

# شبیه‌سازی و بهینه‌سازی فرایند تولید اتانول آمین

غلامرضا زاهدی\*، سعیده امرایی

کرمانشاه، دانشگاه رازی کرمانشاه، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، مرکز تحقیقات شبیه‌سازی و هوش مصنوعی

پیام نگار: grzahedi@yahoo.com

## چکیده

با توجه به اهمیت تولید اتانول آمین و کاربردهای فراوان آن، فرایند تولید اتانول آمین از فرایندهای مهم در صنعت می‌باشد. در این تحقیق، واحد تولید اتانول آمین شبیه‌سازی و بهینه‌سازی شده است و به علت در دست نبودن رابطه سینتیکی دقیق، ابتدا با استفاده از داده‌های موجود در  $SRI^1$  و روش حداقل خطا<sup>2</sup> روابطی سینتیکی برای سرعت واکنش‌ها به دست آمده است. با استفاده از این روابط و به کمک نرم‌افزار شبیه‌سازی HYSYS واحد تولید اتانول آمین شبیه‌سازی شده و نتایج شبیه‌سازی با داده‌های صنعتی موجود در اطلاعات  $SRI$  مطابقت داشته است. در نهایت با استفاده از تکنیک  $GS^3$  بهینه‌سازی واحد انجام شده است. نسبت مولی آمونیاک به اتیلن اکساید، دمای راکتور و جزء مولی آب به عنوان متغیرهای بهینه‌سازی انتخاب شده‌اند. با استفاده از تابع اقتصادی به عنوان تابع هدف، نسبت مولی ۵ به ۱ آمونیاک به اتیلن اکساید، دمای  $85^{\circ}C$  برای راکتور و شدت جریان مولی آب،  $(52/92 \text{ kgmol/hr})$ ، به عنوان شرایط عملیاتی بهینه به دست آمده است.

کلمات کلیدی: شبیه‌سازی، بهینه‌سازی، اتانول آمین، اتیلن اکساید، آمونیاک

## ۱- مقدمه

واکنش نمی‌دهد و در واقع آب، به نوعی، نقش کاتالیزگر را در واکنش ایفا می‌کند [۲ و ۳]. اتانول آمین در این واحد از واکنش محلول آمونیاک غلیظ با اتیلن اکساید تولید می‌شود و طی سه واکنش رقابتی پشت سر هم، مونواتانول آمین، دی‌اتانول آمین و تری‌اتانول آمین تولید می‌شوند [۱].

اتانول آمین‌ها به دلیل دارا بودن خواص آمین‌ها و الکل‌ها، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند. مونو و دی اتانول آمین در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، به منظور جذب گوگرد و گازهای اسیدی نظیر سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن کاربرد مهمی دارند. دی‌اتانول آمین و تری‌اتانول آمین نیز به عنوان یکی از اجزای مهم تشکیل‌دهنده مواد شوینده در صنایع تولید محصولات پاک‌کننده مورد استفاده قرار گرفته‌اند و همچنین در طیف وسیعی از صنایع

تولید صنعتی اتانول آمین‌ها از سال ۱۹۳۰ شروع شد و تولید در مقیاس انبوه از سال ۱۹۴۵ به بعد انجام شده بود که در آن زمان الکوکسیلاسیون با اتیلن اکساید و پروپیلن اکساید جایگزین کلروهیدرین شده بود. [۱ و ۲]. اهمیت تجاری اتانول آمین‌ها بعد از سال ۱۹۷۰، وقتی که تولید صنعتی اتیلن اکساید شروع شد، به سرعت افزایش یافت. تولید صنعتی مدرن اتانول آمین‌ها منحصراً به وسیله واکنش اتیلن اکساید با محلول آمونیاک اضافی و در حضور آب انجام می‌شود. ثابت شده است که مقدار کمی آب برای واکنش ضروری می‌باشد، زیرا اتیلن اکساید خالص با آمونیاک بدون آب

1. Stanford Research Institute
2. Error Minimization
3. Gradient Search

البته این طراحی در صنعت وجود ندارد و فرایندهای صنعتی از لحاظ تجهیزات و ساختارهای مورد استفاده با فرایند SRI تفاوت دارند، ولی در روند کلی تفاوتی وجود ندارد [۱]. در ایران اتانول آمین در پتروشیمی اراک تولید می‌شود. در این واحد نیز اتانول آمین‌ها از واکنش مستقیم اتیلن اکساید با محلول آبی آمونیاک در یک سری راکتورهای لوله‌ای در فاز مایع و بدون نیاز به کاتالیزگر به دست می‌آیند. اتیلن اکساید در مجتمع تولید می‌شود و آمونیاک مورد نیاز از مجتمع‌های پتروشیمی داخل کشور تأمین می‌گردد. ظرفیت واحد، ۳۰۰۰۰ تن در سال است که معمولترین آن شامل ۱۰۰۰۰ تن مونواتانول آمین و ۸۰۰۰ تن تری اتانول آمین در سال می‌باشد. محصولات اتانول آمین با درجه خلوص ۹۹٪ و نوع تری با درصدهای ۹۹ و ۸۵ قابل تولید است [۷]. در اینجا شبهه‌سازی بر اساس داده‌های صنعتی فرایند SRI به نسبت مولی ۵ به ۱ از آمونیاک به اتیلن اکساید با محلول آمونیاکی ۹۰ درصد وزنی انجام شده است. در شکل (۱) دیاگرام جریان ساده شده از فرایند تولید اتانول آمین‌ها ارائه شده است. دیاگرام جریانی ارائه شده شامل دو بخش می‌باشد، بخش راکتورها و بخش جداسازی. همانطور که در شکل نشان داده شده است، اتیلن اکساید به مقدار اندازه‌گیری شده به محلول آمونیاک غلیظ شده اضافه می‌شود و سپس به قسمت راکتورها ارسال می‌گردد. این بخش شامل ۴ راکتور لوله‌ای آدیاباتیک پشت سر هم می‌باشد و کنترل دمای مناسب به وسیله خنک‌کن‌های داخلی انجام می‌شود. طول راکتورها ۳ متر و قطر آنها ۰/۴۷ متر در نظر گرفته شده است. در این قسمت، محلول آمونیاک با غلظت ۹۰ درصد وزنی با اتیلن اکساید مخلوط شده و با هم واکنش می‌دهند. در این بخش تقریباً همه اتیلن اکساید مصرف می‌شود. اتیلن اکساید بایستی به آمونیاک اضافه شود. زیرا در غیر این صورت منجر به یک واکنش پلیمری انفجاری می‌گردد. خروجی راکتور وارد بخش دفع آمونیاک می‌شود که تقریباً همه آمونیاک واکنش نداده به صورت بخار جدا شده و بعد از خنک شدن به برج جذب آمونیاک به عنوان آمونیاک جبرانی ارسال می‌گردد. در برج جذب، آمونیاک، جذب آب برگشتی می‌شود و محلول آمونیاک برای خوراک راکتور را تولید می‌کند. محصول خروجی از پایین برج دفع آمونیاک به یک سیستم تبخیرکننده، جهت جدا کردن آب و برگرداندن آن به برج جذب، وارد می‌شود. اتانول آمین‌های غلیظ شده خشک می‌شوند و سپس

