

# بررسی تولید اتیل استات با سیستم تقطیر واکنشی به روش هموتویی

محمود محسنی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - نشگاه تهران

فرهنگ جلالی فراهانی

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - نشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۰/۴/۹، تاریخ تصویب ۸۱/۸/۴)

## چکیده

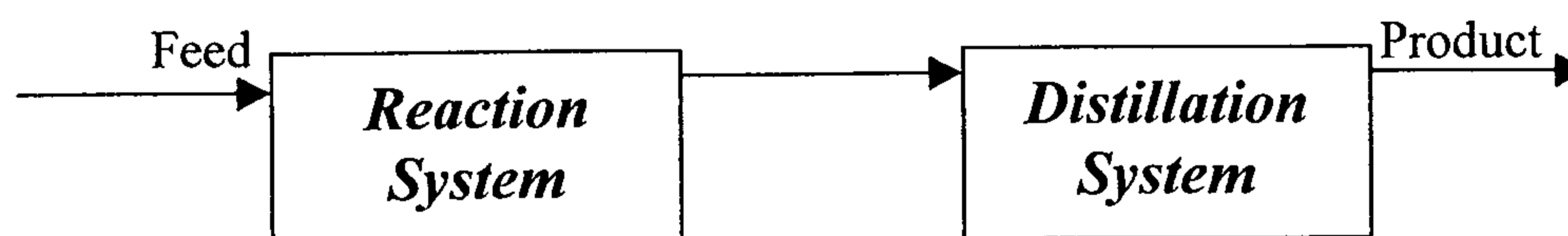
واحد های جداسازی یکی از واحدهای مهم در صنایع شیمیایی می باشند و از مهمترین قسمت در واحد های جداسازی برج های تقطیر می باشد. با توجه به پیشرفت صنایع شیمیایی به منظور بهینه سازی فرایندهای شیمیایی سیستم های تقطیر واکنشی در چند دهه اخیر مطرح شده و پیشرفت های خوبی نیز داشته است. به منظور بررسی یک سیستم تقطیر واکنشی لازم است معادلات *Mass & Energy balance*، *Equilibrium equation*، *Summation of rate* (معادلات MESH) را حل کرده با حل این معادلات می توان آنالیز اجزای مولی، دما و فشار در هر سینی را محاسبه نمود. حل معادلات فوق به علت طبیعت غیر خطی آنها بسیار مشکل می باشد. به همین علت روش های عددی مطرح گردیده و روز به روز گسترش یافته که این روشها هر کدام اشکالات مختص به خود را دارا می باشند. روش *Homotopy Continuation* یکی از روش هایی است که براساس مفاهیم پیوستگی تعریف گردیده است و یکی از راه های استفاده از این روش استفاده از تابع *Homotopy* می باشد. در این پروژه یک مثال خاص با این روش تحت بررسی قرار گرفته و جواب های بدست آمده با جواب های بدست آمده از نرم افزار شبیه سازی *Chemcad* نسخه 5.0 مقایسه گردیده است.

واژه های کلیدی: هموتویی، تقطیر واکنشی، اتیل استات

## مقدمه

مجموعه از برج های تقطیر اتیلن، پروپیلن، ... را تولید کرده و به عنوان خوراک به واحد های مختلف می رسانند. کاربرد اصلی برج های تقطیر تخلیص محصولات در فرایند تولید یک ماده شیمیایی می باشد به عنوان مثال در فرایندی که طی یک واکنش شیمیایی در یک راکتور محصولات مختلفی تولید می گردد و با کمک یک برج تقطیر محصول اصلی را از سایر محصولات جدا می نماییم. در شکل (۱) نمودار کلی این نوع فرایندها را مشاهده می نمایید. در این نوع سیستم مشکلات زیادی وجود دارد به عنوان مثال در این نوع سیستم به علت وجود واکنش های فرعی در راکتور علاوه بر محصول اصلی، محصولات جانبی نیز تولید می گردد که در نتیجه بازدهی

در چند دهه اخیر به علت رشد روز افزون فرایندهای شیمیایی، تعادلات فازی و محاسبات مربوطه مورد توجه فراوان قرار گرفته است زیرا در بسیاری از فرایندهای شیمیایی این پدیده فیزیکی-شیمیایی مشاهده می گردد. به عنوان مثال در مخازن جداسازی سرچاه های نفت و یا در سیستم های تقطیر این پدیده مبنای عملیات می باشد. در بین سیستم های مطرح شده برج های تقطیر از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشد زیرا یک بخش مهم در فرایند تولید یک ماده شیمیایی بخش جداسازی می باشد. به عنوان مثال در پالایشگاه های نفت توسط یک برج تقطیر برش های مختلف نفت خام را جدا می کنند و یا اینکه در واحد اولفین یک مجتمع پتروشیمی با کمک



شکل ۱: نمودار کلی فرایندهای همراه با واکنش.

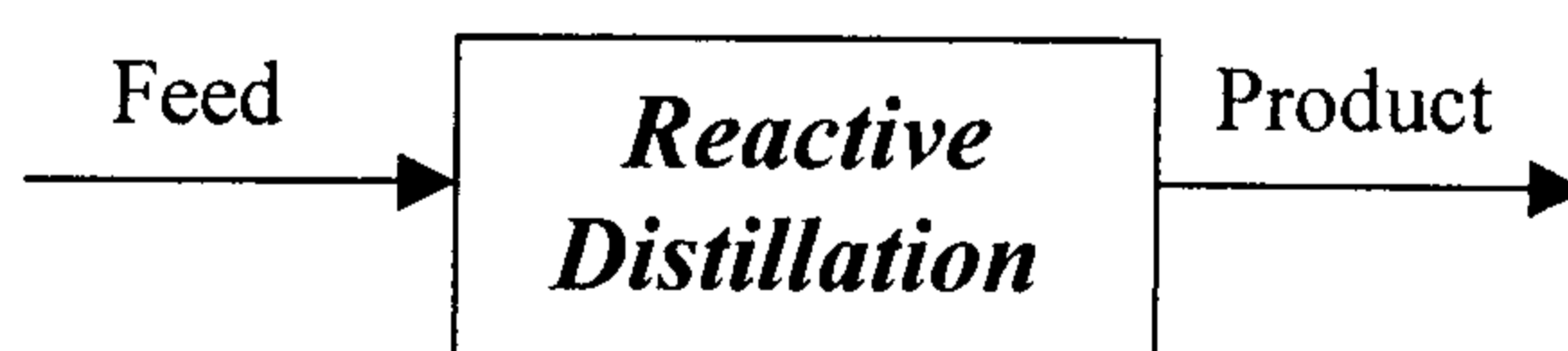
تولید اتیل - ترشیاری - بوتیل - اتر (MTBE) می باشد که در این مورد کاتالیست ها با الگوی مشخصی بر روی سینی های مختلف قرار می گیرند.

به دلیل اهمیت سیستمهای تقطیر معمولی و واکنشی مطالعات زیادی بر روی این سیستم ها صورت پذیرفته که در ذیل به شرح خلاصه ای از این کارها می پردازیم.

در سال ۱۹۷۴، Murthy و در سالهای ۱۹۸۵ و ۱۹۸۸، Simandl این سیستمها را با روش S.C<sup>۲</sup> حل کردند. در سال ۱۹۷۷ Komatsu و در سال ۱۹۷۶ Jelinek و Hlavacek این سیستم را با روش Relaxation Method حل کردند. در سال ۱۹۸۸، Seader و Chang یک مثال ساده از این سیستمها را با روش Homotopy-Continuation حل کردند. آنها یک مثال نسبتاً ساده را انتخاب و با ساده سازی معادلات MESH مساله را حل نمودند. در سال ۱۹۷۹ Davies سعی کرد این مسایل را با روش stage to stage حل کند که در این روش ناموفق ماند. روش حل مستقیم معادلات بیش از روشهای دیگر مورد توجه قرار گرفته و Nelson و Suzuki در سال ۱۹۷۱ و Riquelme و Tierney در سال ۱۹۸۲ و Kinoshita در سال ۱۹۸۳ و Holland در سال ۱۹۸۱ و Izarraraz در سال ۱۹۸۰ و Holland و Komatsu در سال ۱۹۷۷ برای حل معادلات از این روش استفاده کردند. روش Inside-Outside به علت پیچیدگی و سرعت کم کمتر مورد توجه قرار گرفته و تنها در سال، ۱۹۷۸ و ۱۹۸۸ به ترتیب توسط Svrcek و Simandl مورد استفاده قرار گرفته است. سیستمهای تقطیر واکنشی در مقایسه با سیستمهای تقطیر معمولی جدید تر می باشد و حدوداً ۲۰ تا ۳۰ سال است که ابداع گردیده و مورد تحقیق قرار گرفته‌اند. در جدول (۱) خلاصه ای از فعالیت های انجام شده در این مورد را مشاهده می نمایید.

