

Investigating the effect of operating parameters on the performance of acetylene hydrogenation reactors

Taha Ghiyami¹, Farhad Shahraki^{1*}, Jafar Sadeghi¹, Mehdi Bayat²

1- Department of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan,
P.O. Box 98164-161, Zahedan, Iran

2- Department of Chemical Engineering, University of Bojnord, Bojnord, Iran

Abstract

Research subject: Ethylene is a very important material in petrochemical industries, whose producing polymers such as polyethylene is its main application. The steam cracking of naphtha or ethane is usually applied to produce ethylene. A small amount of acetylene is produced in this process. The amount of acetylene in the product stream should not exceed 1 ppm, because it is harmful to polymerization catalysts in downstream units. The acetylene hydrogenation unit is designed for acetylene removal in industrial plants. In this unit, the removal of acetylene up to 1 ppm in the final product as well as the ethylene's selectivity are of great importance.

Research approach: In this paper, the modeling and the dynamic simulation of acetylene hydrogenation reactors of Marun petrochemical complex with considering catalyst deactivation are presented. Then, effect of the operating conditions such as temperature, pressure and flow rate of the reactor feed on the amount of outlet acetylene as well as ethylene's selectivity is investigated.

Main results: The simulation results showed that in order to compensate deactivation of the catalyst, it is important to gradually increase the reactor inlet temperature. With a linear increase in the inlet temperature of the reactors from 55 to 90 °C in a period of 720 operating days, the amount of outlet acetylene and ethylene's selectivity are decreased. The reactions of acetylene to ethylene and ethylene to ethane are increased by increasing the inlet temperature of acetylene hydrogenation reactors. By increasing the feed flow rate from 50 to 100 kg/s, the amount of outlet acetylene and ethylene's selectivity are increased. By increasing the feed flow rate, the residence time is decreased and thus the conversion of acetylene to ethylene is decreased, increasing the outlet acetylene in the product. The amount of outlet acetylene and ethylene's selectivity are decreased by decreasing the inlet pressure from 40 to 33 barg.

key words

Reactor
Hydrogenation
Acetylene
Ethylene's selectivity
Simulation

*To whom correspondence should be addressed:
fshahraki@eng.usb.ac.ir

بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر عملکرد راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن

طه قیامی^۱، فرهاد شهرکی^{۱*}، جعفر صادقی^۱، مهدی بیات^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، صندوق پستی ۹۸۱۶۴-۱۶۱
۲- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: اتیلن ماده بسیار مهمی در صنایع پتروشیمی است که کاربرد اصلی آن در تولید پلیمرها از قبیل پلی‌اتیلن است. معمولاً از کراکینگ بخار اتان یا نفتا برای تولید اتیلن استفاده می‌شود. مقدار کمی استیلن نیز در این فرایند تولید می‌شود. مقدار استیلن در محصول نباید از ۱ ppm تجاوز کند، زیرا استیلن برای کاتالیزورهای پلیمری شدن واحدهای پایین‌دستی مضر است. واحد هیدروژن‌دار کردن استیلن برای حذف استیلن در واحدهای صنعتی طراحی شده است. در این واحد، حذف استیلن تا حداکثر ۱ ppm در محصول خروجی و همچنین انتخاب‌پذیری اتیلن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

روش تحقیق: در این مقاله، مدل‌سازی و شبیه‌سازی پویای راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن پتروشیمی مارون با در نظر گرفتن کاهش فعالیت کاتالیزور ارائه شده است. سپس به بررسی تأثیر شرایط عملیاتی از قبیل دما، فشار و شدت جریان خوراک ورودی به راکتور بر مقادیر استیلن خروجی و انتخاب‌پذیری اتیلن پرداخته شده است.

نتایج اصلی: نتایج شبیه‌سازی نشان داد که برای جبران کاهش فعالیت کاتالیزور ضروری است تا دمای ورودی به راکتور به تدریج افزایش یابد. با افزایش خطی دمای خوراک راکتورها از ۵۵ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد در دوره عملیاتی ۷۲۰ روزه، مقادیر استیلن خروجی و همچنین انتخاب‌پذیری اتیلن کاهش می‌یابند. واکنش‌های استیلن به اتیلن و همچنین اتیلن به اتان با افزایش دمای ورودی به راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن افزایش می‌یابند. با افزایش شدت جریان خوراک از ۵۰ تا ۱۰۰ کیلوگرم بر ثانیه، مقادیر استیلن خروجی و انتخاب‌پذیری اتیلن افزایش می‌یابند. زمان اقامت با افزایش شدت جریان خوراک کاهش می‌یابد و این موجب کاهش تبدیل استیلن به اتیلن (افزایش استیلن خروجی در محصول) می‌شود. با کاهش فشار ورودی از ۴۰ تا ۳۳ بار نسبی، مقادیر استیلن خروجی و همچنین انتخاب‌پذیری اتیلن کاهش می‌یابند.

کلمات کلیدی

راکتور

هیدروژن‌دار کردن

استیلن

انتخاب‌پذیری اتیلن

شبیه‌سازی

*مسئول مکاتبات:

fshahraki@eng.usb.ac.ir

۱ مقدمه

اتیلن ماده‌ای بسیار مهم در صنایع پتروشیمی است که کاربرد اصلی آن در تولید پلیمرها از قبیل پلی اتیلن است. محصولات خروجی از کوره‌های کراکینگ واحد الفین علاوه بر اتیلن شامل پارافینها، دیالفینها، آروماتیکها و مقدار کمی استیلن است. مقدار استیلن موجود در این محصولات نباید از ۱ ppm بیشتر باشد، زیرا برای کاتالیزورهای پلیمری شدن واحدهای پایین‌دستی مضر است. از اینرو استیلن باید از این جریان حذف شود [۱]. در واحدهای صنعتی از هیدروژن دار کردن استیلن در راکتورهای بی‌دررو برای حذف استیلن از جریان اتیلن استفاده میشود [۲]. راکتورهای هیدروژن دار کردن استیلن بر اساس جانمایی آن در واحد الفین به طور کلی به دو سامانه بخش ابتدایی (Front-end) و انتهایی (Tail-end) دسته‌بندی می‌شوند [۳]. در سامانه بخش انتهایی، راکتور در پایین‌دست برج اتان‌زدا قرار دارد. از اینرو خوراک ورودی به راکتور شامل اتان، اتیلن و استیلن است. همچنین هیدروژن و منواکسید کربن به طور جداگانه وارد راکتور میشوند. در سامانه بخش ابتدایی، راکتور در پایین‌دست برج پروپان‌زدا قرار می‌گیرد. از اینرو خوراک ورودی به راکتور شامل هیدروژن، منواکسید کربن و همه برشهای چهار کربنه و کمتر است [۴]. مطالعات زیادی در زمینه کاتالیزور و سینتیک واکنشهای هیدروژن‌دار کردن استیلن صورت پذیرفته است که اکثر آنها به سامانه بخش انتهایی مربوط است [۵-۱۳] و مطالعه سینتیک واکنشهای هیدروژن‌دار کردن استیلن در سامانه بخش ابتدایی کمتر در مقالات دیده شده است [۱۴، ۱۵]. مقالات متعددی برای مدل‌سازی، شبیه‌سازی یا بهینه‌سازی راکتور هیدروژن‌دار کردن استیلن ارائه شده است که اکثر آنها به سامانه بخش انتهایی مربوط است [۴، ۱۶-۲۰]. راکتورهای بستر ثابت معمولاً به‌صورت سامانه همگن یا ناهمگن مدل میشوند. بررسی مدلهای همگن و غیرهمگن نشان میدهد که مدل همگن نیز رفتار راکتور هیدروژن‌دار کردن استیلن را به خوبی نشان می‌دهد [۲۱]. گوبو و همکاران به مدل‌سازی و شبیه‌سازی راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن سامانه بخش ابتدایی پرداخته‌اند اما مانند اکثر مقالات دیگر، از افت فشار در طول راکتور صرف‌نظر شده است [۴]. سماواتی و همکاران به بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن سامانه بخش انتهایی پرداخته است [۲۱] ولی تأثیر این شرایط عملیاتی بر راکتورهای سامانه بخش ابتدایی کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. در راکتورهای سامانه بخش انتهایی، هیدروژن به صورت جداگانه وارد راکتور می‌شود و در صورت تغییر شرایط عملیاتی می‌توان علاوه بر دما، مقدار هیدروژن ورودی

