

بهینه‌سازی پویای راکتور شکست حرارتی اتیلن دی کلرید

حسن پهلوانزاده*⁺، مهدی روشنی، مجتبی صدر عاملی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

چکیده: در تحقیق حاضر بررسی مختصری روی روش‌های متفاوت بهینه‌سازی دینامیکی صورت گرفته است. در ادامه‌ی بهینه‌سازی دینامیکی راکتور شکست حرارتی اتیلن دی کلرید برای تولید وینیل کلرید (مونومر پلیمر PVC) مورد بررسی قرار گرفته است. راکتور حاضر یک راکتور جریان قالبی است. در این مساله به جای استفاده از توابع هدف وابسته به زمان از تابع هدف وابسته به طول راکتور استفاده شده است. تابع هدف در اینجا بیشینه سازی میزان تولید VCM در انتهای راکتور است. قیده‌های موجود نیز معادله‌های دیفرانسیل حالت سیستم است. در نهایت با بررسی‌های صورت گرفته از روش پونتری‌اگین برای حل مساله بهره گرفته شده است. برای این کار در محیط برنامه نویسی دلفی کد نویسی صورت گرفته و پس از اجرای برنامه، پروفیل دمای بهینه راکتور و همچنین پروفیل‌های بهینه متغیرهای دیگر به‌عنوان نتیجه‌های آن مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: بهینه‌سازی دینامیکی، کنترل بهینه، وینیل کلرید، پونتری‌اگین، شکست حرارتی.

KEYWORDS: Dynamic optimization, Optimal control, VCM, Ponteryagin method, Thermal cracking.

مقدمه

به جهت نیاز روز افزون به انعطاف‌پذیری عملیاتی بیشتر، در فرایندهای شیمیایی، بهینه‌سازی دینامیکی، اهمیت صد چندان در صنعت پیدا کرده است. مسایل بهینه‌سازی دینامیکی، که نخستین بار در سال ۱۹۵۰ برای کاربردهای هوافضایی مطرح شد، بیشتر در مهندسی فرایند نیز رخ می‌دهد [۱].

نمونه‌هایی از قبیل یافتن مسیر بهینه در حالت گذرا در فرایندهای گوناگون، یافتن پروفیل دمای بهینه که انتخاب‌گری را در یک راکتور ناپیوسته^(۱) درجهت فرآورده‌ی مورد نظر بیشینه کند، تجزیه و تحلیل واحدهای فرایندی در هنگام شروع و خاتمه عملیات و تغییر حالت‌هایی از قبیل تغییر خوراک و فرآورده، مطالعات ایمنی، ارزیابی شکل‌های متفاوت کنترلی و ... مسایلی هستند که یک مهندس فرایند را بر آن می‌دارد که به فرایندهای بهینه‌سازی دینامیکی دسترسی پیدا کند. کاربردهای بهینه‌سازی دینامیکی از واحدهای نیمه صنعتی آزمایشگاهی تا فرایندهای صنعتی بزرگ

گسترده شده است. از بهینه‌سازی دینامیکی در مواردی از قبیل کنترل کننده‌های غیر خطی NMPC^(۲) برای فایق آمدن بر آشفتگی‌های بزرگ و پراکندگی‌های موجود در کنترل فرایند استفاده اساسی شده است [۲].

قبل از این که واحدهای فرایندها صورت گیرد، یک برنامه ریزی عملیاتی استراتژیک مورد نیاز خواهد بود. این برنامه ریزی‌ها و سیاست‌گذاری‌های عملیاتی مدون، بر مبنای تجاربی است که از سال‌های متمادی کار بر روی واحدها به‌دست آمده است. در بسیاری از موردها، به‌خاطر پیچیدگی‌ها و چندین متغیره بودن بیشتر فرایندهای شیمیایی، نمی‌توان با استفاده از برنامه‌ریزی‌های عملیاتی تجربی، عملیات دینامیکی بهینه‌ای را برای فرایند مورد نظر تضمین کرد.

تجاری و سیستم‌های رایانه‌ای طوری پیشرفت کرده‌اند که امروزه

فرضیات

۱- توجه شود که تابع هدف در مسایل بهینه‌سازی دینامیکی چون با توجه به مدل سیستم که شامل معادله‌های دیفرانسیلی است، بهینه می‌شود و بر اساس عملیات جاری سیستم است، صریح نخواهد بود.

۲- در این تحقیق از تشابه ابعاد استفاده شده به‌صورتی که به جای بررسی تابع‌های هدفی که در بُعد زمان هستند، از تابع هدفی استفاده شده است که در بُعد طول راکتور جریان قالبی تعریف شده باشد. در این صورت معادله‌های دیفرانسیلی حاکم بر سیستم به‌وسیله‌ی موازنه‌ی جرم و انرژی و مومنت در حالت پایا^(۳) به‌دست خواهند آمد.

۳- تابع هدف در این مساله "به دست آوردن بیشترین فراورده در انتهای راکتور" با استفاده از یک "پروفیل شار حرارتی بهینه در طول راکتور" است. که در اینجا متغیر کنترلی "دمای جداره خارجی راکتور نسبت به طول راکتور" به‌وسیله‌ی یک رابطه‌ی جبری به شار حرارتی ارتباط داده می‌شود.

۴- روش انتخابی برای حل مساله، "روش کنترل بهینه پوتریاگین" بوده است که دلایل آن بررسی شده است.

۵- در قسمت مدل سازی از تشکیل کک در لوله‌های راکتور صرف نظر شده است.

روش‌های بهینه‌سازی دینامیکی

بر اساس شکل ۱ روش‌های حل عددی مسایل بهینه‌سازی دینامیکی بنا بر نوع فرمول‌بندی مساله به دو صورت مستقیم و غیر مستقیم دسته بندی می‌شوند [۷].

در روش‌های مستقیم از فرمول‌بندی مستقیم مسایل بهینه‌سازی دینامیکی که به‌صورت رابطه‌های (۱) تا (۳) است استفاده می‌شود [۸ و ۹].

$$\min_{u(t), t_f} J = \varphi(x(t_f)) \quad (1)$$

$$\text{Subject to: } \dot{x} = F(x, u), x(0) = x_0 \quad (2)$$

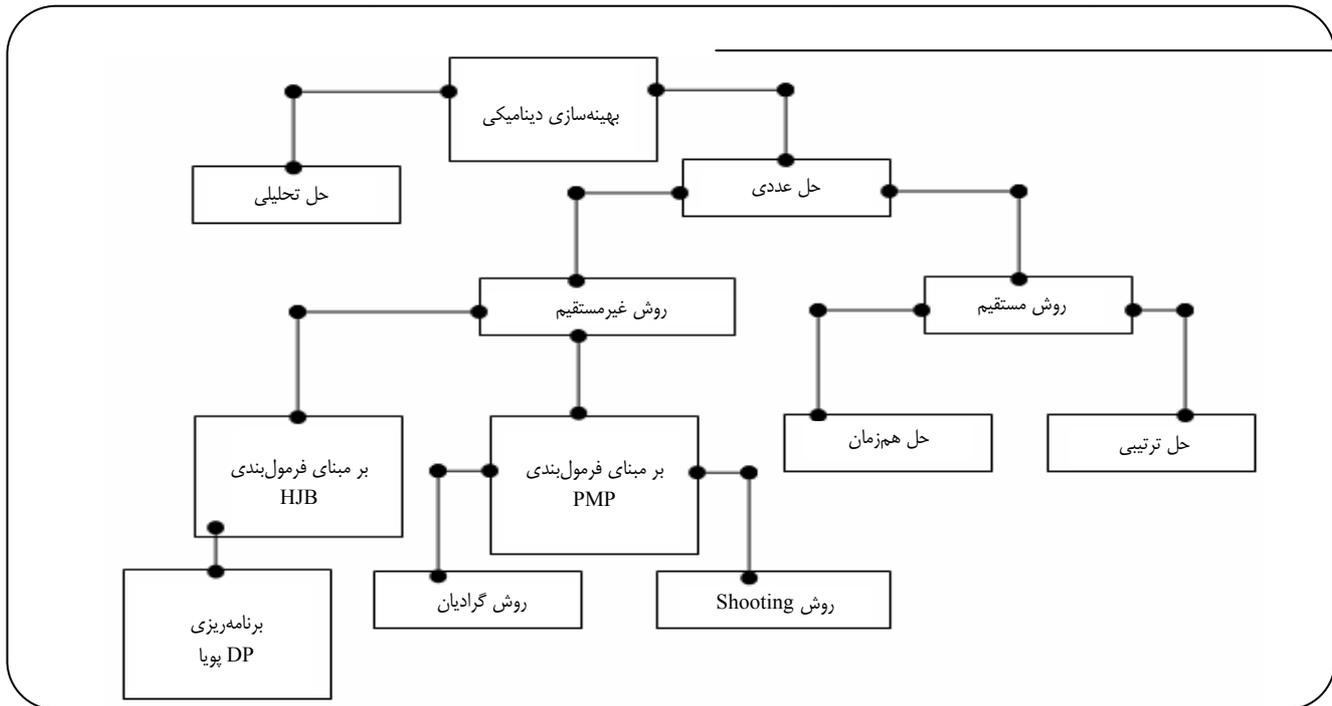
$$s(x, u) \leq 0 \quad T(x(t_f)) \leq 0 \quad (3)$$