دیگر از قبیل صنایع نساجی، داروسازی، تولید امولسیون‌سازها، روغن‌های حفاری و خاکبرداری، صابون‌های دارویی، به عنوان بازدارنده خوردگی و افزودنی به سیمان کاربرد دارند [۲ و ۳]. اتانول آمین‌ها در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی شرکت می‌کنند. با آمونیاک، دی‌اکسید کربن، اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم، دی‌سولفید کربن، تیونیل کلراید و همچنین با اسیدها و آلدئیدهای آروماتیک واکنش می‌دهند [۳، ۴].

مونواتانول آمین، دی‌اتانول آمین و تری اتانول آمین مایعاتی جاذب رطوبت، بی‌رنگ و شفاف، در دمای اتاق می‌باشند و نقطه جوش بالایی دارند (به جزء TEA که در دمای ۲۷ °C ذوب می‌شود). چگالی آنها اندکی از چگالی آب بالاتر است و بوی آمونیاکی ملایمی دارند. همه‌ی اتانول آمین‌ها جاذب آب و دی‌اکسید کربن هوا می‌باشند و به شدت در آب و الکل حل می‌شوند. نقطه انجماد اتانول آمین‌ها با اضافه کردن آب به طور قابل توجهی پایین می‌آید. مونو و تری اتانول آمین در آب و الکل، به هر نسبتی، و به مقدار جزئی، در اتر حل می‌شوند. این ترکیبات وقتی منجمد شوند جامدات کریستالی سفیدی تشکیل می‌دهند [۵، ۶].

مدل سازی و شبهه‌سازی فرایند امکان ایجاد ارتباط بین متغیرها و پارامترهای مؤثر در فرایند و بررسی عملکرد آن را فراهم می‌سازد. هدف این تحقیق، شبهه‌سازی و مدل‌سازی فرایند تولید اتانول آمین هاست. ابتدا با استفاده از داده‌های تجربی، روابط سینتیکی واکنش‌های تولید اتانول آمین‌ها به دست آمده و سپس با استفاده از داده‌های صنعتی (SRI)، این واحد با نرم‌افزار Hysys 3.2 شبهه‌سازی و مدل سازی شده است. در ادامه، بهینه‌سازی واحد برای به دست آوردن شرایط عملیاتی بهینه جهت افزایش بازدهی به روش GS انجام شده است.

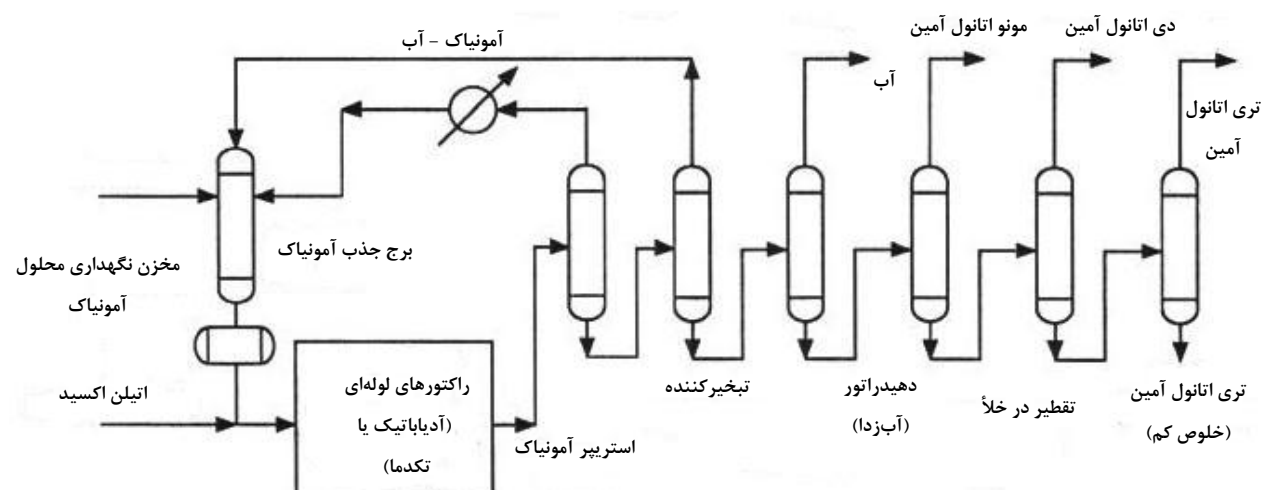
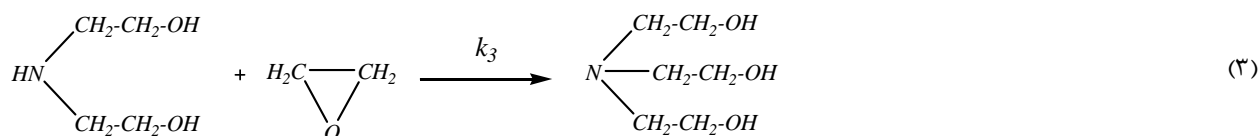
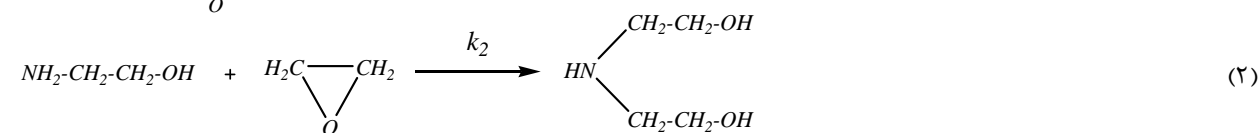
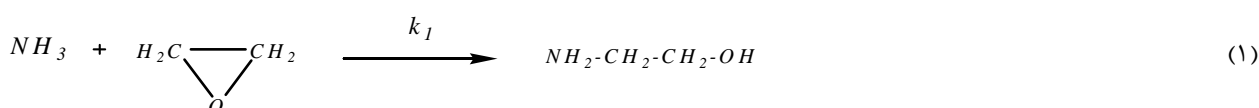
## ۲- شرح فرایند انتخابی برای تولید اتانول آمین

