นิคม กลมเกลี้ยง : การจำลองพฤติกรรมไม่เชิงเส้นในระบบถังกวนแบบต่อเนื่องที่มีเครื่องแยกและการนำกลับมาใช้ใหม่ สำหรับการผลิตพอลีเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (MODELING OF NON-LINEAR BEHAVIOR IN A CSTR-SEPARATOR-RECYCLE SYSTEM PRODUCING LDPE) อาจารย์ที่ปรึกษา : อ. ดร.ธีระสุต สุขกำเนิด, 129 หน้า

วิทยานิพนธ์นี้ได้สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของกระบวนการผลิตพอลีเอทิลีนความหนาแน่นต่ำที่ความดันสูงในระบบปฏิกิริยาพอลีเมอไรเซชันของถังกวนแบบต่อเนื่องที่มีการแยกและนำกลับมาใช้ใหม่ มีวัตถุประสงค์เพื่อวิเคราะห์พฤติกรรมความไม่เป็นเชิงเส้น เมื่อรวมปฏิกิริยาการย่อยสลายของเอทิลีนและอะเซทิลีนเข้าในแบบจำลอง แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ทั้งหมดได้ถูกพัฒนาขึ้นในระดับโรงงานอุตสาหกรรม ผลกระทบของตัวแปรการปฏิบัติการต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิขาเข้าระบบ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา และความเข้มข้นขาเข้าระบบของตัวก่อเกิดปฏิกิริยา (initiator) ที่มีผลต่ออุณหภูมิของถังปฏิกรณ์พอลิเมอไรเซชัน การเปลี่ยนแปลงมวลสารทั้งหมด และความเสถียรภาพได้มีการวิเคราะห์ด้วยเช่นกัน แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ทั้งหมดประกอบด้วย สมการอนุพันธ์และสมการพีชคณิต แบบจำลอง ณ สภาวะคงที่นั้นได้ถูกแก้โดยวิธีเชิงตัวเลขด้วยวิธีของนิวตัน ในขณะที่แบบจำลองที่สภาวะไม่คงที่ได้ถูกใช้ในการวิเคราะห์เสถียรภาพเปรียบเทียบกับค่าเจาะจง (eigenvalue) ของระบบ จากผลเฉลยที่สภาวะคงที่ และการวิเคราะห์ค่าเจาะจง นำไปสร้างแผนผังตัวแปร

เมื่อพิจารณาผลกระทบของปฏิกิริยาการย่อยของเอทิลีนและอะเซทิลีน พบว่า มีความสำคัญในการรวมปฏิกิริยาการย่อยสลายในแบบจำลอง โดยเฉพาะผลกระทบของปฏิกิริยาการย่อยสลายของอะเซทิลีนนั้น ทำให้เกิดความไม่เสถียรที่สภาวะที่ต้องการ นั่นคือ สภาวะคงที่ที่ส่วนกลางที่มีเสถียรภาพหายไปโดยสิ้นเชิง แม้กระทั่งที่อัตราการนำมวลกลับมาใช้ใหม่ต่ำ ๆ (20%) เนื่องจากมีอะเซทิลีนที่ขาเข้าของถังปฏิกรณ์เคมี ยิ่งไปกว่านั้น การแยกอะเซทิลีนประสิทธิภาพสูง (100%) ทำให้เกิดเสถียรภาพของสภาวะคงที่ที่ส่วนกลางได้ โดยพิจารณาจากแผนผังตัวแปร (bifurcation) อย่างไรก็ตาม การแยกอะเซทิลีนที่ประสิทธิภาพต่ำกว่าเล็กน้อย (95%) ก็ทำให้สภาวะคงที่ที่ส่วนกลางที่มีความเสถียรหายไปได้

ในระหว่างการผลิตพอลีเอทิลีนนั้น มีความจำเป็นในการเปลี่ยนเงื่อนไขการปฏิบัติการของถังปฏิกรณ์เคมี เพื่อผลิตพอลีเมอร์ที่มีคุณสมบัติแตกต่างกันโดยที่อุณหภูมิของถังปฏิกรณ์เคมีมีผลต่อคุณสมบัติของพอลีเมอร์ทั้งทางด้านโครงสร้าง และทางกายภาพ เมื่ออัตราการนำมวลกลับมาใช้ใหม่เพิ่มขึ้น ทำให้ช่วงของอุณหภูมิถังปฏิกรณ์เคมีที่มีความเสถียรมีช่วงกว้างขึ้นบนช่วงของตัวแปรการปฏิบัติการที่กว้างขึ้นด้วย ดังนั้น ถ้าปฏิบัติการที่อัตราการนำมวลกลับมาใช้ใหม่ที่สูง ๆ สามารถ