در چند سال اخیر، الگوریتم‌های بهینه‌سازی، نرم افزارهای این امکان برای مهندسين فرايند فراهم آمده تا افزون بر اين که باعث طراحی و توليد بهينه فرايند شود، عمليات بهينه‌سازي را در دینامیکی نیز بهینه سازند. تخمین‌های قدرتمندی برای حل مسایل^{(۱) Batch} بهینه‌سازی دینامیکی با اندازه‌های خیلی بزرگ که با معادله‌های دیفرانسیلی - جبری مدل سازی می‌شوند به‌وجود آمده‌اند [۳ و ۲]. کاربرد پذیری استراتژی‌های بهینه‌سازی برای فرایندی ویژه که توسط مهندسين به‌وجود آمده است، به‌طور کامل به مدلی که برای آن سیستم ویژه از منابع و تحقیقات متفاوت به‌دست آمده، و از آن مدل در طی تحلیل دینامیکی بهینگی فرایند استفاده شده، بستگی خواهد داشت. بنابراین، برای اطمینان خاطر از به‌کارگیری حل بهینه به‌دست آمده، بهتر است که از همان ابتدا مدل انتخابی از سوی مهندسين برای فرایند مد نظر، یک مدل قابل اطمینان تری نسبت به سایرین باشد. مدل دینامیکی یک سیستم مربوط به یک فرایند را می‌توان به‌وسیله یک دسته از معادله‌های جبری - دیفرانسیلی (DAEs)^(۱) همراه یک سری محدودیت‌های مسیری نشان داد. معادله‌های دیفرانسیلی موجود چگونگی رفتار سیستم مورد نظر اعم از موازنه‌های جرم و انرژی را تشریح خواهد کرد و معادله‌های جبری، رابطه‌های سینتیکی و ترمودینامیکی را تشریح خواهد کرد.

محدودیت‌های مسیری شامل محدودیت‌های ابزاری و محدودیت‌های عملیاتی خواهد بود. محدودیت‌های ابزاری، محدوده‌های فیزیکی روی وسایل، از قبیل بازی بسته بودن شیرها را ارایه خواهد داد. محدودیت‌های عملیاتی، محدودیت‌های اجرایی ناشی از ملاحظات اقتصادی، ایمنی و یا ملاحظات زیست محیطی را ارایه خواهد کرد [۴-۶].

با این مقدمه، روند در نظر گرفته شده در این تحقیق بدین صورت است که، ابتدا سعی شده در بخش مطالعه‌ها ابتدا به معرفی وینیل کلرید و فرایند شکست حرارتی EDC جهت تولید وینیل کلرید پرداخته شود. سپس در ادامه به ارایه مدل ریاضی راکتور شکست حرارتی EDC پرداخته شده است و پس از بررسی مختصر شیوه‌ها و روش‌های موجود در حل مسایل بهینه‌سازی دینامیکی با انتخاب یکی از این روش‌ها، مساله بهینه‌سازی دینامیکی راکتور شکست حرارتی یا پیرولیز EDC مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته است. در ادامه برنامه نوشته شده در محیط دلفی^(۲) بررسی شده و در آخر به بررسی نتیجه‌های حاصل پرداخته شده است.

که در آن J ، نمایه اسکالری است که باید کمینه شود، x بردار n بعدی متغیرهای حالت با شرایط اولیه داده شده x_0 است، u بردار



(۳) Stead

شکل ۱- تقسیم بندی‌های موجود برای حل مسایل بهینه سازی دینامیکی.

اشتراک این روش‌ها تشکیل هامیلتونی تابع هدف و استفاده از متغیرهای الحاقی یا ضریب‌های لاگرانژ برای حل عددی است. بیشتر مسایلی که در این نوع روش‌ها حل می‌شوند، مسایل کنترل بهینه هستند [۱۴]. با استفاده از PMP، یا اصل کمینه‌یابی پونتریاگین، مساله بهینه‌سازی دینامیکی تابع اسکالر J در معادله‌های (۱) و (۲) می‌تواند به صورت تابع هامیلتونی درآید [۱۵]:

$$\min_{t_f, u(t)} H(t) = \lambda^T F(x, u) + \mu^T S(x, t) \quad (4)$$

$$\text{Subject to: } \dot{x} = F(x, u), \quad x(0) = x_0 \quad (5)$$

$$\dot{\lambda}^T = -\frac{\partial H}{\partial x}, \quad \lambda^T(t_f) = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big|_{t_f} + v^T \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \Big|_{t_f} \quad (6)$$

$$\mu^T S = 0, \quad v^T T = 0 \quad (7)$$

که در آن $\lambda(t) \neq 0$ بردار n بعدی متغیرهای الحاقی (ضریب‌های لاگرانژ برای معادله‌های سیستم)، $\mu(t) \geq 0$ (بردار μ بعدی

m بعدی ورودی‌ها، S بردار k بعدی محدودیت‌های مسیری (که شامل محدودیت‌های حالت و موانع ورودی می‌باشد)، T بردار τ بعدی محدودیت‌های پایانی و F بردار توابع می‌باشد. φ یک تابع اسکالر نهایی است، t_f نیز زمان نهایی است.

در این روش، بهینه‌سازی فقط در فضای متغیرهای ورودی یا کنترلی رخ خواهد داد [۱۰-۱۲]. از مشخصات اصلی و کلیدی تخمین هم‌زمان این خواهد بود که بهینه‌سازی در یک فضای کاملی از متغیرهای ورودی (کنترلی) و نیز متغیرهای حالت سیستم که گسسته شده‌اند، رخ خواهد داد. به طور کلی توضیح این مطلب ضروری به نظر می‌رسد که روش‌های مستقیم حل عددی مسایل بهینه‌سازی دینامیکی بیشتر در مسایلی که تعداد متغیرهای حالت، بسیار بیشتر از متغیرهای کنترلی است و یا به عبارتی مسایل با ضریب بالا، کاربرد خوبی دارند [۱۳].