دیاگرام فرایندی ارائه شده توسط SRI برای تولید (سال/تن) ۴۵۰۰۰ اتانول آمین‌ها از آمونیاک و اتیلن اکساید طراحی شده است. اغلب کارخانه‌ها در ایالات متحده، اروپای غربی و ژاپن ظرفیت تولیدشان در همین حدود است. فرایند SRI بر اساس بهترین مشخصه‌های فرایندهای مختلف طراحی و شبهه‌سازی شده و شرایط عملیاتی طوری تنظیم شده است که هیچ محصول جانبی تشکیل نمی‌شود.

- فرایند یونیون کاربرد<sup>۱</sup>
- فرایند اوتکو SPA<sup>۲</sup>
- فرایند نیپون شوکوبال<sup>۳</sup>
- فرایند اُکسیتن<sup>۴</sup>

همه این فرایندها از واکنش آمونیاک و اتیلن اکساید برای تولید اتانول آمینها استفاده می کنند ولی از لحاظ شرایط عملیاتی، تجهیزات مورد استفاده، نوع راکتورها، آدیاباتیک یا تکدما بودن، تعداد راکتورها، مدت اقامت، دما و فشار عملیاتی، غلظت آمونیاک، نسبت مولی آمونیاک به اتیلن اکساید، و از همه مهمتر، سینتیک واکنشهای مورد استفاده، با هم تفاوت دارند [۸].

تشکیل اتانول آمینها شامل سه واکنش شیمیایی رقابتی پی در پی به صورت زیر می باشد:



شکل ۱- دیاگرام جریانی ساده واحد تولید اتانول آمینها [۱]

1. Union Carbide
2. Euetco SPA
3. Nippon Shokubal
4. Oxiten

جهت جدا شدن وارد یک سری برجهای تقطیر در خلاء می شوند و در برجهای تقطیر مونواتانول آمین با خلوص ۹۹ درصد وزنی، دی اتانول آمین با خلوص ۹۸/۵ درصد وزنی، تری اتانول آمین تجاری با درجه خلوص ۸۵ درصد وزنی (۸۵٪ تری اتانول آمین و ۱۵٪ وزنی دی اتانول آمین) و تری اتانول آمین با خلوص ۹۹ درصد وزنی حاصل می شود [۱،۲،۳].

### ۳- به دست آوردن روابط سینتیکی واکنشهای تولید اتانول آمین

برای تولید اتانول آمینها فرایندهای صنعتی مختلفی ارائه شده است که عبارتند از:

- فرایند BASF
- فرایند DOW

مولی ۲۰ به ۱ آمونیاک به اتیلن‌اکساید فرمول سینتیک کلی زیر را ارائه داده‌اند [۹]:

$$k = 1.3 \times 10^7 \left(\frac{C}{100}\right)^{-7.6} \exp\left(\frac{-14500}{RT}\right) \quad (8)$$

C غلظت آمونیاک برحسب درصد وزنی می‌باشد. معادلات سینتیکی به صورت زیر می‌باشند [۱۰]:

$$\frac{d[NH]}{dt} = -k[NH_3][EO] \quad (9)$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = -k[NH_3][EO] - k_2[MEA][EO] - k_3[DEA][EO] \quad (10)$$

$$\frac{d[MEA]}{dt} = k_1[NH_3][EO] - k_2[MEA][EO] \quad (11)$$

$$\frac{d[DEA]}{dt} = k_2[MEA][EO] - k_3[DEA][EO] \quad (12)$$

$$\frac{d[TEA]}{dt} = k_3[DEA][EO] \quad (13)$$

شکل (۲) الگوریتم پیشنهادی برای به دست آوردن ثابت‌های سینتیکی را نشان می‌دهد. برای اجرای الگوریتم و حل معادلات (۹) تا (۱۳) از نرم‌افزار Matlab R2008a استفاده شده است [۱۱]. براساس الگوریتم پارامترها تخمین زده می‌شوند و سپس معادلات حل می‌شوند و در نهایت خطای بین نتایج و داده‌های تجربی محاسبه و بررسی می‌شود. این روند تا رسیدن به همگرایی و نتیجه مطلوب ادامه می‌یابد.

#### جدول ۲- نتایج الگوریتم بهینه‌سازی برای تخمین

##### پارامترهای سینتیکی

واکنش	E	k <sub>0</sub>
EO+NH <sub>3</sub>	۱۹۶۶۰	۱/۵۸۱×۱۰ <sup>۷</sup>
EO+MEA	۱۹۶۶۰	۴/۹۲×۱۰ <sup>۸</sup>
EO+DEA	۱۹۶۶۰	۵/۲×۱۰ <sup>۸</sup>

واکنش‌های نشان داده‌شده همزمان اتفاق می‌افتند. به طوری که سه اتانول آمین در محصولات واکنش وجود دارند [۸].

