



دانشگاه سمنان

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز
گرایش ترموسینتیک و کاتالیست

پایان نامه ارشد

بهینه سازی فرایند تقطیر واکنشی تولید ETBE با الگوریتم ژنتیک

نوید دانشفر

استاد راهنما: دکتر منصور جهانگیری

اسفند ۱۳۹۲

چکیده:

تقطیر واکنشی فرایندی است که در آن واکنش شیمیایی و جداسازی محصولات در یک برج صورت می گیرد که منجر به بهبود میزان درجه ی پیشرفت واکنش (به واسطه ی خروج محصولات در حین انجام واکنش) می گردد. همچنین این فرایند به دلیل نیاز به تجهیزات کمتر، از لحاظ اقتصادی بسیار به صرفه تر است. هدف از انجام این پژوهش، شبیه سازی و بهینه سازی فرایند تقطیر واکنشی تولید اتیل ترشری بوتیل اتر (ETBE) است. در کار حاضر، ابتدا فرایند تقطیر واکنشی برای تولید ETBE در نرم افزار هایسیس شبیه سازی گردید. سپس کد نویسی در محیط نرم افزار متلب نوشته شده و از الگوریتم ژنتیک برای بهینه سازی استفاده گردید. همچنین دو نرم افزار به طور هم زمان به هم مرتبط گردیده و اطلاعات مربوط به بهینه سازی از متلب به هایسیس منتقل و مقایسه شد. تابع هدف، سود کلی سالیانه تولید ETBE در نظر گرفته شد. پارامترهای تابع هدف توسط الگوریتم ژنتیک بهینه سازی شد. نتایج حاصل از بهینه سازی نشان داد که اگر متغیرهای تصمیم گیری که شامل دمای خروجی از گرم کن، دمای جریان ورودی به برج تقطیر واکنشی، دمای خروجی از کولر و فشار خوراک ورودی به برج تقطیر می باشند، در شرایط بهینه ی خود قرار گیرند، میزان بار حرارتی جوش آور ۱۰٪ کاهش پیدا کرده و مقدار سود سالیانه ۱۵ درصد افزایش خواهد داشت.

کلید واژه ها: تقطیر واکنشی - بهینه سازی - سود سالیانه - الگوریتم ژنتیک - ETBE

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه ای بر شناخت ETBE.....	۷
۱-۱- مقدمه	۷
۲-۱- خواص فیزیکی، شیمیایی و زیست محیطی MTBE و ETBE.....	۸
فصل دوم: مروری بر مقالات	۱۸
فصل سوم: بهینه سازی	۴۵
۱-۳- مفاهیم بهینه سازی	۴۵
۲-۳- روش های ابتکاری و فرا ابتکاری (جستجوی تصادفی)	۴۶
۳-۳- شبیه سازی تبرید	۴۷
۴-۳- جستجوی ممنوع	۴۸
۵-۳- اجتماع مورچگان	۵۰
۶-۳- الگوریتم ژنتیک	۵۱
۱-۶-۳- اصطلاحات الگوریتم ژنی	۵۴
۲-۶-۳- عملگرهای اساسی الگوریتم ژنی متداول	۵۷
فصل چهارم: روش انجام کار	۶۵
۱-۴- شیمی واکنش	۶۵
۲-۴- شبیه سازی فرایند تقطیر واکنشی	۶۷
۳-۴- شبیه سازی فرایند تولید ETBE با نرم افزار HYSYS.....	۶۸
۴-۴- بهینه سازی فرایند	۷۳
۱-۴-۴- محاسبات هزینه	۷۳
۲-۴-۴- قیمت تجهیزات نصب شده	۷۵

۷۵ ۱-۲-۴-۴ محاسبه‌ی قیمت برج تقطیر
۷۷ ۲-۲-۴-۴ محاسبه‌ی قیمت مبدل‌های حرارتی
۸۰ ۳-۴-۴ هزینه‌های عملیاتی
۸۵ فصل پنجم: بحث و نتیجه‌گیری
۸۸ ۱-۵ بحث و بررسی
۹۳ ۲-۵ نتایج
۹۴ ۳-۵ پیشنهادات
۹۵ منابع
۱۰۰ پیوست ۱. فهرست اسامی لاتین
۱۰۱ پیوست ۲. فهرست علائم اختصاری
۱۰۲ پیوست ۳. کد نویسی جهت انجام محاسبات و بهینه‌سازی در نرم افزار متلب
۱۰۷ Abstract