در روش‌های غیر مستقیم از فرمول‌بندی غیر مستقیم مسایل بهینه‌سازی دینامیکی برای حل عددی آنها استفاده می‌شود. وجه

$$\mu^T S = \sum_{j=1}^{\xi} \mu_j S_j = 0 \quad (9)$$

همچنین توجه شود که رابطه‌ی (۹) این را می‌رساند که هر عبارت $\mu_j S_j$ از این سری باید صفر شود. شرایط لازم برای بهینگی به صورت رابطه‌ی (۱۰) است:

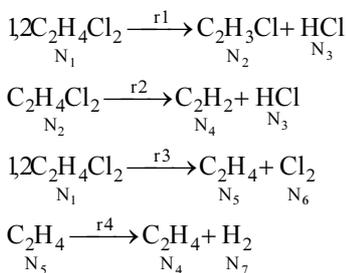
برای استخراج رابطه‌های معادله‌ی پیوستگی از موازنه جرم روی سیستم مورد مطالعه، استفاده می‌شود. با توجه به شکل هندسی سیستم مورد نظر که استوانه‌ای می‌باشد، از سیستم مختصات استوانه‌ای برای بیان معادله‌ها استفاده می‌شود. از آنجایی که رژیم جریان در سیستم یک رژیم آشفته و پایدار است، می‌توان فرض کرد که در جهت r و θ اختلاط کامل بوده و در این دو جهت تغییرهای دیفرانسیلی وجود نداشته و تنها تغییرها در جهت طولی مدنظر خواهد بود.

برای بیان سیستم به زبان ریاضی، المان استوانه‌ای به طول dz و شعاع R در نظر گرفته شده است. موازنه جرم برای این المان طبق تعریف کلی اصل بقای جرم به صورت زیر اعمال می‌شود:

= (مصرف ماده -) تولید ماده + جرم ورودی
جرم تجمع یافته + جرم خروجی
در نهایت رابطه‌ای که از موازنه جرم به دست می‌آید به شکل رابطه‌ی (۱۳) خواهد شد:

$$\frac{dN_m}{dz} = A \sum v_{im} r_i \quad (13)$$

r_i سرعت واکنش i ام، v_{im} ضریب استوکیومتری جزء m واکنش i ام و N_m جریان مولی جزء m است. برای به دست آوردن سرعت واکنش‌ها، سیستم واکنش‌های زیر [۱۸] برای راکتور تولید VCM در نظر گرفته می‌شود:



سرعت واکنش شماره i یا (r_i) ، برای واکنش‌های ابتدایی به شکل رابطه‌ی (۱۴) نوشته می‌شود:

ضریب‌های لاگرانژ برای محدودیت‌های مسیری $(v \geq 0)$ (بردار τ بعدی ضریب‌های لاگرانژ برای محدودیت‌های نهایی) است.

ضریب‌های لاگرانژ μ و v وقتی محدودیت‌های متناظر فعال‌اند، غیر صفر هستند یا وقتی محدودیت‌های متناظر غیر فعال‌اند، صفر هستند به طوری که همیشه رابطه زیر برقرار است:

$$\mu^T S(x, u) = 0 \quad v^T T(x(t_f)) = 0 \quad (8)$$

$$H_u = \frac{\partial H}{\partial u} = 0 \quad (10)$$

که به شکل زیر تبدیل می‌شود:

$$\frac{\partial H(t)}{\partial u} = \lambda^T \frac{\partial F}{\partial u} + \mu^T \frac{\partial S}{\partial u} = 0 \quad (11)$$

برای مسایلی که زمان نهایی غیر محدود دارند، یک شرط اضافی به عنوان یک شرط تقاطعی مورد نیاز است [۱۵]:

$$H(t_f) = \lambda^T F + \mu^T S = 0 \quad (12)$$

توجه شود که شرایط مرزی برای معادله‌های حالت (۵) و معادله‌های الحاقی (۶) از هم جدا هستند. بدین ترتیب که شرایط اولیه برای معادله‌های سیستم و شرایط انتهایی برای معادله‌های الحاقی، شناخته شده هستند. پس بنابراین، فرمول‌بندی PMP منجر به یک مساله مقدار مرزی دونقطه‌ای (TPBVP) می‌شود. از روش Shooting به عنوان روش تکرار شرایط مرزی نیز یاد می‌شود [۱]. غیر از موردهایی که حدس‌های اولیه خوبی برای متغیرهای الحاقی در دسترس است، از نظر محاسباتی پیدا کردن حل بهینه از این روش بسیار مشکل خواهد بود.

در این تحقیق از روش گرادیان (یا سریع‌ترین سقوط) به دلیل این که به حدس اولیه خوب، بستگی زیادی ندارد استفاده شده است که الگوریتم این روش در شکل ۲ ارایه شده است.

از دیگر روش‌های غیرمستقیم، روش‌های مبتنی بر فرمول‌بندی HJB است که در مراجع متفاوت در مورد آن بحث شده است [۱۶]. برتری کلیدی این روش این است که از محدود روش‌هایی است که منجر به بهینه‌سازی جامع و کلی می‌شود و ضعف آن نیز ناشی از پیچیدگی محاسباتی آن خواهد بود [۱۷].

مدل‌سازی سیستم

موازنه جرم

که در این معادله A_0 ضریب ثابت و E_0 انرژی فعال سازی واکنش i است. همچنین C_j در رابطه‌ی (۱۴) غلظت مولی ترکیب شونده j است که از رابطه‌ی گاز ایده‌آل محاسبه می‌شود. حال بر اساس مدل مولکولی در نظر گرفته شده در جدول ۱، معادله‌های سرعت واکنش‌های ۱ تا ۴ در جدول ۱ آورده شده است. بر این اساس، همین‌طور در جدول ۲ معادله‌های مربوط به موازنه‌های جرم مواد حاضر در سیستم واکنش‌های ارائه شده، آورده شده است.

$$r_i = K_i \prod_j C_j^{\alpha_j} \quad (14)$$

در این رابطه α_j قدر مطلق ضریب استوکیومتری (ν_j) برای ترکیب شونده j ام، K_i ثابت سرعت واکنش شماره i و C_j غلظت مولی ترکیب شونده j ام است. ثابت سرعت واکنش شماره i از رابطه آرنیوس به دست می‌آید:

$$K_i = A_{oi} \exp\left(\frac{-E_{oi}}{RT}\right) \quad (15)$$

جدول ۱- معادله‌های سرعت مربوط به سیستم واکنش‌های موجود (۱۸).

معادله سرعت	$K_i = A_{oi} \exp(-E_{oi}/RT)$	
	A_0	E_0 (cal/gmol)
$r_1 = K_1 \frac{N_1 P}{N_t RT}$ ، $N_1 = N_{EDC}$	$1 \times 10^{13/6}$	۵۸۰۰۰
$r_2 = K_2 \frac{N_2 P}{N_t RT}$ ، $N_2 = N_{VCM}$	0.5×10^{14}	۶۹۰۰۰
$r_3 = K_3 \frac{N_1 P}{N_t RT}$ ، $N_1 = N_{EDC}$	1×10^{13}	۷۲۰۰۰
$r_4 = K_4 \frac{N_5 P}{N_t RT}$ ، $N_5 = N_{Ethylene}$	0.1×10^{15}	-۸۲۰۰۰

صورت افقی است و با در نظر گرفتن این موضوع که نیروی وزن در مقایسه با دیگر نیروهای موجود (فشار و تنش) ناچیز است می‌توان از این نیرو صرف‌نظر کرد. حال با توجه به فرضیه‌های بالا یک جریان پایدار با چگالی ثابت درون هر المان با سیال کاملاً گسترش یافته در نظر گرفته می‌شود. با این تعریف معادله نهایی موازنه مومنتم به شکل معادله‌ی (۱۶) در می‌آید:

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{2\alpha f G^2}{\rho d} \quad (16)$$

که در این معادله، G شدت جریان جرمی بر مبنای سطح مقطع راکتور، f ضریب اصطکاک، τ_w تنش برشی، α ضریب تبدیل واحد است که به واحدهای فشار کل و سرعت گاز بستگی خواهد داشت و d قطر راکتور است. ضریب اصطکاک برای جریان آشفته به صورت رابطه‌ی (۱۷) است.

$$f = 0.046 \times Re^{-0.2} \quad (17)$$

برای قسمت‌های زانویی راکتور، مقدار Fr به صورت رابطه‌ی (۱۸) محاسبه می‌شود:

جدول ۲- موازنه جرم اجزای حاضر در سیستم واکنش‌های موجود بر اساس معادله‌های (۲) تا (۱۰).

