بنام خدا

مثال پنجم فرآیندهای پتروشیمی

تنظیم مدل سنتیکی کوپلیمریزاسیون SAN

مدل سنتیکی تولید کوپلیمر SAN با صرف نظر از پدیده ژل در مثال چهارم جهت شبیه سازی رآکتور مورد استفاده قرار گرفت. در این مثال پارامترهای مدل مذکور همراه با پارامترهای مدل ژل واکنش های پایانی بگونه ای اصلاح می گردد تا همخوانی قابل قبولی مابین داده های آزمایشگاهی و مقادیر پیش بینی شده حاصل گردد. داده های آزمایشگاهی مقدار تبدیل (X)، وزن ملکولی متوسط عددی(MWN) و وزن ملکولی متوسط وزنی (MWW) در یک رآکتور ناپیوسته در دمای 60 ^{o}C ، کسر مولی استایرن برابر با 0.7 و در حضور آغازگر AIBN با غلظت 0.05 M در مرجع زیر ارائه شده است:

Garcia-Rubio et al, "Bulk Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile", *Polymer*, Vol 26, pp2001-2013 (1985).

داده های آزمایشگاهی استخراج شده از مقاله فوق در جدول (۱) ارائه شده اند.

جدول(۱): داده های آزمایشگاهی کوپلیمریزاسیون SAN

وزن ملکولی متوسط وزنی (M_W) Std-Dev = 5%	**وزن ملکولی متوسط عددی(M_N) Std-Dev = 5%**	**مقدار تبدیل(Xp) Std-Dev = 0.01**	**مقدار تبدیل(Xp) Std-Dev = 0.01**	**زمان (دقیقه) Std-Dev = 0.1**
105000	57000	0.14	0.14	62.2
			0.28	121.5
125000	61000	0.45	0.45	180.7
			0.51	196.3
171000	72000	0.55	0.55	210.0
281000	83000	0.64	0.64	240.0
			0.78	270.1
			0.81	276.1
735000	127000	0.85	0.87	299.8
			0.91	312.0
1200000	159000	0.96	0.96	330.8

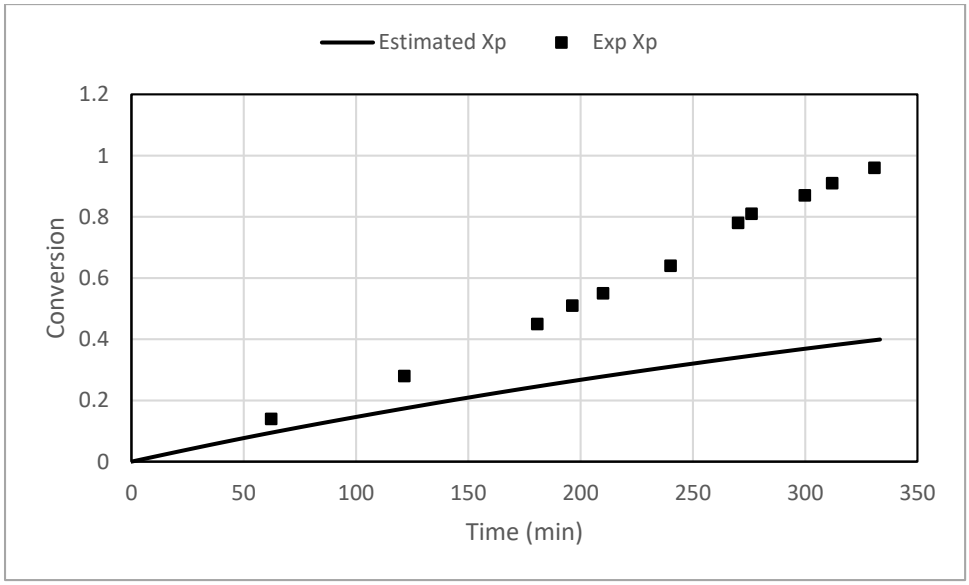
داده های مقدار تبدیل (Xp)، وزن ملکولی متوسط عددی(Mn) و وزن ملکولی متوسط وزنی(Mw) در فایل شبیه سازی بصورت سه مجموعه داده (data) در زیر بخش Model Analysis Tools →Data Fit→Data Set بصورت زیر تعریف شده اند.