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱ راکتور شیمیایی به همراه برج تقطیر ۱۶
- شکل ۱-۲ نمایی از برج بهینه ی MTBE ۲۳
- شکل ۲-۲ Thermal coupling بالای برج تقطیر در خلا ۲۵
- شکل ۳-۲ دیاگرام فرایند بوتیل استات ۲۶
- شکل ۴-۲ پروفایل دمایی و ترکیبات واکنش دهنده در برج ۲۸
- شکل ۵-۲ تاثیر میزان خوراک بر روی تابع هدف ۳۰
- شکل ۶-۲ تاثیر خوراک ورودی روی تابع هدف ۳۰
- شکل ۷-۲ تاثیر دمای متیل استات روی RD ۳۱
- شکل ۸-۲ تاثیر دمای نرمال بوتانول روی RD ۳۲
- شکل ۹-۲ تاثیر نسبت جریان برگشتی روی تابع هدف ۳۳
- شکل ۱۰-۲ تاثیر جریان برگشتی ۳۳
- شکل ۱۱-۲ تاثیر شماره سینی ۳۴
- شکل ۱۲-۲ تاثیر شماره سینی روی توابع هدف ۳۴
- شکل ۱۳-۲ تاثیر دبی مولی روی تابع هدف ۳۴
- شکل ۱۴-۲ تاثیر فشار واکنش دهنده روی تابع هدف ۳۵
- شکل ۱۵-۲ برج شبیه سازی شده ۴۱
- شکل ۱۶-۲ پروفایل دما ۴۳
- شکل ۱۷-۲ توزیع غلظت در برج تقطیر واکنشی ۴۴
- شکل ۱-۳ اجتماع مورچگان ۵۱
- شکل ۱-۴ دیاگرام عادی فرایند ETBE ۷۲
- شکل ۲-۴ دیاگرام فرایند تقطیر واکنشی تولید ETBE ۶۷
- شکل ۳-۴ نمایی از فرایند شبیه سازی شده ی ETBE با Hysys ۷۱

فهرست جدول ها

جدول ۱-۱	خواص شیمیایی و فیزیکی MTBE و ETBE	۹
جدول ۱-۲	سناریوی اول الگوریتم ژنتیک	۳۹
جدول ۲-۲	سناریوی دوم الگوریتم ژنتیک	۳۹
جدول ۳-۲	داده های شبیه سازی ETBE	۴۳
جدول ۱-۴	شرایط خوراک ورودی	۷۰
جدول ۲-۴	درصدهای مربوط به هزینه های مستقیم و غیرمستقیم	۷۵
جدول ۳-۴	ضریب مربوط به نوع سینی ها	۷۸
جدول ۴-۴	ضریب مربوط به طول لوله	۸۰
جدول ۵-۴	هزینه ی سرمایه ی و گرمایش	۸۱
جدول ۱-۵	مقادیر متغیرهای تصمیم گیری	۸۵
جدول ۲-۵	محدودیت های متغیرهای تصمیم گیری	۸۶
جدول ۳-۵	مقادیر بهینه شده	۸۷
جدول ۴-۵	مقدار دما و بار حرارتی گرم کن قبل از حالت بهینه	۸۸
جدول ۵-۵	مقدار دما و بار حرارتی گرم کن در حالت بهینه	۸۸
جدول ۶-۵	دمای ورودی به برج ، خلوص محصول و بار حرارتی قبل از حالت بهینه	۸۹
جدول ۷-۵	دمای ورودی به برج ، خلوص محصول و بار حرارتی در حالت بهینه	۹۰
جدول ۸-۵	دمای خروجی از کولر ، فشار خوراک ورودی و بار حرارتی قبل از حالت بهینه	۹۱
جدول ۹-۵	دمای خروجی از کولر ، فشار خوراک ورودی و بار حرارتی در حالت بهینه	۹۱
جدول ۱۰-۵	مقایسه داده های شبیه سازی با داده های مقاله	۹۱

فصل اول: مقدمه ای بر شناخت^۱ ETBE

۱-۱- مقدمه

آلودگی های زیست محیطی ناشی از افزودن تترا اتیل سرب به بنزین ها جهت افزایش کیفیت بهسوزی و عدد اکتان آنها باعث شده است تا بشر در جستجوی مواد جایگزین آنها باشد. از سالها قبل اثر مواد اکسیژن دار آلی (الکل ها و اترها) به عنوان افزایش دهنده های عدد اکتان بنزین شناخته شده است و به دلیل امکان تهیه ی برخی از آنها از منابع تجدید پذیر مانند ضایعات کشاورزی و عدم آلودگی محیط زیست مورد توجه خاصی قرار گرفته اند که الکل ها معمولاً به علت ایجاد مشکلاتی در نحوه ی استفاده از آنها، کمتر مورد توجه قرار گرفته اند (ابوالحمد گیتی ۱۳۷۵).

اترها به علت غیر قطبی بودن، در تمام فصول سال مخلوطی تک فازی با بنزین تشکیل می دهند، خوردگی نداشته و فشار بخار مناسب تری برای اختلاط با بنزین ها دارند و علاوه بر آن وضعیت آرام سوزی آنها در اختلاط با بنزین ها مطلوب می باشد (پی یل ۱۹۹۰ بروک ول ۱۹۹۱).

مهمترین این اترها،^۲ MTBE،^۳ ETBE،^۳ TAME می باشند که معمولاً از ترکیب یک هیدروکربن سیر نشده با یک الکل و در مجاورت کاتالیزورهای اسیدی مختلف حاصل می شوند (بروک ول ۱۹۹۱).