به راکتور را برای جبران این تغییر شرایط تنظیم کرد، اما در راکتورهای سامانه بخش ابتدایی، هیدروژن همراه خوراک وارد راکتور می‌شود و دما تنها پارامتر کنترلی است. از اینرو بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر این راکتورها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این مقاله با ارائه مدل همگن یک‌بعدی و در نظر گرفتن افت فشار در طول راکتور، به شبیه‌سازی پویای راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن پتروشیمی مارون با در نظر گرفتن کاهش فعالیت کاتالیزور با استفاده از نرم‌افزار متلب (MATLAB R2019a) پرداخته شده است. در ادامه و پس از صحت‌سنجی نتایج شبیه‌سازی با داده‌های طراحی واحد، به بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند دما، شدت جریان و فشار بر مقادیر استیلن خروجی در محصول و همچنین انتخاب‌پذیری اتیلن (نسبت اتیلن به اتان) پرداخته شده است.

۲ شبیه‌سازی ۲-۱ سینتیک واکنش

در راکتورهای این واحد، استیلن موجود در گاز ورودی به واحد با تبدیل به اتیلن و اتان حذف می‌شود. سایر هیدروکربنهای غیر اشباع موجود در این گاز مانند پروپین، پروپادین، ۱ و ۳- بوتادین و ۱- بوتن نیز هیدروژن‌دار میشوند. به طور کلی واکنشهای انجام گرفته در این واحد به‌صورت زیر است:



واکنش ۱، واکنش تبدیل استیلن به اتیلن است که واکنش اصلی و مطلوب محسوب می‌شود. واکنش ۲، تبدیل اتیلن به اتان بوده و با توجه به اینکه ارزش اقتصادی اتیلن به مراتب بیشتر از اتان است، این واکنش نامطلوب است. واکنش ۳ برای دو ماده پروپین و پروپادین که فرمول شیمیایی یکسان دارند در نظر گرفته شده است. معادله سینتیکی واکنشهای انجام شده در راکتور به صورت زیر در نظر گرفته شده است [۴]. مقادیر پارامترهای سینتیکی این معادله در جدول ۱ آورده شده است [۲۲].

$$(-r_i) = \frac{k_i C_f C_{\text{H}} p_s (1 - \varepsilon)}{[1 + (k_{\text{H}} C_{\text{H}})^{1/2} + k_{\text{CO}} C_{\text{CO}}]^3} \quad (6)$$

که در آن:

جدول ۱ پارامترهای سینتیکی [۲۲]
Table 1. Kinetic parameters [22]

Parameter	Value	Unit
$k_{0, \text{Acetylene}}$	$1.96 \cdot 10^9$	$\text{m}^6/\text{mol.kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$
$E_{\text{Acetylene}}$	30.90	J/mol
$k_{0, \text{Ethylene}}$	$1.02 \cdot 10^7$	$\text{m}^6/\text{mol.kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$
E_{Ethylene}	25.12	J/mol
$k_{0, \text{Propyne}}$	$1.38 \cdot 10^9$	$\text{m}^6/\text{mol.kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$
E_{Propyne}	48.88	J/mol
$k_{0, \text{Propadiene}}$	$2.63 \cdot 10^8$	$\text{m}^6/\text{mol.kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$
$E_{\text{Propadiene}}$	43.93	J/mol
$k_{0, 1,3\text{-butadiene}}$	$1.87 \cdot 10^9$	$\text{m}^6/\text{mol.kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$
$E_{1,3\text{-butadiene}}$	25.25	J/mol
$k_{0, 1\text{-Butene 3-yne}}$	$1.33 \cdot 10^9$	$\text{m}^6/\text{mol.kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$
$E_{1\text{-Butene 3-yne}}$	49.17	J/mol
$k_{0, \text{Hydrogen}}$	$5.01 \cdot 10^4$	mol/m^3
E_{Hydrogen}	84.57	J/mol
$k_{0, \text{CO}}$	$2.00 \cdot 10^5$	mol/m^3
E_{CO}	43.93	J/mol

راکتورها با نام تجاری G-۸۳ C از شرکت سودکمی است. باتوجه به گرمازا بودن واکنشها، در خروجی هر راکتور، کولری برای تنظیم دمای ورودی به راکتور بعدی در نظر گرفته شده است. در فرایند هیدروژن دار کردن استیلن، محصولی جانبی و نامطلوب به نام روغن سبز ایجاد میشود. از اینرو جریان خروجی از راکتورها برای جداسازی روغن سبز وارد ظرف ۱ میشود و در ادامه پس از عبور از خشککن، از این واحد خارج میشود.

۲-۳ کاهش فعالیت کاتالیزور

از معادله زیر برای کاهش فعالیت کاتالیزور با گذشت زمان استفاده شده است [۲۱]. مقادیر پارامترهای غیرفعال شدن کاتالیزور نیز از همین مقاله گرفته شده است.

$$\frac{da}{dt} = -a^n C_{1,0}^{\theta} k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (8)$$

در معادله فوق، a فعالیت کاتالیزور، $C_{1,0}$ غلظت استیلن ورودی به راکتور، k_0 و E_A ثابت و انرژی فعال سازی واکنش کاهش فعالیت کاتالیزور، n و θ توان های متناظر با کاهش فعالیت کاتالیزور، R ثابت جهانی گازها، t زمان و T دما است.