XP: Type = Profile-Data, Model Name = Rbatch, Block Name = Reactor, Variable Name = XP, Variable = MASSFRAC-L, Component = SAN
MN: Type = Point-Data, Define XP (Block-Var, Block=REACTOR, Variable=VALUE, Sentence=STOP, ID1=2) As Input, Define MWN (Compattr-Var, Stream=PROD, Substream=MIXED, Component=SAN, Attribute=MWN, Element=1) As Result
MW: Type = Point-Data, Define XP (Block-Var, Block=REACTOR, Variable=VALUE, Sentence=STOP, ID1=2) As Input, Define MWW (Compattr-Var, Stream=PROD, Substream=MIXED, Component=SAN, Attribute=MWW, Element=1) As Result

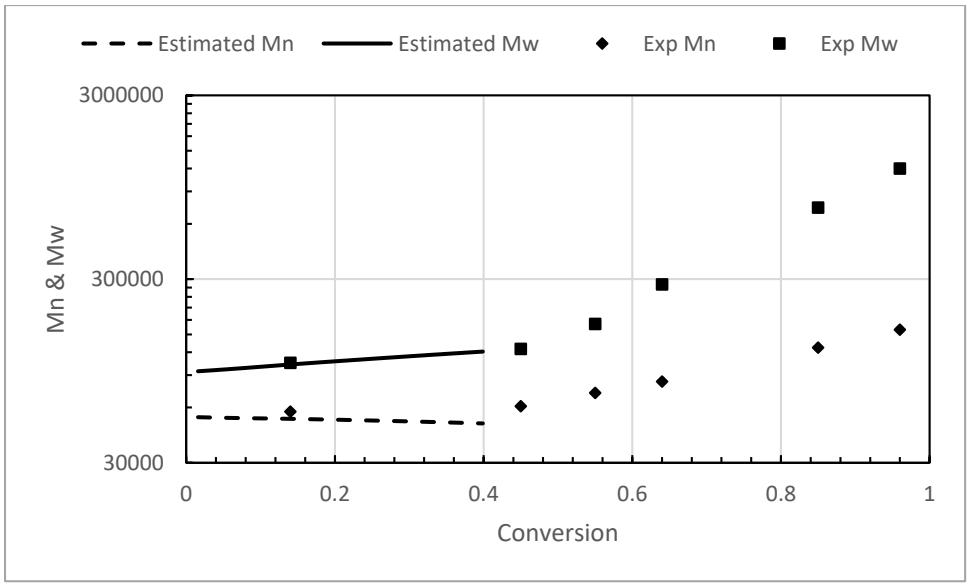
توجه کنید که قبل از تعریف داده های فوق بایستی یک معیار توقف جدید، بصورت زیر، به رآکتور اضافه کنید (Stop Criteria).

Criterion no = 2, Location = Reactor, Variable Type = Mass Fraction, Stop Value = 0.995, Component = SAN, Substream = MIXED, Approach from = Below

نمودار مقادیر تبدیل جرمی و وزن ملکولی متوسط عددی و جرمی پلیمر قبل از رگراسیون همراه با داده های آزمایشگاهی در شکل های (۱) و (۲) نشان داده شده اند. همانگونه که مشاهده می گردد مدل توانائی پیش بینی داده های آزمایشگاهی را ندارد.



شکل (۱): مقایسه مقادیر پیش بینی شده و مقادیر آزمایشگاهی مقدار تبدیل جرمی مونومرها بر حسب زمان قبل از رگراسیون



شکل (۲): مقایسه مقادیر پیش بینی شده و مقادیر آزمایشگاهی جرم ملکولی متوسط عددی و جرمی پلیمر تولیدی بر حسب مقدار تبدیل قبل از رگراسیون