عملیات را پایین می آورد. در نتیجه برای بهینه کردن فرایند اجباراً باید شرایط واکنش را به طوری بهینه نماییم که واکنش های جانبی تا حد امکان حذف گردند و عموماً این شرایط بهینه شرایطی بسیار سخت و با دما یا فشار بالا می باشند که از لحاظ فرایندی مشکلا زیادی، مانند هزینه های بالای تولید و نگهداری و استهلاک بالا را به همراه دارند. مشکل دیگر وجود محصولات جانبی در جریان خروجی راکتور می باشد که در بخش جداسازی مشکلاتی را بوجود می آورد. به عنوان مثال بعضی از محصولات جانبی با محصولات اصلی ایجاد نقطه آزنوتروپ می نمایند که باعث پایین آمدن راندمان عملیات جداسازی می گردد. به علت وجود این مشکلات این فکر مطرح گردید که عملیات تولید و جداسازی محصول در سیستم واحد صورت پذیرد و در نتیجه سیستم های تقطیر واکنشی مطرح گردید. سیستم های تقطیر واکنشی در واقع تلفیقی از خواص راکتورهای شیمیایی و برج های تقطیر در یک واحد مجزا می باشند.

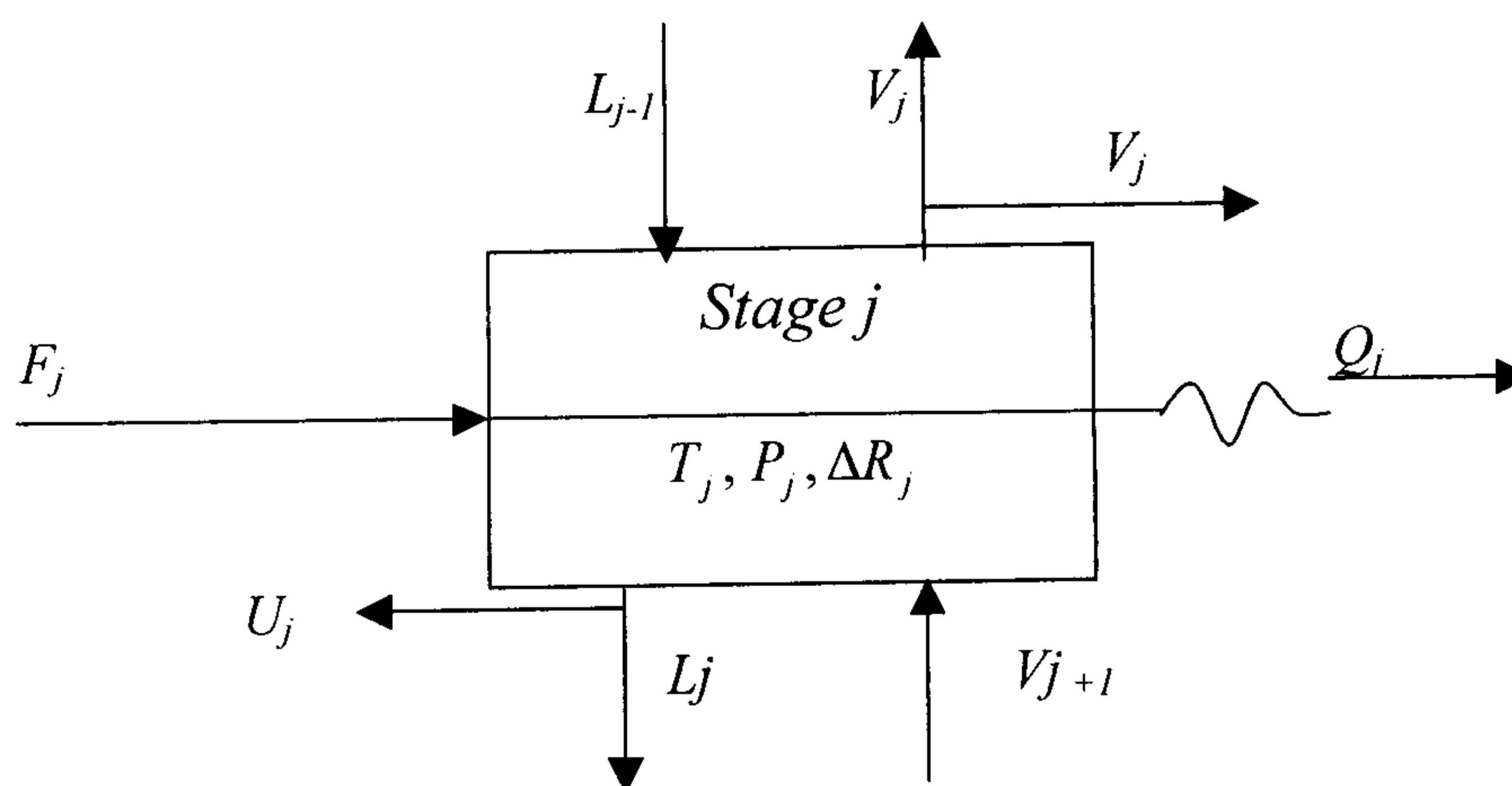
این تلفیق برای فرایند هایی که واکنش در دما و فشار مناسب برای جداسازی رخ می دهد بسیار موثر عمل می کند. جداسازی همزمان محصولات تولیدی از مخلوط واکنش باعث می شود که محصولات جانبی نامناسب از فرایند حذف شوند. در نتیجه بازدهی عملیات بالا رود. به همین علت مشکل جداسازی موادی که دارای نقطه جوش نزدیک به هم هستند و یا با هم آزنوتروپ تشکیل می دهند از بین می رود. مثال هایی از کاربرد صنعتی تقطیر واکنشی الف) افزایش بازدهی و تبدیل در تولید اتیل استات. ب) حذف اسید کلریدریک در فرایند تولید اپی کلرو هیدرین (Corraet et al. 1979) می باشد. همچنین استفاده از این روش در فرایند تقطیر - جذبی محصولات که دارای نقطه جوش یکسان هستند مانند ایزومر های زایلین پیشنهاد می گردند (Saito et al. 1971). کار برد دیگر این روش در فرایند



شکل ۲: نمودار سیستم تقطیر واکنشی.

جدول ۱: خلاصه ای از فعالیت های انجام شده در زمینه تقطیر.

Method	Distillation	Reactive Distillation
Simultaneous Correction methods (SC)	Naphtali and Snadholm (1971) Ishii and Otto (1973)	Murthy (1974) Simandl and Svrcek (1985) Simandl (1988)
Relaxation Methods	Rose et al. (1958) Ketchum (1979)	Jelinek and Hlavacek (1976) Komatsu (1977)
Continuation-homotopy methods	Bhargava & Hlavacek (1984) Salgovic et al. (1981) Byrne and Baird (1985) Vickery and Taylor (1986) Wayburn (1983)	Chang and Seader (1988)
Tearing or equation decoupling methods (Sequential and Simultaneous modular, stage to stage)	Wang & Henke (1966) Tomich (1970)	Suzuki et al. (1971) Nelson (1971) Tierney and Riquelme (1982) Kinoshita et. Al. (1983) Holland (1981) Izarraraz et al. (1980) Komatsu & Holland (1977)
Inside-Outside Methods	Boston (1970, 1980) Ruseell (1983) Chimowitz et al. (1983) Saeger and Bishnoi (1986)	Simandl and Svrcek (1987) Simandl (1988)



شکل ۳: نمودار موازنه جرم و انرژی در هر سینی.