تعریف پارامتر	معادله موازنه جرم
$N_1 = N_{EDC}$	$\frac{dN_1}{dz} = -A \times (r_1 + r_3)$
$N_2 = N_{VCM}$	$\frac{dN_2}{dz} = -A \times (r_1 + r_2)$
$N_3 = N_{HCl}$	$\frac{dN_3}{dz} = -A \times (r_1 + r_2)$
$N_4 = N_{Acethylene}$	$\frac{dN_4}{dz} = -A \times (r_4 + r_3)$
$N_5 = N_{Ethylene}$	$\frac{dN_5}{dz} = -A \times (r_3 + r_4)$
$N_6 = N_{Cl_2}$	$\frac{dN_6}{dz} = -A \times r_3$
$N_7 = N_{H_2}$	$\frac{dN_7}{dz} = -A \times (r_4)$

موازنه مومنتم

برای به دست آوردن رابطه افت فشار در درون لوله راکتور قانون بقای مومنتم استفاده می‌شود. در مورد شکست حرارتی اتیلن دی کلرید برای تولید وینیل کلرید، لوله‌های راکتور به

موازنه انرژی

اگر المان بخش‌های قبل نیز در این بخش در نظر گرفته شود، می‌توان با موازنه انرژی حول آن، رابطه‌ی تغییرهای دمای سیال فرایند را برحسب طول راکتور به‌دست آورد:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{U\pi d_o [Tw(z) - T] - \sum \Delta H_{fm}^0 \frac{dN_m}{dz}}{\sum C_{pm} N_m} \quad (20)$$

به دلیل این که شکل استاندارد شیوه انتخابی برای حل مساله، به‌صورت حداقل سازی است، بنابراین می‌بایست قرینه تابع بالا کمینه شود تا خود تابع بیشینه شود. لذا، شکل نهایی مساله بهینه‌سازی حاضر به‌صورت معادله‌ی (۲۳) می‌شود:

$$\text{MIN}_{T_w} \quad J = -N_{VCM} |_{z=L} \quad (23)$$

قیدها: معادله‌های دیفرانسیلی (۱۶)، (۲۰) و جدول ۲

اگر تابع هامیلتونی برای مساله بالا نوشته شود، به‌صورت استاندارد پونتریگین تبدیل می‌شود:

$$\text{MIN} \quad H = \bar{p}^T \cdot \bar{f} \quad (24)$$

Subject to:

$$\bar{x}(\circ) = \bar{x}_\circ, \quad \frac{d\bar{x}}{dz} = \bar{f} \quad (25)$$

$$\bar{p}(L) = \frac{\partial h}{\partial \bar{x}}(\bar{x}(L), L), \quad \frac{d\bar{x}}{dz} = -\bar{p}^T \cdot \bar{f}_{\bar{x}} \quad (26)$$

که در این رابطه‌ها، بردار X بردار متغیرهای حالت شامل N_1 تا N_V و P و T است. همچنین بردار f شامل توابع دیفرانسیلی متناظر با هر متغیر حالت است و بردار p نیز شامل پارامترهای الحاقی یا همان ضریب‌های لاگرانژ متناظر با بردار f است. بردار $\bar{f}_{\bar{x}}$ نیز به شکل ماتریس زیر است، که در آن f_{1k_1} یعنی مشتق (دیفرانسیل) تابع f_1 نسبت به متغیر x_1 و الی آخر:

$$\bar{f}_{\bar{x}} = \begin{bmatrix} f_{1x_1} & f_{1x_2} & \dots & f_{1x_9} \\ f_{2x_1} & f_{2x_2} & \dots & f_{2x_9} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{9x_1} & f_{9x_2} & \dots & f_{9x_9} \end{bmatrix}_{(9 \times 9)}$$

در نهایت، شرط لازم برای بهینگی به شکل رابطه‌ی (۲۷) در می‌آید:

$$Fr = \frac{2f}{d} + \frac{\zeta}{\pi r_b} \quad (18)$$

که به علت خمیده بودن این قسمت‌ها، با استفاده از معادله‌ی Nekrasou عبارت $\zeta/\pi r_b$ به آن اضافه شده است. در اینجا r_b شعاع زانویی است و همچنین مقدار ζ به‌صورت رابطه‌ی (۱۹) تعریف می‌شود که در این رابطه Λ زاویه زانویی است [۱۹ و ۲۰]:

$$\zeta = \left(0.7 + 0.35 \times \frac{\Lambda}{90} \right) \zeta' \quad (19)$$

$$\zeta' = \left(0.051 + 0.19 \times \frac{d}{r_b} \right)$$

که در آن U ضریب کلی انتقال حرارت از جداره خارجی لوله به سیال فرایند، Tw دمای جداره خارجی لوله، T دمای سیال فرایند، d_o قطر خارجی لوله راکتور، C_{pm} ظرفیت حرارتی جزء m و ΔH_f^0 آنتالپی تشکیل در یک دمای مبدأ است.

در اینجا ذکر این نکته ضروری است که برای به‌کارگیری معادله‌هایی که از موازنه‌های جرم و مومنتم و انرژی به‌دست آمده، باید ویژگی‌های فیزیکی مخلوط گازی سیال فرایند در دسترس باشد. برای این کار از نرم افزار HYSYS برای به‌دست آوردن یک رابطه‌ی تخمینی برای پیش بینی تابعیت ویژگی‌های فیزیکی هر جزء از دما استفاده شده است.

برای محاسبه مقدار هدایت حرارتی لوله می‌توان از رابطه‌ای مانند رابطه‌ی (۲۱) استفاده کرد [۲۰]:

$$K_{wall} = a - bT_w \quad (21)$$

مقدارهای a و b به جنس لوله بستگی خواهد داشت و در موارد متفاوت تفاوت خواهد کرد.

بهینه‌سازی دینامیکی (کنترل بهینه) راکتور پیرولیز اتیلن

دی کلرید

مساله عبارت از یافتن یک پروفیل دمای بهینه برای دمای روی جداره لوله‌های راکتور Plug است به قسمی که مقدار جریان مولی فراورده‌ی اصلی یعنی VCM در خروجی راکتور در بیشترین مقدار ممکن خود باشد. همچنین مساله مقید به رابطه‌های دیفرانسیلی حالت حاکم بر سیستم باشد. تابع هدف به شکل رابطه‌ی (۲۲) خواهد شد:

$$\text{MAX}_{T_w} \quad J = N_{VCM} |_{z=L} \quad (22)$$

$$\bar{x}(0) = \bar{x}_0 = \begin{bmatrix} x_{0,1} \\ x_{0,2} \\ x_{0,3} \\ x_{0,4} \\ x_{0,5} \\ x_{0,6} \\ x_{0,7} \\ x_{0,8} \\ x_{0,9} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N_{0,1} \\ N_{0,2} \\ N_{0,3} \\ N_{0,4} \\ N_{0,5} \\ N_{0,6} \\ N_{0,7} \\ P_0 \\ T_0 \end{bmatrix}$$

همچنین مقادیرهای مثبت و کوچکی برای ثابت‌های γ و τ که به ترتیب میزان هم‌گرایی مورد نظر و میزان افزایش گام در هر

فلوچارت برنامه کامپیوتری

در ادامه‌ی نمودار جریان‌ی یا فلوچارت الگوریتم قبلی در شکل ۲ آورده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

فلوچارت برنامه کامپیوتری بهینه‌سازی دینامیکی تولید VCM ارایه شده در شکل ۲ به زبان پاسکال در محیط دلفی (نگارش ۷) اجرا شده، برای این کار از یک کامپیوتر با مشخصات ارایه شده در جدول ۳ استفاده شده است.

