

مدل سازی و شبیه سازی راکتور هیدروژن دار کردن استیلن

واحد الفین پتروشیمی امیر کبیر

احد قائمی^{۱*}، سلمان موحدی راد^۱، محمدرضا جمالی^۲

۱- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۶/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۳/۰۱

پیام نگار: aghaemi@iust.ac.ir

چکیده

در این تحقیق، راکتور هیدروژن دار کردن استیلن واحد الفین پتروشیمی امیر کبیر مدل سازی و شبیه سازی شده است. واکنش های فرایند هیدروژن دار کردن به صورت اتان زوا با زنجیره ابتدایی است که استیلن را حذف و به اتیلن تبدیل می کند. مدل سازی ریاضی واحد با نوشتن معادله موازنه جرم و فرض های ساده کننده آن انجام شد. مجموعه معادلات مدل، شامل معادلات دیفرانسیل پارهای و معمولی است که با بهره گیری از ترکیب روش های خطوط و تفاضل محدود، گسسته سازی و به طور همزمان حل شدند. بنابر نتایج به دست آمده، شبیه سازی با ۸۰ عنصر در راستای محور راکتور، نسبت به داده های تجربی از کمترین خطا برخوردار است. نتایج شبیه سازی با داده های تجربی واحد صنعتی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که مدل ارائه شده با دقت خیلی خوب فرایند را شبیه سازی می کند. مدل با خطای کمتر از ۱ درصد توانسته است داده ها را پیش بینی کند. تأثیر متغیرهای فرایند شامل دمای ورودی راکتور، دبی ورودی و میزان کربن مونواکسید نیز بررسی شدند که بر اساس آن مقدار بهینه کربن مونواکسید برای بالاترین گزینش پذیری در تولید اتیلن ۷۰۰ قسمت در میلیون است. بنابر نتایج حاصل، در دمای ۷۷ درجه سلسیوس، فرایند از بهترین انتخاب پذیری برخوردار است.

کلیدواژه ها: استیلن، هیدروژن دار کردن، گزینش پذیری، مدل سازی، شبیه سازی.

۱. مقدمه

است که به روغن سبز^۱ مشهور و مسموم کننده های کاتالیزورند. از مهم ترین اجزای هیدروژن دار کردن استیلن، سینتیک و سازوکار واکنش های شیمیایی است. اولین مطالعات روی سینتیک واکنش هیدروژن دار کردن استیلن در اوایل قرن بیستم انجام شد. کرمر [۱] برای نخستین بار از پالادیم به عنوان فلز فعال در واکنش

فرایند هیدروژن دار کردن استیلن در واحدهای الفین از معمول ترین روش ها برای افزایش تولید و خلوص اتیلن است. در تبدیل استیلن به اتیلن، واکنش های جانبی دیگری نیز اتفاق می افتد که مهمترین آنها تبدیل استیلن به ترکیبات بسیاری نامنظم با تعداد کربن زوج

1. Green Oil

* تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

در مقایسه با اتیلن، استیلن به صورت گزینشی با اتم‌های هیدروژن که از قبل بر روی این سطح‌ها جذب شده‌اند، بر روی این محل‌های فعال هیدروژن‌دار می‌شود [۴]. مدل‌های مختلف سینتیکی بر اساس سازوکارهای مختلف یادشده در بالا ارائه شده‌اند. اگرچه به دلیل پیچیدگی این واکنش‌ها در این نوع سیستم، هیچ کدام از مدل‌های سینتیکی پیشنهاد شده نمی‌توانند سینتیک کاملاً دقیق فرایند تلقی شوند و لازم است پارامترهای سینتیکی با بهره‌گیری از شبیه‌سازی و بهینه‌سازی از طریق مطابقت با داده‌های تجربی تعیین شوند.