واکنشی کاملاً شبیه به معادلات (MESH) در یک سیستم تقطیر ساده می باشد با این تفاوت که در سیستم تقطیر واکنشی عبارت سرعت واکنش مطرح می گردد. برای نوشتن معادلات (MESH) در یک سیستم واکنشی مرحله  $j$  ام از یک برج تقطیر واکنشی را در نظر بگیرید.

### مدلسازی ریاضی

اساس معادلات حاکم بر یک سیستم تقطیر واکنشی معادلات موازنه جرم و انرژی، تعادل و مجموع دبی ها می باشد که اختصاراً به معادلات (MESH) مشهور هستند. معادلات (MESH) در یک سیستم تقطیر

$$\gamma_{ij} = \frac{k_{ij} V_j l_{ij}}{L_j}$$

(۷)

S معادله مجموع اجزای مولی

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{ij} = 1.0$$

(۸)

$$\sum_{i=1}^{NC} y_{ij} = 1.0$$

(۹)

$$\sum_{i=1}^{NC} (y_{ij} - x_{ij}) = 0$$

(۱۰)

H معادله موازنه انرژی

$$L_{j-1} h_{j-1} - (V_j + G_j) H_j - (L_j + U_j) h_j + V_{j+1} H_{j+1} + F_j H_{Fj} - Q_j$$

$$+ \sum_{i=1}^{NC} \gamma_{ij} H_{ij} = E_j = 0$$

که در اینجا:

$H_j$ : آنتالپی فاز بخار در مرحله  $j$

$h_j$ : آنتالپی فاز مایع در مرحله  $j$

$H_{Fj}$ : آنتالپی خوراک در مرحله  $j$

$Q_j$ : میزان گرمای مبادله شده در مرحله  $j$

با توجه به پیچیدگی معادلات فوق، معادلات باید ساده سازی گردند. که با تلفیق معادلات (۱) تا (۱۱) به مجموعه معادلات زیر می رسیم.

$$A_j X_{ij-1} + B_j X_{ij} + C_i X_{ij+1} = D_j$$

(۱۲)

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} [(F_m - W_m - U_m)] - V_1 \quad 2 \leq j \leq N$$

(۱۳)

$$B_j = - \left[ V_{j+1} + \sum_{m=1}^{j+1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 + U_j + (V_j + W_j) K_j \right]$$

$$1 \leq j \leq N$$

(۱۴)

$$C_j = V_{j+1} K_{ij+1} \quad 1 \leq j \leq N-1$$

(۱۵)

با نوشتن معادلات موازنه جرم و انرژی حول این مرحله می توانیم بگوئیم:

M معادله موازنه جرم برای جز  $i$  در مرحله  $j$

$$L_{j-1} x_{ij-1} - (V_j + G_j) y_{ij} - (L_j + U_j) x_{ij} + V_{j+1} y_{ij+1} + F_j Z_{ij} + R_{ij} = 0$$

(۱)

که در اینجا:

$F_j$ : دبی مولی خوراک در مرحله  $j$

$L_j$ : دبی مولی فاز مایع در مرحله  $j$

$V_j$ : دبی مولی فاز بخار در مرحله  $j$

$Q_j$ : میزان گرمای مبادله شده در مرحله  $j$

$G_j$ : دبی مولی جریان جانبی فاز بخار در مرحله  $j$

$U_j$ : دبی مولی جریان جانبی فاز مایع در مرحله  $j$

$x_{ij}$ : جزء مولی سازنده  $i$  در فاز مایع مرحله  $j$

$y_{ij}$ : جزء مولی سازنده  $i$  در فاز بخار مرحله  $j$

$Z_{ij}$ : جزء مولی سازنده  $i$  در خوراک مرحله  $j$

مقدار سازنده  $i$  که در اثر واکنش شیمیایی در مرحله  $j$

تولید گردیده است.  $R_{ij}$

که اگر بجای حاصلضرب جریان در جزء مولی دبی مولی را قرار دهیم معادله به شکل زیر ساده می گردد همچنین معادله موازنه جرم کلی به صورت ذیل (معادله (۲)) می باشد.

$$l_{ij-1} - l_{ij} - u_{ij} + \gamma_{ij+1} - \gamma_{ij} - g_{ij} + f_{ij} + r_{ij} = 0$$

(۲)

$$F_j + L_{j-1} + V_{j+1} - (L_j + U_j) - (V_j + G_j) + \sum_{i=1}^{NC} r_{ij} = 0$$

(۳)

E معادلات تعادل فازی

$$y_{ij} = k_{ij} x_{ij}$$

(۴)

$$y_{ij} = \frac{\gamma_{ij}}{V_j} \Rightarrow$$

(۵)

$$x_{ij} = \frac{l_{ij}}{L_j}$$

(۶)

مقادیر دبی مولی فاز مایع در هر مرحله را محاسبه نموده و پس از نرمال سازی مقادیر جزء مولی ، مقادیر دما در هر مرحله را با حل معادله (۱۱) به روش نیوتن - رافسون بدست می آوریم و در صورت عدم همگرایی همانند روش نقطه حساب مقادیر محاسبه شده را به عنوان حدس اولیه در تکرار بعد بکار می بریم.

**روش تصحیح همزمان**

در این روش کلیه معادلات را بصورت همزمان به روش نیوتن - رافسون حل می نماییم . در این روش در صورتی که  $X$  را بعنوان بردار مقادیر مجهول و  $F$  را به عنوان بردار توابع  $MESH$  در نظر بگیریم معادله ما به صورت ذیل در می آید .

$$\Delta X^{(k)} = - \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)^{-1} \right]^{(k)} F^{(k)} \quad (23)$$

که داریم :

$$X_j = \begin{bmatrix} v_{1,j}, v_{2,j}, \dots, v_{i,j}, \dots, v_{c,j} \\ T_j, l_{1,j}, l_{2,j}, \dots, l_{i,j}, l_{c,j} \end{bmatrix}^T$$

$$F_j = \begin{bmatrix} H_j, M_{1,j}, M_{2,j}, \dots, M_{i,j}, \dots \\ M_{c,j}, E_{1,j}, E_{2,j}, \dots, E_{ij}, \dots, E_{cj} \end{bmatrix}^T$$

که در اینجا  $\left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)$  به صورت ذیل تعریف می گردد.

$$\left( \frac{\partial F}{\partial X} \right) = \begin{bmatrix} \bar{B}_1 & \bar{C}_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \bar{A}_2 & \bar{B}_2 & \bar{C}_3 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \bar{A}_3 & \bar{B}_3 & \bar{C}_3 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots \\ 0 & \dots & & & & 0 \\ 0 & \dots & & 0 & \bar{A}_{N-1} & \bar{B}_{N-1} & \bar{C}_{N-1} \\ 0 & \dots & & 0 & 0 & \bar{A}_N & \bar{B}_N \end{bmatrix}$$

که مقادیر  $\bar{A}_i$  ،  $\bar{B}_i$  و  $\bar{C}_i$  همگی خود ماترسی های  $(2NC+1) \times (2NC+1)$  مشتقات جزئی معادلات

$$D_j = -F_j Z_{ij} - r_{ij} \quad 1 \leq j \leq N \quad (16)$$

معادله موازنه انرژی هم به صورت زیر نوشته می شود.

$$\alpha_j V_j + \beta_j V_{j+1} V_{j+1} = \theta_j \quad (17)$$

$$\alpha_j = H_{Lj-1} - H_{Vj} \quad (18)$$

$$B_j = H_{Vj+1} H_{Lj} \quad (19)$$

$$\theta_j = A_j (H_{ij} - H_{i,j-1}) + F_j (H_{ij} - H_{ij}) + W_j (H_{ij} - H_{ij}) + Q_j \quad (20)$$

$$H_{Lj} = \sum x_{ij} h_{Lij} \quad (21)$$

$$H_{Vj} = \sum K_{ij} x_{ij} h_{Vij} \quad (22)$$

**حل مدل**

**روش نقطه حساب**

در این روش ابتدا دما و فشار در هر مرحله را حدس زده و سپس اجزای مولی در هر مرحله را با حل معادلات (۱۲) به روش توماس محاسبه می نماییم و مقادیر دبی مولی فاز بخار در هر مرحله نیز با حل معادله (۱۷) به روش توماس بدست می آید. بعد از این مرحله مقادیر جزء مولی بدست آمده را نرمال سازی نموده و با حل معادلات نقطه حساب در هر مرحله مقدار دما در آن مرحله را بدست می آوریم در صورت عدم همگرایی با قرار دادن مقادیر بدست آمده به جای حدس اولیه عملیات را دوباره تکرار می نماییم.

