعد از این با حل دستگاه معادلات دیفرانسیل مدل توسط نرم افزار متلب به مقایسه نتایج شبیه سازی با نتایج راکتور واقعی پرداخته ایم. نتایج مدل تطبیق خوبی با نتایج واقعی نشان داد و این بیانگر این است که مدل ابزار مناسبی جهت بررسی و بهینه سازی فرآیند راکتور صنعتی مورد مطالعه می باشد.

کلمات کلیدی

شبیه سازی ،پلیمریزاسیون رادیکالی، پلی اتیلن سبک ، راکتور لوله ای ، جریان قالبی

نکات برجسته پژوهش

- بسط مدل ریاضی مناسب جهت شبیه سازی فرآیند پلیمریزاسیون رادیکالی پلی اتیلن در راکتور لوله ای
- تطبیق خوب نتایج مدل با نتایج راکتور صنعتی

اویل ایندستری
Oilindustry.ir
CLICK HERE

* h.abedini@ippi.ac.ir

۱-مقدمه

پلی اتیلن سبک یکی از پلیمر های پرکاربرد در صنایع مختلف می باشد. ویژگی منحصر به فرد پلی اتیلن سبک نسبت به دیگر پلیمرهای اتیلن حضور شاخه های زنجیر بلند در طول ملکول این پلیمر می باشد. این شاخه های زنجیر بلند به دلیل مکانیسم پلیمریزاسیون رادیکالی اتیلن در فشار بالا(۲۵۰۰ تا ۳۰۰۰ بار) تشکیل شده و باعث می شوند این پلیمر رفتار رئولوژیکی متفاوتی در میدان های برشی و کششی ارائه کند[۱]. پلی اتیلن سبک در دو نوع راکتور آتوکلاو و راکتور لوله ای تولید می شود. امروزه بیشتر از راکتور های لوله ای جهت پلیمریزاسیون اتیلن در فشار بالا استفاده می شود. این راکتور ها لوله های مارپیچ مانند ژاکت شده ای با طول بسیار زیاد (۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ متر) و نسبت طول به قطر بسیار بالایی هستند. واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی اتیلن در فشار بالا به شدت گرمازا است و این گرمای آزاد شده توسط واکنش، بوسیله سیال جاری در ژاکت راکتور جدا می شود. این جدا سازی حرارت باعث می شود که واکنش غیر همدما باشد[۲]. در مباحث طراحی راکتور همواره تعیین شرایط عملیاتی بهینه برای رسیدن به بهترین خواص محصول و بالاترین درصد تبدیل ممکن در یک راکتور با ابعاد ثابت یکی از ضروری ترین جنبه هایی می باشد که توسط مهندسین مورد مطالعه قرار می گیرد و طراحی یک مدل ریاضی مناسب جهت توصیف راکتور یکی از بهترین شیوه های مطالعه در این ضمینه می باشد. در اینجا ما با استفاده از روش جریان قالبی یک راکتور لوله ای تولید پلی اتیلن سبک در مقیاس صنعتی را شبیه سازی کرده ایم.

۲- موازنه جرم ، انرژی و حرکت

در مدلی که در ادامه شرح می دهیم فرضیات زیر در نظر گرفته شده است :

- جریان قالبی و عدم حضور اختلاط محوری
- جریان یک فازی می باشد و شرایط پایدار در ارتباط با موازنه های جرم ، حرکت و انرژی حاکم است
- تاثیر واکنش های شروع ، پایان و انتقال در انتقال حرارت ناچیز در نظر گرفته شده است
- ضریب کارایی شروع کننده ثابت می باشد و همین طور واکنش تحت کنترل نفوذ نمی باشد[۲].

برای بیان موازنه جرم در راکتور باید معادلات موازنه جرم برای تمام اجزا موجود در راکتور که در واکنش شرکت می کنند بیان شود.

$$\frac{dC}{dZ} = \frac{1}{U_z}\left(R - C\frac{dU_z}{dZ}\right) \qquad (۱)$$

در معادله بالا C بیانگر غلظت اجزا واکنش، R سرعت انجام واکنش، U_z سرعت در راستای محوری و Z فاصله محوری می باشد. با استفاده از معادله (۲) و معادلات سرعت تولید و مصرف مواد شرکت کننده در واکنش می توان موازنه جرم را برای هر یک از اجزا موجود در راکتور بدست آورد. اگر بخواهیم موازنه جرم را برای تک تک رادیکال ها و پلیمرهای موجود در راکتور بنویسیم به تعداد زیادی معادله بر خواهیم خورد که حل همزمان آنها بسیار سخت می باشد. لذا روش عمومی که پیشنهاد شده است، روش ممانها می باشد.. اگر به ترتیب ممانهای nام رادیکال زنده و پلیمر مرده را به صورت مقابل تعریف کنیم:

$$\lambda_n = \sum_{i=1}^{\infty} i^n R_i \qquad (۲) \qquad \mu_n = \sum_{i=1}^{\infty} i^n P_i \qquad (۳)$$

