نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

مدلسازی تجربی در راکتورهای PVC پتروشیمی بندرامام برای افزایش میزان Yield و کاهش سیکل زمانی هربچ

محمدعلی محمدجعفری*

صندوق پستی ۳۱۴ بندرماهشهر، پتروشیمی بندرامام، خدمات فنی شرکت بسپاران
MAMohammadJafari@basparan.bipc.org.ir

چکیده

مدلسازی تجربی در راکتورهای PVC پتروشیمی بندرامام برای افزایش میزان Yieldوکاهش سیکل زمانی هربچ افزایش تولید PVC در هر بچ (Yield) باعث افزایش تولید واحد و نیز کاهش قیمت تمام شده محصول خواهد شد. در این مقاله راهکارها و روشهای دستیابی به تولید بیشتر در راکتورهای PVC سوسپانسیونی پتروشیمی بندرامام، بمنظور افزایش بهره وری و سوددهی تولید کنندگان PVC ارائه شده است. ابتدا شرایط واقعی فرآیند نظیر پروفایل دمائی واکنش پلیمریزاسیون بررسی و همچنین محاسبات سینیتیکی مربوط به آغازگرهای مصرفی در راکتورها انجام گردید. سپس با تغییرات لازم در بعضی از پارامترهای مؤثر و اساسی، بویژه فرمولاسیون شارژ آغازگرهای مصرفی یعنی تغییر در نسبت میزان مصرف آغازگرهای MYPC و LP و همچنین تغییر در پروفایل دمای واکنش پلیمریزاسیون (ایجاد یک Ramp دمائی درابتدای واکنش)، سیکل زمانی هربچ از گرید S-6558 کاهش و میزان Yield در راکتورها افزایش یافته است. تغییر در پارامترهای عملیاتی، بصورت پله ای و در راکتورهای ۲۰۰ مترمکعبی پتروشیمی بندرامام انجام گردید. بااعمال تغییرات مذکور در شرایط واکنش پلیمریزاسیون، روزانه به مقدار ۵۶ تن به تولید واحد PVC بندرامام اضافه گردید.

کلمات کلیدی: پلی وینیل کلراید، سیکل زمانی، بازده ،فرمولاسیون، آغازگر، پروفایل دما

مقدمه

در دهه اخیر، استراتژی توسعه اقتصادی کشور ما، بر روی رشد و توسعه صنعت پتروشیمی بوده، و بدون اغراق می توان گفت که در حال حاضر شاهد عصر طلائی توسعه این صنعت می باشیم. تاسیس و استقرار مجتمع های پتروشیمی در مناطق مختلف کشور باظرفیتهای بالا دلیل این ادعا می باشد. یکی از مهمترین شاخه صنایع پتروشیمی، صنعت پلیمر بوده، که در این راستا می توان پلی وینیل کلراید PVC را از مهم ترین و سود آورترین محصول پلیمری به حساب آورد. واحد PVC پتروشیمی بسپاران بندرامام تحت لیسانس شرکت huls آلمان درسال ۱۳۷۳ شروع به تولید نمود. ظرفیت تولیداین واحدطبق طراحی برابر ۱۷۵۰۰۰ تن محصول پی وی سی سوسپانسیونی در سال می باشد. همچنین این واحد توانائی تولید شش گرید مختلف PVC رادارا می باشد که سه تا از این گریدها جزء گریدهای سخت(Rigid) و سه تای دیگر جزء گریدهای نرم(Soft) می باشند. کاهش سیکل زمانی هربچ از ۱۰/۵۸ ساعت به ۹/۷۵ ساعت برای تولید پی وی سی گرید S-6558 در واحد PVC شرکت پتروشیمی بسپاران بندرامام از جمله اهداف مهم این مقاله بوده است .

افزایش مقدارYield و نیز کاهش زمان پلیمریزاسیون درهر بچ ازگرید S-6558 درراکتورهای واحد PVC پتروشیمی بندرامام

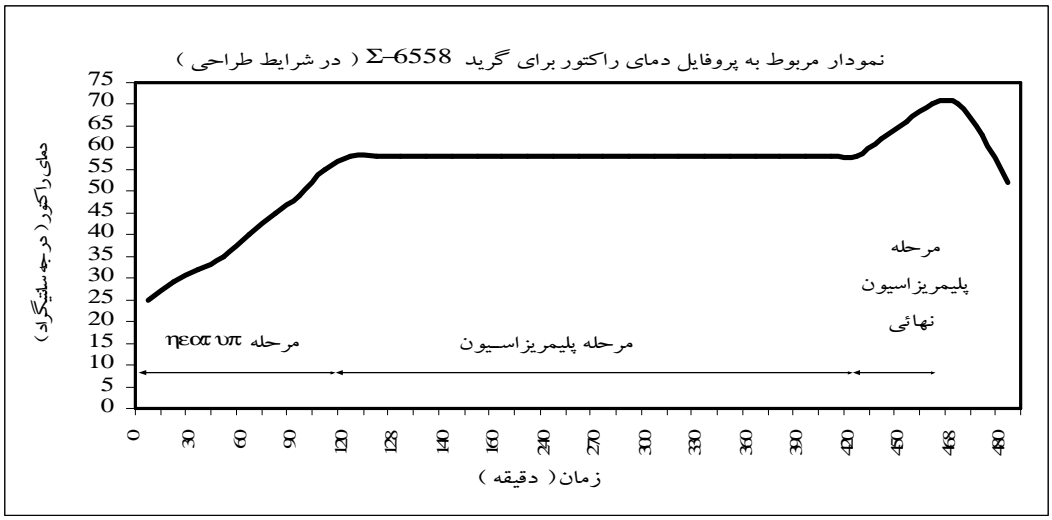
بررسی فرآیند پلیمریزاسیون واحد PVC بندرامام در شرایط طراحی