**روش مجموع دبی ها**

در این روش ابتدا همانند روش نقطه حساب پس از حدس مقادیر اولیه دما و فشار در هر مرحله ، مقادیر جزء مولی را محاسبه می نماییم سپس به جای نرمال سازی مقادیر جزء مولی مستقیماً با کمک معادلات

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - V_m - W_m) - V_1 \quad \text{و} \quad L_{j+1} = L_j \left( \sum_{i=1}^{NC} x_{ij} \right)$$

**- Fixed-Point Homotopy :**

$$g(x) = (x - x_0)$$

**- Affine Homotopy :**

$$g(x) = f'(x_0)(x - x_0)$$

**- Tailored Homotopy :**

در این روش با توجه به مساله و نوع معادلات حاکم و مجهولات تابع هموتویی را تعریف می نماییم.

### بررسی سیستم تقطیر واکنشی تولید اتیل استات با روش پیوستگی

سیستم اتیل - استات از جمله مواردی است که در آن به منظور بهینه سازی فرایند تولید و بالا بردن بازدهی و افزایش درجه خلوص محصول از سیستم تقطیر واکنشی استفاده می گردد. در اینجا معادلات حاکم همان معادلات *MESH* می باشند. و به منظور ساده سازی معادلات با ترکیب معادلات *MESH* دو معادله زیر را بدست می آوریم.

$$\begin{aligned} M : M_{ij} &= l_{i,j} + v_{ij} - l_{ij-1} - v_{ij+1} \\ - f_{ij} - v_{ij} &= - r_{ij} \end{aligned} \quad (25)$$

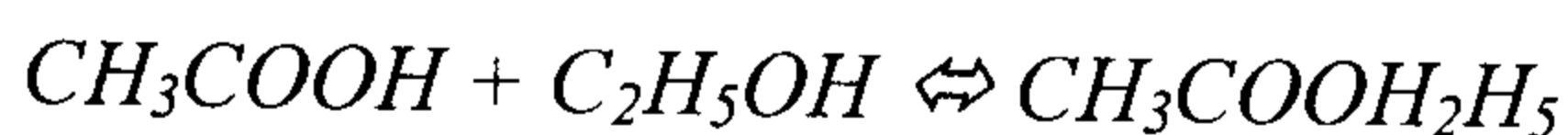
$$\begin{aligned} M : M_{ij} &= l_{i,j} + v_{ij} - l_{ij-1} - v_{ij+1} \\ - f_{ij} - v_{ij} &= - r_{ij} \end{aligned} \quad (26)$$

در اینجا با حدس اولیه معادلات هموتویی به صورت زیر تعریف می گردد.

$$H_1(x, t) = tM_{ij}(x) + (1-t)M_{ij}(x) \quad (27)$$

$$H_2(x, t) = tH_{ij}(x) + (1-t)H_{ij}(x) \quad (28)$$

مشخصات واکنش تولید اتیل - استات به شرح زیر می باشد.



در این واکنش از ترکیب اسید استیک و الکل اتیلیک، آب و اتیل استات تولید می گردد. مشخصات کلی این واکنش به شرح زیر می باشد.

موازنه جرم و انرژی نسبت به متغیرهای خروجی می باشد.

در اینجا در هر مرحله با محاسبه ماتریس های  $\bar{A}_i$ ،  $\bar{B}_i$

و  $\bar{C}_i$ ، مقدار  $(\frac{\partial \bar{F}}{\partial X})$  را محاسبه و سپس  $\Delta X^{(k)}$

را محاسبه نموده و بردار  $X$  یا مقادیر مجهول را بدست می آوریم. و در صورت عدم همگرایی مانند روش های دیگر عمل می نماییم.

### روش Homotopy-Continuation

با توجه به ضعف های روش های نیوتنی مطالعات زیادی جهت یافتن روش های جدید جهت حل معادلات غیر خطی صورت پذیرفته است. یکی از مهمترین و بهترین را حل های بدست آمده روش پیوستگی<sup>۳</sup> می باشد. این روش یک روش عمومی است که توانایی یافتن کلیه ریشه های یک دستگاه معادلات غیر خطی را دارد. یکی از راههای استفاده از این روش تابع هموتویی می باشد بصورت زیر تعریف می گردد.

یک مجموعه از معادلات جبری غیر خطی را می توان

بصورت  $f(x)=0$  نوشت که  $X \in R^n$  و  $f: R^n \rightarrow R^n$  تابعی مشتق پذیر و پیوسته از بردار  $X$  می باشد تابع هموتویی با کمک یک پارامتر اسکالر یک مسیر بین حدس اولیه و جواب نهایی سیستم بوجود می آورد و به صورت زیر تعریف می شود.

$$H(x, t) = tf(x) + (1-t)g(x) \quad (24)$$

که  $f(x)$  مجموعه ای از معادلات می باشد که باید حل گردد و  $g(x)$  یک معادله ساده بوده که مقدار جواب آن مشخص می باشد.  $t$  یک اسکالر می باشد که عموماً بین صفر و یک تغییر می کند و در نقطه صفر جواب ما همان جواب معادله ساده  $g(x)=0$  بوده و در نقطه یک جواب بدست آمده، جواب معادله می باشد.

بسته به نوع تعریف تابع  $g(x)$  تابع هموتویی انواع مختلفی می تواند داشته باشد :

**- Newton Homotopy :**

$$g(\bar{x}) = f(\bar{x}) - f(\bar{x}^0)$$

برای انتخاب حدس های اولیه دما در این مساله می توان با فرض خطی بودن پروفیل تغییرات دما در ستون و با داشتن دمای خوراک مقدار حدس اولیه دما در هر مرحله را بدست آورد. که مقدار حدس زده شده در طی محاسبات تصحیح خواهند شد و به جواب نهایی خواهد رسید این روش در مقایسه با سایر روش هایی که می توان با آن حدس های اولیه را بدست آورد روشی خوب و قابل اطمینان می باشد. در ادامه به بیان نتایج شبیه سازی در مقایسه با مقادیر تجربی می پردازیم.

$$K_1 = 4.85 \times 10^2 \exp(-14300/RT) \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$K_2 = 1.23 \times 10^2 \exp(-14300/RT) \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$T (K)$$

$$R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$-r = K_1 C_a C_b - K_2 C_c C_d$$

در این معادلات  $C$  نمایانگر غلظت بوده و واحد آن  $\text{gmole} / l$  می باشد.

در ضمن گرمای واکنش برابر صفر در نظر گرفته شده است.

مشخصات کلی ستون تقطیر مورد مطالعه به شرح ذیل می باشد.

جدول ۲: مشخصات برج تقطیر و اکنشی.

13	تعداد مراحل شامل ریبولر و کندانسور
10	نسبت جریان برگشتی
1 atm	فشار برج
0.31	نسبت HOLD UP در هر سینی به اضافه کندانسور
0.31	نسبت محصول مقطر در هر سینی به اضافه کندانسور
6	سینی ورودی جریان خوراک
0.1076	دبی جریان خوراک (MOLE / MIN)

جدول ۳: آنالیز خوراک.

اجزای مولی خوراک		
1	Acetic acid	0.4936
2	Ethanol	0.4808
3	Water	0.0229
4	Ethyl Acetate	0.000

جدول ۴: معادلات ثابت تعادل از مرجع اول.