تحقیقاتی برای افزایش عدد اکتان بنزین ها با استفاده از مواد مختلف و خصوصاً اترها صورت گرفته است. از چندین سال پیش خواص قابل توجه^۲ MTBE از قبیل افزایش عدد اکتان، داشتن فشار بخار مناسب برای اختلاط با بنزین ها و سایر مزیت ها بر ترکیب سربدار، سبب گردیده است که در بسیاری کشورها از این ماده برای افزایش عدد اکتان و بهبود کیفیت آنها استفاده گردد. در چند سال اخیر تحقیقاتی در مورد

^۱-Ethy tert-butyl ether

^۲-Methyl tery-butyl ether

^۳-Tert amyl ether

دیگر هم خانواده های اتری MTBE، یعنی ETBE انجام شده و نشان داده شده است که ETBE دارای عدد اکتان بالاتر، فشار بخار پایینتر، حلالیت کمتر در آب و انرژی احتراق بیشتری نسبت به MTBE می باشد. با توجه به لزوم افزایش درجه ی بهسوزی بنزین ها، آلودگی کمتر هوا بوسیله ی هیدروکربن های فرار بنزین، آلودگی کمتر آبهای سطحی بوسیله ی ETBE و نیز تجدید پذیر بودن اتانول مورد استفاده برای ساخت ETBE، استفاده از فرایند تخمیر ضایعات کشاورزی و عدم اتکا به مواد نفتی، اکثر واحدهای بزرگ پتروشیمی دنیا با توجه به تشابهات بسیار دو فرایند تولید ETBE و MTBE و نیز یکسان بودن کاتالیزور مورد استفاده، سعی در انعطاف پذیر نمودن واحدهای MTBE برای تولید ETBE نموده اند. از بین روش های تولید اترها، فرایند تقطیر واکنشی، علاوه بر جدید بودن تکنولوژی مورد استفاده، دارای مزیت های فنی و اقتصادی نسبت به سایر فرایندها می باشد.

۱-۲- خواص فیزیکی، شیمیایی و زیست محیطی متیل ترشری بوتیل اتر و اتیل ترشری بوتیل

اتر

MTBE که به نام متیل ترشری بوتیل اتر و نام آیوپاک آن به صورت ۲-متوکسی ۲-متیل پروپان نامیده می شود در دمای محیط زلال، بی رنگ و قابل اشتعال است. دارای گرانیروی پایین بوده، حلالیت آن در آب کم و به خودی خود قابل اکسید شدن نمی باشد. MTBE از ترکیب ایزو بوتن (ایزو بوتیلن) و متانول بر روی کاتالیزور اسیدی و به صورت واکنش تعادلی تهیه می شود. MTBE غیر سمی بوده و حمل و نقل و نگهداری آن مانند بنزین بوده و خطری مضاعف بر آن ندارد و نیز به جهت اینکه تاثیر چندانی بر فشار بخار ندارد، در پالایشگاه ها آنرا مستقیماً به بنزین اضافه می کنند.

ETBE که به نام اتیل ترشری بوتیل اتر و آیوپاک آن به صورت ۲-اتوکسی ۲-متیل پروپان نامیده می شود در دمای محیط مایعی بیرنگ و زلال و قابل اشتعال بوده و دارای گرانیروی پایین است. حلالیت آن

در آب از MTBE کمتر و به خودی خود قابل اشتعال نیست. این ماده از لحاظ شیمیایی خنثی بوده و از ترکیب ایزو بوتن و اتانول بر روی کاتالیزور اسیدی و به صورت واکنش تعادلی تهیه می شود. ETBE غیر سمی بوده و فشار بخار آن از MTBE کمتر است ولی عدد اکتان آن بالاتر می باشد. خواص شیمیایی و فیزیکی MTBE و ETBE به قرار جدول ۱-۱ می باشد.

جدول ۱-۱- خواص شیمیایی و فیزیکی MTBE و ETBE

خواص شیمیایی و فیزیکی	MTBE	ETBE
جرم مولکولی	۸۸	۱۰۲
محتوای اکسیژن (درصد وزنی)	۱۸.۲	۱۵.۷
نقطه ی جوش طبیعی (درجه ی سانتی گراد)	۵۵	۷۳
نقطه ی انجماد (درجه ی سانتی گراد)	-۱۰۸.۶	-۹۴
چگالی	۰.۷۴۶	۰.۷۴۶
حلالیت ماده در آب (Wt% در ۲۰ درجه)	۱.۴	۰.۶
فشار بخار (Psi)	۴.۳	۲
نسبت جرمی هوا به سوخت	۷.۸	۴.۳

MTBE و ETBE به علت دارا بودن اکسیژن در ساختمان مولکولی شان قادر به کم کردن مونوکسید کربن ایجاد شده از احتراق سوخت به علت تعدیل نسبت سوخت به هوا می باشند و در این مورد عملکرد کمی آنها بسیار به هم نزدیک است. به علت کمتر شدن درصد وزنی آروماتیکها در مخلوط بنزین ها و MTBE یا ETBE ، درصد هیدروکربنهای سوخته نشده ی خروجی کاهش می یابد که در این حالت ETBE ، کاهش کمتری را نشان می دهد. طبق بررسی های انجام شده افزودن مواد اتری به بنزین ، اثر مهمی روی مقادیر اکسیدهای نیتروژن حاصل از احتراق سوخت ندارد(پی یل ۱۹۹۱).