۲-۴ مدلسازی راکتور

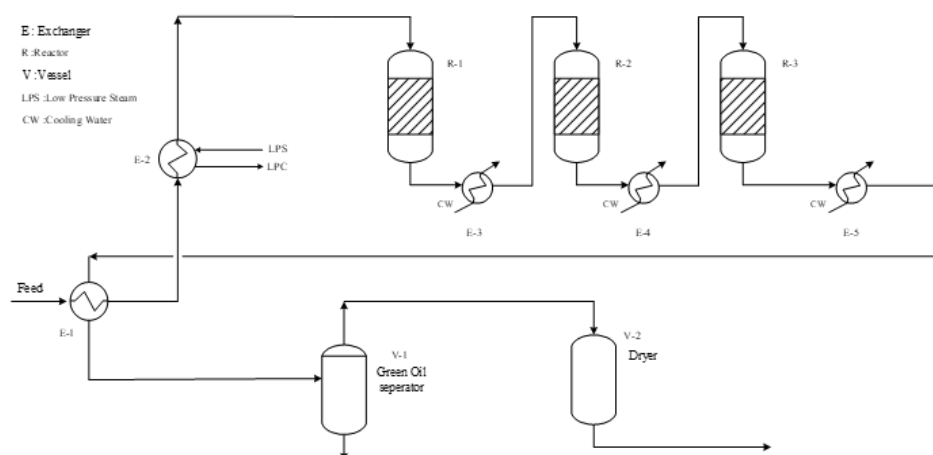
برای مدل سازی این راکتورها فرض های زیر در نظر

$$k_j = k_{0,j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (9)$$

در معادله های فوق، C_{CO} و C_H غلظت های هیدروژن و منوکسیدکربن، k_H و K_{CO} ثابت سرعت واکنش آنها است. E_j و C_j ، k_j به ترتیب غلظت، ثابت سرعت واکنش و انرژی فعال سازی واکنش دهنده ها است. ρ_s چگالی کاتالیزور و ε نیز کسر فضای خالی بستر کاتالیزور است.

۲-۲ شرح فرایند

در این مقاله به مطالعه واحد هیدروژن دار کردن استیلن پتروشیمی مارون واقع در ماهشهر پرداخته شده است. طرحواره ساده ای از این واحد در شکل ۱ نشان داده شده است. خوراک ورودی به واحد پس از تبادل حرارت با محصول خروجی از راکتورها، برای گرمایش بیشتر و تنظیم دمای ورودی به راکتور اول، وارد گرم کن شده که با بخار فشار پایین کار میکند. دمای ورودی به راکتور در شروع راه اندازی ۵۵ درجه سانتی گراد و در پایان راه اندازی حدود ۹۰ درجه سانتی گراد است. واکنشهای هیدروژن دار کردن در سه راکتور بی درروی بستر ثابت که به صورت سری قرار گرفته اند، انجام میشود. باتوجه به جانمایی این راکتورها در واحد الفین پتروشیمی مارون، این واحد از نوع سامانه بخش ابتدایی است. کاتالیزورهای مورد استفاده در این



شکل ۱ طرحواره ساده‌ای از واحد هیدروژن‌دار کردن استیلن پتروشیمی مارون
Figure 1 The simple schematic of acetylene hydrogenation unit of Marun petrochemical

برای محاسبه افت فشار در طول بستر کاتالیزور از معادله ارگان استفاده شده است [۲۳].

$$\frac{dp}{dz} = \frac{150\mu(1-\varepsilon)^2 Q}{\phi_s d_p^3 \varepsilon^3 A_c} + \frac{1.75\rho(1-\varepsilon) Q^2}{\phi_s d_p^3 \varepsilon^3 A_c} \quad (14)$$

در معادله فوق، dp گرادیان فشار، Q دبی حجمی، d_p قطر ذره کاتالیزور، AC سطح مقطع، ε کسر فضای خالی، ϕ_s کروی بودن، μ گرانیوی سیال و ρ چگالی سیال است. از معادله حالت پنگ-رابینسون برای تعیین تغییرات چگالی استفاده شده است؛ همچنین به منظور تعیین پارامترهایی مانند گرانیوی، ظرفیت گرمایی، ضریب هدایت گرمایی موثر، وزن مولکولی متوسط، ضریب انتقال حرارت و ضریب نفوذ موثر از معادلات کمکی موجود در مقاله رفیق و همکاران استفاده شده است [۲۴].

۲-۵ حل عددی دستگاه معادلات

معادلات بقای جرم و انرژی که به صورت معادلات ریاضی فوق ایجاد شده‌اند، در دستگاهی با معادلات کمکی، معادله سینتیک واکنش‌ها، معادله افت فشار و همچنین معادله کاهش فعالیت کاتالیزور تکمیل شده و در برنامه متلب حل می‌شوند. حل این دستگاه به معنی حل هم‌زمان تمامی معادلات فوق برای هر کدام از واکنش‌دهنده‌ها و همچنین برای دما و فشار در طول بستر راکتورها است. باتوجه به گستره وسیع دوره عملیاتی راکتورها، دستگاه معادلات با تقسیم بازه عملیاتی راکتورها به دوره‌های مختلف با ضریب فعالیت متفاوت به علت کاهش فعالیت کاتالیزور حل می‌شود.

۲-۶ اعتبارسنجی مدل (Model validation)

در این بخش، برای بررسی صحت و دقت مدل پیش‌بینی شده، نتایج شبیه‌سازی این راکتورها با

گرفته شده است: مدل همگن یک‌بعدی، راکتورهای بی‌دررو، در نظر گرفتن کاهش فعالیت کاتالیزور، در نظر گرفتن افت فشار در طول بستر کاتالیزور و بدون انباشتگی جرم.

معادلات بقای جرم و انرژی برای این راکتورها با فرض‌های فوق به‌صورت زیر است.

$$\varepsilon \frac{\partial C_j}{\partial t} = D_{ej} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - \frac{\partial(uC_j)}{\partial z} + \rho_B a \sum_{i=1}^6 \theta_{ij} r_i \quad (9)$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\rho C_p T) = k_{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z} (\rho u C_p T) + \rho_B a \sum_{i=1}^6 \Delta H_i r_i \quad (10)$$

در معادله‌های فوق، i نشان‌دهنده شماره واکنش، z نشان‌دهنده شماره ماده، De_j ضریب نفوذ موثر ماده C_j ، z غلظت، u سرعت در جهت z ، ρ چگالی سیال، ρ_B چگالی توده بستر کاتالیزور، v_{ij} ضریب استوکیومتری ماده z در واکنش i ، r_i سرعت واکنش i ام، k_{eff} ضریب هدایتی گرمایی موثر، t زمان، T دما، C_p ظرفیت گرمایی، a فعالیت کاتالیزور، ε کسر فضای خالی بستر کاتالیزور و ΔH گرمای واکنش است. شرایط مرزی و اولیه معادله‌های فوق به‌صورت زیر است:

$$z = 0; C_j = C_{j0}, T = T_0 \quad (11)$$

$$z = L; \frac{\partial C_j}{\partial z} = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (12)$$

$$t = 0; C_j = C_j^{ss}, T = T^{ss}, a = 1 \quad (13)$$

در معادله‌های فوق، L فاصله بین لبه بالایی و پایینی بستر کاتالیزور و ss نشان‌دهنده حالت پایا است.