در راکتورهای واحد PVC طبق طراحی برای گرید S-6558(گرید مبنا)، دو نوع آغازگر از نوع پراکسیدی با نامهای MYPC (Di-MyristylperoxyDicarbonate)، LP (Diluaryl-Peroxide) مصرف می شود. آغازگر MYPC دارای نیمه عمر کمتری نسبت به آغازگر LP می باشد. در واقع دارای سرعت تجزیه بیشتری می باشد. دمای واکنش پلیمریزاسیون در گرید S-6558 برابر ۵۸ درجه سانتیگراد می باشد. درمرحله Heat UP به محض رسیدن دمای راکتور به دمای تعریف شده برای واکنش (۵۸ درجه سانتیگراد برای گرید S-6558) عملیات گرم کردن راکتور از طریق ژاکت قطع و سرد کردن راکتور بااستفاده از آب خنک (با دمای حدود ۲۵ درجه سانتیگراد) در ژاکت راکتور و نیز پوسته رفلاکس کندانسور متصل به بالای راکتور در تمام طول مدت پلیمریزاسیون ادامه دارد. درابتدای پلیمریزاسیون نقش اصلی را آغازگر MYPC دارد و نقش آغازگرLP عمدتا" در انتهای مرحله واکنش پلیمریزاسیون و بخصوص در زمان مرحله واکنش پلیمریزاسیون نهایی می باشد. بر اساس Recipe طراحی، میزان مصرف آغازگر MYPC برابر ۵۲۹ ppm (براساس میزان مونومر مصرفی) و میزان مصرف آغازگر LP برابر ۲۰۶ ppm می باشد. زمان پلیمریزاسیون نیزپنج ساعت و وپلیمریزاسیون نهایی برابر ۴۰ دقیقه بوده است. بنابراین مدت زمان کل پلیمریزاسیون برابر پنج ساعت و چهل دقیقه می باشد. در صد تبدیل نیز برابر ۸۸ درصد و میزان Yield در هر بچ حدود ۵۹/۴ تن می باشد بمنظور کوتاه نمودن زمانهای واکنش درمراحل پلیمریزاسیون و پلیمریزاسیون نهایی و همچنین افزایش در صد تبدیل واکنش در راکتورها نسبت به طراحی واحد، بررسیهای علمی و تجربی انجام گردید و با تغییراتی در پروفایل دمائی واکنش پلیمریزاسیون و همچنین فرمولاسیون شارژ راکتورهای واحد PVC شرکت پتروشیمی بندرامام نتایج مثبت و قابل قبولی حاصل گردید .

بررسی پروفایل دمائی واکنش وهمچنین میزان مصرف آغازگرهای MYPC و LP ارائه شده توسط شرکت صاحب لیسانس

طبق طراحی پروفایل دمای واکنش پلیمریزاسیون شامل سه مرحله یعنی مرحله Heat Up، پلیمریزاسیون و مرحله پلیمریزاسیون نهائی می باشد. مدت زمان مرحله Heat Up حدود ۲ ساعت می باشد میزان سرعت واکنش و همچنین میزان درصد تبدیل واکنش در این مرحله کم می باشد.

در مرحله پلیمریزاسیون که مدت زمان آن طبق طراحی حدود ۵ ساعت می باشد، پروفایل دما بصورت ایزوترمال و برابر۵۸ درجه سانتیگراد می باشد. این مرحله اصلی ترین مرحله از واکنش پلیمریزاسیون می باشد و بیشترین درصد تبدیل واکنش دراین مرحله انجام می شود. زیرا مدت زمان این مرحله طولانی است و میزان دما نیزنسبتا بالاست. در مرحله پلیمریزاسیون نهائی نیز مانند مرحله Heat Up پروفایل دما بصورت افزایشی است. اما دما در این مرحله از ۵۸ درجه سانتیگراد شروع و تا ۷۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد. طبق طراحی مدت زمان این مرحله برابر ۴۰ دقیقه میباشد . مطابق پروفایل دمائی که در این منحنی نشان داده شده است، مجموع زمان هرسه مرحله مذکور برابر ۷/۶۶ ساعت می باشد.



شکل ۱- نمودارمربوط به پروفایل دمای راکتور در یک بچ(طبق طراحی)

حال برای بررسی چگونگی وضعیت میزان آغازگر مصرف شده درطول بچ ومیزان آغازگر باقیمانده درانتهای هرمرحله، ابتدا باید نیمه عمر آغازگرهای MYPC و LP را درشرایط دمائی هر سه مرحله بصورت جداگانه محاسبه گردد.

ابتدا نیمه عمر هر دو آغازگر را در شرایط دمائی مرحله Heat Up محاسبه و با یکدیگر مقایسه می نمائیم. در این مرحله دمای راکتور متغیر و دارای پروفایل افزایشی می باشد. معمولا میزان دما از ۲۵ درجه سانتیگراد شروع و تا ۵۸ درجه سانتیگراد ادامه می یابد. برای ساده شدن محاسبات در این مرحله، مقدار دما را متوسط مقادیر ۲۵ و۵۸ درجه سانتیگراد یعنی ۴۱/ ۵ درجه سانتیگراد درنظر می گیریم.

نیمه عمر آغازگر MYPC دردمای متوسط مرحله Heat Up :

$K_d = K_o * EXP (-E_a / RT)$
$K_o = 2.82*10^{15}$ l / sec $E_a = 124.1$ Kj / mol
$R = 8.314 * 10^{-3}$ Kj / mol ^oK

متوسط دمای راکتور درمرحله Heat Up :
$T=(58 +(25/2))= 41.5\ ^oC = 314.5\ ^oK$

$K_d = 2.82*10^{15}*EXP (-124.1/(8.314*10^{-3}*314.5)) =6.8*10^{-6}$

بنابراین نیمه عمر آغازگر MYPC دردمای متوسط مرحله Heat Up برابر است با :

$t_{1/2} = \ln2/K_d = 0.693 /(6.8*10^{-6}) = 101911$ ثانیه $= 2.83$ ساعت

نیمه عمر آغازگر LP دردمای متوسط مرحله Heat Up :

$T=(58 +(25/2))= 41.5\ ^oC = 314.5\ ^oK$
$K_d = 3.92 * 10^{14}*EXP(-123.37/(8.314*10^{-3}*314.5)) = 12.42 * 10^{-7}$

بنابراین نیمه عمر آغازگر LP دردمای متوسط مرحله Heat Up برابر است با :