اطلاعات مورد نیاز برنامه کامپیوتری از مشخصات راکتور جدول ۳- مشخصات سیستم به کار گرفته شده.

PIII-۸۰۰ MHz	پردازنده
۲۵۶ MB	حافظه
Windows ۲۰۰۰	سیستم عامل

جدول ۴- اطلاعات طراحی مربوط به راکتور پیرولیز اتیلن دی کلرید از مجتمع پتروشیمی آبادان.

L = ۹۳۰۵ mm h = ۴۴۶۵ mm d = ۲۶۸۰ mm	ابعاد کوره
۳۰۰ m	طول لوله
۱۰/۱۶ cm	قطر داخلی لوله
۱ cm	ضخامت لوله
۸/۵۷ m	طول متوسط هر لوله
۳۵ مسیر	تعداد مسیرهای لوله

علمی، پژوهشی - کاربردی

$$\frac{\partial H}{\partial u} = \bar{p}^T(z) \cdot \frac{\partial f}{\partial u} = \bar{p}^T(z) \cdot \frac{\partial f}{\partial T_w} = 0 \quad (27)$$

به‌کارگیری الگوریتم سریع‌ترین سقوط برای حل مساله کنترل بهینه راکتور VCM

۱- در مرحله نخست، طول راکتور به N قسمت مساوی تقسیم شده، سپس شرایط ورودی متغیرهای حالت تعیین می‌شوند. یعنی مقادیرهای زیر مشخص می‌شود:

تکرار هستند، در نظر گرفته می‌شود.

۲- مقادیرهای اولیه‌ای برای متغیر کنترل ورودی که T_w است به صورت ثابت مقطعی در نظر گرفته می‌شود. یعنی در هر نقطه از تقسیم بندی‌های انجام شده یک مقدار برای T_w در نظر گرفته می‌شود. یعنی $T_w^0(i)$ به ازای $i=0, 1, 2, \dots, N$ مشخص می‌شود.

۳- معادله‌های حالت سیستم یعنی معادله (۲۵) با شرایط مرزی موجود $\bar{x}(0) = \bar{x}_0$ از ابتدا به انتها گسسته‌سازی می‌شوند. به‌خاطر طبیعت دیفرانسیلی این معادله‌ها، برای گسسته‌سازی آنها از روش رانگ کوتا درجه چهارم استفاده می‌شود.

۴- معادله‌های الحاقی یعنی معادله‌های (۲۶) با شرط انتهایی $\bar{p}(L) = \frac{\partial h}{\partial \bar{x}}(\bar{x}(L), L)$ از ابتدا گسسته‌سازی می‌شوند. در انتهای این مرحله مقادیرهای $\bar{p}(i)$ به ازای $i=0, 1, 2, \dots, N$ مشخص خواهد شد. توجه شود که از اطلاعات مرحله قبل برای به‌دست آوردن ضریب‌های لاگرانژ در این مرحله استفاده می‌شود.

۵- مقدار $\frac{\partial H^i}{\partial u}$ با استفاده از معادله‌ی (۲۷) و همچنین داده‌های مراحل قبل به ازای $i=0, 1, 2, \dots, N$ به‌دست می‌آید. در پایان مقدار \bar{d} از رابطه‌ی (۲۸) تعیین می‌شود.

$$\bar{d} = \frac{1}{L} \int_0^L \left(\left[\frac{\partial H}{\partial u} \right]^T \left[\frac{\partial H}{\partial u} \right] \right) dz \quad (28)$$

۶- اگر مقدار بالا از γ کمتر بود، روش متوقف می‌شود وگرنه مقدار جدید متغیر کنترلی $T_w(i)$ محاسبه شده به مرحله سوم باز می‌گردد. مقدار جدید متغیر کنترلی از رابطه‌ی (۲۹) به‌دست می‌آید:

$$T_w^{k+1}(i) = T_w^k(i) + \tau \frac{\partial H^k}{\partial u}(i), \quad u = T_w \quad (29)$$

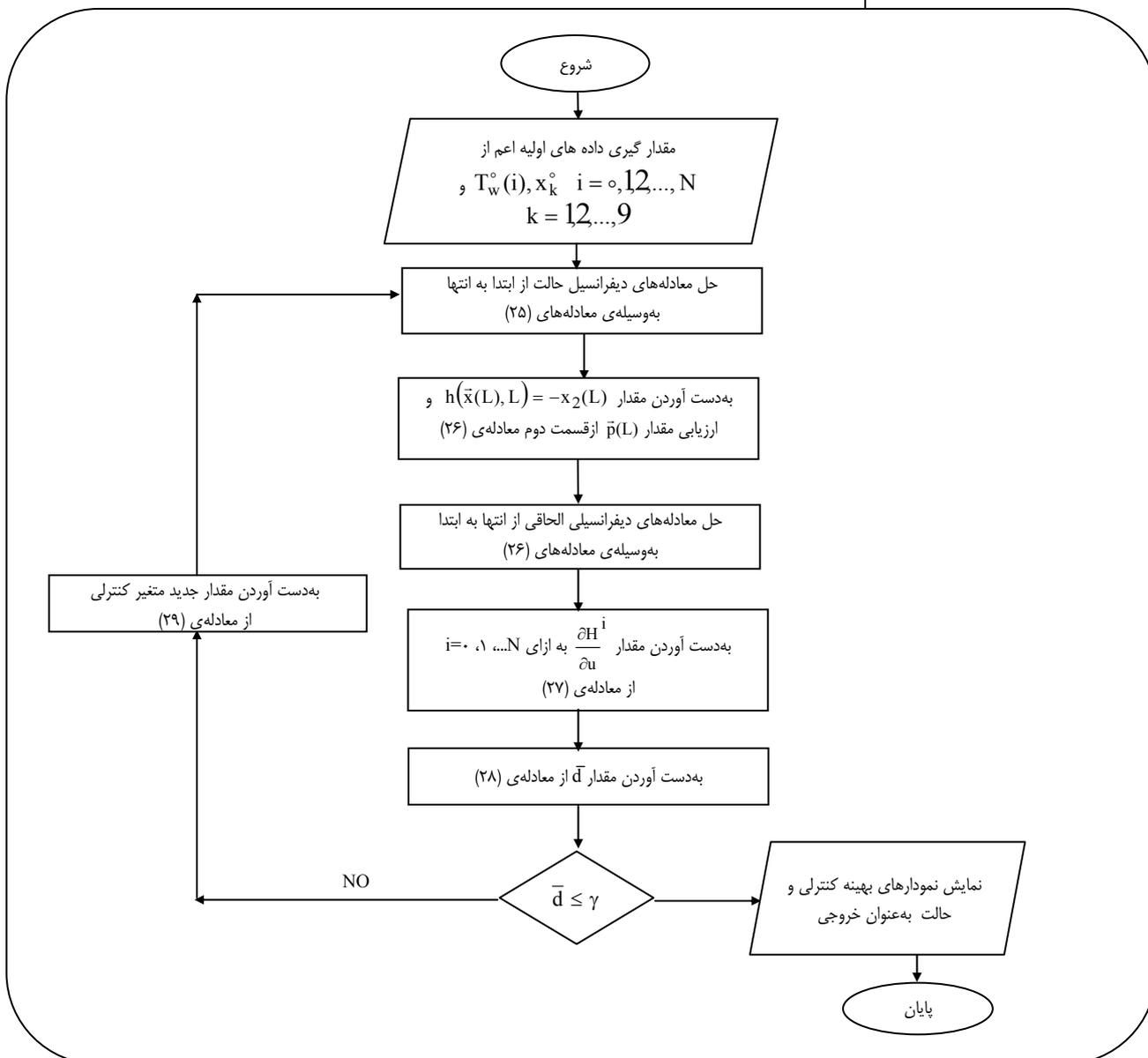
در حدود ۵ psig

فشار درون بخش تشعشی

یک ردیف	ردیف در مقابل مشعل
۲۲/۳۲ cm	فاصله مرکز تا مرکز لوله‌ها
۵۰۵ K	دمای ورودی به بخش واکنش
۸۱۰/۹ K	دمای خروجی COT
۲۲۶ kpa	فشار ورودی به بخش واکنش
۴۱۲-۲۱۶۰ kpa	میزان افت فشار مجاز
۳۷/۸ mol/s	میزان خوراک
۵۳ درصد	درصد تبدیل
گاز طبیعی	نوع سوخت مصرفی
۱۰ درصد	درصد هوای اضافی

پیرولیز اتیلن دی کلرید واحد موجود در پتروشیمی آبادان استخراج شده که در جدول ۴ آمده است.

