طراحی پایلوت پلنت اتیل بنزن

امیر فرشی[1]*، حمید گنجی[1]، جعفرصادق زاده اهری[1]
۱. پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده مهندسی فرآیند
Farshia@ripi.ir

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

چکیده

اتیل بنزن ماده اولیه تولید منومر استایرن می باشد که استفاده از آن هر ساله در حال افزایش است. این ماده از الکیلاسیون بنزن در مجاورت اتیلن تولید می گردد. یکی از ابزارهایی که می توان به توسعه این فرآیند کمک قابل ملاحظه ای نماید، نرم افزار شبیه سازی این فرآیند است.

طراحی پایلوت پلنت اتیل بنزن بر اساس مدل سازی و شبیه سازی راکتورها با استفاده از انطباق پذیری بین داده های مدل سازی و داده های تجربی واحد صنعتی انجام شده است ثابت های مدل سینیتیکی بر اساس داده های تجربی تنظیم شدند و مدل سینیتیکی مناسب بدست آمد. طراحی راکتورها بر اساس مدل سازی راکتورها انجام شده و مقادیر قطر، ارتفاع راکتور و وزن کاتالیست محاسبه شده اند. هر راکتور شامل دو سری بستر کاتالیست می باشد، جهت انعطاف پذیری عملیات با راکتورها، هر بستر کاتالیست در یک راکتور در نظر گرفته شده که کلاً پایلوت شامل چهار سری راکتور می باشد.

جهت طراحی مبدلهای حرارتی پایلوت از نرم افزار HTFS استفاده شد و همچنین کلیه اطلاعات لازم دیگر جهت تکمیل بسته طراحی پایه جمع بندی شده است که شامل اطلاعات فلسفه کنترل، شرح فرآیند، اطلاعات فنی کلیه دستگاهها (راکتور ، مبدلها و...) اطلاعات ابزار دقیق، دیاگرامهای فرآیندی PFD و P&IDS و فلسفه کلی ایمنی پایلوت می باشد.

کلمات کلیدی: پایلوت پلنت، اتیل بنزن، طراحی پایه، مدل سازی، بنزن

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 استایرن می باشد [1]. اتیل بنزن مایعی بیرنگ است که بویی شبیه به بنزین دارد و در هوا با غلظت حجمی کمتر از 2ppm موجود است. اتیل بنزن در نفت خام به میزان کمی وجود دارد و علاوه بر ساخت استایرن استفاده های دیگری از قبیل ساخت استوفن، دی اتیل بنزن، استات سلولوز و غیره دارد [2].

تقاضا برای اتیل بنزن در جهان بطور متوسط سالانه ۴/۳ درصد رشد دارد و پیش بینی شده است که در سال ۲۰۰۳ به حدود ۲۵ میلیون تن برسد [3].

معمولاً فرآیند آلکیلاسیون بنزن برای تولید اتیل بنزن شامل سه مرحله است [4].

۱. مرحله آلیکلاسیون برای واکنش بنزن با اتیلن
۲. مرحله ترانس آلکیلاسیون که در آن پلی اتیل بنزن ها (به طور عمده دی اتیل بنزن و تری اتیل بنزن) در فرآیندی معکوس آلکیلاسیون و در حضور بنزن به اتیل بنزن تبدیل می شوند.
۳. مرحله تفکیک که بنزن واکنش نداده، پلی اتیل بنزن ها و ترکیبات دیگر از هم جدا می شوند و اتیل بنزن با درجه خلوص بالا بدست می آید.

کاتالیست بکار گرفته در این فرآیند (کلرید آلومینیوم) بسیار خورنده است و احتیاج به دستگاه های گران قیمت و مقاوم در برابر اسید دارد [1]. در سالهای اخیر تحقیقات فراوانی روی کاتالیست های مختلف و کارایی آنها صورت گرفته است و کاتالیست های زئولیتی مورد توجه خاصی قرار گرفته اند[6,5].