Component	Equation
Acetic acid	$K_1 = 2.25 \times 10^{-2T - 7.812}$
Ethanol	$\text{Log } K_2 = -2.3 \times 10^3/T + 6.588$
Water	$\text{Log } K_3 = -2.3 \times 10^3/T + 6.484$
Ethyl Acetate	$\text{Log } K_4 = -2.3 \times 10^3/T + 6.742$

انتالپی فاز بخار و مایع با معادلات زیر بدست می آید.

$$\text{Vapor: } H_v = AT + B T^2 + C T^3 + D T^4$$

$$\text{Liquid: } H_l = AT + B T^2 + C T^3$$

در شکل‌های (۱) تا (۳) مسیر هموتویی برای دما و اجزای مولی در سینی‌های مختلف نشان داده شده است.

در جدول (۸) نتایج حاصل از شبیه‌سازی سیستم با روش پیوستگی را مشاهده می‌نمایید. که در اینجا برای حل معادلات از نرم افزار *Auto 86* استفاده می‌نماییم.

جدول (۹) نتایج حاصله از روش‌های مجموع دبی‌ها را نشان می‌دهد. در جدول (۱۰) و شکل (۴) خطای نسبی اجزای مولی فاز مایع را در سینی‌های مختلف برج ارائه شده و جدول (۱۱) و شکل (۵) درصد خطا در دمای سینی‌ها نسبت به نتایج آزمایشگاهی را نشان می‌دهد.

جدول ۵: ثابت‌های معادله آنتالپی فاز بخار.

Component	A	B	C	D
Acetic acid	4.82	0.25	$-0.58 \times 10^{-4}$	$1.2375 \times 10^{-9}$
Methanol	6.29	0.231	$-0.40 \times 10^{-4}$	$0.555 \times 10^{-8}$
Ethyl acetate	24.67	0.33	$3.26 \times 10^{-5}$	$-0.5075 \times 10^{-8}$

جدول ۶: ثابت‌های معادله آنتالپی فاز مایع.

Component	A	B	C
Acetic acid	155.48	-0.16	$3.72 \times 10^{-4}$
Methanol	100.92	-0.0555	$2.49 \times 10^{-4}$
Ethyl acetate	162.98	-0.048	$3.885 \times 10^{-4}$

جدول ۷: پروفیل اجزای مولی از مرجع اول.

Tray Number	Acetic Acid	Ethanol	Water	Ethyl acetate
1	0.0128	0.6404	0.0266	0.3202
2	0.0126	0.6967	0.0271	0.2636
3	0.0122	0.7402	0.0274	0.2202
4	0.0123	0.7747	0.0285	0.1845
5	0.0453	0.7633	0.0466	0.1449
6	0.2510	0.6060	0.0451	0.0979
7	0.2511	0.6036	0.0461	0.0992
8	0.2466	0.5894	0.0462	0.1179
9	0.2547	0.5652	0.0497	0.1304
10	0.2563	0.5313	0.0625	0.1500
11	0.2718	0.4804	0.0822	0.1656
12	0.2699	0.4601	0.1227	0.1472
13	0.3976	0.3253	0.1687	0.1084

جدول ۸: پروفیل اجزای مولی شبیه‌سازی شده با نرم افزار *Auto 86*.

Tray Number	Acetic Acid	Ethanol	Water	Ethyl acetate
1	0.0127	0.6378	0.0270	0.3225
2	0.0121	0.6946	0.0273	0.2659
3	0.0119	0.7387	0.0276	0.2217
4	0.0125	0.7739	0.0284	0.1852
5	0.0460	0.7619	0.0470	0.1451
6	0.2571	0.5949	0.0464	0.1017
7	0.2528	0.6017	0.0465	0.0990
8	0.2464	0.5890	0.0463	0.1183
9	0.2558	0.5632	0.0500	0.1310
10	0.2564	0.5305	0.0627	0.1504
11	0.2729	0.4776	0.0828	0.1667
12	0.2633	0.4680	0.1222	0.1465
13	0.3930	0.3252	0.1711	0.1107



جدول ۹: پروفیل اجزای مولی شبیه سازی شده با روش مجموع دبی ها.

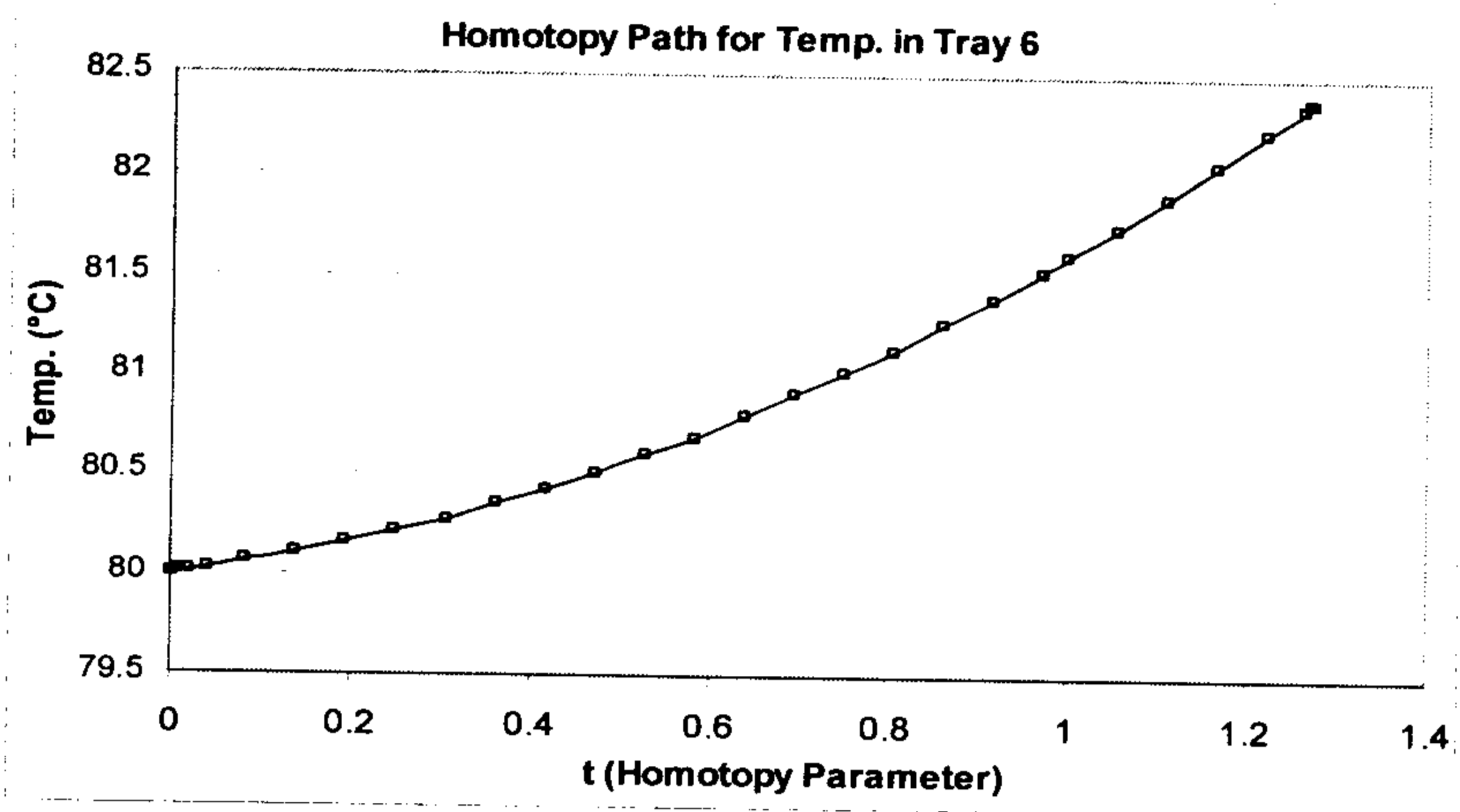
Tray Number	Acetic Acid	Ethanol	Water	Ethyl acetate
1	0.0128	0.64	0.026	0.32
2	0.0123	0.69	0.027	0.26
3	0.0120	0.74	0.027	0.22
4	0.0124	0.77	0.028	0.19
5	0.0457	0.74	0.046	0.145
6	0.2510	0.6060	0.045	0.0979
7	0.2521	0.603	0.046	0.099
8	0.2468	0.59	0.046	0.11
9	0.254	0.56	0.049	0.13
10	0.256	0.53	0.062	0.15
11	0.272	0.48	0.082	0.17
12	0.261	0.456	0.120	0.15
13	0.34	0.33	0.16	0.11

جدول ۱۰: نتایج حاصل از محاسبه خطای نسبی برای اجزای مولی فاز مایع.