نیاز به تولید سوخت هایی با عدد اکتان بالاتر و فشار بخار پایینتر باعث شده است تا ETBE بر MTBE برتری داشته باشد. علاوه بر آن بیشتر بودن محتوای انرژی ETBE باعث می شود تا مصرف سوخت مخلوط شده با آن بازای واحد جرم ، کاهش یابد و نیز حلالیت کمتر آب در آن باعث آلودگی کمتر محیط زیست خواهد شد.مجموع عوامل فوق و تجدیدپذیر بودن منبع خوراک الکلی (اتانول) برای تولید ETBE در مقایسه با متانول برای MTBE ، بر اساس استفاده از ضایعات کشاورزی و عدم اتکا به مواد نفتی باعث رویکرد بسیاری از مجتمع های پتروشیمی بزرگ به سوی تولید ETBE به جای MTBE بعنوان افزایشنده ی مناسبتر عدد اکتان در چند سال اخیر شده است(گومز ۱۹۹۴).

از میان فرایندهای موجود برای تولید ETBE(اتیل ترشری بوتیل اتر)،فرایند تقطیر واکنشی است که در هنگام استفاده از کاتالیزور، تقطیر کاتالیستی نیز نامیده می شود. در مقایسه با فرایند های دیگر، دارای مزیتی از قبیل زیادتیر شدن بازده واکنش می باشد.جداسازی در حین انجام واکنش بر محدودیت های ترمودینامیکی واکنش اصلی تولید ETBE که تعادلی و نسبتاً کند می باشد، غلبه کرده و میزان واکنش های جنبی را به حداقل می رساند و انجام هم زمان واکنش و جداسازی در یک دستگاه، باعث خلوص زیادتیر محصول خواهد شد(ابو فارز ۱۹۹۵).

۱-۳- جداسازی همراه با واکنش

جداسازی همراه با واکنش یک دسته از فرایندهایی هستند که در آنها یک یا چند واکنش شیمیایی در درون سیستم های مختلف جداسازی انجام می شود که انجام واکنش ها معمولاً جداسازی را تسریع می کند و از سوی دیگر محصولات جدیدی حاصل خواهند شد. بدین ترتیب در فعالیت های صنعتی ، دو هدف عمده که عبارتند از :بالا بردن راندمان جداسازی و تولید مواد جدید با هزینه ی کمتر دنبال می شود. استفاده از روش های جداسازی همراه با واکنش دارای برتری های زیر نسبت به فرایندهای عادی می باشند:

۱. انجام عملیات لازم با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی برای سیستم هایی از مواد که دارای خواص مشابه و نزدیک به هم هستند یا سیستمی از مواد که نسبت به دما حساس باشد و به طور کلی انجام فرایندهایی که با روشهای عادی بسیار سخت و یا ناممکن است.
۲. کاهش سرمایه ی اولیه لازم
۳. ساده تر شدن فرایند و مسائل جنبی آن مانند کنترل و تعمیرات
۴. افزایش توانایی و انعطاف پذیر شدن فرایند برای تغییر احتمالی

معایب جدا سازی همراه با واکنش:

۱. محدودیت فراریت: واکنشگرها و محصولات باید فراریت نسبی مناسبی داشته باشند تا در محدوده ی انجام واکنش، غلظت واکنشگر بالا و غلظت محصول، پایین نگه داشته شود.
۲. زمان اقامت مناسب: اگر زمان اقامت واکنش طولانی باشد برج با اندازه ی بزرگ و سینی های بیشتری نیاز است که در برخی موارد بهتر است از آرایش راکتور و برج استفاده شود.
۳. طراحی برج تقطیر واکنشی برای شدت جریان های بزرگ مشکل می باشد که دلیل آن به واسطه ی توزیع مایع در برج های پر شده است.

در کنار برتریهای ذکر شده نیز پیچیده تر شدن طراحی و عملیات داخلی این فرایندها مطرح خواهد شد ولی با این وجود، بسیاری از واحدهای صنعتی را می توان ذکر نمود که با کمک یکی از روش های جداسازی همراه با واکنش عمل می کنند(حسین منافی ۱۳۷۱).

به عنوان مثال در فرایندهای جداسازی ایزومرهای ارتووپارا در آروماتیک ها و خصوصاً زایلین پروپان و پروپیلن ، هیدروکربن های چهار کربنی (C4) ، آلدئید از اکسید اتیلن و ... ، با هدف کاهش هزینه ها و افزایش راندمان جداسازی، از جداسازی همراه با واکنش استفاده می شود. همچنین در تولید مواد اتری از الکل ها ، تولید استات ها مانند استات اتیل ، استات متیل ، تولید اسید نیتریک و... با هدف افزایش بازده واکنش و کاهش هزینه ها، از روش های جداسازی همراه با واکنش استفاده می شود(حسین منافی ۱۳۷۱).