یکی از ابزارهایی که می تواند به توسعه این فرآیند کمک قابل ملاحظه ای نماید نرم افزار شبیه-سازی این فرآیند است. با داشتن چنین نرم افزاری می توان رفتار سیستم را در اثر تغییرات احتمالی بررسی نمود و از آن در طراحی پایلوت و واحدهای جدید استفاده نمود. این فرآیند بوسیله بعضی از محققان شبیه سازی شده است اما به دلیل استفاده از کاتالیستها و سنتیک های متفاوت استفاده از آنها برای هر واحد صنعتی امکان پذیر نیست. به همین دلیل نیاز به نرم افزای مناسب برای شبیه سازی واحد اتیل بنزن موجود در مجتمع فوق تنها مجتمع تولید کننده اتیل بنزن کشور می باشد احساس می شد که با پیشنهاد آن واحد صنعتی نرم افزار موجود تهیه گردید، از نرم افزار فوق جهت طراحی راکتورها استفاده شده یکی دیگر از روشها که جهت طراحی پایلوت پلنت قابل استفاده بود، روش کاهش مقیاس scale-down واحد صنعتی بود، که روش فوق نیاز به بعضی از پارامترها در تعیین مقادیر گروههای بدون بعد دارد .

شرح فرآیند پایلوت

در شکل (۱) دیاگرام PED پایلوت ارائه شده است که شرح فرآیند پایلوت به صورت زیر است:
اتیلن با دبی جرمی۱۷/۹۵ kg/hrو فشار bar ۴۰ در درجه حرارت ۶۹°C از OSBL گرفته شده و به دو قسمت مساوی تقسیم می گردد. اولین قسمت با مقدار 8.9 kg/hr در تحت شرایط کنترل دبی به راکتورهای اول و دوم تزریق می گردد که جهت راکتور اول به مقدار 66% ورودی و جهت بستر دوم 33% مقدار ورودی تزریق می گردد. اتیلن تزریقی به بستر اول (راکتور اول) R-101A قبل از تزریق با بنزن در دمای ۲۱۴°C در یک مخلوط کننده static مخلوط می گردد. بنزن خوراک با دمای ۱۴۵ °C و فشار ۴۰barg از O.S.B.L دریافت شده و بعد از گرم شدن در مبدل حرارتی E-101 با HPS دمای آن به ۱۹۶°C رسیده و سپس در مبدل حرارتیE-102 با جریان خروجی از راکتورهای اول و دوم تبادل حرارت نموده و با دمای۲۱۴°C به خط جریان اتیلن تزریق می گردد. محصول خروجی از راکتورهای R-101A/B بعد از تبادل حرارت در E-102، با خط جریان اتیلن، مخلوط شده و به راکتور الکیلاسیون بعدی منتقل می شود. اتیلن به راکتور چهارمی نیز جهت ادامه واکنش به مقدار 32% اتیلن ورودی به راکتورهای R-102A/B تزریق می گردد. جهت پخش کردن اتیلن در بسترها از توزیع کننده perforated استفاده شده است. که توزیع مناسب اتیلن جهت انجام واکنش ضروری می باشد. البته چون قطر راکتورها کمتر از ۲۰cm شده است، مشکلات در ارتباط با توزیع اتیلن وجود نخواهد داشت. محصول خروجی از راکتورهای الکیلاسیون سری دوم (R-102A/B) بعد از کاهش فشار و تبادل حرارت با خوراک ورودی به راکتورهای ترانس الکیلاسیون و در نهایت خنک کردن بوسیله آب (CWS) بهتانکTK-101 منتقل می گردد. راکتورهای ترانس الکیلاسیون نیز جهت تبدیل پلی اتیلن بنزن ها به اتیلن بنزن با استفاده از جریان بنزن بکار برده می شوند. بدین ترتیب که پلی اتیل بنزن (PEB) به مقدار ۵/۵۶ kg/hr و با فشار ۴۰Bar با بنزن به مقدار ۱۲۸/۵ kg/hrمخلوط شده (نسبت بنزن به PEB، ۸ می باشد) و بعد از تبادل در مبدل حرارتیE-103 با دمای ۲۱۸°C وارد سه سری راکتور ترانس الکیلاسیون پلی اتیلن بنزن می گردد، محصول خروجی در نهایت با آب سرد شده و بعد وارد تانک ذخیره TK-102 می گردد . واکنش الکیلاسیون بنزن گرمازا بوده ولی واکنش ترانس الکیلاسیون گرماگیر می باشد .