$t_{1/2} = \ln2/K_d = 0.693 / 12.42 * 10^{-7} = 557971$ ثانیه $= 155$ ساعت

نیمه عمر آغازگر MYPC درمرحله پلیمریزاسیون (۵۸ درجه سانتیگراد) :

$K_{d\ (MYPC)} = 2.82 * 10^{15} * EXP -(124.1/ (8.314*10^{-3}*(273+ 58))) = 7.087 * 10^{-5}$

بنابراین نیمه عمر آغازگرMYPC درمرحله پلیمریزاسیون(دمای ۵۸ درجه سانتیگراد) برابر است با :

$t_{1/2(MYPC)} = \ln2 / Kd = 0.693/7.087 * 10^{-5} = 9778.5$ ثانیه $= 2.7$ ساعت

نیمه عمر آغازگر LP درمرحله پلیمریزاسیون (۵۸ درجه سانتیگراد) :

$K_{d\ (LP)} = 3.92 * 10^{14} * EXP (-123.37 / 8.314 * 10^{-3}(273+58)) = 12.9 * 10^{-6}$

بنابراین نیمه عمر آغازگرLP درمرحله پلیمریزاسیون(دمای ۵۸ درجه سانتیگراد) برابر است با :

$t_{1/2(LP)} = \ln2/K_d = 0.693 / 12.9 * 10^{-6} = 53721$ ثانیه $= 14.9$ ساعت

لازم به توضیـــح است که بیشترین میزان درصد تبـــدیل واکنش در این مرحله بدست می آید زیرا در این مرحله دما برابر ۵۸ درجه سانتیگراد و مدت زمان واکنش پلیمریزاسیون در این مرحله طولانی است.

همانگونه که محاسبات نشان می دهند در مرحله پلیمریزاسیون، نیمه عمر آغازگر MYPC نسبت به آغازگر LP در دمای ۵۸ درجه سانتیگراد (دمای واکنش) ۱۴۶/۳ ساعت کمتر می باشد. پایان واکنش پلیمریزاسیون زمانی است که $x = x_f$ گردد و فشار راکتور از وضعیت نسبتا ثابت به حالت رو به کاهش تبدیل می شود.

نیمه عمر آغازگر MYPC درمرحله پلیمریزاسیون نهائی (بطور متوسط ۶۵ درجه سانتیگراد) :

$K_d = 2.82 * 10^{15} * EXP (-124.1 / (8.314 * 10^{-3} * 3338)) = 18.6 * 10^{-5}$

بنابراین نیمه عمر آغازگرMYPC درمرحله پلیمریزاسیون نهائی (متوسط شرایط دمائی ۶۵ درجه سانتیگراد) برابر است با :

$t_{1/2}= 0.693 / 18.6 * 10^{-5} = 3725$ ثانیه $= 1.034$ ساعت

نیمه عمر آغازگر LP درمرحله پلیمریزاسیون نهائی (بطور متوسط ۶۵ درجه سانتیگراد) :

$K_d = 3.92 * 10^{14} * EXP (-123.37 / (8.314 * 10^{-3} * 338)) = 30.2 * 10^{-6}$

بنابراین نیمه عمر آغازگرLP درمرحله پلیمریزاسیون نهائی (متوسط شرایط دمائی ۶۵ درجه سانتیگراد) برابر است با :

$t_{1/2}= 0.693 / 30.2 * 10^{-6} = 22947$ ثانیه $= 6.34$ ساعت

براساس محاسبات فوق، در این مرحله (مرحله پلیمریزاسیون نهائی) نیز نیمه عمر آغازگر MYPC حدود ۳/ ۵ ساعت از آغازگر LP کمتر است .

بررسی وضعیت مصرف آغازگرهای MYPC و LP درراکتورها براساس پروفایل دمائی ارائه شده توسط شرکت صاحب لیسانس

همانگونه که قبلا ذکر گـــردیده بود طبق فرمولاسیـــون طراحی میزان مصرف آغازگر MYPC برابر ppm ۵۲۹ (۳۶ کیلوگرم درهربچ) و مصـرف آغـــازگر LP برابر ppm ۲۰۶(۱۴ کیـــلوگرم درهربچ) می باشد .-

محاسبه میزان آغازگر MYPC مصرف شده و باقیمانده در طول یک بچ (پروفایل دمائی، طبق طراحی) :

محاسبه آغازگر MYPC باقیمانده درانتهای مرحله Heat Up :

$[I] = [I_o] * EXP (-K_d * t)$ میزان آغازگر باقیمانده = I

میزان آغازگر MYPC تزریق شده به راکتور در ابتدای مرحله Heat Up (طبق طراحی):

Io = 36 $K_d = 6.8 * 10 ^ -6$

میزان آغازگرMYPC باقیمانده در راکتوربعداز پایان Heat Up :

[I] =[36] * EXP (-6.8 * 10 ^ -6 * 7200) = 32.4 Kg

- محاسبه میزان آغازگر MYPCباقیمانده درانتهای مرحله پلیمریزاسیون :

[I] =[32.4] * EXP (-7.087 * 10 ^ -5 * 18000) = 6.8 Kg

- میزان آغازگرMYPC باقیمانده درراکتور درانتهای مرحله پلیمریزاسیون نهائی :

[I] = [6.8] * EXP (-18.6 * 10^-6 * 2400) = 5.3 Kg

- محاسبه میزان آغازگر LP مصرف شده وباقیمانده در طول یک بچ (طبق طراحی) :

- محاسبه آغازگر LP باقیمانده درانتهای مرحله Heat Up :

میزان آغازگرLP تزریق شده به راکـتور در ابتدای واکنش پلیمریزاسیون(طبق طراحی): Io = 14 Kg

میزان آغازگرLP موجود درراکتورابتدای مرحله پلیمریزاسیون یا باقیمانده از مرحله Heat Up :

[I] =[14] * EXP (- 12.42 * 10^ -7 * 7200) = 13.88 Kg

- محاسبه آغازگر LP باقیمانده درانتهای مرحله پلیمریزاسیون :