از میان روش های جداسازی همراه با واکنش ، فرایند تقطیر با واکنش ، مهمترین و معمول ترین نوع آنها می باشد. در این فرایند جهت افزایش بازده واکنش و یا جداسازی در حین انجام فرایند تقطیر بین مواد موجود در سیستم، واکنش یا واکنش هایی انجام می شود و واکنش شیمیایی معمولاً در فاز مایع و یا در سطح کاتالیزور جامد در تماس با فاز مایع انجام می شود.

تقطیر واکنشی می تواند هزینه های عملیاتی و نیز مواردی که منجر به ایجاد آزنوتروپ در برج می شود را، کاهش دهد(مالون ۲۰۰۰).

تقطیر واکنشی یک عملیات مهم در صنعت و محیط زیست به شمار می آید و کاربردهای متنوع از برج تقطیر واکنشی را می توان در مراجع (ساند ماسر ۱۹۹۴، دوهرتی ۲۰۰۱) پیدا کرد. برج تقطیر واکنشی، عملیات جداسازی و واکنش را به طور هم زمان در قالب یک تجهیز، یکپارچه سازی می کند(نورس ۲۰۰۴). تقطیر واکنشی همچنین آلترناتیوهای اقتصادی را به جای فرایندهای مرسوم و سنتی برای تولید MTBE و ETBE مهیا می کند(هارمسن ۲۰۰۷). رویکرد طراحی برج تقطیر واکنشی، رفتارهای فرایند پایا و ناپایا را پوشش می دهد همان طوریکه در مرجع(نورس ۲۰۰۳) به آن اشاره و مرور شده است. برج تقطیر واکنشی ترکیبی از واکنش و تقطیر است که سبب افزایش پدیده ی انتقال جرم در عملیات فرایندی می شود(ساند ماسر ۲۰۰۲ و سیلوا ۲۰۱۰).

یکی از استفاده های معمول تقطیر همراه با واکنش ، جداسازی مخلوط های آزنوتروپ دار و یا ترکیباتی که نقطه ی جوش نزدیک به هم دارند، می باشد. فرض کنیم که A , B دو سازنده ی مخلوط می باشند که جداسازی آنها به طور عادی مشکل باشد. اگر سازنده ی A دارای نقطه ی جوش پایین تری از B باشد، سازنده واکنش دهنده ی E را طوری انتخاب می کنیم که نقطه ی جوش آن از B بالاتر بوده و به صورت انتخابی و برگشت پذیر با B واکنش دهد و ماده ی C را تولید کند که دارای نقطه ی جوش بالاتر