راکتورها و کاتالیست

بخش راکتور پایلوت دو بخش الکیلاسیون و ترانس الکیلاسیون دارد. راکتورهای الکیلاسیون به صورت سری قرار دارند و دارای دو بستر کاتالیستی هستند (در پایلوت هر بستر در یک راکتور قرار داده شده تا عملیات آن راحتر باشد). راکتور ترانس الکیلاسیون بزرگتر از هر یک از الکیلاسیون بوده و دارای سه بستر کاتالیستی (هر بستر در یک راکتور و سه بستر به صورت سری) می باشد. جریان در راکتورها از پائین به بالا می باشد. در شکل (۱) راکتورهای الکیلاسیون R-101A/B, R-102 A/B نشان داده شده است. کاتالیست مورد استفاده از نوع زئولیت و با نام تجارتی UOK4000 بوده که تحقیقات مربوط به آن توسط Unocal و ساخت آن توسط شرکت UOP انجام گرفته است. مدت زمان کارکرد کاتالیست قبل از اینکه نیاز به احیاء باشد (cycle time) یکسال و طول عمر آن سه سال بیش بینی شده است.

مدل سازی و سنیتیک واکنشها [7]

واکنشهای اصلی در قسمت الکیلاسیون عبارتند از:

واکنش (۱) $Et + BZ \rightarrow EB$

واکنش (۲) $Et + EB \rightarrow DEB$

واکنش (۳) $Et + DEB \rightarrow TEB$ پ

که در واکنشها بالا، Et، BZ، EB، DEB و TEB به ترتیب معرف اتیلن، بنزن-اتیل بنزن-دی اتیل بنزن و تری اتیل بنزن می باشد.

معادلات موازنه جرم، انرژی و افت فشار در بستر ثابت نوشته شدند، که معادلات دیفرانسیل درجه اول می باشند که به روش Rung-kutta حل گردیدند.

واکنشهای انجام شده در قسمت ترانس الکیلاسیون (راکتورهای R-103 A/B/C) به صورت زیر است:

مسأله اصلی در شبیه سازی راکتور داشتن سنیتیک مناسب واکنشها است. با توجه به اینکه هیچ کدام از سنیتیک های موجود در منابع بطور دقیق بر شرایط واحد صنعتی منطبق نبود، با استفاده از تکنیکهای بهینه سازی نرم افزار Matlab معادلات سرعت موجود اصلاح شدند. این تکنیک بهینه سازی عبارت بود از بدست آوردن بهترین پارامترهای معادلات سرعت واکنش که کمترین خطاء را با داده های تجربی داشته باشند. بدین منظور تابع هدف تعریف شد که عبارت بود از تفاوت درصد وزنی اجزای خروجی از راکتور حاصل از مدل و داده های تجربی، سپس برنامه ای تحت Matlab نوشته شد تا با تغییر پارامترهای معادلات سرعت این تابع هدف کمترین مقدار شود که با انجام این کار معادلاتی برای واکنش های (۱) و (۲) بدست آمد، لازم به ذکر است که به دلیل ناچیز بودن مقدار TEB می توان از واکنش شماره (۳) صرفنظر کرد.

واکنش (۴) $DEB + BZ \rightarrow 2EB$

واکنش (۵) $TEB + 2BZ \rightarrow BEB$

در این قسمت نیز با استفاده از روش بهینه سازی سنیتیک مناسب بدست آمد. معادلات سرعت برای واکنشهای شماره ۴ و ۵ بدست آمدند .

بعد از بدست آوردن معادلات مدل و پارامترهای مورد نیاز برنامه کامپیوتری به زبان فرترن تهیه شد تا با استفاده از آن مدل حل شود و مقادیر خروجی از راکتورها از قبیل دما، درصد اجزاء، فشار و همچنین پروفیل آنها در راکتور بدست آید . از این برنامه برای طراحی پایلوت نیز استفاده شد .

جهت نشان دادن قابلیت کاربرد مدل سازی انجام شده جهت طراحی راکتورها، داده های خروجی راکتورهای R-101 ، R-102 و R-103 بر اساس اطلاعات واحد صنعتی با داده های حاصل از مدل در جداول زیر جهت راکتورها مورد مقایسه قرار گرفته اند .