در این معادلات λ_n بیانگر ممان nام رادیکال و μ_n بیانگر ممان nام پلیمر می باشد. حال می توانیم با استفاده از این تعاریف و معادلات مربوط به موازنه جرم مولکول های رادیکال و پلیمر در راکتور، معادلات دیفرانسیل بیان کننده موازنه ممـان هـا در راکتور را بدست آوریم.[۲] اگر در معادلات ممانی که از این روش بدست می آید دقت کنیم، همواره ممان nام به ممان n+1ام

وابسته می باشد و این وابستگی در محاسبات مربوط به معادلات ممانها مشکل ساز خواهد بود. بنابراین برای حل این مشکل ما از روش لی و مورانو استفاده می کنیم[۳]. آنها فرض کردند که $\mu_1 = \lambda_1 + \mu_1$ و $\mu_2 = \lambda_2 + \mu_2$ و با استفاده از این فرضیه متوجه شدند که جمع توابع سرعت ممان های پلیمر و رادیکال هم مرتبه با هم یعنی به عنوان مثال $\{(R_{\lambda_1})+(R_{\mu_1})\}$ و همینطور $\{(R_{\lambda_2})+(R_{\mu_2})\}$ فقط به ممان های صفرم و اول رادیکال های زنده یعنی λ_0 و λ_1 وابسته می باشند و بدین ترتیب مشکل دستگاه معادلات دیفرانسیل برطرف می شود[۳] . برای ساده سازی معادلات پارامتر طول بی بعد را به صورت نسبت فاصله محوری از ابتدای راکتور (z) به طول کلی راکتور (L) تعریف می کنیم و با x نشان می دهیم.[۴] معادلات ممان ها با ورود پارامتر طول بی بعد و با استفاده از روش لی و مورانو به صورتی که در ادامه می آید بیان می شوند:

$$\frac{d\lambda_0}{dx} = \frac{L}{U_z}\left(2fk_d I + k_t\lambda_0^{\,2} - \frac{\lambda_0}{L}\frac{dU_z}{dx}\right) \quad (۴)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dx} = \frac{L}{U_z}\left(2fk_d I + k_p M\lambda_0(C+1) - k_p MC\lambda_1 - k_t\lambda_0\lambda_1 - k_{tp}(\lambda_1\mu_1 - \lambda_0\mu_2) - \frac{\lambda_1}{L}\frac{dU_z}{dx}\right) \quad (۵)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dx} = \frac{L}{U_z}\left(2fk_d I + k_p M\lambda_0(C+1) + 2k_p M\lambda_1 - k_p MC\lambda_2 - k_t\lambda_0\lambda_2 - k_{tp}(\lambda_2\mu_1 - \lambda_0\mu_3) - \frac{\lambda_2}{L}\frac{dU_z}{dx}\right) \quad (۶)$$

$$\frac{d\mu_0}{dx} = \frac{L}{U_z}\left(2fk_d I + k_p MC\lambda_0 - \frac{1}{2}k_{tc}\lambda_0^2 - \frac{\mu_0}{L}\frac{dU_z}{dx}\right) \quad (۷)$$

$$\frac{d\mu_1}{dx} = \frac{L}{U_z}\left(2fk_d I + k_p M\lambda_0(C+1) - \frac{\mu_1}{L}\frac{dU_z}{dx}\right) \quad (۸)$$

$$\frac{d\mu_2}{dx} = \frac{L}{U_Z}\left(2k_p M\lambda_1 + k_{tc}\lambda_1^2 - \frac{\mu_2}{L}\frac{dU_z}{dx}\right) \quad (۹)$$

دیگر معادلات دیفرانسیلی مدل با توجه به معادله سرعت واکنشگرها و همینطور تعریف طول بی بعد به صورتی که در ادامه آورده ایم می باشند.

$$\frac{dy}{dx} = \frac{L}{U_z}\lambda_0(k_p + k_{tm})(1-y) \quad (۱۰)$$

$$\frac{dI}{dx} = \frac{L}{U_z}\left(k_d I - \frac{I}{L}\frac{dU_z}{dx}\right) \quad (۱۱)$$

$$\frac{dS}{dx} = \frac{L}{U_z}\left(k_{ts}S\lambda_0 - \frac{S}{L}\frac{dU_z}{dx}\right) \quad (۱۲)$$

$$\frac{dC_{LCB}}{dx} = \frac{L}{U_z}\left(k_{tp}\lambda_0 H_1 - \frac{C_{LCB}}{L}\frac{dU_z}{dx}\right) \quad (۱۳)$$

$$\frac{dC_{SCB}}{dx} = \frac{L}{U_z}\left(k_b\lambda_0 - \frac{C_{SCB}}{L}\frac{dU_z}{dx}\right) \quad (۱۴)$$

$$\frac{dM}{dx} = \frac{L}{U_z}\left(k_p M\lambda_0 + k_{tm}M\lambda_0 - \frac{M}{L}\frac{dU_z}{dx}\right) \quad (۱۵)$$