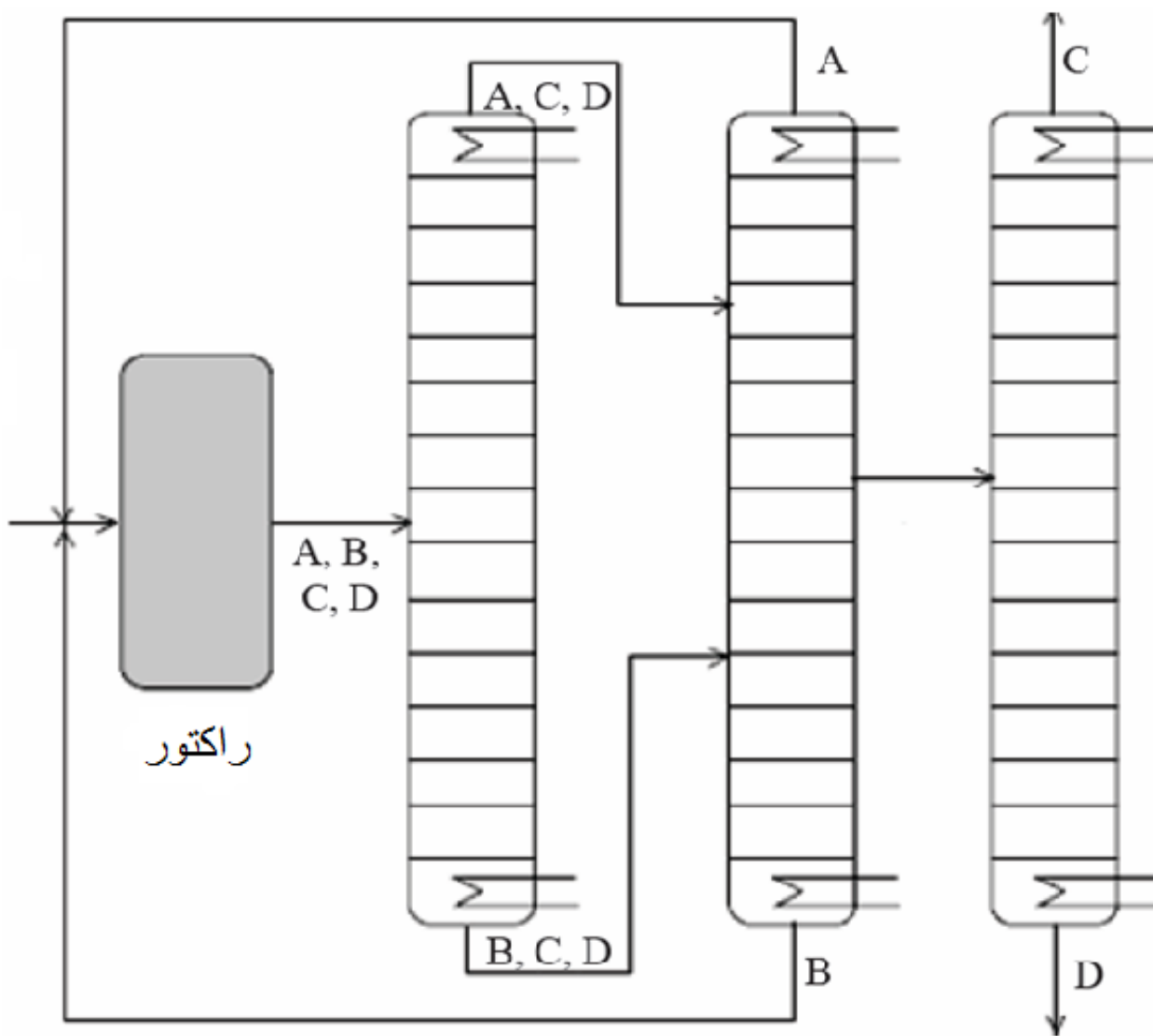
از سازنده ی A بوده و نیز هیچ گونه آزنوتروپی با سازنده های A و B یا E ایجاد نمی کند. بنابراین ماده ی واکنش دهنده E را به برج تقطیر وارد می کنند تا ماده ی B با آن واکنش داده و C را تولید کند و سازنده ی A به عنوان محصول بالای برج خارج می شود و سازنده های B و C و مقادیر اضافی E از پایین برج خارج خواهند شد. سازنده های B و E در یک مرحله ی جدید تقطیر و بازگشت دادن واکنش تولید C از B و E به طور کامل از هم جدا می شوند و سازنده ی B به صورت محصول بالای برج و E به عنوان محصول پایین برج خارج می شوند که E به برج اول بازگردانده می شود. جداسازی پارازایلن و متازایلن که نقطه ی جوش طبیعی آنها ۰/۸ با هم تفاوت دارد و فراریت نسبی آنها ۱/۰۲۹ می باشد، با فرایند تقطیر معمولی از نظر عملی غیر ممکن به نظر می رسد. برای نمونه ، برای رسیدن به خلوص ۹۹٪ مولی از هرکدام از سازنده ها در یک فرایند تقطیر معمولی به بیش از ۵۰۰ سینی تئوری نیاز داریم ولی با واکنش دادن متازایلن با یک واکنشگر مانند ترشری بوتیل بنزن در مجاورت کاتالیزور کلرید آلومینیم جامد، تعداد مراحل مورد نیاز برای جداسازی به شدت کاهش می یابد(سیدر ۱۹۹۸).

جالب ترین مورد استفاده ی تقطیر همراه با واکنش، انجام هم زمان واکنش یا واکنش های شیمیایی و جداسازی به روش تقطیر در یک برج تقطیر می باشد. این روش، برج تقطیر را به همراه یک راکتور به طور هم زمان داراست . این همراهی به گونه ای است که واکنش در دما و فشار مناسب برای عملیات تقطیر مواد (فازهای در حال جوش و میعان) انجام می شود و جداسازی حاصل از چند مرحله ی تعادلی بین فازهای بخار و مایع در فرایند تقطیر باعث حذف مداوم محصول واکنش از مخلوط می شود. در صورتی که واکنش یا واکنش های انجام شده به صورت تعادلی باشند، این سیستم هیچ گاه به حالت تعادل شیمیایی برای واکنش ها نخواهد رسید و علاوه بر افزایش میزان تبدیل با توجه به قانون لوشاتلیه ، در مقایسه با راکتورهای عادی، واکنش های جنبی و زنجیری به حداقل می رسند (حسین منافی ۱۳۷۱).

استفاده از تقطیر واکنشی، برای اولین بار در سال ۱۹۲۱ جهت تولید اتیل استات توسط شخصی به نام بک هاوس ثبت گردیده است (سیدر ۱۹۹۸). و کاربردهای صنعتی این طریقه در دو دهه ی اخیر بسیار توسعه یافته است. به علت جداسازی مواد حاصل در حین انجام یک واکنش برگشت پذیر، میزان تبدیل افزایش خواهد یافت و با این کار هزینه های مربوط به جداسازی مواد اولیه تبدیل نشده و بازگشت آنها به راکتور به طور کامل از میان می رود. این صرفه جویی، هزینه های عملیاتی و ثابت را کاهش می دهد. در مصرف انرژی، صرفه جویی شده، سهولت کنترل، توانایی انعطاف فرایند و راندمان واکنش افزایش می یابد. قیمت تمام شده ی محصول کاهش یافته و خلوص آن نیز به طور قابل توجهی بالاتر خواهد بود. استفاده های صنعتی از تقطیر همراه با واکنش به شرح ذیل می باشد:

شناخته شده ترین فرایند شیمیایی که از تقطیر واکنشی استفاده می کند، فرایند تولید متیل استات می باشد که در روش های سنتی از یک راکتور کاتالیستی جهت انجام واکنش و پس از آن از ۹ برج تقطیر متوالی جهت جداسازی استفاده می شود که با استفاده از تقطیر واکنشی تنها به یک برج نیاز می باشد و تبدیل نزدیک به ۱۰۰٪ است.