برای تولید اتانول آمین‌ها روابط سینتیکی مختلفی ارائه شده است. محققین بلژیکی در انجمن CarboChemique مقاله‌ای در سال ۱۹۴۷ منتشر کرده‌اند که اثر آمونیاک اضافی بر خواص اتانول آمین‌ها را بررسی کرده است. این مقاله واکنش اتیلن‌اکساید با محلول آمونیاکی رقیق (کمتر از ۳ درصد وزنی) در دمای ۱۵ °C و برای نسبت مولی ۰/۵ به ۱ تا ۲۰ به ۱ آمونیاک به اتیلن‌اکساید را دربرداشت. با توجه به شرایط عملیاتی، واکنش جانبی EO+TEA نیز رخ می‌دهد. در جدول (۱) پارامترهای آرنیوسی به دست آمده ارائه شده است [۱]. رابطه آرنیوسی به صورت معادله (۴) است.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4)$$

جدول ۱- پارامترهای آرنیوسی به دست آمده در سال ۱۹۴۷ [۱]

واکنش	E	k <sub>0</sub>
EO+NH <sub>3</sub>	۱۴/۶	۴/۱۱×۱۰ <sup>۸</sup>
EO+MEA	۱۵/۷	۱/۱۳×۱۰ <sup>۱۰</sup>
EO+DEA	۱۵/۱	۲/۹۴×۱۰ <sup>۹</sup>
EO+TEA	۱۲/۷	۴/۳۲×۱۰ <sup>۶</sup>

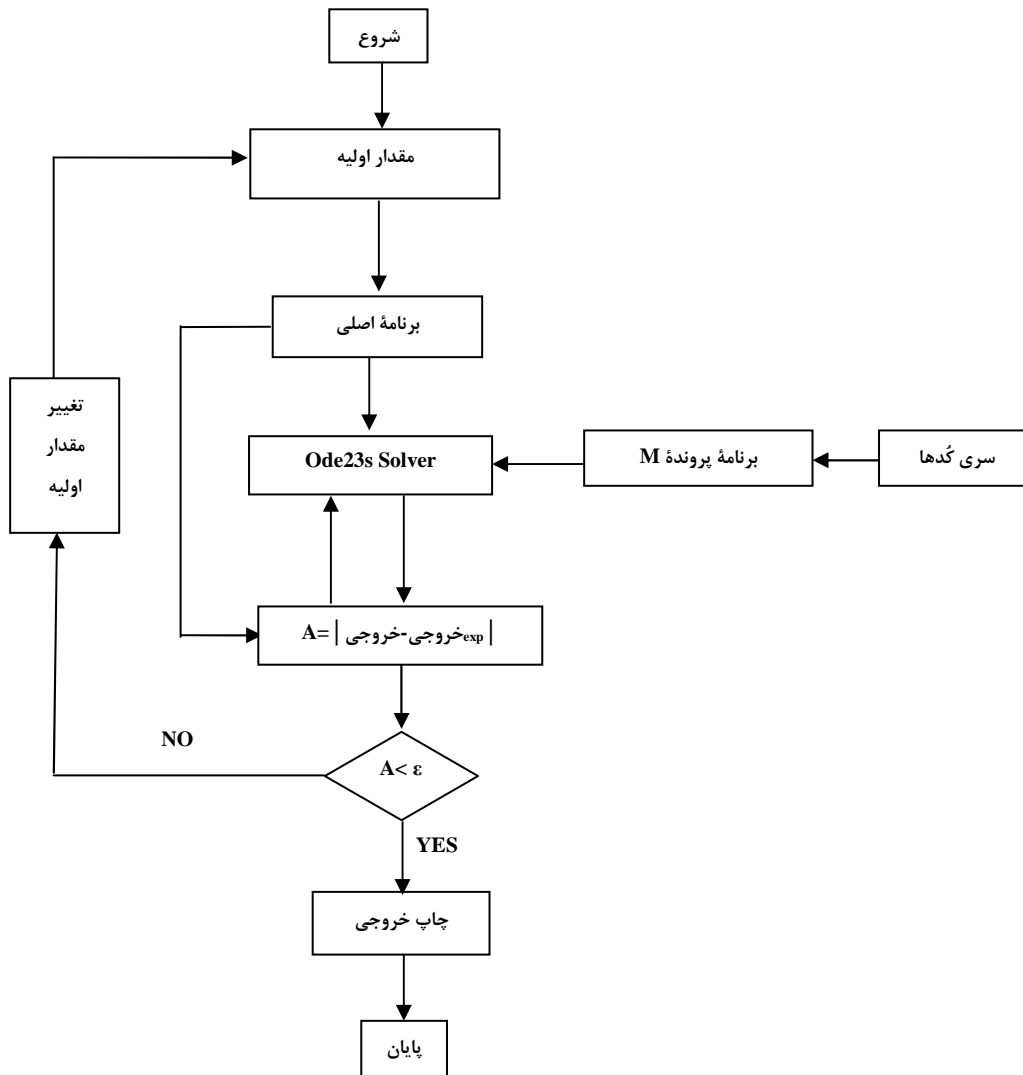
در سال ۱۹۶۶ معادلات زیر برای ثابت‌های سرعت ارائه شده‌اند [۸]:

$$k_1 = (41 + 4 [H_2O]^2) \times 10^3 \exp\left(\frac{-11000}{RT}\right) \quad (5)$$

$$k_2 = (7.2 - 0.042 [H_2O]) \times k_1 \quad (6)$$

$$k_3 = (16 - 0.22 [H_2O]) \times k_2 \quad (7)$$

محققین آلمانی در سال ۱۹۹۷ با فرض در نظر گرفتن تبدیل اتیلن‌اکساید به صورت یک واکنش درجه اول و شرایط دمایی ۲۰°C تا ۱۲۵°C و محلول آمونیاکی ۵۰ تا ۱۰۰ درصد وزنی برای نسبت



شکل ۲- آگوریتم بهینه‌سازی برای تخمین پارامترهای سینتتیکی اتانول آمین

#### ۴- مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایند

هدف از مدل‌سازی و شبیه‌سازی ریاضی، ایجاد ارتباط بین پارامترهای مؤثر در یک فرایند به منظور پیش‌بینی رفتار و عملکرد آن فرایند است. شبیه‌سازی فرایند، این امکان را برای ما فراهم می‌سازد که با استفاده از مفاهیم بنیادی مهندسی فرایند از قبیل موازنه انرژی، تعادل فازی و شیمیایی، رفتار یک سیستم را مدل کرده و با هدایت آزمایش‌های مجازی به سمت مدل، مقدار مورد نیاز خود را در مورد داده‌های آزمایشگاهی و واحد نیمه صنعتی کاهش دهیم [۱۲]. در این تحقیق از نرم‌افزار Hysys 3.2 برای مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایند استفاده شده است.