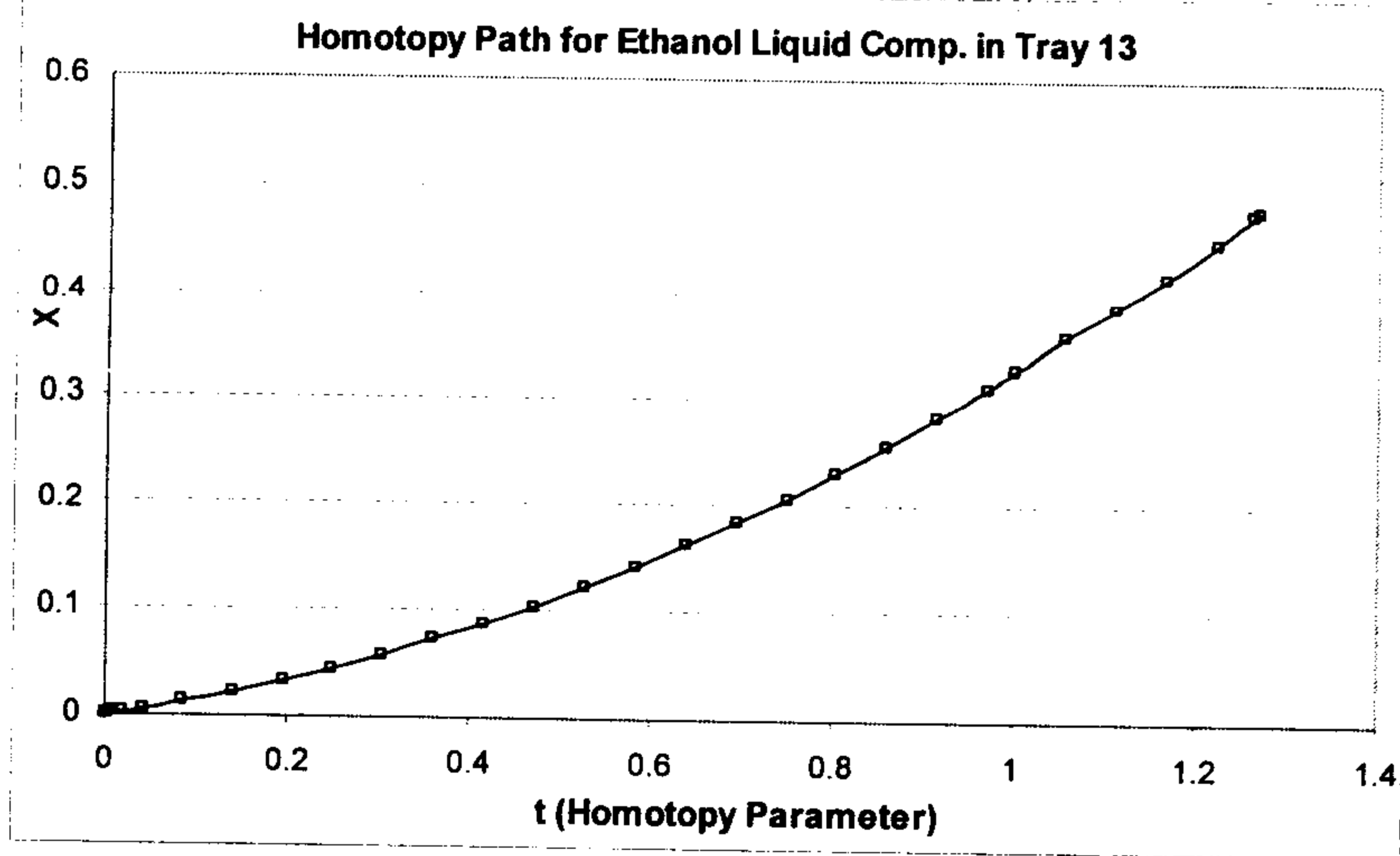
Tray Number	Acetic Acid	Ethanol	Water	Ethyl acetate
1	0.889	0.406	-1.497	-0.722
2	3.345	0.297	-0.683	-0.874
3	2.710	0.191	-0.866	-0.685
4	-1.529	0.108	0.319	-0.401
5	-1.657	0.175	-0.851	-0.130
6	-2.427	1.841	-2.991	-3.796
7	-0.694	0.322	-0.990	0.257
8	0.066	0.057	-0.188	-0.352
9	-0.439	0.362	-0.655	-0.463
10	-0.056	0.135	-0.271	-0.271
11	-0.389	0.575	-0.792	-0.636
12	2.445	-1.703	0.400	0.506
13	1.153	0.028	-1.411	-2.117

جدول ۱۱: مقایسه مقادیر محاسبه شده و تجربی دما.

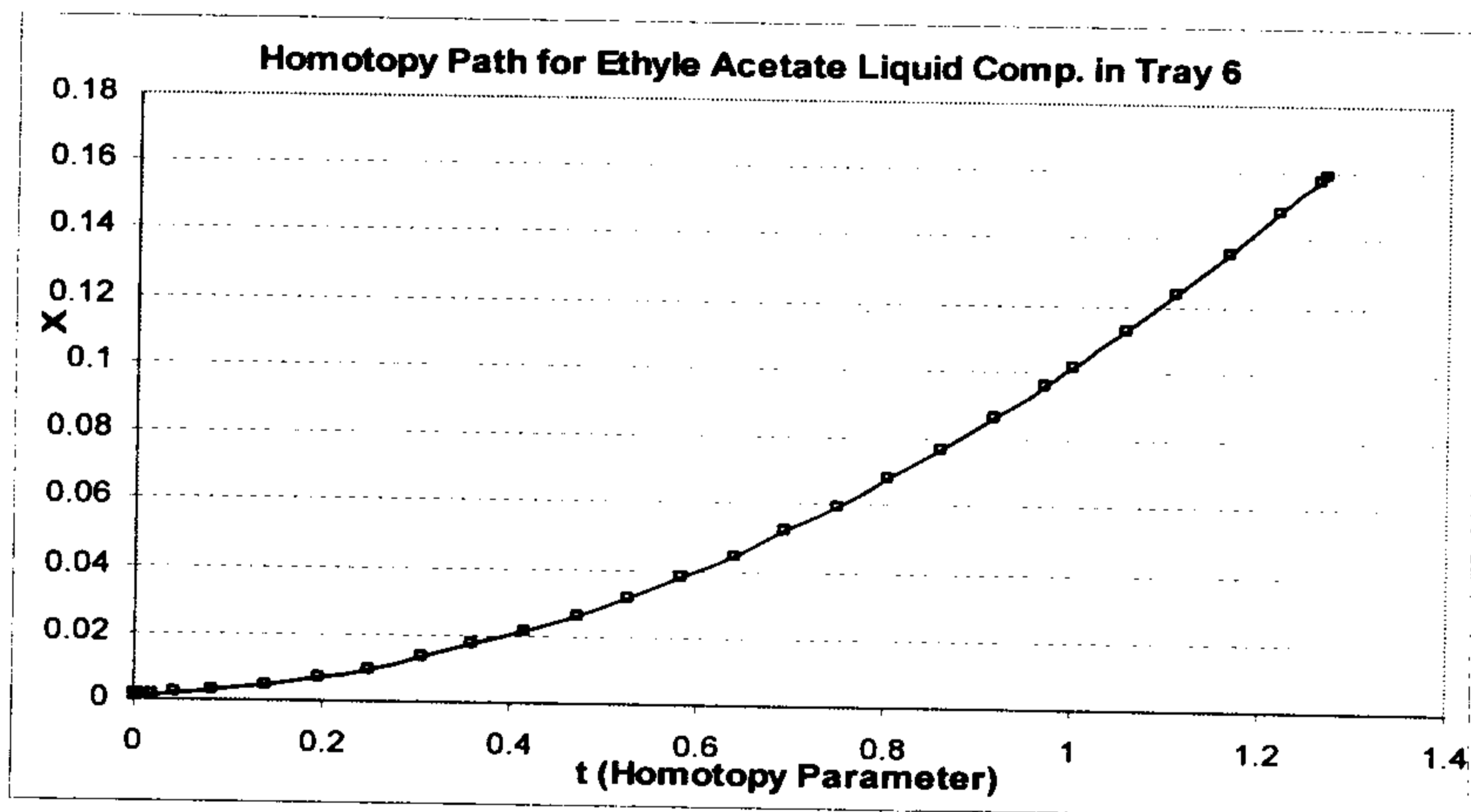
Tray Number	Temp. (°C) Real Profile	Temp. (°C) Calculated Profile	Error %
1	73.75	74.00	-0.34
2	74.00	74.20	-0.27
3	74.25	74.30	-0.07
4	75.00	75.00	0.00
5	76.25	76.40	-0.20
6	81.50	81.60	-0.12
7	81.72	81.70	0.02
8	81.80	81.90	-0.12
9	81.85	81.85	0.00
10	81.90	81.95	-0.06
11	82.00	81.50	0.61
12	85.00	85.30	-0.35
13	92.00	92.00	0.00