جدول ۲ مقایسه بین نتایج شبیه‌سازی و داده‌های واحد
Table 2. Comparison between simulation results and plant data

Component	Plant (ton/h)	Simulation (ton/h)	Deviation %
Ethylene	144.15	144.09	-0.042
Ethane	78.28	78.34	+0.077
Propylene	26.32	26.33	+0.038
Propane	17.47	17.47	0
Hydrogen	9.015	9.021	+0.067
Pressure	Plant (barg)	Simulation (barg)	
Pout (R1)	34.65	34.73	+0.23
Pout (R2)	33.7	33.68	-0.06
Pout (R3)	32.75	32.68	-0.21

جداگانه به راکتور تزریق نمی‌شود، دمای ورودی به راکتورها تنها پارامتر کنترلی است. دمای عملیاتی خوراک ورودی به راکتورهای واحد هیدروژن‌دار کردن استیلن پتروشیمی مارون بین ۵۵ تا ۹۰ درجه سانتیگراد است. مقادیر استیلن خروجی و انتخاب‌پذیری اتیلن در این بازه دمایی براساس نتایج شبیه‌سازی در شکل ۲ آورده شده است. در راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن با افزایش دما، تبدیل استیلن به اتیلن و همچنین اتیلن به اتان افزایش می‌یابد که این منجر به کاهش مقادیر استیلن خروجی (مطلوب) و انتخاب‌پذیری اتیلن (نامطلوب) می‌شود. باتوجه به کاهش مقدار استیلن در طول راکتورها، افزایش دما تأثیر بیشتری بر روی واکنش تبدیل اتیلن به اتان تا تبدیل استیلن به اتیلن دارد و به‌طور کلی به کاهش مقدار اتیلن و افزایش تولید اتان منجر می‌شود. از این‌رو با افزایش دما، انتخاب‌پذیری اتیلن کاهش می‌یابد. بنابراین در دمای پایین مقدار انتخاب‌پذیری اتیلن و به موجب آن سوددهی واحد بیشتر می‌شود. اما در صورتی که در همه دوره ۷۲۰ روز در سرویس قرارگیری راکتورها، دمای خوراک ورودی به راکتورها ثابت و ۵۵ درجه سانتیگراد باشد، مقدار استیلن خروجی آن در این بازه زمانی به علت کاهش فعالیت کاتالیزور با گذشت زمان پس از مدت زمان کوتاهی از مقدار مجاز آن (۱ ppm) بیشتر خواهد شد، که این باع موجب نامرغوب شدن محصول خواهد شد (شکل ۳). از این‌رو دمای خوراک ورودی به راکتورها تا جایی باید پایین نگه داشته شود که مقدار استیلن خروجی زیر ۱ ppm باشد. دمای خوراک ورودی به راکتورها باید

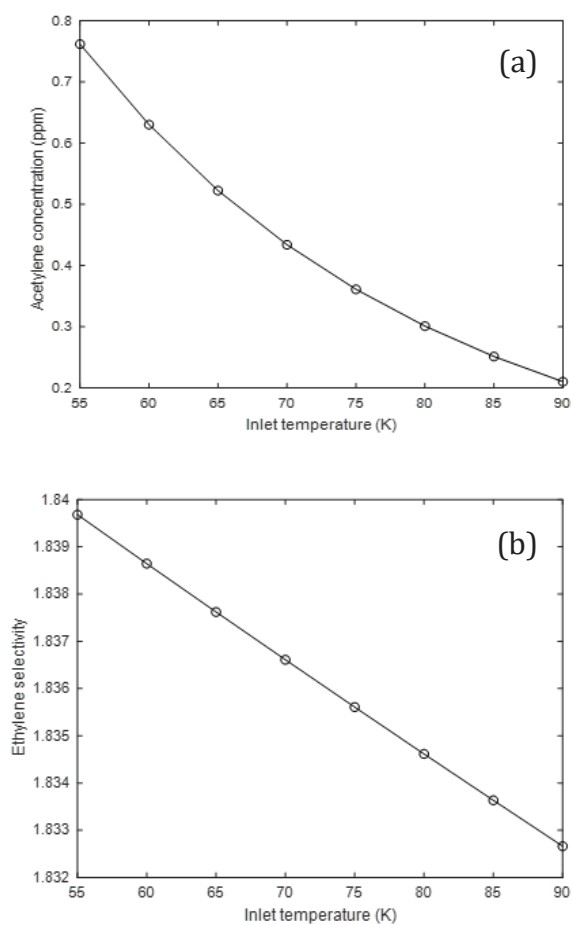
داده‌های طراحی واحد مقایسه شده است. مقادیر شدت جریان جرمی اتیلن، اتان، پروپیلن، پروپان و هیدروژن در محصول خروجی و همچنین فشارهای خروجی هر راکتور براساس نتایج شبیه‌سازی و داده‌های واحد و نیز میزان انحراف آن‌ها از یکدیگر در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود میزان خطا کم است و نشان می‌دهد که مدل ارائه شده به خوبی می‌تواند رفتار این راکتورها را پیش‌بینی کند.

۳ نتایج و بحث

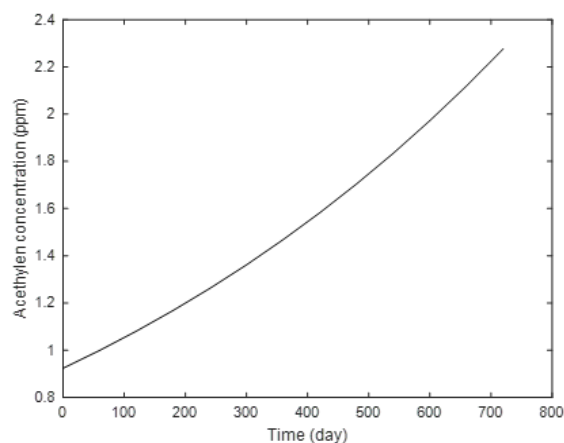
در راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن علاوه بر حذف استیلن تا محدوده مجاز (۱ ppm) با واکنش مطلوب تبدیل استیلن به اتیلن، واکنشهای نامطلوب دیگری مانند تبدیل اتیلن به اتان نیز اتفاق می‌افتد که با توجه به ارزش اقتصادی بالای اتیلن نسبت به اتان منجر به کاهش سود اقتصادی خواهد شد. از این‌رو در تحلیل عملکرد راکتورهای این واحد دو پارامتر حذف استیلن (مقدار استیلن خروجی از راکتورها) و همچنین نسبت اتیلن به اتان (انتخاب‌پذیری اتیلن) مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه به بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی دما، شدت جریان و فشار بر عملکرد راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن پتروشیمی مارون پرداخته شده است.