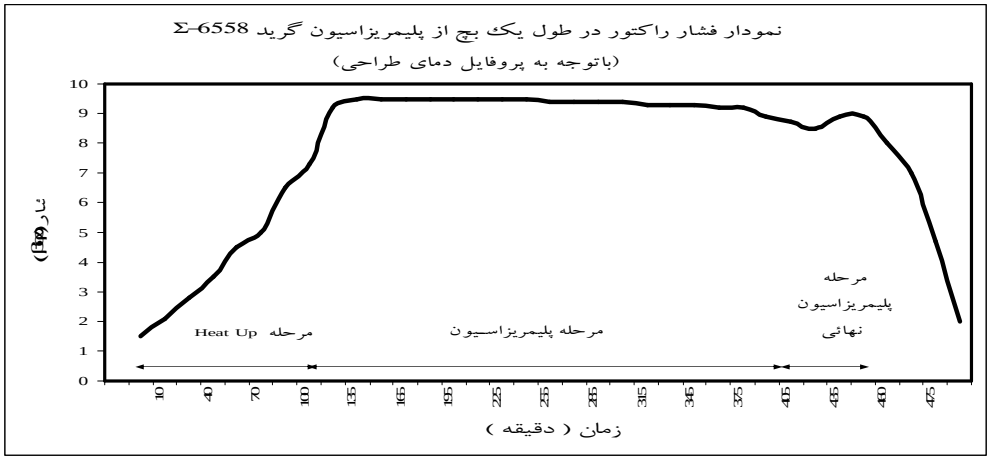
[I] = [13.88] * EXP (-12.9* 10^-6 * 18000) = 11 Kg

- میزان آغازگرLP باقیمانده درانتهای مرحله پلیمریزاسیون نهائی (پایان بچ) :

[I] = [11] * EXP (-18.6 * 10^ -5 * 2400) = 7 Kg

بررسی نمودار فشارراکتوردرطول مراحل مختلف واکنش پلیمریزاسیون (با شرایط طراحی)

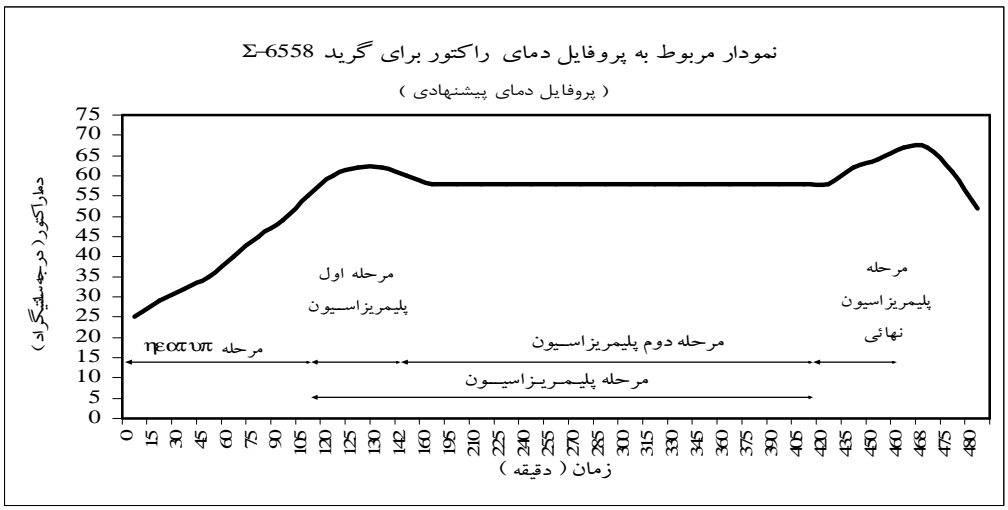
مقدارفشـــارراکتورارتبـــاط مستقیمی با میـزان مونـومروینیل کلـــراید واکنش نـداده موجـود در راکتـــور دارد. هـر چقدر میزان افت فشار در انتهای پلیمریزاسیون بیشتر باشد، میزان مونومر واکنش نداده کمتری در راکتور باقیمانده و در نتیجه میزان درصد تبدیل واکنش یا به عبارتی میزان Yield در هر بچ بیشتر بوده است.



شکل ۲ – نمودار مـربوط به فشارراکتـــور درطـــول بچ باتوجه به پروفایل دمائی و فرمولاسیون طراحی

از نمودارفوق می توان فهمیدکه میزان درصد تبدیل و Yield واکنش درچنین شرایطی چندان زیاد نیست.

تغـییر در پروفـایـل دمـائی راکـتور در طـول یـک بـچ (نسبت به شرایط طراحی)



شکل ۳ – نمودارمربوط به پروفایل دما ی پیشنهادی برای راکتورهای واحد PVC

در پروفایل دمائی پیشنهاد شده، دمای راکتور در ابتدای مرحله پلیمریزاسیون بمدت حدود ۵۰ دقیقـه، از ۵۸ درجه سانتیگراد به ۶۱ درجه سانتیگراد (بطور متوسط) افزوده می گردد.

حال محاسبات مربوط به میزان آغازگر MYPC و LP مصرف شده در طول واکنش و نیز مقدار باقیمانـده در انتهای واکنش را مجددا مطابق با شرایط زمانی و همچنین پروفایل دمائی پیشنهادی انجام می دهیم.

لازم به توضیح است که در محاسبات این مرحله مقادیر آغازگرهای MYPC و LP مصرفی در ابتـدای شـارژ راکتور همان مقادیر تعریف شده در طراحی واحد یعنی ppm ۵۲۹ (۳۶ کیلوگرم) از آغازگر MYPC و ppm ۲۰۶ (۱۴ کیلوگرم) آغازگر LP در هر بچ می باشد .