جدول ۱- داده های خروجی راکتور R-101

Data	۷۹/۷/۹ Plant model	۷۹/۷/۱۱ Plant model	۷۹/۷/۱۹ Plant model
T(°C)	252.3 2547	252.9 254.8	252.3 254.3
Wt% BZ	89.11 87.2	89.1 87.02	89.1 87.3
Wt% EB	9.86 10.05	9.8 10.1	9.8 9.9
Wt% PEB	0.5 0.49	0.51 0.49	0.51 0.48

جدول ۲- داده های خروجی راکتور R-102

Data	۷۹/۷/۹ Plant model	۷۹/۷/۱۱ Plant model	۷۹/۷/۱۹ Plant model
T(°C)	255.7 256.7	256.9 257.6	256.4 256.8
P (bar)	36 36.09	36 36.04	36 36.2
% BZ	79.7 77.7	79.7 77.4	79.7 77.9
% EB	18.21 18.3	18.21 18.53	18.21 18.13
% PEB	1.33 1.6	1.33 1.63	1.33 1.65

جدول ۳- داده های خروجی راکتور R-103

Data	۷۹/۷/۱۱ Plant model	۷۹/۷/۱۵ Plant model	۷۹/۷/۲۹ Plant model
P (bar)	35 34.8	35 34.2	35 34.9
% BZ	93.69 93.4	93.69 93.45	93.69 93.41
% EB	3.46 3.6	3.48 3.5	3.48 3.62
% PEB	1.98 2.11	1.98 2.17	1.98 2.10
X PEB	84.17 84.9	84.17 82.34	84.17 85.48

همانطور که از جداول مشخص است، انطباق پذیری بین داده های مدل و داده های واحد صنعتی وجود دارد.

طراحی پایلوت

با توجه به برنامه شبیه سازی تهیه شده در پیش بینی نتایج واحد با استفاده از نرم افزار فوق ابعاد و دیگر پارامترهای مورد نیاز راکتورهای پایلوت تعیین گردیدند.

طراحی پایلوت برای ۳۰۰ کیلوگرم در ساعت بنزن ورودی انجام شده است و مقدار اتیلن ورودی بر اساس نسبت بنزن به اتیلن ورودی تعیین شدند.

$\frac{Bz}{Et} = 6 \rightarrow$ کل اتیلن=17.95 kg/hr

با توجه به اینکه مقدار اتیلن ورودی به چهار بستر به ترتیب ۳۰ ، ۲۰ ، ۳۰ و ۲۰ می باشد، مقدار اتیلن ورودی به هر بستر بدست می آید. با استفاده از نرم افزار تهیه شده و میزان جریانهای محاسبه شده در بالا ابعاد راکتور و میزان کاتالیست مورد نیاز در هر بستر و مشخصات جریانهای خروجی بدست می آید که در

جدول (۱-۳) مشخصات راکتور و جریانها در حالت پایلوت برای راکتورهای R-101 و R-102 نشان داده شده است. جهت بدست آوردن اندازه راکتور پایلوت از روش بهینه سازی Matlab استفاده شده است .

جدول ۴- مشخصات راکتور و جریانها در حالت پایلوت(R-101,R-102)

BZ to R101 (kg/hr)	300
Et to R-101, Bed 1, (kg/hr)	5.387
Et to R-101, Bed 2, (kg/hr)	3.591
Et to R-102, Bed 1, (kg/hr)	5.387
Et to R-102, Bed 2, (kg/hr)	3.591
R101 inlet T(^{o}C)	212
R102 outlet T (^{o}C)	217
Number of Beds in Each Reactor	2
Height of bed (m)	1
Diameter of bed (m)	0.168
Weight of catalyst Weight (kg)	11.40
Total Catalyst Weight (kg)	45.6
EB in R102 Effluent (kg/hr)	59.17
PEB in R102 Effluent (kg/hr)	5.561
R101 outlet T(^{o}C)	255.38
R102 outlet T(^{o}C)	257.29

جدول ۵- درصد وزنی اجزائی در خروجی راکتور پایلوت R101 و R102

	خروجی R101(A/B)	خروجی R102(A/B)
Wt%BZ	86.96	77.37
Wt%EB	10.21	18.62
Wt%PEB	.50	1.70
Other	2.33	2.31

جهت راکتورهای ترانس الکیلاسیون نیز بر اساس مقدار پلی اتیلن بنزن تولیدی در پایلوت راکتورهای ترانس الکیلاسیون طراحی شدند. جدول (۳-۳) مشخصات راکتور و جریانها در حالت پایلوت برای راکتوررانشان می دهد.