در معادلات بالا f ضریب کارایی شروع کننده، y درصد تبدیل، I غلظت شروع کننده، M غلظت منومر، S غلظت عامل انتقال زنجیر، C_{SCB} زنجیر شاخه کوتاه و C_{LCB} زنجیر شاخه بلند می باشد. همانطور که در معادلات مدل مشاهده می شود ترم $\frac{dUz}{dx}$ در تمام معادلات وجود دارد که در اینجا رابطه $\frac{dUz}{dx}$ را با استفاده از تعریف ضریب کاهش حجم در سیستم های پلیمریزاسیون و مشتق گیری از این رابطه میتوانیم رابطه مربوط $\frac{dUz}{dx}$ را بدست آوریم.و سپس $\frac{d\varepsilon}{dx}$ را می توان با استفاده از قضیه پیچش بدست آورد و در نهایت $\frac{dUz}{dx}$ به صورت زیر بدست می آید[۵] :

$$\frac{dU_z}{dx} = U_{z_0}\left(y\frac{d\varepsilon}{dT}\times\frac{dT}{dx} + \varepsilon\frac{dy}{dx}\right) \qquad (۱۶)$$

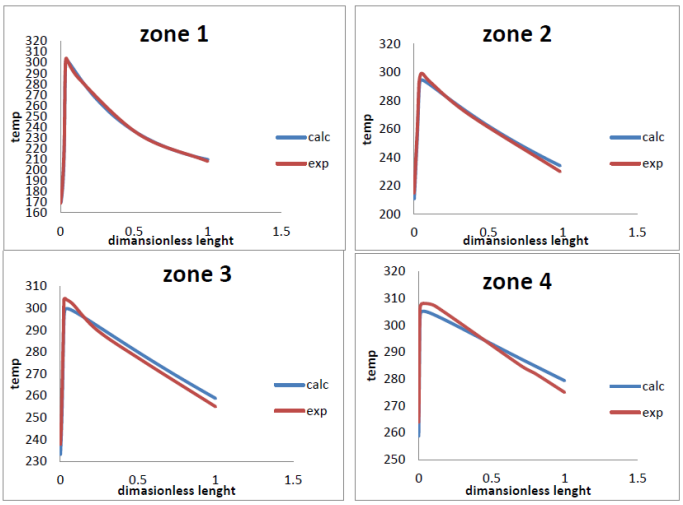
حال باید $\frac{dT}{dx}$ یعنی همان رابطه پروفایل دمایی راکتور را بدست بیاوریم . برای مدل کردن شرایط غیرهمدما باید معادله موازنه انرژی را نیز به معادلات قبلی مدل اضافه کرد، با استفاده از معادله موازنه انرژی در مختصات استوانه ای می توان پروغایل دمایی راکتور را به صورت زیر نوشت[۶]:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{L}{U_z\rho C_v}\left(-\Delta H_p k_p M\lambda_0 - \frac{2U}{r}\left(T - T_j\right)\right) \qquad (۱۷)$$

در معادله بالا T دمای مخلوط واکنش، ρ دانسیته، C_v ظرفیت گرمایی، H_p گرمای واکنش انتشار، U ضریب کلی انتقال حرارت، r شعاع و T_j دمای سیال خنک کننده می باشد.