محاسبـــه میزان آغازگر MYPC مصـــرف شده وباقـــیمانده در هرمرحله از یک بچ (طبق پروفایل دمای پیشنهادی)

-مـــحاسبه آغازگر MYPC باقـــیمانده درانتهای مرحله Heat Up :

بدلیل یکسان بودن شرایط راکتور در این مرحله نسبت به شرایط طراحی، میزان آغازگرMYPC باقیمانده در راکتور در پایان مرحلهHeatUp مشابه وضعیت طراحی خواهد بود:

- محاسبه میزان آغازگر MYPC باقیمانده در انتهای مرحله پلیمریزاسیون I = 32.4 Kg

الف – محاسبـه مقدار آغازگر MYPC باقیمانده در راکتور در انتهای بخش اول مـــرحله پلیمریزاسیون (۶۱ درجه سانتیگراد) :

$K_d = 2.82 * 10 ^ 15 EXP (-124.1 / (8.314 * 10^-3*334)) = 16.5 * 10 ^ -5$

بنابراین نیمه عمر آغازگرMYPC دربخـش اول مرحلـه پلیمریزاسـیون (متوسـط شـرایط دمـائی۶۱ درجـه سانتیگراد) برابر است با :

$t_{1/2} = 0.693 / 16 * 10 ^ -5 = 4331$ ثانیه = 1.2 ساعت

میزان آغازگرMYPC باقیمانده در راکتوردرانتهای بخش اول مرحله پلیمریزاسیون :

$[I] = [32.4] EXP(-16.5 * 10 ^ -5 * 3000) = 18.1$ Kg

ب - محاسبه میزان آغازگر MYPC باقیمانده درانتهای بخش دوم از مرحله پلیمریزاسیون

میزان آغازگرMYPC باقیمانـده در راکتوردرانتهـای بخـش دوم مرحلـه پلیمریزاسـیون (طبـق پروفایـل دمـائی پیشنهادی)

$[I] = [18.1] * EXP (-7.087 * 10^-5 * 15000) = 4.7$ Kg

- میزان آغازگرMYPC باقیمانده درراکتور درانتهای مرحله پلیمریزاسیون نهائی (طبق پروفایل دمائی پیشنهادی):

میزان آغازگرMYPC باقیمانده در راکتوردر انتهای مرحله پلیمریزاسیون نهائی (پایان بچ) :

$[I] = [4.7] * EXP (-18.6 * 10^-6 * 2400) = 3.7$ Kg

بنابراین طبق پروفایل دمائی پیشنهادی از مقدار ۳۶ کیلوگرم آغازگر MYPC مصرف شده در ابتدای واکنش مقدار ۳۲/۳کیلوگرم (معادل ۸۹/۷ درصد) آن مصرف و در نتیجه مقدار ۳/۷ کیلوگرم آن (معادل ۱۰/۳ درصد از کل مقدار اولیه شارژ شده به راکتور) در انتهای بچ در راکتور باقیمانده و مصرف نشده است.

محاسبه میزان آغازگر LP مصرف شده و باقیمانده در هر مرحله از یک بچ (طبق پروفایل دمائی پیشنهادی):

- محاسبه آغازگر LP باقیمانده درانتهای مرحله Heat Up :

شرایط این مرحله مطابق شرایط طراحی است لذا I=13.88 Kg

- محاسبه آغازگر LP باقیمانده درانتهای مرحله پلیمریزاسیون (طبق پروفایل دمائی پیشنهادی)

الف – محاسبـه مقدار آغازگرLP باقیمانده درانتهای بخش اول از مـــرحله پلیمریزاسیون (۶۱ درجه سانتیگراد)

$K_d = 3.92 * 10 ^ 14 EXP (-123.37 / (8.314 * 10^-3*334)) = 27.6 * 10 ^ -6$

$t_{1/2}= 0.693/27.6 * 10^ -6 = 25100$ ثانیه = 6.97 ساعت

$t= 0.833$ ساعت = 3000 ثانیه

$[I] = [13.88] * EXP (-27.6 * 10^-6 * 3000) = 12.6$ Kg

ب - محاسبه میزان آغازگر LP باقیمانده درانتهای بخش دوم مرحله پلیمریزاسیون

[I] = [12.6] * EXP (-12.9 * 10^-6 * 15000) =10.33 Kg

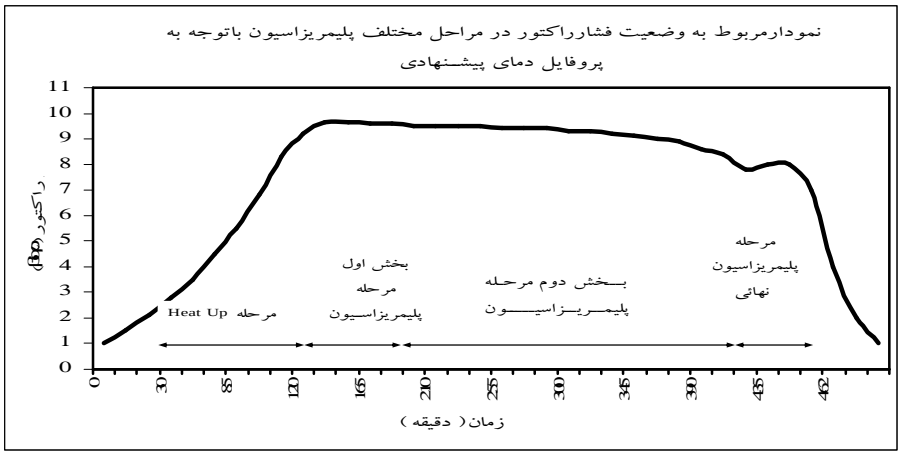
- میزان آغازگرLP باقیمانده درراکتور درانتهای مرحله پلیمریزاسیون نهائی :

[I] = [10.33] * EXP (-18.6 * 10^-5 * 2400) = 6.6 Kg

بنابراین مطابق محاسبات فوق الذکر از مقدار۱۴ کیلوگرم آغازگر LP که درابتدای بچ وارد راکتورشده است، مقدار۷/۴ کیلوگرم آن در طول کل مدت واکنش (شامل سه مرحله Heat Up، پلیمریزاسیون و پلیمریزاسیون نهائی) مصرف و۶/۶ کیلو گرم دیگراز آن (یا بعبارتی ۴۷/۱۴ درصد) در انتهای بچ بصورت مصرف نشده باقیمانده است.