جدول ۶- مشخصات راکتور R103 و جریانها در حالت پایلوت

BZ to R103 (kg / hr)	128.5
PEB to R103 (kg / hr)	5.562
R103 inlet T(^{0}C)	218
Number of Beds	3
Height of bed (m)	1
Diameter of bed (m)	0.194
Weight of catalyst in each bed (kg)	17.30
Total Catalyst Weight (kg)	51.90
R103 outlet T (^{0}C)	215
EB in R103 Effluent (kg / hr)	4.79
Percent Conversion of PEB	84.17

جدول ۴-۳- درصد وزنی اجزای خروجی از R-103 در راکتور پایلوت

Wt% BZ	93-42
Wt% EB	3.57
Wt% PEB	2.13
Other	0.88

منظور از other در جدول فوق مجموع غیرآروماتیک ها تتراتیل بنزن، دی فنیل و مواد سنگین می باشد.

بحث و نتیجه گیری

۱. بر اساس طراحی راکتورهای انجام شده، Data sheet مربوط به راکتورها تهیه گردید. همچنین بر مبنای ۳۰۰ kg/hr بنزن ورودی، اندازه خطوط فرآیندی (Line sizing) طراحی ادوات فرآیندی مورد نیاز جهت پایلوت که شامل یکسری مبدلهای حراراتی جهت گرم کردن بنزن و همچنین خنک کردن محصولات خروجی از راکتورها می باشد بوسیله نرم افزار HTFS طراحی گردیدند.

۲. *حداقل اندازه لوله جهت یافتن اتصالات تبدیل مربوط" ۱/۲ انتخاب شد*

۳. در فرآیند پایلوت جهت صرفه جویی در انرژی مصرفی از انرژی محصولات خروجی استفاده شده است.

۴. همچنین جهت نگهداری محصولات مخازن ذخیره مربوط طراحی شدند

۵. جهت اختلاط گاز- مایع از مخلوط کننده مسیر (static) استفاده شده است.

۶. مدارک لازم جهت طراحی پایه شامل:

((scope of work), (feed & product characterization), (process description) و (control philosophy) دیاگرامهای فرآیندی PFD و P & ID، ایمنی فرآیند (Safety) ابزار دقیق، برق، اطلاعات فرآیندی دستگاهها، مکانیک و layout پایلوت تهیه شدند.

با مدل سازی و شبیه سازی واحد اتیل بنزن، امکان طراحی و شبیه سازی واحد فوق بر اساس تکنولوژی Uop و کاتالیسهای شناخته شده فرآیند وجود دارد و بدین ترتیب قسمتی از دانش فنی واحد تولید اتیل بنزن بدست آمده است که حائز اهمیت می باشد.

نرم افزار شبیه سازی تهیه شده جهت طراحهای واحدهای مختلف اتیل بنزن قابل استفاده است. روش فوق جهت کشور ما که صاحب تکنولوژی نمی باشد، بهترین روش جهت دستیابی به تکنولوژی می باشد. البته جهت دستیابی به دانش فنی واحد فوق پایلوتها طراحی شده باید ساخته شوند تا میزان انحرافات از نرم افزار تهیه شده در عمل مشخص شود.

منابع و مراجع

1. Australian petrochemicals, petroleum and Chemical Corporation, Internet (2000).

2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxic Cological Prfile for Ethylbenzene, Atlanta, Internet (1999).

3. K.L.Ring, J.Surdik, "Chemical Economics Handbook", Internet (1999).

4. Exonmobil Chemical, Basic Chemicals and Intermediates Technology, Internet (2000).

5. Y.Zhuang, D.Wu, " Benzene Alkylation With Diluted Ethylene over ZSM-5 Catalyst", Huaxue Faanyng 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 Alkylation of Benzene with Zeolit.

۷. شبیه سازی راکتورهای فرآیند الکیلاسیون بنزن جهت تولید اتیل بنزن برای یک واحد صنعتی، ح- گنجی، ج- صادق زاده اهری، ۱- فرشی- نشریه انرژی ایران- سال هشتم- شماره ۱۸- بهمن ماه ۱۳۸۲.