۳-۱ دما

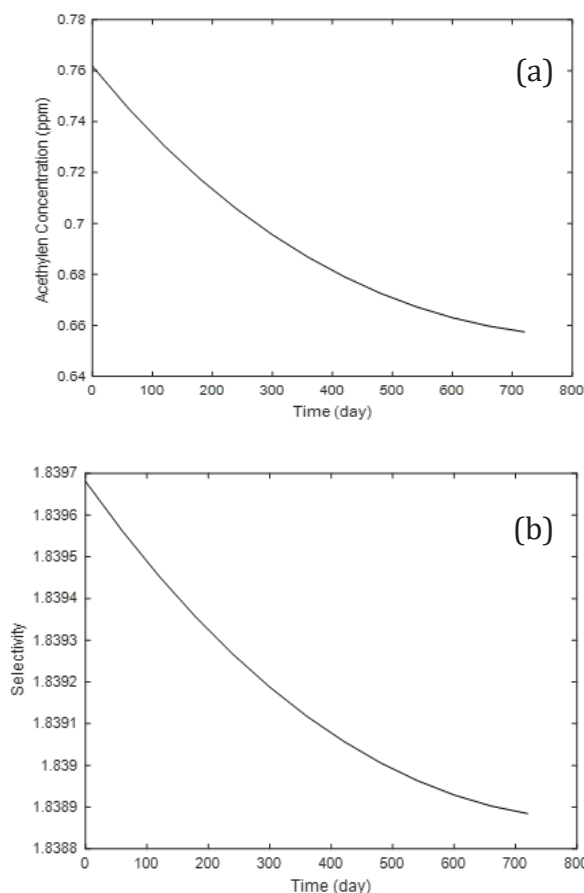
در واحدهای هیدروژن‌دار کردن استیلن به روش سامانه بخش ابتدایی، باتوجه به این‌که هیدروژن مورد نیاز برای انجام واکنش در خوراک وجود دارد و به صورت



شکل ۲ مقادیر استیلین خروجی (a) و انتخاب‌پذیری اتیلین (b) در دماهای مختلف خوراک
Figure 2 The amount of outlet acetylene (a) and ethylene's selectivity (b) at the various feed temperatures



شکل ۳ افزایش مقدار استیلین خروجی با گذشت زمان در دمای ورودی ثابت ۵۵ درجه سانتی‌گراد
Figure 3 Increasing the amount of outlet acetylene versus time with constant inlet temperature at 55 °C



شکل ۴ مقادیر استیلن خروجی (a) و انتخاب‌پذیری اتیلن (b) با افزایش خطی دماهای خوراک ورودی به راکتورها
Figure 4 The amount of outlet acetylene (a) and ethylene's selectivity (b) with a linear increase in the reactors feed temperatures

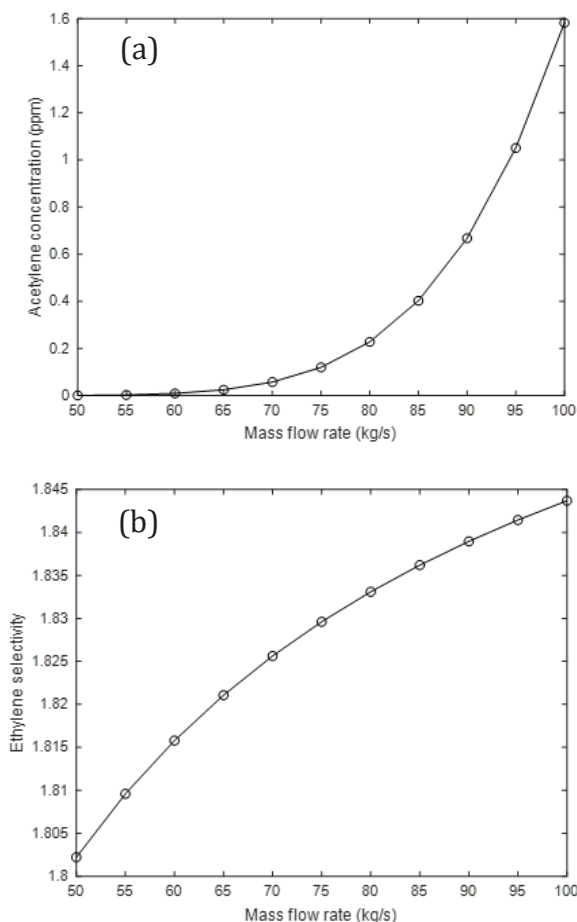
شبهه‌سازی در شکل ۵ آورده شده است. با افزایش شدت جریان خوراک ورودی به راکتورها، مقادیر استیلن خروجی و انتخاب‌پذیری اتیلن افزایش یافته است. با افزایش شدت جریان خوراک ورودی به راکتور، مقدار استیلن خروجی به علت کاهش زمان اقامت افزایش می‌یابد. همان‌طور که از شکل ۵ (a) مشخص است در صورتی که شدت جریان خوراک از ۹۴ کیلوگرم بر ثانیه بیشتر شود، مقدار استیلن در محصول خروجی بیش از ۱ ppm خواهد شد که باعث نامرغوب شدن محصول می‌شود. تغییرات مقادیر استیلن، اتیلن و اتان در طول بستر کاتالیزور راکتورها برای خوراک‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ کیلوگرم بر ثانیه برای بررسی بهتر علت کاهش انتخاب‌پذیری اتیلن (نسبت اتیلن به اتان) با کاهش شدت جریان خوراک ورودی به راکتورها، در شکل ۶ آورده شده است.

همان‌طور که در شکل ۶ (a) مشاهده می‌کنید در قسمت ابتدایی راکتورها (قسمت ابتدایی راکتور اول)، بخش زیادی از استیلن موجود در خوراک واکنش داده و به اتیلن تبدیل می‌شود. از این‌رو در این قسمت همان‌طور که در شکل ۶ (b) مشاهده می‌شود با توجه به این‌که نسبت تولید اتیلن به مصرف آن (واکنش

جهت مقابله با کاهش فعالیت کاتالیزور افزایش یابد. با فرض افزایش خطی دما از ۵۵ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد برای مقابله با کاهش فعالیت کاتالیزور در این مدت ۷۲۰ روزه، مقادیر استیلن خروجی و انتخاب‌پذیری اتیلن براساس نتایج شبهه‌سازی در شکل ۴ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار استیلن در این بازه زمانی در محدوده مجاز است ولی مقادیر انتخاب‌پذیری اتیلن کاهش یافته است؛ در این صورت دیگر افزایش دما مقرون به صرفه نبوده و باید کاتالیزور این راکتورها احیا یا تعویض شود. نتایج کاهش مقدار استیلن با گذشت زمان در شکل ۴ نشان می‌دهد که تأثیر افزایش خطی دما از اثر کاهش فعالیت کاتالیزور بیشتر است.