قبل از ورود به محیط شبیه‌سازی، حداقل اطلاعات مورد نیاز عبارت است از:

تعریف مواد موجود در فرایند توسط بخش سازنده‌ها، تعریف واکنش‌های موجود و مهمتر از همه تعریف یک معادله حالت مناسب که با مواد انتخابی تطابق داشته باشد. انتخاب مدل ترمودینامیکی مناسب، انتخاب یکی از پارامترها در شبیه‌سازی فرایند است، به گونه‌ای که نتایج شبیه‌سازی به شدت متأثر از نوع مدل ترمودینامیکی انتخاب شده باشد و انتخاب یک مدل ترمودینامیکی نامناسب نتایج اشتباهی به همراه خواهد داشت. به طور کلی مدل‌های ترمودینامیکی موجود در نرم‌افزار شبیه‌سازی Hysys به سه دسته

Hysys و داده‌های موجود در SRI برای جریان‌های خروجی آورده شده است. اختلافاتی که در داده‌ها مشاهده می‌شود به دلیل ضعف خود نرم‌افزار، بخصوص در مدل‌های ترمودینامیکی موجود در Hysys می‌باشد.

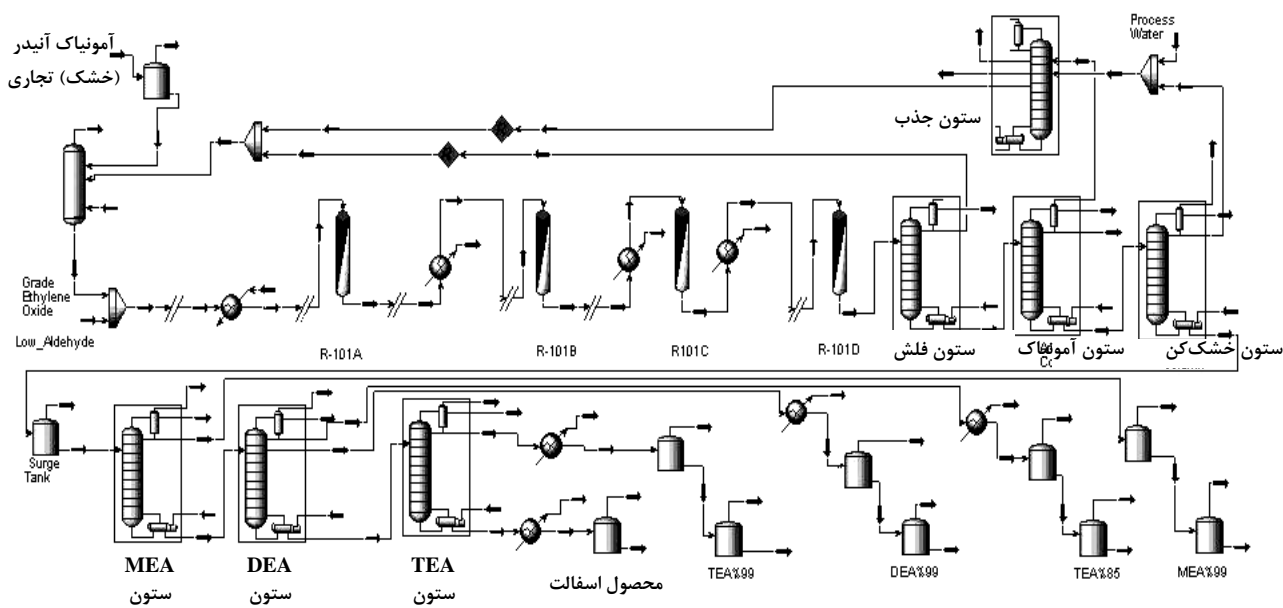
کلی تقسیم‌بندی می‌شوند که عبارتند از: ۱- معادلات حالت مانند SRK؛ ۲- معادلات ضریب فعالیت مانند NRTL؛ ۳- مدل‌های ترمودینامیکی خاص مانند مدل Amine که برای سیستمی شامل آمین، گازهای اسیدی و آب تهیه شده است [۱۲].

### ۵- نتایج شبیه‌سازی

نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان می‌دهد که برای مدل‌سازی دقیق سیستم، دقت و درستی سرعت واکنش ضروری است. شکل (۳) شمای کلی فرایند شبیه‌سازی شده توسط Hysys را نشان می‌دهد. در جدول (۳) مشخصات خوراک ورودی به راکتور بیان شده است. در جدول (۴) نتایج حاصل از شبیه‌سازی و نتایج موجود در SRI برای خروجی راکتور در نسبت مولی ۵ به ۱ آمونیاک به اتیلن اکساید آورده شده است. در جدول‌های (۵) تا (۷) نتایج به دست آمده با

جدول ۳- مشخصات خوراک ورودی به راکتور [۱].

۸۵	دما (°C)
$1/0.2 \times 10^4$	فشار (Kpa)
۱۴۶۳۸	شدت جریان جرمی کل (kg/hr)
۱۱۶۶/۴۱	شدت جریان مولی آمونیاک (kmol/hr)
۲۳۳	شدت جریان مولی اتیلن اکساید (kmol/hr)
۱۱۶,۶۴	شدت جریان مولی آب (kmol/hr)



شکل ۳- نمای شبیه‌سازی شده واحد تولید اتانول آمین

جدول ۴- مشخصات جریان خروجی از راکتور (نسبت مولی ۵/۱ آمونیاک به اتیلن اکساید).

ماده	نتایج حاصل از شبیه‌ساز Hysys (kg/hr)	نتایج موجود در SRI (kg/hr)	درصد خطا
آمونیاک	۷۸۶۴	۷۸۴۲	۰/۲۸
اتیلن اکساید	-	-	-
آب	۹۳۵	۹۳۵	۰
مونو اتانول آمین	۲۳۶۵	۲۴۵۶	۳/۶۹
دی اتانول آمین	۱۹۶۶	۲۰۳۷	۳/۴۷
تری اتانول آمین	۱۳۸۸	۱۳۳۸	۳/۷۲

جدول ۵- مقایسه نتایج شبیه‌سازی با نتایج SRI (kg/hr)