جهت رگراسیون مدل سنتیکی با توجه به داده های آزمایشگاهی، از دو مجموعه رگراسیون که در بخش Model Analysis Tools→Data Fit→Regression بصورت زیر تعریف شده اند، استفاده گردید. متغیرهای مجموعه اول شامل پارامترهای اول (a_1)، سوم (a_3) ، پنجم (a_5) و دهم (a_{10}) مدل ژل واکنشهای پایانی می باشند. توجه کنید که مدل ژل از نوع دوم برای واکنشهای پایانی در قسمت Reaction تعریف شد (پارامتر اول و دهم برابر با یک و مابقی پارامترها برابر با صفر در نظر گرفته شدند). متغیرهای مجموعه دوم نیز شامل کارائی آغازگر (f)، ضریب ثابت سرعت واکنش رشد استایرن – استایرن (kp_{110}) و ضرایب ثابت سرعت واکنشهای انتقال زنجیر به مونومر (kf_{220}, kf_{210}) می باشند.

DR-1: Data Set = XP,

Variable	Manipulated variable	Lower limit	Upper limit
1	React-Var Block=R1 Variable=GE-PARAMS Sentence=GEL-EFFECT ID1=1 Element=1	0.5	2.5
2	React-Var Block=R1 Variable=GE-PARAMS Sentence=GEL-EFFECT ID1=1 Element=3	0	5
3	React-Var Block=R1 Variable=GE-PARAMS Sentence=GEL-EFFECT ID1=1 Element=5	0	5
4	React-Var Block=R1 Variable=GE-PARAMS Sentence=GEL-EFFECT ID1=1 Element=10	0.5	2.5

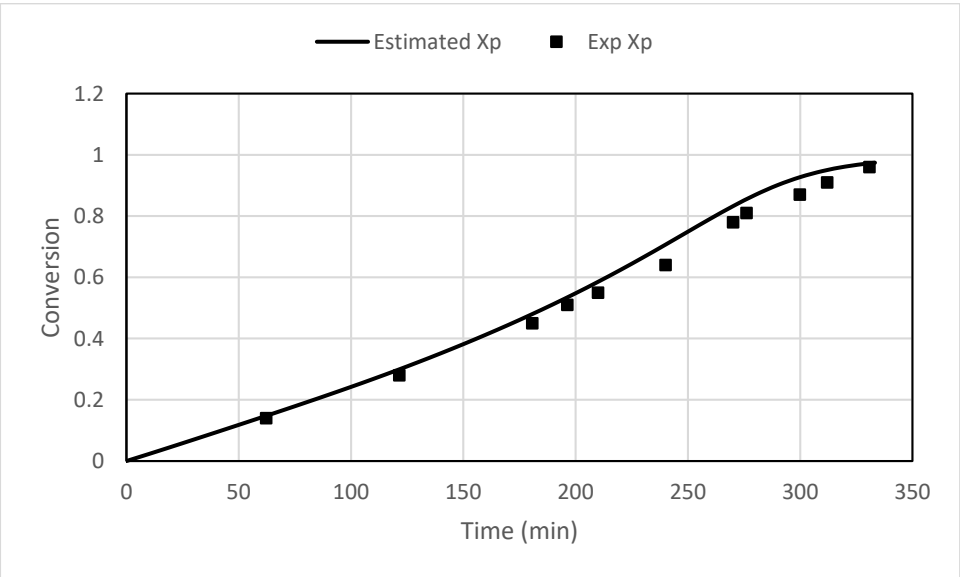
DR-2: Data Set = MN, MW, Absolute Function Tolerance = 130

Variable	Manipulated variable	Lower limit	Upper limit
1	React-Var Block=R1 Variable=CMPRE-EXP Sentence=CHAT-MON ID1=ACN ID2=ACN	5000	50000000
2	React-Var Block=R1 Variable=CMPRE-EXP Sentence=CHAT-MON ID1=ACN ID2=STY	20000	2000000
3	React-Var Block=R1 Variable=PRPRE-EXP Sentence=PROPAGATION ID1=STY ID2=STY	1000000	100000000
4	React-Var Block=R1 Variable=IDEFFIC Sentence=INIT-DEC ID1=AIBN	0.1	1