۲-۳ شدت جریان خوراک

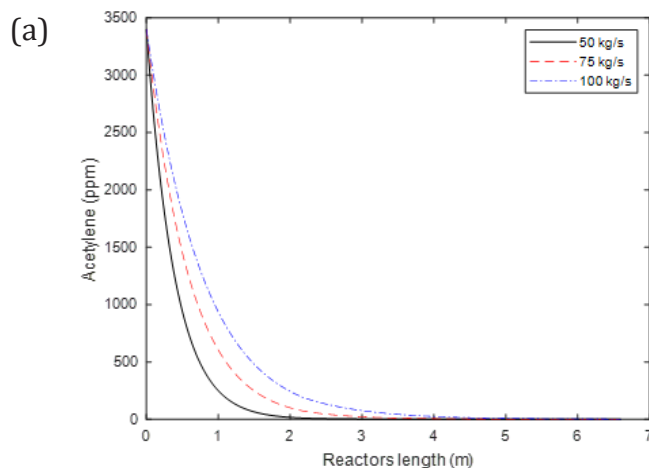
افزایش یا کاهش شدت جریان خوراک ورودی به راکتور بر روی زمان اقامت آن در راکتور موثر است. با کاهش شدت جریان، زمان اقامت افزایش می‌یابد و به افزایش درصد تبدیل واکنش‌ها منجر می‌شود. در شرایط طراحی واحد، برای شدت جریان‌های خوراک مختلف بین ۵۰ تا ۱۰۰ کیلوگرم بر ثانیه، مقادیر استیلن خروجی و انتخاب‌پذیری اتیلن بر اساس نتایج



شکل ۵ مقادیر استیلن خروجی (a) و انتخاب‌پذیری اتیلن (b) در شدت جریان‌های مختلف خوراک
Figure 5 The amount of outlet acetylene (a) and ethylene's selectivity (b) at the various feed flow rates

چقدر شدت جریان خوراک نیز کم‌تر باشد، زمان اقامت آن بیشتر و به موجب آن تبدیل اتیلن به اتان نیز بیشتر خواهد شد که این در مجموع کاهش بیشتر انتخاب‌پذیری اتیلن را در پی خواهد داشت. همان‌طور که از شکل ۶ (c) مشخص است با کاهش شدت جریان خوراک و به موجب آن کاهش زمان اقامت، تبدیل اتیلن به اتان افزایش می‌یابد.

نامطلوب اتیلن به اتان) بیشتر است مقدار اتیلن افزایش یافته است و کاهش شدت جریان تأثیر بیشتری بر روی واکنش تبدیل استیلن به اتیلن دارد. از این‌رو با کاهش شدت جریان، مقدار اتیلن تولیدی بیشتر خواهد شد. با این حال، در ادامه و با کاهش استیلن موجود در خوراک، مقدار تبدیل اتیلن به اتان نسبت به تولید آن افزایش یافته است که این منجر به کاهش کسر جرمی اتیلن در طول بستر راکتورها شده است و هر



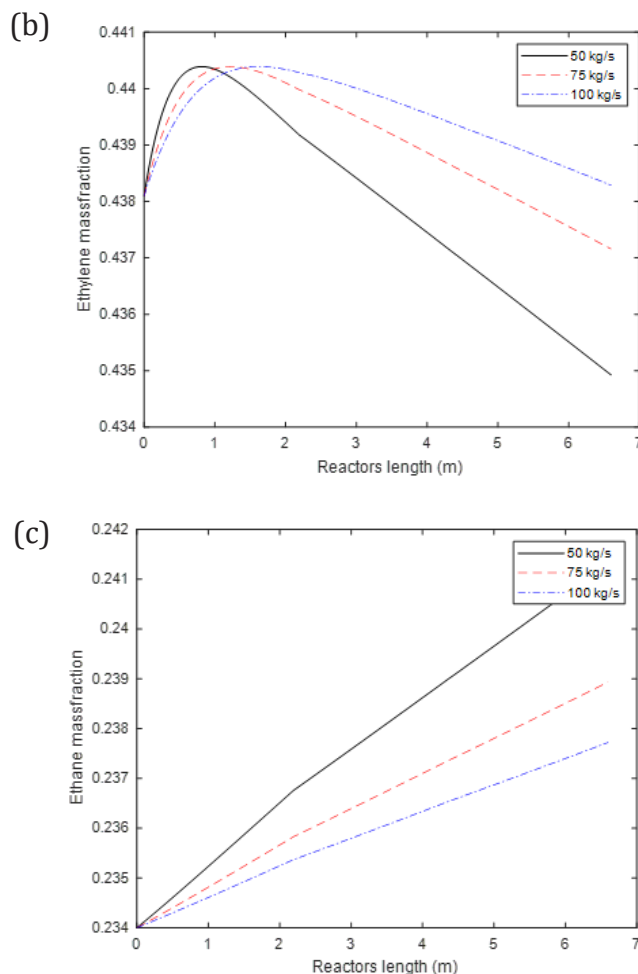
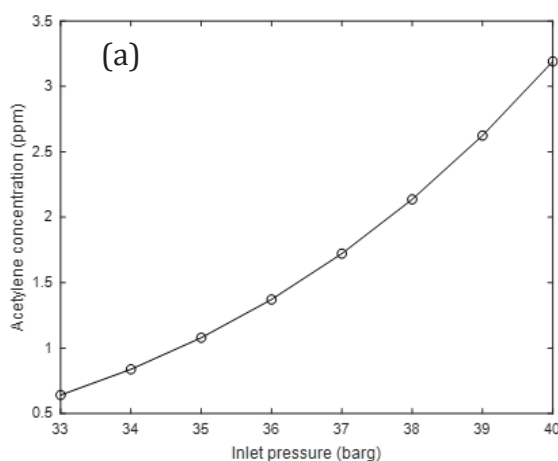


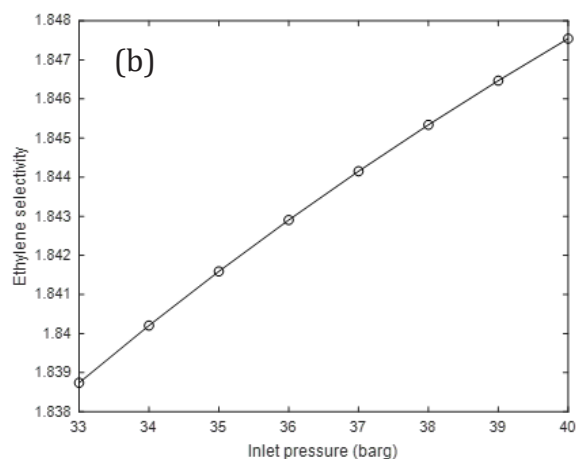
Figure 6 The amounts of acetylene (a), ethylene (b) and ethane (c) along the reactors for the various feed flow rates