برای اجرای برنامه، ابتدا برنامه بهینه سازی در نظر گرفته نشده و معادله‌های حاکم بر سیستم اجرا شده و پارامترهای مهم نظیر: ضریب‌های معادله‌های سینتیکی، ضریب‌های معادله‌های تجربی عدد ناسلت و ضریب اصطکاک تنظیم شده اند تا بتوان به جواب‌های تجربی واحد پیرولیز اتیلن دی کلرید پتروشیمی آبادان رسید. این بخش از برنامه با اجرای حدود ۲۰۰۰ مرتبه برنامه،



شکل ۲- فلوجارت برنامه کنترل بهینه راکتور تولید VCM.

راکتور طبق توزیع بهینه اعمال شود، دمای خروجی راکتور به ۸۲۵ درجه مطلق می رسد، در این صورت درصد تبدیل خوراک به ۵۸ درصد می رسد که مشاهده می شود حدود ۵ درصد بیشتر از درصد تبدیل در حالت تجربی است.

در شکل ۳ تغییرهای دمای مخلوط واکنش در طول راکتور در حالت بهینه آورده شده است. در اوایل راکتور، تغییرهای دما بسیار سریع است و از آن به بعد از این تغییرها مقداری کاسته می شود. برای توجیه این ویژگی می توان گفت که در ابتدای راکتور هنوز واکنش های شکست حرارتی شروع نشده است و

برای تنظیم پارامترهای ذکر شده به انجام رسید. بعد از اطمینان از عملکرد معادله های سیستم برنامه بهینه سازی دینامیکی اجرا شده و نتیجه های آن که عبارت است از دمای جداره بهینه برای به دست آوردن بیشترین تولید VCM، دما و فشار سیال و تغییرات مولی اتیلن دی کلرید (EDC) و وینیل کلرید، تغییرهای فلاکس حرارتی در شکل های ۳ تا ۷ آمده است.

در جدول ۵ نتیجه های به دست آمده از اجرای برنامه شبیه سازی و بهینه سازی دینامیکی و حالت واقعی در کنار هم آورده شده است. این جدول نشان می دهد که اگر توزیع دمای دیواره

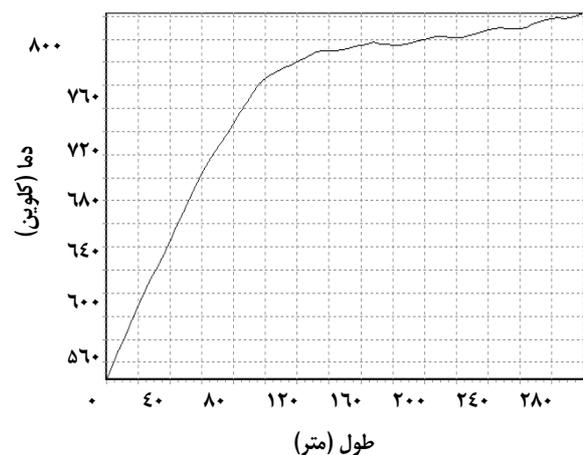
جدول ۵ - مقایسه ی نتیجه های به دست آمده.

نتیجه های برنامه بهینه سازی	درصد خطای شبیه سازی	تجربی	نتایج برنامه شبیه سازی	
۸۲۵	۰/۳۶۹	۸۱۱	۸۱۴	دمای خروجی °K
۹۵۰	۰	۴۱۲-۲۱۶۰	۴۴۰	افت فشار kpa
۵۸	۴/۹۳	۵۳	۵۰/۴	درصد تبدیل خوراک

شکل ۳- نمودار بهینه شده دمای کویل یا دمای سیال فرایند - متغیر حالت بهینه شده.

قسمت اعظم حرارت اعمال شده به راکتور صرف بالا بردن دمای مخلوط گازی می شود.

در حقیقت خوراک قبل از وارد شدن به داخل راکتور پیش گرم می شود، ولی از آنجا که لازم است از شروع واکنش های شکست حرارتی در منطقه پیش گرم کننده جلوگیری شود، به طور معمول در ابتدای راکتور، حرارت اعمال شده صرف رساندن مخلوط به دمای واکنش می شود و در این ناحیه واکنشی صورت نمی گیرد. واکنش های پیرولیز به شدت گرماگیر هستند و هنگامی که شروع



شکل ۴- تغییرهای دمای دیواره خارجی راکتور برحسب طول راکتور - متغیر کنترلی بهینه شده.

شده است. لذا شکل ۴ تغییرهای متغیر کنترلی بهینه را نشان می‌دهد. با دقت در شکل ۴ نوساناتی در نمودار مشاهده خواهد شد. این نوسانات به خاطر تعداد گذرهای موجود می باشد که از نظر کلی به آرایش لوله‌ها در راکتور بستگی خواهد داشت. همچنین هر چه به انتهای راکتور می رسد یکافزایش در سطوح دمایی جداره لوله دیده می‌شود. دلیل این امر می تواند این باشد که در ابتدا سیال داخل لوله دمای بسیار کمتری دارد و این باعث می‌شود که حرارت ها صرف بالا رفتن دمای سیال شود تا دمای دیواره، یعنی انتقال از دیواره به سیال بیشتر صورت می‌گیرد. هرچه به انتهای راکتور نزدیک می‌شویم، انتقال از دیواره راکتور کمتر صورت می‌گیرد، چون سیال داخل لوله نیز گرم‌تر شده و خود دارای مقدار گرمای ویژه بیشتری خواهد بود. پس حرارت داخل کوره سبب گرم شدن بیشتر سطح دیواره خارجی لوله خواهد شد.

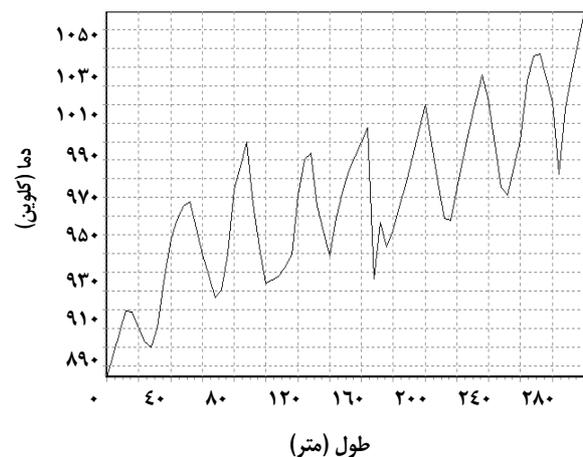
شکل ۵، تغییرهای فشار سیال داخل راکتور را برحسب طول راکتور در واحد پاسکال نشان می‌دهد. این نمودار از محاسبه‌های بهینه‌سازی به‌دست آمده است، و از آنجا که فشار سیال داخل تندتری تا انتهای راکتور ادامه می‌یابد. دلیل این امر، وقوع کامل واکنش‌های پیرولیز از اینجا به بعد است.