۳-شبیه سازی و مقایسه نتایج با نتایج راکتور واقعی

در این مقاله راکتور لوله ای پلیمریزاسیون فشار بالای اتیلن پتروشیمی لاله جهت شبیه سازی استفاده می شود. در پتروشیمی لاله پلیمریزاسیون اتیلن در راکتور لوله ای درفشارتقریبی ۲۷۰۰ بار ودر دمای بین ۱۶۵ تا ۲۹۵ درجه سانتیگراد ، با توجه به گرید محصول تولیدشده رخ می دهد. این پلیمریزاسیون در چهار ناحیه راکتور انجام می شود، وهرناحیه به یک ورودی تزریق آغازگر مجهز شده است. برای گریدهای مختلف ، ترکیبهای مختلفی از دما وآغازگرانتخاب میشود و مقادیر متفاوتی از عامل انتقال زنجیر(پروپان ویا پروپیلن) باید اضافه شود. راکتور لوله ای شامل ۲۲۹ تیوپ است که از ۱ تا ۲۲۹ شماره گذاری شده اند. تمام تیوپها به یک ژاکت برای خنک سازی وگرم کردن مجهزشده اند. قطرداخلی تیوپ ۷۶ میلی متر و قطرخارجی آن ۱۵۴ میلی متراست. ژاکت آن نیزدارای قطرداخلی ۲۳۰ میلی متراست. راکتورکاملاً ایزوله شده است. جنس تیوپها از آلیاژخاصی از فولاد ساخته شده است. راکتور به پنج قسمت اصلی تقسیم می شود که در ادامه هر یک از این بخش ها به اختصار شرح داده می شوند.پیش گرمکن: ۳۴۵ مترطول دارد و توسط بخار فشار بالای اشباع گرم میشود.قسمت ۱ راکتور(زون ۱): ۹۶۰ مترطول دارد و بوسیله آب داغ خنک میشود. قسمت ۲ راکتور(زون ۲): ۶۱۵ مترطول دارد و بوسیله آب داغ خنک میشود.قسمت ۳ راکتور(زون ۳): ۶۰۰ مترطول دارد و بوسیله آب داغ خنک میشود.قسمت ۴ راکتور(زون ۴): تقریباً ۷۲۰ مترطول دارد و بوسیله آب داغ خنک میشود.داده های واقعی راکتور جهت انجام شبیه سازی با استفاده از مدل شرح داده شده استفاده شده است. در شکل ۱ بیشبینی های مدل در مورد پروفایل دمایی راکتور در ۴ زون مختلف با نتایج راکتور صنعتی مقایسه شده است.



شکل ۱مقایسه پروفایل دمایی پیشبینی شده توسط مدل با پروفایل دمایی راکتور واقعی(منحنی آبی نتایج مدل و منحنی قرمز پروفایل دمایی راکتور واقعی)

همانطور که در شکل می بینیم، پیشبینی مدل در مورد پروفایل دمای راکتور از دقت قابل قبولی برخوردار می باشد. و با توجه به اینکه دما مهمترین پارامتر کنترلی جهت کنترل رفتار راکتور و تعیین خواص محصول می باشد. لذا پیشبینی صحیح پروفایل دما می تواند اهمیت بسیار بالایی داشته باشد.پارامتر بعدی که به بررسی آن می پردازیم درصد تبدیل است. درصد تبدیل نقش بسیار تعیین کننده ای درتعیین خواص محصول نهایی و همینطور بهینه بودن فرآیند دارد. در راکتور صنعتی مورد بررسی ما درصد تبدیل نهایی ۳۳٪ می باشد. و مقدار نهایی که مدل پیشبینی کرده ۳۲٪ است. مشاهده می شود که در مورد درصد تبدیل هم پیشبینی نسبتا خوبی انجام شده است.

۴- نتیجه گیری

با توجه به دقت خوب مدل در پیشبینی رفتار راکتور واقعی، لذا مدل شرح داده شده می تواند ابزار مناسبی جهت شبیه سازی فرآیند راکتور صنعتی و همینطور بهینه سازی فرآیند مورد نظر باشد. همانطور که می دانیم مدل سازی فرآیند های صنعتی بهترین روش جهت پیشبینی تاثیر تغییرات اعمالی در شرایط عملیاتی فرآیند بر خواص محصول نهایی می باشد . و با توجه به درستی پیشبینی های مدل بسط داده شده در اینجا، لذا این مدل می تواند به عنوان ابزار مناسبی جهت پیشبینی فرآیند راکتور مورد نظر ، استفاده شود.

مراجع

[1] Mark Herman, F., *Encyclopedia of Polymer Sci. and Tech.*, John Wiley & Sons, Vols. 1-4, Part 1, 3rd Edition, 2003.

[2] Kiparissides, C. & others, *"A Comprehensive Mathematical Model for a Multizone Tubular High Pressure LDPE Reactor"*, Chem. Eng. Comm., Vol. 121, pp. 193-217, 1993.

[3] Lee Kiu , H., Marano, P., John JR., *Polymerization Reactors and Processes*, ACS Symposium Series, 1979.

[4] Van Erdeghem Peter M.M. & others, *"Detailed Steady-State Simulation of Tubular Reactors for LDPE Production: Influence of Numerical Integration Accuracy"*, J Comp. and Chem. Eng., Vol.37, pp. 40-47, , 2011.

[۵] حدادی اصل، وحید. **طراحی راکتورهای پلیمریزاسیون**. ویرایش اول. انتشارات دانشگاه امیرکبیر. پاییز ۸۶.

[۶] عابدینی حسین، شاهرخی محمد، امامی مهرسا. **بررسی پارامترهای موثر بر طراحی راکتور حلقوی در پلیمر شدن توده پروپیلن با کاتالیزور زیگلر-ناتا**. مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ش ۴، سال بیست و دوم، ص ۳۲۱.