است که افزایش مقدار استیلن خروجی نامطلوب ولی افزایش انتخاب پذیری اتیلن مورد مطلوب است. برای بررسی بیشتر، تغییرات مقادیر استیلن و اتیلن در طول بستر راکتورها برای فشارهای ۳۳، ۳۶ و ۴۰ بار نسبی در شکل ۸ آورده شده است. همانند تغییرات در شکل ۶، بخش زیادی از استیلن در قسمت ابتدایی راکتور واکنش داده و مقدار اتیلن افزایش می یابد ولی در ادامه مقدار

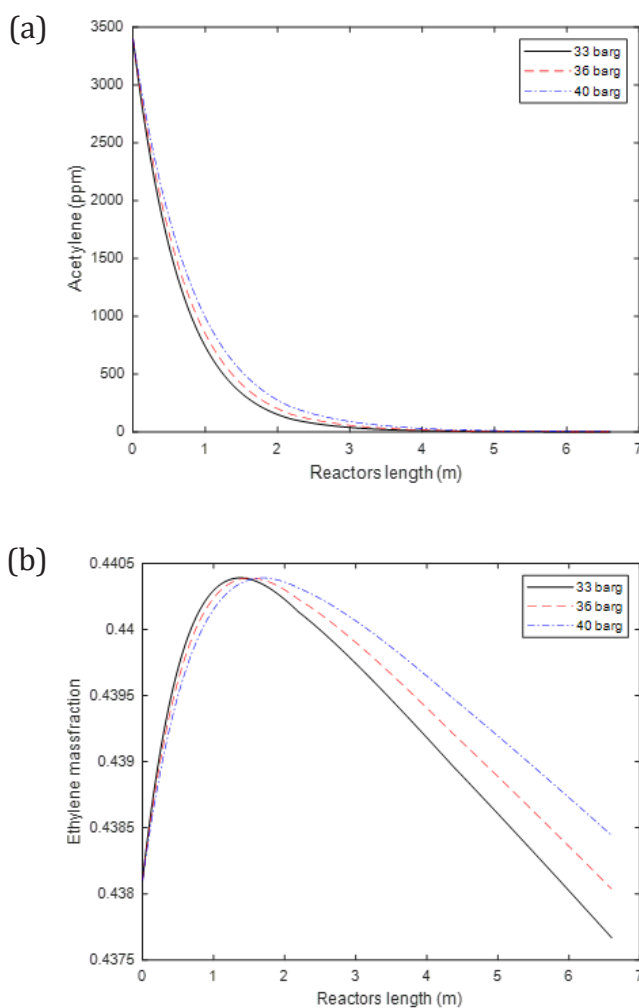
۳-۳ فشار

برای بررسی تأثیر فشار خوراک ورودی به راکتورهای هیدروژن دار کردن استیلن پتروشیمی مارون، به شبیه سازی این راکتورها در فشارهای خوراک مختلف بین ۳۳ تا ۴۰ بار نسبی پرداخته شد. نتایج شبیه سازی در شکل ۷ آورده شده است. با افزایش فشار مقادیر استیلن خروجی و انتخاب پذیری اتیلن افزایش یافته





شکل ۷ مقادیر استیلن خروجی (a) و انتخاب پذیری اتیلن (b) در فشارهای مختلف خوراک ورودی
Figure 7 The amount of outlet acetylene (a) and ethylene's selectivity (b) at the various inlet feed pressures



شکل ۸ مقادیر استیلن (a)، و اتیلن (b) در طول بستر راکتورها برای فشارهای مختلف خوراک
Figure 8 The amounts of acetylene (a) and ethylene (b) along the reactors for the various feed pressures

به تدریج تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده می‌شود. در این کار با فرض افزایش خطی دما از ۵۵ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد برای مقابله با کاهش فعالیت کاتالیزور در دوره‌ای ۷۲۰ روزه، به شبیه‌سازی این راکتورها پرداخته شد که مقدار استیلن در این بازه زمانی در محدوده مجاز بوده و مقادیر انتخاب‌پذیری اتیلن کاهش یافته است. همچنین نتایج شبیه‌سازی نشان داد که با افزایش شدت جریان خوراک ورودی به راکتورها از ۵۰ تا ۱۰۰ کیلوگرم بر ثانیه، مقادیر استیلن خروجی و انتخاب‌پذیری اتیلن افزایش می‌یابند. با افزایش شدت جریان خوراک ورودی به راکتور، میزان تبدیل استیلن به اتیلن به علت کاهش زمان اقامت کمتر می‌شود که این افزایش مقدار استیلن خروجی را در پی خواهد داشت و در شدت جریان‌های بیشتر از ۹۴ کیلوگرم بر ثانیه، مقدار استیلن در محصول خروجی بیش از ۱ ppm خواهد شد که باعث نامرغوب شدن محصول می‌شود. با توجه به کاهش مقدار استیلن در طول راکتور، افزایش شدت جریان خوراک تأثیر بیشتری بر روی واکنش تبدیل اتیلن به اتان تا تبدیل استیلن به اتیلن دارد. از این‌رو با افزایش شدت جریان و کاهش زمان اقامت، میزان تبدیل اتیلن به اتان کمتر شده و به موجب آن انتخاب‌پذیری اتیلن افزایش می‌یابد. برای بررسی تأثیر فشار، به شبیه‌سازی این راکتورها در فشارهای مختلف خوراک ورودی پرداخته شد. نتایج نشان داد که مقادیر استیلن خروجی و انتخاب‌پذیری اتیلن با کاهش فشار خوراک از ۴۰ تا ۳۳ بار نسبی کاهش می‌یابند.

تبدیل اتیلن به اتان نسبت به تولید آن افزایش یافته که این منجر به کاهش کسر جرمی اتیلن در طول بستر راکتور شده است و این کاهش برای فشارهای پایین‌تر بیشتر است. البته در واحدهای صنعتی فشار پارامتری، ثابت در نظر گرفته می‌شود.