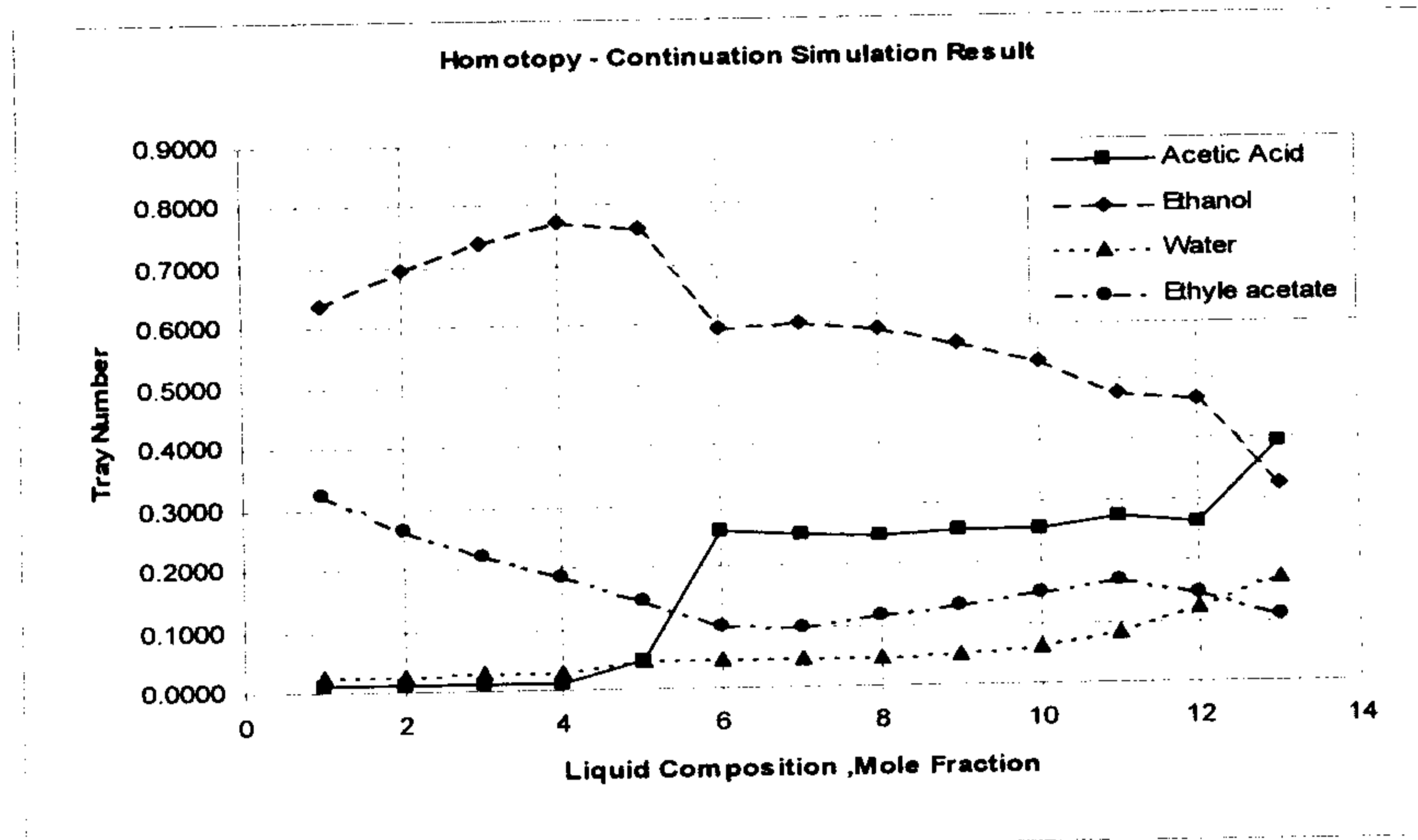
شکل ۱: مسیر هموتویی دما در سینی ششم (سینی خوراک).



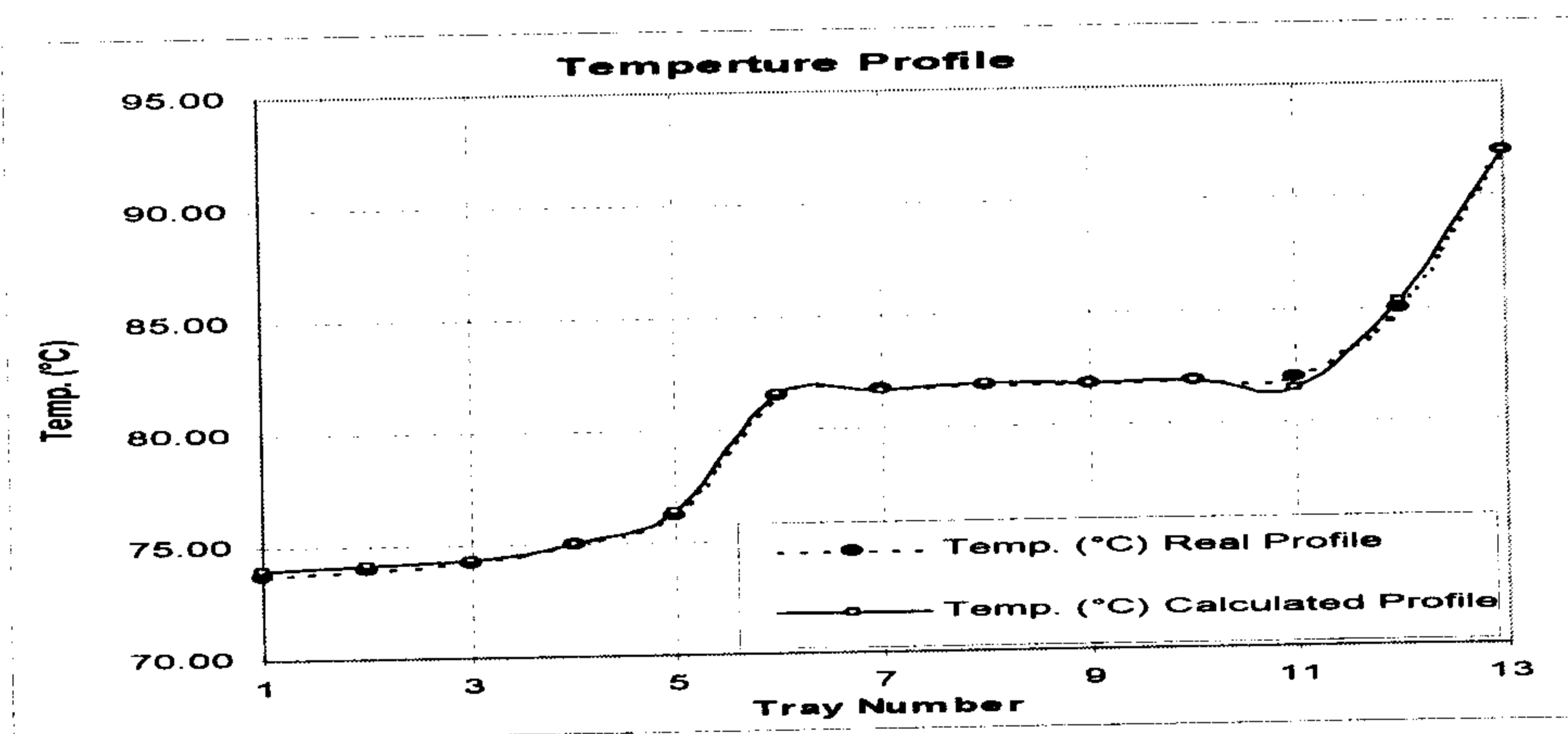
شکل ۲: مسیر هموتویی برای جزء مولی اتیل استات در سینی ششم (سینی خوراک).