محصول پایین برج خشک کن		محصول پایین برج آمونیاک		محصول پایین برج flash		شماره جریان
نتایج Hysys	نتایج SRI	نتایج Hysys	نتایج SRI	نتایج Hysys	نتایج SRI	ترکیبات
-	-	۲۴/۴۹	۲۴/۵۳	۴۹۱/۶۰	۴۷۰	آمونیاک
-	-	-	-	-	-	اتیلن اکساید
۶/۰۳	۶/۳۵	۹۳۳/۸۹	۹۳۴/۲۱	۹۳۴	۹۳۴	آب
۲۳۵۴/۰۸	۲۴۴۴/۳۶	۲۳۶۶/۳۳	۲۴۵۴/۳۴	۲۳۶۶/۳۳	۲۴۵۶/۶۰	مونو اتانول آمین
۱۹۶۶/۴۳	۲۰۳۶/۶۷	۱۹۶۶/۴۳	۲۰۳۷/۱۲	۱۹۶۶/۴۳	۲۰۳۷/۱۲	دی اتانول آمین
۱۳۸۸/۹۱	۱۳۳۸/۷۳	۱۴۷۹/۶۱	۱۳۳۸/۷۳	۱۴۷۹/۶۱	۱۳۳۸/۷۳	تری اتانول آمین

جدول ۶- مقایسه نتایج شبیه‌سازی با نتایج SRI (kg/hr)

محصول پایینی برج DEA		محصول پایین برج MEA		محصول بالاسری برج MEA		شماره جریان
نتایج Hysys	نتایج SRI	نتایج Hysys	نتایج SRI	نتایج Hysys	نتایج SRI	ترکیبات
-	-	-	-	-	-	آمونیاک
-	-	-	-	-	-	اتیلن اکساید
-	-	-	-	-	-	آب
-	-	۱۸/۶۶	۱۸/۱۴	۲۳۲۹/۰۳	۲۴۲۶/۲۲	مونو اتانول آمین
۰/۹۶	۱/۳۶	۱۹۶۶/۴۲	۲۰۲۰/۳۴	۱۵/۲۹	۱۶/۳۲	دی اتانول آمین
۶۱۵/۵۷	۴۶۸/۴۶	۱۴۷۹/۵۶	۱۳۳۸/۲۸	۰/۰۵۱	۰/۴۵	تری اتانول آمین

جدول ۷- مقایسه نتایج شبیه‌سازی با نتایج SRI (kg/hr)

محصول بالاسری برج TEA		محصول بالاسری برج DEA		محصول جانبی برج DEA		شماره جریان
نتایج Hysys	نتایج SRI	نتایج Hysys	نتایج SRI	نتایج Hysys	نتایج SRI	ترکیبات
-	-	-	-	-	-	آمونیاک
-	-	-	-	-	-	اتیلن اکساید
-	-	-	-	-	-	آب
-	-	۱۵/۱۷	۱۸/۱۴	-	-	مونو اتانول آمین
۰/۵۲	۱/۳۶	۱۵۴۱/۷۵	۱۸۶۷/۹۶	۱۴۵/۹۴	۱۵۰/۵۶	دی اتانول آمین
۴۲۳/۱۲	۴۲۱/۷۵	۵/۷۴	۶/۳۴	۴۱۰/۸۶	۴۱۰/۸۶	تری اتانول آمین

## ۶- بهینه سازی فرایند

مسائل بهینه سازی به طور کلی شامل سه قسمت می باشد:

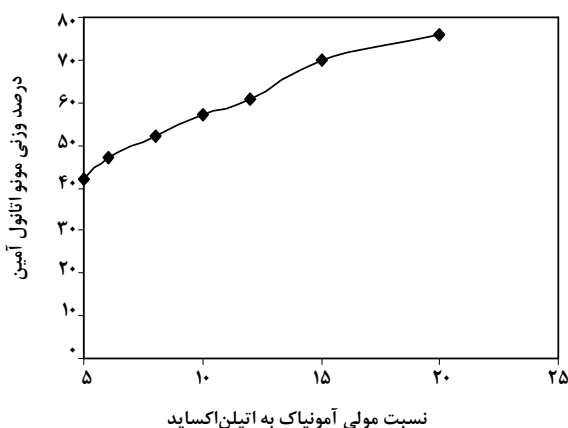
- یک تابع هدف که با توجه به نوع مسئله ممکن است بیشینه یا کمینه شود. برای مثال در یک فرایند تولیدی ممکن است هدف بیشینه کردن سود یا کمینه کردن هزینه باشد.
- مجموعه ای از متغیرها یا مجهولات که روی مقدار تابع هدف اثرگذار هستند. در فرایندهای تولیدی متغیرها ممکن است شامل مقدار پارامترهای عملیاتی موجود در فرایند یا زمان گذرانده در هر عملکرد باشد.
- مجموعه ای از محدودیتها که به متغیر اجازه می دهد مقادیر خاصی داشته باشد. به عنوان مثال در متغیر زمان مقدار منفی معنی ندارد [۱۳، ۱۴].

بنابراین مسائل بهینه سازی پیدا کردن متغیرهایی است که تابع هدف را بیشینه یا کمینه کند در حالی که محدودیتها هم در نظر گرفته شود. در بهینه سازی فرایندهای تولیدی پارامترهای بسیاری در نظر گرفته می شوند از قبیل دما، فشار، شدت جریان مواد اولیه، سایز تجهیزات عملیاتی و اقتصاد فرایند، که برای به دست آوردن شرایط بهینه، این عوامل باید بررسی شوند. در فرایند تولید اتانول آمین چون اندازه دستگاهها به گونه ای طراحی شده که برای شدت جریانهای مختلف خوراک قابل استفاده است، این پارامتر ثابت در نظر گرفته شده است. همچنین فشار عملیاتی نیز ثابت فرض شده است. برای بهینه سازی، دما، شدت جریان مواد اولیه (خوراک) شامل آمونیاک، اتیلن اکساید و آب به عنوان پارامترهای بهینه سازی در نظر گرفته شده اند و شبهه سازی فرایند برای شدت جریانهای مختلف انجام شده است. از روش GS برای بهینه سازی استفاده شده است. در این تحقیق ابتدا تولید مونواتانول آمین به عنوان تابع هدف در نظر گرفته شده است.

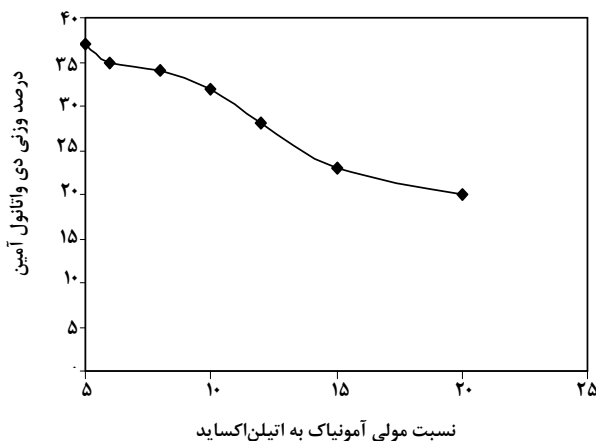
$$(14) \quad \text{تابع هدف } (J) = \text{mol}_{\text{MEA}}$$

نتایج به دست آمده در شکل های (۴) تا (۶) ارائه شده اند.