۴ نتیجه‌گیری

امروزه از راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن برای جداسازی و حذف استیلن موجود در گازهای خروجی از کوره‌های الفین در پتروشیمی‌ها استفاده می‌شود. در این واحدها، حذف استیلن تا محدوده مجاز و همچنین انتخاب‌پذیری بالای اتیلن (نسبت اتیلن به اتان) به علت قیمت بالای اتیلن نسبت به اتان، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این مقاله به مدل‌سازی و شبیه‌سازی پویای راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن پتروشیمی مارون با در نظر گرفتن کاهش فعالیت کاتالیزور برای بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی دما، شدت جریان و فشار خوراک ورودی به این راکتورها پرداخته شده است. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که با افزایش دمای خوراک ورودی به راکتورها، مقدار استیلن خروجی و همچنین انتخاب‌پذیری اتیلن کاهش می‌یابد که کاهش استیلن موردی مطلوب ولی کاهش انتخاب‌پذیری اتیلن نامطلوب است. در ابتدای راه‌اندازی، دمای خوراک ۵۵ درجه سانتی‌گراد است که با گذشت زمان و به علت کاهش فعالیت کاتالیزور، مقدار استیلن خروجی پس از مدت‌زمان کوتاهی از مقدار مجاز آن (۱ بخش در میلیون) بیشتر خواهد شد. از این‌رو برای مقابله با کاهش فعالیت کاتالیزور، دمای خوراک ورودی

مراجع

- [1]. Rahimpour M., Dehghani O., Gholipour M., Yancheshmeh M. S., Haghighi S. S. and Shariati A., A novel configuration for Pd/Ag/ α -Al₂O₃ catalyst regeneration in the acetylene hydrogenation reactor of a multi feed cracker, *Chemical Engineering Journal*, 2012 ,502-491 ,198.
- [2]. Vincent M. J. and Gonzalez R. D., A Langmuir-Hinshelwood model for a hydrogen transfer mechanism in the selective hydrogenation of acetylene over a Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared by the sol-gel method, *Applied Catalysis A: General*, 2001 ,156-143 ,217.
- [3]. Schbib N., Errazu A., Romagnoli J. and Porras J., Dynamics and control of an industrial front-end acetylene converter, *Computers & Chemical Engineering*, 1994 ,359-355 ,18.
- [4]. Gobbo R., Soares R. d. P., Lansarin M. A., Secchi A. R. and Ferreira J. M. P., Modeling, simulation, and optimization of a front-end system for acetylene hydrogenation reactors, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2004 ,556-545 ,21.
- [5]. Dehghani O., Rahimpour M. R. and Shariati A., An Experimental Approach on Industrial Pd-Ag Supported α -Al₂O₃ Catalyst Used in Acetylene Hydrogenation Process: Mechanism, Kinetic and Catalyst Decay, *Processes*, 2019 ,136 ,7.
- [6]. Mostoufi N., Ghoorchian A. and Sotudeh-Gharebagh R., Hydrogenation of acetylene: Kinetic studies and reactor modeling, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2005 ,3.
- [7]. Bos A. and Westerterp K., Mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of ethyne and ethene, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 1993 ,7-1 ,32.
- [8]. Urmès C., Schweitzer J.-M., Cabiac A. and Schuurman Y., Kinetic Study of the Selective Hydrogenation of Acetylene over Supported Palladium under Tail-End Conditions, *Catalysts*, 9 2019 ,180.
- [9]. Ren Feng L. P., Fengwu Li, Daidi Xu, Ronghui Shi, Libo Dai, Ji-Jun Zou, Min Zhang, The kinetic mechanism of acetlene hydrogenation to prepare ethane over Fe_xO_y clusters: A DFT study, *Chemical Engineering Science*, 2021 ,116170 ,230.
- [10]. Zhu XU S. Z., Mingyuan Zhu, Ni catalyst supported on nitrogen-doped activated carbon for selective hydrogenation of acetylene with high concentration, *Catalysis Communications*, 149 2021 ,106241.
- [11]. Kai Li T. L., Junyi He, Ben WL Jang, Selective hydrogenation of acetylene over Pd/CeO₂, *Frontiers Chemical Engineering Science*, 8-1 2020.
- [12]. BS Bal-zhinimaev E. P., EV Kovalev, Selective hydrogenation of acetylene on Pd fiberglass catalysts, *Catalysis in Industry*, 2020 ,65-56 ,12.
- [13]. Yang Guo J. X., Lijuan Jia, Yuzhen Shi, Jian Zhang, Qiuling Chen, Qingqing Guan, Preparation of MoS₂ nanosheets to support Pd species for selective steerable hydrogenation of acetylene, *Journal of Material Science*, 2021 ,2137-2129 ,56.
- [14]. Schbib N. S., García M. A., Gígola C. E. and Errazu A. F., Kinetics of front-end acetylene hydrogenation in ethylene production, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 1996 ,1505.
- [15]. Godinez C., Cabanes A. and Villora G., Experimental study of the front-end selective hydrogenation of steam-cracking C-2C₃ mixture, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 1995 ,468-459 ,34.
- [16]. Rijo B., Lemos F., Fonseca I. and Vilelas A., Development of a model for an industrial acetylene hydrogenation reactor using plant data-Part I, *Chemical Engineering Journal*, 379 2020 ,122390.
- [17]. Aeowjaroenlap H., Chotiwiwiyakun K., Tiensai N., Tanthapanichakoon W., Spatenka S. and Cano A., Model-based optimization of an acetylene hydrogenation reactor to improve overall ethylene plant economics, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 9951-9943 ,57 2018.
- [18]. Azizi M., Zolfaghari Sharak A., Mousavi S. A., Bakhtiari Ziabari F., Shariati J. and Azizi S., Study on the acetylene hydrogenation process for ethylene production: Simulation, modification, and optimization, *Chemical Engineering Communications*, 2013 ,877-863 ,200.
- [19]. Szukiewicz M. and Petrus R., Selective hydrogenation of an acetylene process: An example of modeling an industrial reactor process, *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 1999 ,1061-1059 ,22.
- [20]. Fu-Ming Xie F. X., Zhi-Shan Liang, and Luo X.-L., Online estimation for catalyst activity of acetylene hydrogenation reactor, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 15 2020 ,24018.
- [21]. Samavati M., Ebrahim H. A. and Dorj Y., Effect of the operating parameters on the simulation of acetylene hydrogenation reactor with catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General*, 567 2018 ,55-45.
- [22]. Mansoornejad B., Mostoufi N. and Jalali-

- Farahani F, A hybrid GA-SQP optimization technique for determination of kinetic parameters of hydrogenation reactions, *Computers & Chemical Engineering*, 2008 ,1455-1447 ,32.
- [23]. Iranshahi D., Pourazadi E., Paymooni K., Bahmanpour A., Rahimpour M. and Shariati A., Modeling of an axial flow, spherical packed-bed reactor for naphtha reforming process in the presence of the catalyst deactivation, *International Journal of Hydrogen Energy*, ,12799-12784 ,35 2010.
- [24]. Rafiq M. H., Jakobsen H. A., Schmid R. and Hustad J. E., Experimental studies and modeling of a fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis using biosyngas, *Fuel Processing Technology*, ,92 2011 ,907-893.