نتیجه گیری از تغییر انجام شده درپروفایل دمائی

مقایسه میزان مصرف آغازگرهایMYPC و LP طبق پروفایل دمای طراحی و همچنین پروفایل دمائی پیشنهادی نشان می دهندکه، سرعت تجزیه و مصرف آغازگرLP به میزان ۲/۸ درصد و سرعت تجزیه و مصرف آغازگر MYPC به میزان ۴/۵ درصد در پروفایل پیشنهادی نسبت به پروفایل طراحی رشد داشته است. نمودار فشار راکتورها نشان می دهد که وضعیت فشار راکتور در انتهای مرحله پلیمریزاسیون نهائی تا حدودی نسبت به پروفایل دمائی ارائه شده توسط طراحی بهبود یافته است. زیرا همانگونه که مشاهده می شود، میزان افت فشار در راکتور در انتهای مرحله پلیمریزاسیون بیشتر از مرحله قبل (شرایط طراحی) می باشد. لذا باتوجه به این نمودار می توان فهمیدکه میزان درصد تبدیل و Yield واکنش در این حالت تاحدودی بیشتر از مقدار طراحی(۸۸ درصد) می باشد.



شکل ۴ – نمودار فشار راکتور در طول یک بچ، با استفاده از پروفایل دمای پیشنهادی و فرمولاسیون طراحی برای آغازگرها

طبق محاسبات موازنه جرمی انجام شده در واحد PVC میزان درصد تبدیل واکنش راکتورها در چنین شرایطی (پروفایل دما پیشنهادی ولی فرمولاسیون شارژ آغازکننده های MYPC و LP مطابق طراحی) بطورمتوسط حدود ۸۹ درصد و میزان Yield برابر ۶۰/۵ تن درهربچ محصول PVC بوده است که با کم کردن میزان PVC ضایعاتی، میزان Yield براساس محصول مرغوب برابر ۶۰ تن درهربچ می باشد.

تغییردر میزان آغازگرهای MYPC و LP شارژشده به راکتور نسبت به فرمولاسیون طراحی

همانگونه که ذکر گردید، میزان آغازگرهای MYPC و LP شارژشده بـه راکتورهـای واحـد PVCبـرای گریـد S-6558 مطـابق فرمولاسـیون پیـشنهادی شـرکت صـاحب لیـسانس بـه ترتیـب ۳۶ (۵۳۰ ppm) و ۱۴ (۲۰۵ppm) کیلوگرم می باشد. بمنظور افزایش Yield، تغییراتی در میزان شارژ آغازگرها نسبت به میزان آنها در طراحی واحد داده شده است .

-محاسبه میزان آغازگرهای MYPC و LP باقیمانده در راکتور در هـر مرحلـه بـا توجـه بـه پروفایـل دمـائی پیشنهادی و هچنین با در نظر گرفتن فرمولاسیون جدید برای میزان مصرف این آغازگرها

- مـــحاسبه آغازگر MYPC باقـــیمانده درانتهای مرحله Heat Up:

میزان آغازگرMYPC تزریق شده به راکتور در ابتدای شروع بچ : Io= 58 Kg

میزان آغازگرMYPC باقیمانده در راکتور بعد از پایان Heat Up :

[I] = [58] * EXP (-6.8 * 10^ -6 * 7200) = 55.1 Kg

- محاسبه میزان آغازگر MYPC باقیمانده درانتهای مرحله پلیمریزاسیون (طبق پروفایل دمـائی پیـشنهادی وهمچنین فرمولاسیون جدید برای آغازگرها)

الف–محاسبـه مقدار آغازگر MYPC باقیمانده درانتهای بخش اول مـــرحله پلیمریزاسیون (۶۱ درجه سانتیگراد) :

مدت زمان بخش اول مرحله پلیمریزاسیون (طبق طرح پیشنهادی):

t = 50 دقیقه = 3000 ثانیه

میزان آغازگرMYPC باقیمانده در راکتور در انتهای بخش اول مرحله پلیمریزاسیون:

[I] = [55.1] * EXP (-16.5 * 10^ -5 * 3000) = 35.8 Kg

ب - محاسبه میزان آغازگر MYPC باقیمانده در انتهای بخش دوم از مرحله پلیمریزاسیون:

مدت زمان بخش دوم مرحله پلیمریزاسیون : ثانیه = 15000 ساعت t= 4.16

میزان آغازگرMYPC باقیمانده در انتهای بخش دوم مرحله پلیمریزاسیون (طبق پروفایل دمائی پیشنهادی):

[I] = [35.8] * EXP (-7.087 * 10^ -5 * 15000) = 9.3 Kg

- میزان آغازگرMYPC باقیمانده درراکتـور درانتهـای مرحلـه پلیمریزاسـیون نهـائی (طبـق پروفایـل دمـائی پیشنهادی وفرمولاسیون جدید آغازگرها):

مدت زمان‌مرحله‌پلیمریزاسیون نهائی (طبق طراحی): 40 = ثانیه 2400 = دقیقه t=40 میزان

آغازگرMYPC باقیمانده در راکتوردر انتهای مرحله پلیمریزاسیون نهائی (پایان بچ) :

[I] = [9.3] * EXP (-18.6 * 10^ -6 * 2400) = 5.6 Kg

بنابراین طبق پروفایل دمائی پیشنهادی از ۵۸ کیلوگرم MYPC شارژ شده در ابتدای واکنش مقدار ۵/۶کیلوگرم آن (معادل ۹/۶ درصد از کل مقداراولیه) در انتهای بچ در راکتور باقیمانده و مصرف نشده است.

- محاسبه میزان آغازگر LP مصرف شده و باقیمانده در طول یک بچ (طبق پروفایل دمائی پیشنهادی و با فرمولاسیون جدید برای آغازگرها) :

- محاسبه آغازگر LP باقیمانده در انتهای مرحله Heat Up :

میزان LP تزریق شده به راکتور در ابتدای واکنش پلیمریزاسیون (طبق فرمولاسیون جدید): I_o= 7 Kg

مدت زمان Heat Up : t=2 ساعت = 7200 ثانیه

میزان آغازگر LP باقیمانده در راکتور درانتهای مرحله Heat Up :

[I] = [7] * EXP (-12.42 * 10^ -7 * 7200) = 6.9 Kg

- محاسبه آغازگر LP باقیمانده درانتهای مرحله پلیمریزاسیون:

الف – محاسبه مقدار آغازگر LP باقیمانده در انتهای بخش اول از مرحله پلیمریزاسیون (۶۱ درجه سانتیگراد):