شکل ۱-۱ نمایی از فرایند عادی بدون در نظر گرفتن برج تقطیر واکنشی را نشان می دهد:



شکل ۱-۱ راکتور شیمیایی به همراه برج های تقطیر

نظر به اینکه هر تجهیز با توجه به عملکرد آن در صنعت دارای مزایا و معایبی می باشد و اینکه به طور کلی مزایای استفاده از برج تقطیر واکنشی و همچنین به صرفه بودن این تجهیز به لحاظ صرفه جویی در هزینه و فضای اشغال شده به معایب آن ارجحیت دارد لذا در اینجا بیشتر مزایای تقطیر واکنشی را مورد توجه قرار می دهیم.

۴-۱- مزایای تقطیر واکنشی

۱. ساده سازی و حذف فرایند جداسازی، سبب صرفه جویی قابل ملاحظه ای در هزینه های فرایند می شود.
۲. درصد تبدیل واکنش می تواند به ۱۰۰ درصد میل کرده که باعث کاهش هزینه ی مربوط به بازیافت و بازگشت مواد واکنش نداده می گردد.
۳. انتخاب پذیری فرایند بالا می رود. به طوری که با حذف یکی از محصولات از مخلوط واکنش یا پایین نگه داشتن غلظت یکی از واکنشگرهایی که محصول یک واکنش دیگر است، واکنش های نامطلوب کنترل می گردد.
۴. میزان کاتالیست مورد استفاده کاهش می یابد.
۵. از تشکیل نقاط آزنوتروپ جلوگیری می گردد.
۶. تولید محصول جانبی کاهش می یابد.
۷. انتگراسیون حرارتی نیز می تواند مورد توجه قرار گیرد به طوریکه وقتی واکنش گرمازا باشد، حرارت واکنش می تواند جهت تبخیر ترکیبات به کار گرفته شود که باعث کاهش بار حرارتی جوش آور می شود.

فصل دوم: مروری بر مقالات

فرایند تقطیر واکنشی یک روش برتر نسبت به فرایندهای موسوم قبل از خود است. وقتی واکنش تعادلی باشد، این فرایند با خارج ساختن پیوسته ی محصولات از منطقه ی واکنشی سبب افزایش قابل توجهی در میزان تبدیل واکنش خواهد شد. به طور کلی هزینه ی کل سالیانه در این واحد نسبت به فرایندهای مرسوم قدیمی می تواند تا یک مرتبه ی بزرگی کمتر باشد. تا کنون بیشتر کارهای صورت گرفته در زمینه ی این فرایند، مربوط به مدل سازی و شبیه سازی بوده و کمتر به بهینه سازی پرداخته شده است.

سیریک و جو در سال ۱۹۹۴ یک مدل^۱ MINLP برای برج های تقطیر واکنشی ارائه کردند که هدف، کمینه کردن میزان هزینه ی کل سالیانه ی برج بود. آنها این مدل را با نرم افزار GAMS برای برج تقطیر واکنشی تولید اتیلن گلایکول حل کردند. ستون بهینه شامل ۱۰ سینی بوده، سینی های ۱ تا ۶ آن واکنشی هستند. قطر برج ۱.۳ متر، ارتفاع: ۱۲ متر، نسبت جریان برگشتی: ۰.۹۵۸، بار حرارتی جوش آور: ۶.۷ کیلووات و بار حرارتی کندانسور: ۷.۳ کیلووات است (سیریک و جو ۱۹۹۴).

دوهرتی و بوزاد در سال ۱۹۹۴ یک روش طراحی برای برج تقطیر واکنشی که در حالت کنترل سینتیکی قرار دارد ارائه کردند که باعث بهینه سازی میزان ماندگی روی سینی های برج می شود. آنها روشی به صورت معادله $A+B \rightarrow 2C$ در نظر گرفته و به تاثیر ماندگی در طراحی پی بردند و برای حالتی که مشخصات محصول ثابت است یک مقدار کمینه برای ماندگی پیدا کردند (دوهرتی و بوزاد ۱۹۹۴).

پکانان در سال ۱۹۹۵ الگوریتمی برای طراحی تقطیر واکنشی بر مبنای روش بهینه سازی ارائه کردند. در این روش مشخص شدن پارامترهای طراحی به صورت سینی به سینی صورت می گیرد. بدین صورت که

^۱-Mixed integer nonlinear programming

طراحی از دو انتهای ستون که دارای مشخصات معلوم هستند شروع شده و برای هر سینی بازده تبخیر و ماندگی مایع در خط عملیاتی طوری یافت می شود که اختلاف غلظت محاسبه شده از خط عملیاتی و غلظت معلوم، حداقل شود. در این روش ستون به طور کلی بهینه نمی شود و فقط دو پارامتر ذکر شده بر روی هر سینی برای رسیدن به غلظت های مطلوب بالا و پایین محاسبه می شوند (پکانان ۱۹۹۵).