توجه کنید که توسط یک calculator پارامترهای kp_{120}، kp_{210}، ktc_{120} و ktc_{210} نیز با توجه به تغییرات پارامترهای بهینه سازی، اصلاح شدند. همچنین جهت انجام محاسبات بهینه سازی از Sequence زیر که در بخش Convergence تعریف شد، استفاده گردید:

Loop-return	Block type	Block
	Calculator	C-2
	Unit operation	MIX
	Calculator	C-1
Begin	Regression	DR-1
	Unit operation	REACTOR
Return to	Regression	DR-1
Begin	Regression	DR-2
	Calculator	C-1
	Unit operation	REACTOR
Return to	Regression	DR-2

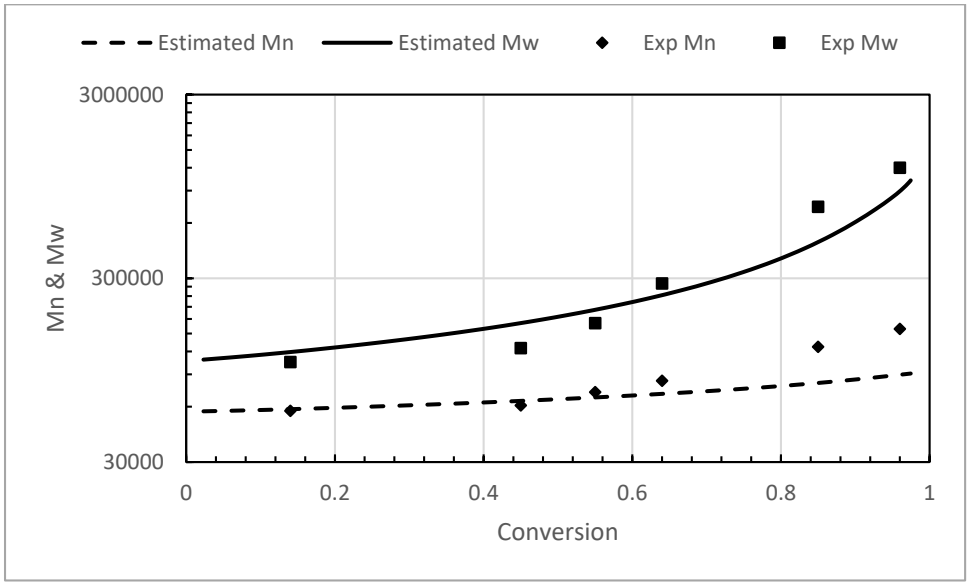
مقادیر عددی پارامترهای مدل سنتیکی قبل و بعد از رگراسیون در جدول (۲) نشان داده شده اند. نمودارهای مقادیر پیش بینی شده تبدیل مونومر و وزن ملکولی متوسط عددی و جرمی پلیمر بعد از رگراسیون نیز همراه با داده های آزمایشگاهی در شکل های (۳) و (۴) نشان داده شده اند. همانگونه که مشاهده می گردد، عملکرد مدل سنتیکی تا حد قابل قبولی بهبود یافته است. مقدار نهائی تابع هدف رگراسیون حدود ۱۳۰ حاصل گردید. فایل شبیه سازی به پیوست ارائه شده است . <Example5_SAN_fit.bkp>



شکل (۳): مقایسه مقادیر پیش بینی شده و مقادیر آزمایشگاهی مقدار تبدیل جرمی مونومرها بر حسب زمان بعد از رگراسیون

جدول (۲): مقادیر عددی پارامترهای مدل سنتیکی قبل و بعد از رگراسیون

Modified parameters	Before regression	After regression
kp_{110}	1.09×10^{7}	1.39×10^{7}
kp_{120}	3.028×10^{7}	3.86×10^{7}
kf_{220}	4.617×10^{4}	6.39×10^{5}
kf_{210}	2.3×10^{5}	1.25×10^{5}
f	0.58	0.454
a1	1.0	0.75
a3	0	1.17
a5	0	1.89
a10	1.0	2.25



شکل (۴): مقایسه مقادیر پیش بینی شده و مقادیر آزمایشگاهی جرم ملکولی متوسط عددی و جرمی پلیمر تولیدی بر حسب مقدار تبدیل بعد از رگراسیون