ผลิตพอลีเมอร์ที่มีคุณสมบัติแตกต่างกันได้หลากหลายขึ้นด้วย และสามารถยอมรับการเปลี่ยนแปลงมวลสารทั้งหมดที่เกิดขึ้นได้ อย่างไรก็ตาม ที่อัตราการนำมวลกลับมาใช้ใหม่ที่สูงกว่านั้น ปริมาณของอะเซทิลีนสามารถผลิตได้มากกว่า ซึ่งนำไปสู่การหายไปของสภาวะคงที่ที่ส่วนกลางที่มีความเสถียร และได้รับการเปลี่ยนแปลงมวลสารที่ค่าต่ำกว่าแทน แต่กระนั้น ปัญหาข้างต้นจะไม่เกิด ถ้าเครื่องแยกสามารถแยกอะเซทิลีนออกจากสายการนำกลับมาใช้ใหม่ได้ทั้งหมด ทั้งนี้ การวิเคราะห์เสถียรภาพและแผนผังตัวแปรเชิงตัวเลข (nurmerical bifurcation) ได้ถูกใช้เพื่อคาดเดาช่วงของการปฏิบัติการที่มีความเสถียร อนึ่ง แบบจำลองนี้มีประโยชน์สำหรับการออกแบบถังปฏิกรณ์เคมีที่เหมาะสม การเลือกเงื่อนไขการปฏิบัติการที่ดีที่สุด และการควบคุมระบบเพื่อได้รับการผลิตพอลีเมอร์ในปริมาณมากที่สุดด้วย

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2550 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

NIKOM KLOMKLIANG : MODELING OF NON-LINEAR BEHAVIOR IN A CSTR-SEPARATOR-RECYCLE SYSTEM PRODUCING LDPE. THESIS ADVISOR : TERASUT SOOKKUMNERD, Ph.D. 129 PP.

LOW-DENSITY POLYETHYLENE (LDPE)/RECYCLE/DECOMPOSITION/ BIFURCATION

The simulation of low-density polyethylene (LDPE) in high pressure CSTR-separator-recycle polymerization systems was investigated in this thesis. In order to analyze the non-linear behavior when ethylene and acetylene decomposition kinetics were included in the model, a comprehensive mathematical model of an industrial LDPE plant was developed. The effect of bifurcation parameters such as feed temperature, residence time, and inlet initiator concentration on reactor temperature and its stability and overall conversion were also investigated. The overall mathematical model comprises both differential and algebraic equations. The steady-state model was solved numerically with Newton methods while the unstable steady-state was identified from the evaluation of eigenvalues and validated by the simulation of unsteady-state models. From steady state solution and eigenvalue analysis, the bifurcation diagram was constructed.

When both ethylene and acetylene decomposition was considered, the effect becomes more significant. The acetylene decomposition would unstabilize the reactor and yield the undersirable results because the middle stable steady state disappeared completely even at low recycle ratio (0.20) due to acetylene presence in the inlet of an autoclave reactor. From further investigation, it was found that the high efficiency

(100%) of acetylene separation yields the much improved bifurcation in which middle stable steady states resurfaced. However, the lower efficiency acetylene separation (even at 95%) could not remediate the problems.

During LDPE production, it is often necessary to change the reactor operating conditions to produce a different grade polymer since reactor temperature can significantly affect the polymer molecular structure and subsequently the physical properties. When the recycle ratio is increased, the range of reactor temperature at stable is wider over the longer operating parameters range. Consequently, if ones operate at high recycle ratio, they could produce a variety of different-grade polymers with acceptable overall conversion. However, at the higher recycle ratio, a larger amount of acetylene can be produced and these phenomena could lead to disappearance of middle stable branch and lower overall conversion. Nevertheless, if all of acetylene could be separated from the recycle stream, there would not pose a problem. A numerical bifurcation and stability analysis were performed in order to predict the region of stable operation. The models are useful for the design of optimal reactor, selecting the best operating conditions, and tuning the feedback controls of the LDPE plant in order to obtain the maximum polymer productivity.

School of Chemical Engineering Student's Signature_____

Academic Year 2007 Advisor's Signature_____