مدت زمان بخش اول مرحله پلیمریزاسیون (طبق طرح پیشنهادی): t= 50 دقیقه = 3000 ثانیه

میزان آغازگرLP باقیمانده در راکتوردرانتهای بخش اول مرحله پلیمریزاسیون :

[I] = [13.88] * EXP (-27.6 * 10^ -6 * 3000) = 6.2 Kg

ب - محاسبه میزان آغازگر LP باقیمانده درانتهای بخش دوم مرحله پلیمریزاسیون:

مدت زمان بخش دوم مرحله پلیمریزاسیون : t= 4.16 ساعت = ۱۵۰۰۰ ثانیه

میزان آغازگرLP .باقیمانده در راکتوردرانتهای بخش دوم مرحله پلیمریزاسیون .(طبق پروفایل دمائی پیشنهادی):

[I] = [6.2] * EXP (-12.9 * 10^ -6 * 15000) = 5 Kg

- محاسبه میزان آغازگرLP باقیمانده درانتهای مرحله پلیمریزاسیون نهائی (پایان بچ):

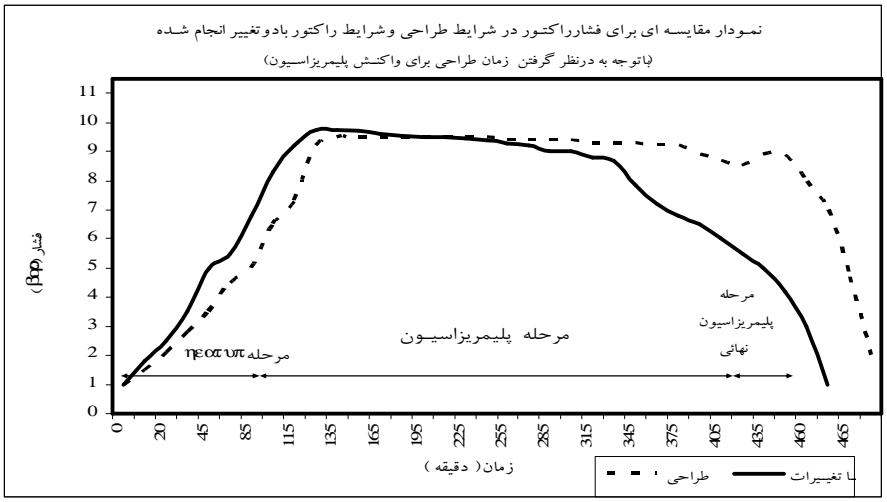
مدت زمانمرحلهپلیمریزاسیون نهائی (طبق طراحی): t= 40 دقیقه = 2400 ثانیه

میزان آغازگرLP باقیمانده در انتهای مرحله پلیمریزاسیون نهائی (پایان بچ) :

[I] = [5] * EXP (-18.6 * 10^ -5* 2400) = 3.2 Kg

نتیجه گیری از تغییرات انجام شده درفرمولاسیون شارژ آغازگرهای MYPC و LP درراکتورها برای گرید S-6558

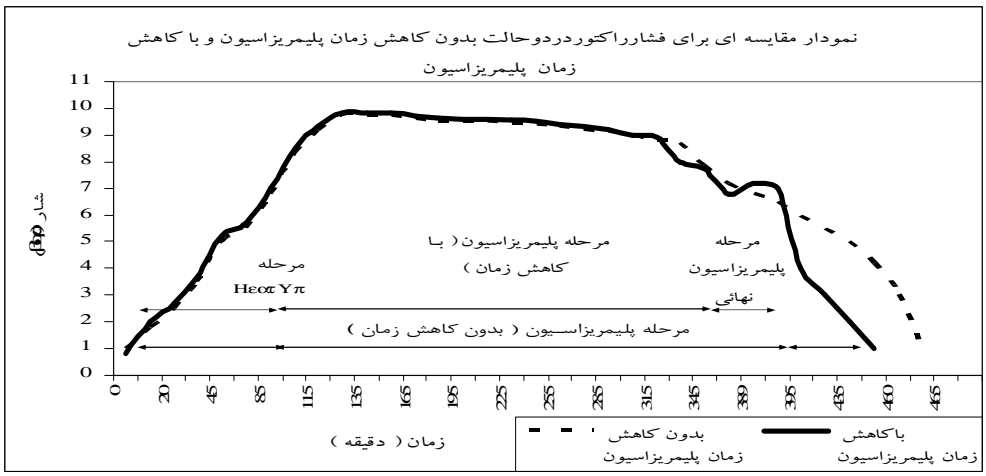
بررسی های تجربی از نمودارهای مختلف موجود در سیستم کنترلی DCS واحد PVC بندرامام، بعد از تغییرات نشان می دهند که سرعت واکنش پلیمریزاسیون در طول مراحل مختلف نسبت به قبل تغییر قابل ملاحظه ای داشته است. همانگونه که در نمودار ذیل دیده می شود زمان شروع افت فشارراکتور تقریبا ۵۰ تا ۶۰ دقیقه زودتر از حالت طراحی بوده است.



شکل ۵ – نمودارمقایسه ای فشارراکتور دردوحالت طراحی ونیزدرحالتی که پروفایل دماو فرمولاسیون شارژ آغازگرها توأما تغییرداده شده اند

کاهش زمان پلیمریزاسیون با توجه به تغییرات انجام شده در پروفایل دما و همچنین تغییر در فرمولاسیون آغازگرها در راکتورها برای گرید S-6558:

بررسی نمودار فشار راکتور در حالت جدید نشان می دهد که در انتهای بخش دوم مرحله پلیمریزاسیون و همچنین در مرحله پلیمریزاسیون نهائی، واکنش پلیمریزاسیون با کندی بسیار زیادی انجام می شود. بطوریکه می توان از آن صرفنظر نمود زیرا میزان درصد تبدیل بدست آمده در این بخش در مقابل مدت زمان صرف شده بسیار ناچیز است.



شکل ۶ – نمودار مقایسه ای فشار راکتور در حالتهای قبل و بعد از کاهش ۵۰ دقیقه ای زمان پلیمریزاسیون درهربچ

نتایج حاصل شده نشان دادند که استفاده از پروفایل دمائی و همچنین فرمولاسیون جدید در طول واکنش، باعث کاهش ۵۰ دقیقه در سیکل زمانی هر بچ می گردد .