در شکل ۶ تغییرهای جریان های مولی اتیلن دی کلرید و وینیل کلرید پس از انجام محاسبه‌های بهینه‌سازی دینامیکی به‌دست آمده است. در واقع، عدد انتهای نمودار تغییرهای جریان مولی وینیل کلرید در این شکل، همان تابع هدف مساله بهینه سازی دینامیکی حل شده در این تحقیق است. پیرو آن جریان مولی اتیلن دی کلرید که به‌عنوان ماده اولیه می‌باشد در نقش یک متغیر وضعیت سیستم که در معادله‌های سیستم ظاهر می‌شود، عمل خواهد کرد.

شکل ۷ تغییرهای میزان فلاکس حرارتی کل منتقل شده برحسب طول راکتور را نشان می‌دهد. باید توجه کرد که متغیری به نام فلاکس حرارتی منتقل شده، به‌عنوان متغیر دیفرانسیلی وجود ندارد و این متغیر جزء دسته متغیر های جبری سیستم خواهد بود. چون تابعیت این متغیر از دماها خواهد بود و این تابعیت به شکل یک رابطه جبری خواهد بود. بنابراین خود، یک متغیر وابسته به متغیر های دیفرانسیلی است. دو نکته در این

می‌شوند، حرارت اعمال شده را به سرعت جذب می‌کنند. به همین دلیل در ناحیه میانی، دمای مخلوط به کندی افزایش می‌یابد.

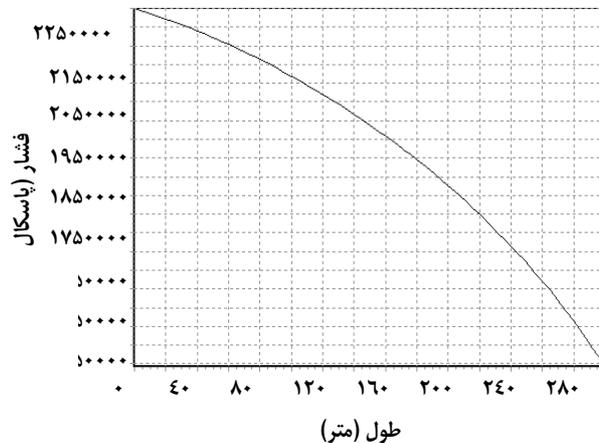
شکل ۴، تغییرهای دمای خارجی راکتور یا دمای دیواره را برحسب طول راکتور نشان می‌دهد. پیش از هر نکته، باید ذکر شود که شکل ۴، بیان گر تغییرهای دمای جداره خارجی راکتور پس از انجام محاسبه‌های بهینه‌سازی دینامیکی است. یادآوری می‌شود که در مساله بهینه‌سازی دینامیکی یا کنترل بهینه راکتور حاضر، دمای جداره خارجی راکتور به‌عنوان متغیر کنترلی در نظر گرفته



لوله‌های راکتور به‌عنوان یک متغیر وضعیت سیستم در نظر گرفته شده است، با اجرای برنامه می‌توان نمودار تغییرهای آن را پس از محاسبه‌ها مشاهده کرد. واضح است که به خاطر افت فشار این نمودار نزولی است.

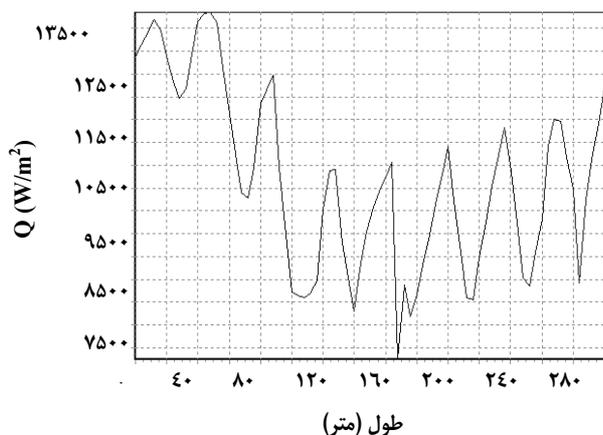
شکل ۶، میزان جریان مولی ماده اولیه یعنی اتیلن دی کلرید و فراورده‌ی اصلی راکتور یعنی مونومر وینیل کلرید را بر حسب تغییرهای طول راکتور نشان می‌دهد. نخستین نکته در نمودار ۶ این است که تا فاصله حدود ۸۰ متری از ابتدای راکتور جریان‌های مولی خوراک و فراورده در حالت بهینه بدون هیچ تغییرهایی خواهد بود. این مطلب بیان‌گر آن است که در این فاصله هنوز واکنش‌های شکست حرارتی یا پیرولیز شروع نشده‌اند، پس قطعا گرمای منتقل شده به راکتور صرف بالا بردن دمای خوراک می‌شود تا به سطح دمای وقوع واکنش پیرولیز برسد. از فاصله ۸۰ متری به بعد به‌دلیل شروع تدریجی واکنش‌های پیرولیز تغییرهای مولی خوراک و فراورده با شیب ملایم آغاز خواهد شد. سپس از فاصله‌ی حدود ۱۲۵ متری طول راکتور، تغییرهای مولی با شیب

شکل موجود است: اول این که نوسانات دیده شده در این شکل کاملاً به همان دلیلی است که در مورد تغییرهای دمایی جداره راکتور آمد. دوم این که، از نگاه کلی میزان فلاکس حرارتی از مقدارهای بالا شروع شده و پس از مقداری کاهش سطح نمودار



شکل ۵ - تغییرهای فشار سیال داخل راکتور برحسب طول راکتور - متغیر حالت بهینه شده.

شکل ۶ - تغییرهای جریانهای مولی اتیلن دی کلرید (ماده اولیه) و وینیل کلرید (فراورده) برحسب طول راکتور- به ترتیب متغیر حالت بهینه شده و تابع هدف.



شکل ۷ - تغییرهای فلاکس حرارتی منتقل شده در طول راکتور - متغیر حالت بهینه شده.

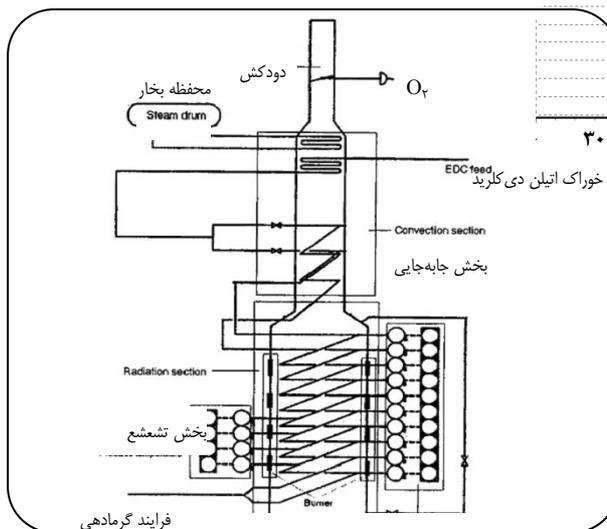


مشعل

شکل ۸ - نموداری از کوره پیرولیز دی اتیلن دی کلرید.

ثابت می شود. یعنی از حدود ۱۵۰ متری به بعد سطح نوسانها به تقریب ثابت است تا این که در انتهای راکتور دوباره افزایش ملایمی در سطح نمودار مشاهده می شود.