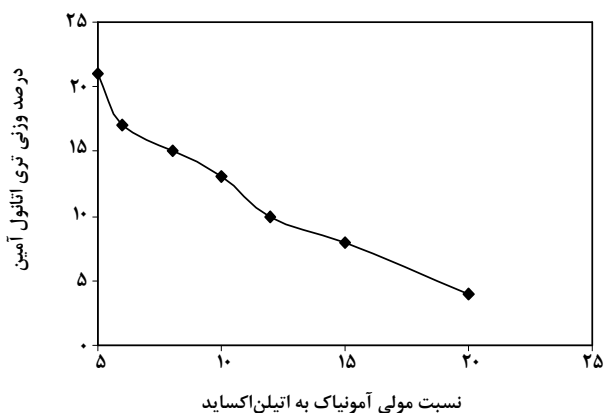
همانطور که مشاهده می شود در این شکلها نقطه ی بهینه ای دیده نمی شود. لذا به نظر می رسد که تابع هدف دقیق تری بایستی در نظر گرفته شود. در این راستا سود به عنوان ملاک بهینه سازی در نظر گرفته شده است [۱۶].



شکل ۴- نمایش تابع هدف (تغییرات مونواتانول آمین) بر حسب نسبت مولی آمونیاک به اتیلن اکساید



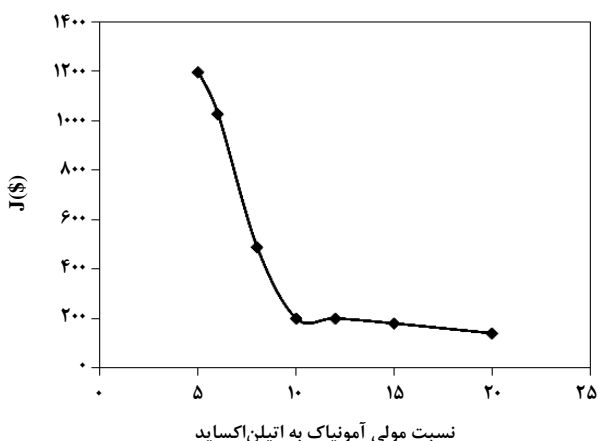
شکل ۵- نمایش تغییرات دی واتانول آمین بر حسب نسبت مولی آمونیاک به اتیلن اکساید



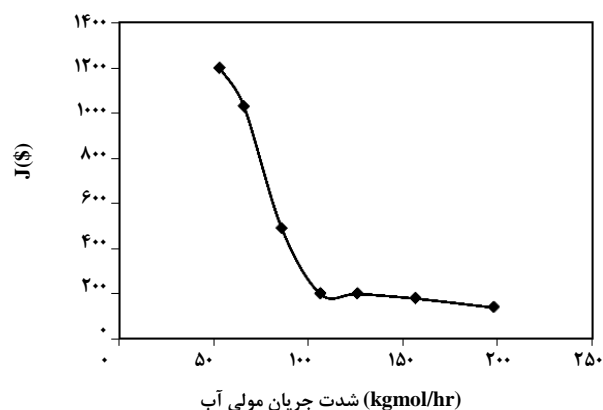
شکل ۶- نمایش تغییرات تری اتانول آمین بر حسب نسبت مولی آمونیاک به اتیلن اکساید



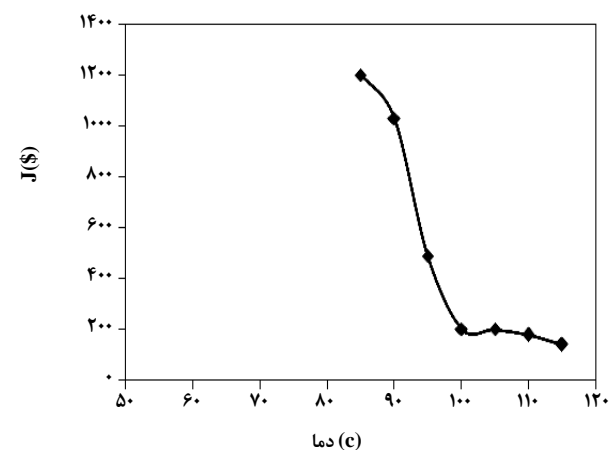
شکل‌های (۸) و (۹) منطبق می‌باشد. در این نسبت مولی، مقدار آب مورد استفاده ۵۲/۹۲ kgmol/hr و دمای واکنش ۸۵ °C است.



شکل ۷- نمایش تغییرات تابع هدف (سود) بر حسب نسبت مولی آمونیاک به اتیلن‌اکساید



شکل ۸- نمایش تغییرات تابع هدف (سود) بر حسب شدت جریان مولی آب



شکل ۹- نمایش تغییرات تابع هدف (سود) بر دما

$$(15) \quad [قیمت مواد اولیه] - [قیمت محصولات] = (J) \text{ تابع هدف}$$

$$(16) \quad J = [Kg_{MEA} * Price_{MEA} + Kg_{DEA} * Price_{DEA} + Kg_{TEA(85\%)} * Price_{TEA(85\%)} + Kg_{TEA(99\%)} * Price_{TEA(99\%)}] - [Kg_{NH_3} * Price_{NH_3} + Kg_{EO} * Price_{EO} + Kg_{H_2O} * Price_{H_2O}]$$

جدول (۸) قیمت مواد اولیه و محصولات را نشان می‌دهد [۱۷].