مدل ریاضی برای افزایش Yield راکتورها برای گرید S-6558

پارامترهای تأثیر گذار واصلی برای دست یافتن به این مهم عبارت بودند از:

A- مدت زمان تعریف شده برای پلیمریزاسیون مرحله اول: ضریب این پارامتر در مدلسازی به نـام b1 تعریـف شده است.

B- متوسط دمای پلیمریزاسیون مرحله اول:

دمای این مرحله با تغییرات پله ای از ۵۹ درجه تا ۶۱ درجه افزایش داده شده است. در مدلسازی ضریب این پارامتر b2 می باشد.

C- مدت زمان تعریف شده برای پلیمریزاسیون مرحله دوم:

مدت زمان این مرحله طبق طراحی برابر ۳۶۰ دقیقه است که به ۲۶۰ دقیقه تغییر یافته است. ضریب این پارامتر b3 می باشد.

D– میزان مصرف آغازگر MYPC:

طبق طراحی واحد PVC، میزان مصرف این ماده برابرppm ۵۲۹ می باشدکه به ppm ۸۵۳ تغییر یافته است. در مدلسازی ضریب این پارامتر به نام b4 تعریف شده است.

E- میزان مصرف آغازگر LP:

طبق طراحی واحد PVC، میزان مصرف این ماده برابر ppm ۲۰۶ باشدکه به ppm ۱۰۳ تغییر یافته است. درمدلسازی ضریب این پارامتر به نام b5 تعریف شده است.

جدول ۱ – داده های جمع آوری شده از تغییرات داده شده درراکتورها برای افزایش Yield

(Y) Yield (Ton PVC/Batch)	(A) (دقیقه)	(B) سانتیگراد	(C) (دقیقه)	(D) (ppm)	(E) (ppm)	متوسط دمای پلیمریزاسیون مرحله دوم (سانتیگراد)	زمان پلیمریزاسیون مرحله نهائی (دقیقه)	متوسط دمای پلیمریزاسیون مرحله نهائی (سانتیگراد)
59.5	b1(0)	b2(0)	b3(360)	b4(529)	b5(206)	58	40	65
59.5	b1(30)	b2(59)	b3(330)	b4(529)	b5(206)	58	40	65
59.5	b1(50)	b2(59)	b3(310)	b4(529)	b5(206)	58	40	65
59.5	b1(50)	b2(59.5)	b3(310)	b4(529)	b5(206)	58	40	65
59.5	b1(50)	b2(60)	b3(310)	b4(529)	b5(206)	58	40	65
59.7	b1(50)	b2(61)	b3(310)	b4(575)	b5(191)	58	40	65
59.9	b1(50)	b2(61)	b3(310)	b4(621)	b5(176)	58	40	65
60	b1(50)	b2(61)	b3(310)	b4(624)	b5(168)	58	40	65
60.2	b1(50)	b2(61)	b3(310)	b4(690)	b5(153)	58	40	65
60.3	b1(50)	b2(61)	b3(310)	b4(713)	b5(145)	58	40	65
60.4	b1(50)	b2(61)	b3(310)	b4(736)	b5(138)	58	40	65
60.6	b1(50)	b2(61)	b3(310)	b4(782)	b5(124)	58	40	65
60.92	b1(50)	b2(61)	b3(310)	b4(853)	b5(103)	58	40	65
60.86	b1 (50)	b2(61)	b3(260)	b4(853)	b5(103)	58	40	65

با استفاده از نرم افزارMatlab وبااستفاده ازداده های تجربی بدست آمده که درجدول فوق به آنها اشاره شده است مقدار ضرائب b1، b2،b3 ،b4 وb5 محاسبه و درنتیجه معادله ذیل برای محاسبه میزان Yield راکتورها حاصل گردید.

$$Y = b0 + b1(A) + b2(B) + b3(C) + b4(D) + b5(E)$$

براساس محاسبات ، مقدار ضریب b0برابر صفرو دیگرضرائب عبارتند از :

b1=0.0176 b2 =-0.002 b3=0.0115 b4=0.0498 b5=0.1407

بنابراین رابطه ریاضی حاصل شده برای محاسبه میزان Yield راکتورها بشکل ذیل خواهد بود :

$$Y=0.0176(A)-0.002(B)+0.0115(C)+0.0498(D)+0.1407(E)$$

همانگونه که ذکرگردیده بود پارامترA بعنوان متغیر زمان پلیمریزاسیون مرحله اول ،B بعنوان متغیر متوسط دمای واکنش پلیمریزاسیون مرحله اول ، C بعنوان متغیر زمان پلیمریزاسیون مرحله دوم ، D متغیر میزان مصرف آغازگر MYPC درراکتورها و E متغیر میزان مصرف آغازگر LP خواهند بود .

نتیجه گیری

دراین پروژه باتوجه به تحقیقات بعمل آمده ومحاسبات انجام شده ، مشخص گردید که اضافه نمودن یک Ramp دمائی درشروع مرحله پلیمریزاسیون، باطول زمانی ۵۰ دقیقه وافزایش دمای سه درجه سانتیگراد (نسبت به دمای واکنش پلیمریزاسیون) و نیز افزایش میزان مصرف آغازگر MYPC در راکتورها از ppm ۵۲۹ به ppm ۸۵۳ وکاهش مصرف آغازگر LP از ppm ۲۰۶ به ppm ۱۰۳ می تواند باعث افزایش Yieldراکتورها از ۵۹/۵ به ۶۰/۸۶ تن درهربچ وهمچنین کاهش سیکل زمانی هربچ از ۱۰/۵۸ به ۹/۷۵ ساعت برای گرید S-6558 واحد PVC بندرامام گردد.

محاسبات و همچنین نتایج عملی حاصل شده در واحد PVC شرکت پتروشیمی بندرامام نشان می دهند که بعد از اعمال تغییرات فوق الذکردرRecipe شارژ راکتورها، روزانه به مقدار ۵۶ تن یا ماهیانه ۱۶۸۰ تن محصول PVC گرید S-6558 به تولید واحد افزوده شده است.