باربوسا و همکاران در سال ۱۹۹۷ الگوریتم تبرید را برای بهینه سازی فرایندها ارائه کردند. این روش در واقع MINLP بر پایه ی الگوریتم شبیه سازی تبرید است. آنها در سال ۲۰۰۰ مدل MINLP مربوط به سیریک و جو را با استفاده از روش خود حل کردند. این روش می توانست برای واکنش های چندگانه و همچنین تعادل ایده ال و غیر ایده ال بخار مایع به کار گرفته شود. آنها سپس نتایج شبیه سازی برج اتیلن گلایکول را با سیریک و جو و همچنین نتایج حاصل از نرم افزار اسپن مقایسه کردند و نتایج کارشان به نتایج نرم افزار نزدیک بود. همچنین قطرهای محاسبه شده برای برج در مدل سیریک، با باربوسا و نرم افزار اسپن به ترتیب برابر: ۱.۳، ۱.۳۶ و ۱.۳۸ متر است که به طور قابل قبولی نزدیک اند. تفاوت نمودارهای غلظت دما بین مدل به کار گرفته شده، ناشی از تفاوت در روش های محاسبه ی خواص فیزیکی و همچنین فرض های ساده کننده ی موجود در مدلشان بوده است. زیرا موازنه ی انرژی که توسط سیریک و جو پیشنهاد شده بود و توسط باربوسا به کار گرفته شد، تنها هنگامی معتبر بود که آنتالپی جریان های مایع قابل صرف نظر کردن باشد و همچنین آنتالپی تبخیر نیز ثابت بماند. این موازنه انرژی باعث ماندن نرخ جریان بخار و مایع در سینی های پایین برج که واکنش در آن صورت نمی گیرد، می شود. ستون بهینه دارای ۱۱ سینی و هزینه ی کل سالیانه ی $10^6 * 15.12$ دلار در سال می باشد (باربوسا ۱۹۹۷).

گروسمن در سال ۲۰۰۱ یک مدل برای یافتن حالت بهینه ی برج تقطیر واکنشی با استفاده از روش سینی به سینی و فرض تعادل فازی و برج پایه سینتیکی ارائه کردند. سپس این مدل پیشنهادی را با

استفاده از روش OA^1 حل کرد. او سپس از این مدل برای دو برج تقطیر واکنشی تولید اتیلن گلایکول و تولید بوتن و هگزن از پنتن به کار گرفت. حالت بهینه ی برج اتیلن گلایکول شامل ۳۱ سینی است که خوراک آب از سینی ۱ و خوراک اتیلن اکسید بر روی سینی های ۳ تا ۲۱ وارد برج می شوند و سینی های ۱ تا ۲۷ آن واکنشی اند. قطر برج: ۱.۹۹ متر، طول آن: ۱۹.۵ متر، بار حرارتی جوش آور: ۶.۵۲۳ مگاوات و بار حرارتی کندانسور: ۶.۹۳۹ کیلووات برای تولید ۲۵ کیلومول بر ساعت اتیلن گلایکول است. تابع هدف بهینه سازی که در این نقطه کمترین مقدار خود را دارد برابر $۱۰^6 * ۱۶.۹$ دلار بر سال می باشد. برای برج دوم که در آن پنتن به بوتن و هگزن تبدیل می شود و این دو ماده در طول برج از هم جدا می شوند، مقدار تابع هدف برابر $۱۰^5 * ۶.۰۶$ دلار بر سال است که این حالت بهینه شامل ۲۷ سینی بوده و خوراک پنتن روی سینی های ۱۲، ۱۳، ۱۷، ۱۹ وارد ستون می شود و سینی های ۵ تا ۲۵ آن واکنشی اند. قطر ستون: ۱.۲۲ متر، طول: ۳۶.۷ متر، بار حرارتی جوش آور: ۵۹۶ کیلووات و حرارت کندانسور: ۴۰۸ کیلووات می باشد (گروسمن ۲۰۰۱).

بارکمن و همکاران در سال ۲۰۰۴ یک مدل MINLP برای یافتن ساختار بهینه ی برج تولید MTBE با هدف کمینه کردن هزینه ی کل سالیانه ارائه کردند. این مدل شامل قیده‌های خطی و معادلات غیر خطی بوده و آنها این مدل را با چند روش مختلف حل نموده و آنها را با هم مقایسه کردند. برج بهینه ای که آنها ارائه دادند دارای ۴۹ سینی بوده که سینی های ۲ تا ۳۹ آن واکنشی بودند. خوراک متانول روی سینی ۲ و خوراک C4 روی سینی ۳۵ وارد برج می شوند. قطر ستون: ۳۹ متر و نسبت برگشتی ۴.۵ (بارکمن ۲۰۰۴).

¹-Operating algorithm