قیمت مواد (\$/Ton)	نوع مواد
۲۵/۲۵	آمونیاک
۱۵۵/۲۶	اتیلن اکساید
۱۸	آب
۱۷۷/۴۰	مونو اتانول آمین
۱۹۳/۹۵	دی اتانول آمین
۱۹۰/۹۲	تری اتانول آمین ۹۹٪
۱۸۷/۱۹	تری اتانول آمین ۸۵٪

در بهینه‌سازی فرایندها همیشه محدودیت‌هایی وجود دارد. در این فرایند نیز قیود و محدودیت‌هایی وجود دارد. شبیه‌سازی فرایند فقط برای شدت جریان مولی ۵ به ۱ تا ۲۰ به ۱ آمونیاک به اتیلن‌اکساید مقدر بوده و برای نسبت‌های دیگر نرم‌افزار Hysys قادر به شبیه‌سازی نبوده است. دما فقط در گستره ۸۵°C تا ۱۲۰°C قابل تغییر است، زیرا در خارج از این محدوده فاز واکنش تغییر کرده و منجر به واکنش‌های جانبی می‌شود. همچنین حداقل فشار راکتور، ۱۴۲۰ (psia) می‌باشد زیرا در فشارهای کمتر فاز واکنش گاز می‌شود که مانند تغییر دما باعث ایجاد واکنش‌های جانبی می‌گردد.

#### ۷- نتایج بهینه‌سازی

در شکل‌های (۷) تا (۹) نمودارهای تغییرات تابع هدف به ترتیب بر حسب نسبت مولی آمونیاک به اتیلن‌اکساید، شدت جریان مولی آب و دمای واکنش رسم شده‌اند و همانطور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، در نسبت مولی ۵ به ۱ آمونیاک به اتیلن‌اکساید تابع اقتصادی حداکثر مقدار را دارد که این نقطه بر نقاط حداکثر در

## ۸- نتیجه‌گیری

شبه‌سازی، یک ابزار توانمند در مهندسی فرایند است و در تمامی مراحل احداث و بهره‌برداری یک واحد، از مرحله مطالعات امکان‌سنجی تا مرحله توسعه و بهینه‌سازی مفید می‌باشد. با شبه‌سازی، می‌توان یک واحد را بهتر طراحی کرد و سوددهی آن را افزایش داد. در این تحقیق ابتدا واحد تولید اتانول آمین شبه‌سازی شده است نتایج حاصل از شبه‌سازی نشان می‌دهد که داده‌های به دست آمده توسط نرم‌افزار تا حد قابل قبولی با داده‌های صنعتی SRI تطابق دارند که نشانگر قابلیت نرم‌افزار Hysys در شبه‌سازی فرایند می‌باشد. البته اختلافاتی مشاهده می‌شود که به دلیل ضعف نرم‌افزار، بخصوص در مدل‌های ترمودینامیکی می‌باشد.

در مرحله بعدی برای بهینه‌سازی، اثر تغییر شدت جریان خوراک و تغییر دمای واکنش، با ثابت گرفتن فشار عملیاتی و سایز تجهیزات، بررسی شده است. ابتدا مقدار مونواتانول آمین به عنوان تابع هدف برای به دست آوردن شرایط بهینه در نظر گرفته شده و با توجه به اینکه نتیجه مناسبی حاصل نشده، سوددهی فرایند به عنوان تابع هدف در نظر گرفته شده است. نتایج بهینه‌سازی اقتصادی نشان می‌دهد که نسبت مولی ۵ به ۱ آمونیاک به اتیلن اکساید، دمای ۸۵°C برای انجام واکنش و شدت جریان ۵۲/۹۲ (kgmol/hr) برای مقدار آب مصرفی، نقاط بهینه برای فرایند می‌باشند.

## ۹- فهرست علائم و نمادها

C	غلظت (درصد وزنی)
E	انرژی فعال‌سازی (kcal mol <sup>-1</sup> )
ε	خطا
J	تابع هدف
k <sub>0</sub>	ضریب برخورد
k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub> , k <sub>3</sub>	ثابت سرعت واکنش (lit mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
ODE	معادله دیفرانسیل معمولی
R	(kcal mol <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> ) ثابت جهانی گازها
T	دما (K)
t	زمان (min)

## مراجع

- [1] McMillan, T., "EO Derivatives" SRI International 193, 6:1-46, (1991).
- [2] Hammer, H., "Ethanalamines and Propanolamines," in Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, New York, Wiley-VCH, Vol.10, pp 1-6, (2003).
- [3] Frauenkron, M., "Ethanalamines and Propanolamines," in Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th edition, New York, Wiley-VCH, Vol.12, pp 475-481, (2008).
- [4] Spight, J. G., Chemical and Process Design Handbook, New York, McGraw-Hill, pp 1.6-1.11, (2002).
- [5] [Http://en.wikipedia.org/wiki/Ethanolamine.html/](http://en.wikipedia.org/wiki/Ethanolamine.html/), (2008).
- [6] [Http://physchem.ox.sc.uk/MSDS/Et/ethanolamine.html/](http://physchem.ox.sc.uk/MSDS/Et/ethanolamine.html/), (2008).
- [7] [Http://www.arpc.ir/Default.aspx?tabid=143](http://www.arpc.ir/Default.aspx?tabid=143), (2008).
- [8] Hatta, M., Ito, T., Miki, M., Okabe, T., "Reaction of Ethylene Oxide with Ammonia," Yukagaku 15, no. 5, pp 215-220, (1966).
- [9] Ruehl, C., Hou, C., Lee, P., Armstrong, L., "Design of a system of ethanolamine reactor", CENG 403, (1997).
- [10] Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, 3th edition, New York, Wiley, pp 2-89, (1998).
- [11] MATLAB R2008a, [Http:// www.mathwork.com](http://www.mathwork.com), (2008).
- [12] Hysys Manual, Inc, Canal park, Cambridge, USA, (2008).
- [13] [Http://en.wikipedia.org/wiki/Process\\_optimization](http://en.wikipedia.org/wiki/Process_optimization), (2008).
- [14] Edgar, T. F., Himmelblau, D. M., Lasdon, L. S., Optimization of Chemical Processes, 2th edition, New York, McGraw-Hill, pp 53-183, (2001).
- [15] Zahedi, G., Elkamel, A., Lohi, A., "Dynamic Optimization Strategies of a Heterogeneous Reactor for CO<sub>2</sub> Conversion to Methanol", Energy & Fuels, 27, pp 2977-2983, (2007).
- [16] Masoumi, M. E., Sadrameli, S. M., Towfighi, J., Niaei, A., "Simulation, Optimization and Control of Cracking Furnace" Journal of Energy 31, pp 516-527, (2006).
- [17] [Http://www.petrochem-ir.net/esales-internetsales-prodprice-fa.html/](http://www.petrochem-ir.net/esales-internetsales-prodprice-fa.html/), (2008).