این مطلب بیانگر آن است که در ابتدای راکتور گرادیان دمایی بین دمایی داخل راکتور و خارج آن بسیار زیاد است و این گرادیان دما هر چه به انتهای راکتور نزدیک می شود، کمتر می شود. از طرف دیگر به دلیل شروع واکنشهای جانبی در اواخر راکتور، گرمای منتقل شده به خاطر تأمین حرارت واکنشهای جانبی دوباره افزایش می یابد. در حالت بهینه، بیشترین مقدار



A_t	سطح کل جانبی بیرونی در هر المان
A_i	سطح جانبی داخلی لوله راکتور در هر المان
C_{Pm}	ظرفیت حرارتی جزء m
C_j	غلظت مولی ترکیب شونده z ام
d_o	قطر خارجی لوله راکتور
dz	اندازه‌ی طول هر المان
E_o	انرژی فعال‌سازی واکنش
f	ضریب اصطکاک
\bar{f}	بردار تابع‌های حالت
f_{k1}	مشتق تابع f_1 نسبت به متغیر x_1
G	شار جرمی کل در ورودی نسبت به سطح مقطع لوله
h_i	ضریب هدایت جابه‌جایی سیال فرایند
H	تابع هامیلتونی
J	نماد تابع هدف
K_i	ثابت سرعت واکنش شماره i
K_{wall}	ضریب انتقال حرارت هدایتی لوله
M_m	جرم مولکولی جزء m
$\dot{m}_{consumed}$	نرخ جرم مصرفی
\dot{m}_{in}	نرخ جرم ورودی به المان
\dot{m}_{out}	نرخ خروجی از المان
Nm	جریان مولی جزء m
P	فشار کل
Pr	عدد پرانتل
R	شعاع المان استوانه‌ای
Re	عدد رینولدز
r_i	سرعت واکنش i ام

حروف یونانی

α	ضریب تبدیل واحد
α_j	قدر مطلق ضریب استوکیومتری
ΔH_f°	آنتالپی تشکیل در یک دمای مبدأ
φ	یک تابع اسکالر نهایی
Λ	زاویه زانویی
$\lambda(t)$	بردار n بعدی متغیرهای الحاقی (ضریب‌های لاگرانژ برای معادله‌های سیستم)
μ	ویسکوزیته مخلوط گازی

فلاکس حرارتی 13500 W/m^2 و کمترین آن 6500 W/m^2 خواهد بود. در صورتی که بیشترین میزان فلاکس حرارتی جابه‌جا شده در حالت عادی 11000 W/m^2 و کمترین آن در این حالت 4500 است.

نتیجه‌گیری نهایی

باتوجه به نمودارهای خروجی از برنامه بهینه‌سازی دینامیکی، این نکته یافت می‌شود که راکتور در حالت بهینه دارای درصد تبدیل بیشتری است و از آنجا که می‌توان تا دماهای به میزان کمی بالاتر از 810 K به‌عنوان خروجی راکتور دست پیدا کرد بدون این‌که آسیب جدی به لوله‌های راکتور برسد، می‌توان با اصلاح نوع سوخت برای تولید حرارت مورد نظر و پدید آوردن پروفیل دمایی مانند شکل ۴، به حالت بهینه راکتور دست پیدا کرد.

شکل ۴، بیان‌گر تغییرهای دمای جداره خارجی راکتور پس از انجام محاسبات بهینه‌سازی دینامیکی است. یادآوری می‌شود که در مساله بهینه‌سازی دینامیکی یا کنترل بهینه راکتور حاضر، دمای جداره خارجی راکتور به‌عنوان متغیر کنترلی در نظر گرفته شده است. پس شکل ۴ تغییرهای متغیر کنترلی بهینه را نشان می‌دهد. در این تحقیق مساله اصلی پیدا کردن نمودار بهینه برای متغیر کنترلی است که همان شار حرارتی بهینه است، که این متغیر با یک رابطه‌ی جبری به دمای جداره خارجی ارتباط پیدا می‌کند و در این صورت با رسیدن به شکل ۴ به جواب می‌رسیم.

فهرست علائم و نشانه‌ها

حروف انگلیسی

A_o	ضریب ثابت
r_b	شعاع زانویی
T	دمای مطلق سیال
T_w	دمای جداره خارجی لوله راکتور
U	ضریب کلی انتقال حرارت
u	متغیر کنترلی
v	سرعت سیال
u^*	مسیر کنترل بهینه
X_m	نسبت جرمی جزء m به کل جریان
X^*	منحنی مسیر حالت بهینه
y_j	کسر مولی جزء j

U_{im}	ضریب استوکیومتری جزء m در واکنش i ام
τ_w	تنش برشی
τ	اندازه‌ی گام

تاریخ دریافت: ۱۳/۳/۸۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۰/۵/۸۴

مراجع

- [1] Srinivasan, B., Palanki, S., Bonvin, D., Dynamic optimization of batch processes, *Comp. & Chem. Eng.*, **27**, p. 1 (2003).
- [2] Wozney, G., Pu li., Planning and optimization of dynamic plant operation, *Applied Thermal Eng.*, **20**, p. 1393 (2002).
- [3] Srinivasan, B., et al., Run-to-run optimization via generalized constraint control, *Control Eng. practice*, **9**, p. 911 (2001).
- [4] Tanartkit, P., Biegler, L.T., A Nested simultaneous approach for Dynamic optimization problems –I, *Comp. & Chem. Eng.*, **20**, p. 735 (1995).
- [5] Teo, K.L., et al., A computational method for a class of dynamic optimization problems in which the terminal-tune is conditionally free, *IMA Journal of Mathematical Control and Information*, **6**(1), p. 81(1989).
- [6] Biegler, L.T., Cervantes, A.M., Wachter, A., Advances in simultaneous strategies for dynamic optimization, *Chem. Eng. Science*, **57**, p. 575 (2002).
- [7] Binder, T., Cruse, A., Cruz Villar, C.A., Marquardt, W., Dynamic optimization using a wavelet based adaptive control vector parameterization strategy, *Comp. & Chem. Eng.*, **24**, p. 1201 (2000).
- [8] Cervantes, A., Biegler, L.T., Large-Scale DAE optimization using a simultaneous NLP formulation, *AIChE J.*, **44**, p. 1038 (1998).
- [9] Edwin, E.H., Balchen, J.G, Dynamic optimization and production planning of thermal cracking operation, *Chem. Eng. Science*, **56**, p. 989 (2001).
- [10] Edgar, T.F, Himmelblau, D.M., “Optimization of Chemical Processes”, McGraw-Hill, New York (2001).
- [11] Cervantes, A., Biegler, L.T., Tonelli, S., Brandolin, A., Bandoni, J.A., Large scale dynamic optimization for grade transitions in a low density polyethylene plant, *Comp. & Chem. Eng.*, **26**, p. 227 (2002).
- [12] Fikar, M., Latifi, M.A., Fournier, F., Creff, Y., Control vector parameterization versus iterative dynamic programming in dynamic optimization of a distillation column, European Symposium on Computer Aided Process Engineering, S625-S628 (1998).
- [13] Li, P., Wendt, M., Arellano-Garcia, H. Wozney, G., Optimal operation of distillation processes under uncertain inflows accumulated in a feed tank, *AIChE J.*, **48**, p. 1198 (2002).

- [14] Luus, R., Optimal control of batch reactors by iterative dynamic programming, *J. Process Contr.*, **4**, p. 218 (1994).
- [15] Nath, R., Alzein, Z., Dynamic optimization of olefins plants, *Comp. & Chem. Eng.*, **24**, p. 533 (2000).
- [16] Raha, S., Petzold, L.R., Constraint partitioning for structure in path-constrained dynamic optimization problems, *Applied Numerical Mathematics*, **39**, p. 105 (2001).
- [17] Rajesh, J., Guptn, K., Shankar, H., Juayaraman, V.K., Dynamic optimization of chemical processes using ant colony framework, *Computers & Chemistry*, **25**, p. 583 (2001).
- [18] Lakshmanan, A., Rooney, W.C., Biegler, L.T., A case study for reactor network synthesis: the vinyl chloride process, *Computer & Chemical Engineering*, Special Issue, **23** (4-5), p. 479 (1999).
- [19] Sadrameli, M., Zahmatkesh, H.A., Simulation of the firebox of thermal cracking furnace, *Petroleum Technology Quarterly*, Spring Issue, p. 135 (2000).
- [20] Towfighi, J., Sadrameli, M., Niaei, A., Coke formation mechanizms and coke inhibiting methods in pyrolysis furnaces, *Journal of Chemical Eng. of Japan*, **35** (10), p. 923 (2002).