شکل ۳: مسیر هموتویی برای جزء مولی اتانول در سینی سیدهم.



شکل ۴: نمودار پروفیل اجزای مولی فاز مایع حاصل از شبیه سازی با روش هموتوپیی .



شکل ۵: مقایسه مقادیر تجربی و محاسبه شده دما .

### بحث و نتیجه گیری

با توجه به مقایسه نتایج تجربی و نتایج حاصل از شبیه سازی مشاهده می نمایم میزان خطا حدوداً بین ۳- تا ۳+ درصد تغییر می کند که می توان گفت دقت این روش در مقایسه با روش های دیگر بیشتر می باشد. در مورد انتخاب حدس اولیه استفاده از پروفیل خطی ساده ترین و در عین حال بهترین راه حل می باشد، زیرا تعداد تکرار ها برای رسیدن به همگرایی در مقایسه با حالتی که حدس اولیه را با محاسبات *Flash* در هر سینی بدست می آوریم کمتر است. در روش مجموع دبی ها سرعت همگرایی محاسبات بالاتر می باشد ولی دقت این روش در مقایسه با روش هموتوپیی پایین تر است. در حل مسائل

تقطیر و تقطیر واکنشی بازدهی روش هموتوپیی بسیار بالاتر از سایر روش ها می باشد.

### فهرست علائم

- $T$  : دما
- $P$  : فشار
- $V$  : حجم
- $Y_{ij}$  : جزء مولی  $i$  در سینی  $j$  (در فاز بخار)
- $X_{ij}$  : جزء مولی  $i$  در سینی  $j$  (در فاز مایع)
- $L_j$  : دبی مولی فاز مایع
- $V_j$  : دبی مولی فاز بخار
- $L_{ij}$  : دبی مولی جزء  $i$  در سینی  $j$  (در فاز مایع)
- $R_{ij}$  : دبی مولی جزء  $i$  در سینی  $j$  (در فاز بخار)

دبی مولی خوراک در هر سینی	: $F_g$	ضریب تراکم پذیری جزء $i$	: $Z_i$
دبی مولی جریان جانبی در فاز مایع در هر سینی	: $U_j$	فוגاسیته جزء $i$ در مایع	: $F_{il}$
دبی حرارتی در هر سینی	: $Q_j$	فוגاسیته جزء نادر بخار	: $F_{iv}$
ثابت تعادل جزء نادر سینی $j$	: $K_{ij}$	ضریب فوگاسیته جزء $i$ در مخلوط	: $\Phi$
			$i0$
		ضریب فوگاسیته جزء خالص $i$	: $\Phi_i$

## مراجع

- 1 – Komatsu, H. and Holland, C. D. (1977). "A new method of convergence for solving reacting distillation problem." *J. Chem. Engng*, Japan 10, PP. 292-297.
- 2 – Kinoshita, M., Hashimoto, I. and Takamatsu, T. (1983). "A new simulation procedure for Multicomponent distillation column processing non-ideal solution or reactive solution." *J. Chem. Engng.*, Japan 16, PP. 370-377.
- 3 – Vasant, B. Shah, Joseph W. Kovach III, David Bluck, *A structural approach to solving multi stage separations*. Simulation Science Incorporated. Valencia .
- 4 - Lucia A. and Li, H. (1992). *Constrain separation and analysis of binary homogeneous separators*. Clarkson University.
- 5 - Panagiotis Seferlis, (1995). *Collocation for distillation unit and sensivity analysis study in process optimization*, Ph.D. Thesis , McMaster University.
- 6 - DeGarmo, J. L. Parulekar, V. and Pinjala, N. (1992). "Consider reactive distillation." *Chem. Eng. Prg.*, Vol. 88, No. 3, PP. 43-50.
- 7 - Nelson P. A. (1971). "Countercurrent equilibrium stage separation with reaction." *AIChE JI* 17, PP. 148-153.
- 8 - Byrne G. D. and Baird, L. A. (1970). "Distillation calculation using a locally parameterized continuation method." *Computers Chem. Engng.*, Vol. 9, PP. 593-599.
- 9 – Simandl, J. and Svrcek, W. Y. (1991). "Extension of the simultaneous simulation and inside-outside algorithms to distillation with chemical reaction." *Computer Chem. Engng*. Vol. 15, No. 5, PP. 337-348.
- 10 – Holland, C. D. (1981). *Fundamentals of multi component distillation*. McGraw-Hill, New York.
- 11 - Jalali F. and Seader, J. D. (1999). "Homotopy continuation method in multi-phase multi-reaction equilibrium systems." *Computer Chem. Engng.*, Vol. 23, PP. 1319-1331.
- 12 – Grosser, J. H., Doherty, M. F. and Malone, M. F. (1987). "Modeling of reactive distillation system." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, PP. 983-989.
- 13 – Hertzberg, H. T. and Lien, K. M. (1997). "Multiplicity in reactive distillation of MTBE." *Computer Chem. Engng.*, Vol. 22, No. 10, PP. 1117-1124.
- 14 - Jacobs, R. and Krishna. R. (1993). "Multiple solution in reactive distillation for methyl tert-butyl ether synthesis." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 32 , PP. 1706-1709 .
- 15 – Jacobsen, E. W. and Skogestad, S. (1990). "Multiple steady state in ideal two-product distillation." *AIChE Annual Meeting*, Chicago.
- 16 – Guttinger, T. E. (1998). *Multiple steady state in azeotropic and reactive distillation*, Ph.D. Thesis, Zurich University.

- 17 - Tanskanen, J. P. (1990). *Phenomenon driven process design focus on multi component reactive and ordinary distillation*. OULU University.
- 18 - Seydel, R. and Lavacek, H. (1987). "Role of continuation in engineering analysis." *Chemical Engineering Science*, Vol. 42, PP. 1281-1295.
- 19 - Murthy A. K. S. (1984). "Simulation of distillation column reactors." *Proc. Summer Computer Simulation Conf.*, Boston, MA, PP. 630-635.
- 20 - Mommessin P. E., Bentzen, G. W. and Holland, C. D. (1980). "Solve more distillation problems. Part 10- Another way to handle reaction." *Hydrocarbon Processing*, PP. 144-148.
- 21 - Ciric, A. R. and Miao, P. (1994). "Steady state multiplicity in an ethylene glycol reactive distillation column." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 33, PP. 2738-2748.
- 22 - Seader J. D. and Henly, E. J. (1998). *Separation Process Principles*, J W & Sons.
- 23 - Bentzen, I. G. W., Antony, R. G. and Holland, C. D. (1980). "Solve more distillation problems. Part 9- when chemical reactions occur." *Hydrocarbon Processing*, PP. 195-203 .
- 24 - Bogacki, M. B., Alejski, K. and Szymanowski, J. (1959). "The fast method of the solution of a reacting distillation problem." *Computer Chem. Engineering*, Vol. 13, No. 9, PP. 1081-1058.
- 25 - Ellis, M. F., Koshy, R., Mijares, G., Jomez-Munoz , A. and Holland, C D. (1986). "Using of multi point algorithm and continuation method in the solution of distillation problem." *Computer and Chemical Engineering*, Vol. 10, PP. 433-443.
- 26 - Vazquez, J. J., Maclaughlin, B., Naugle, N. W. and Holland, C. D. (1987). "Using of functional transformation in the solution of system of non linear equation having singular or non-singular Jacobean." *Computer and Chemical Engineering*, Vol. 11, PP. 233-240.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1 - None Linear  
2 - Simultaneous Correction  
3 - Continuation