در این تحقیق، مدل‌سازی و شبیه‌سازی راکتور هیدروژن‌دار کردن استیلن انجام شده است. با استفاده از یک مدل دینامیکی می‌توان تغییرات پارامترهای مهم فرایند را بر حسب زمان و طول راکتور به دست آورد. در پژوهش حاضر از مقاومت نفوذی داخلی کاتالیست چشم‌پوشی شده است؛ به بیان دیگر، ضریب تأثیر کاتالیست برابر یک در نظر گرفته شده است، بنابراین، آهنگ انتقال هیدروژن از فاز مایع به سطح کاتالیست با سرعت واکنش سطحی برابر قرار داده شده است. هدف اصلی کار حاضر شناخت رفتار دینامیکی راکتور هیدروژن‌دار کردن، بررسی تأثیر شرایط عملیاتی بر عملکرد راکتور و درصد تبدیل حاصل و نیز ارزیابی و تأیید مدل توسعه یافته و نتایج شبیه‌سازی فرایند با داده‌های تجربی است که از راکتور آزمایشگاهی به دست آمده‌اند.

۲. مدل‌سازی فرایند

مدل‌های مختلفی برای مدل‌سازی و شبیه‌سازی راکتور هیدروژن‌دار کردن استیلن با بهره‌گیری از مدل‌های شبه همگن ارائه شده است [۶ و ۲۰]. برخلاف اهمیت فوق‌العاده اقتصادی هیدروژن‌دار کردن استیلن و تأثیرات فاز جامد کاتالیستی در این فرایند، تعداد کمی مقاله در زمینه مدل‌سازی ناهمگن این نوع راکتورها منتشر شده است [۲۱]. از میان اکثر مطالعات انجام شده در مدل ناهمگن از راکتور هیدروژن‌دار کردن استیلن، تنها یک مدل سینتیکی را برای شبیه‌سازی وضعیت عملیات صنعتی به کار برده‌اند. تاکنون انواع مختلفی از مدل‌های سینتیکی را محققان برای سیستم‌های هیدروژن‌دار کردن پیشنهاد داده‌اند [۱۸ و ۴ و ۳]. تلاش‌های بسیاری برای تعیین پارامترهای سینتیکی واکنش‌های

هیدروژن‌دار کردن استفاده کرد. باند [۲] اظهار کرد که چون آنتالپی جذب سطحی استیلن بیشتر از اتیلن است، نسبت تبدیل سطحی استیلن به اتیلن در کاتالیست‌ها بالا خواهد بود. بنابراین، در مخلوط‌های استیلن و اتیلن تا زمانی که تمامی استیلن‌ها مصرف نشوند، هیدروژن‌دار کردن اتیلن آغاز نخواهد شد. اگر چه آزمایش سایر پژوهشگران مشخص کرد که این فرض صحت ندارد و هیدروژن‌دار کردن اتیلن در هر موقعیتی امکان پذیر است [۴ و ۳]. باس و همکاران [۳] نیز نشان دادند که پالادیم بهترین کاتالیست برای این واکنش در میان سایر فلزات است. این نوع کاتالیست معمولاً به صورت تبادل یونی یا رسوب‌گذاری بر روی فلز پایه تهیه می‌شود. تعدادی مدل سینتیکی بر اساس معادلات لانگ‌مویر-هینشلد^۱ در مقالات مختلف ارائه شده است [۴ و ۶]. این مدل‌ها بر اساس روش سنتی مرحله‌ای ساخته شده و توسعه یافته‌اند و فرض شده که همه مراحل در حال تعادل‌اند. شواهد مختلفی برای وجود دست‌کم دو مسیر مختلف برای تبدیل اتیلن گزارش شده و محصولاتی چون اتیلن، اتان، برش چهار کربنی و رسوبات کربنی تولید می‌شوند [۷]. هیدروژن‌دار کردن مستقیم استیلن نیازمند مصرف مقدار زیادی خوراک اتیلن است [۸]. یکی از روش‌های جدید بهره‌گیری از راکتورهای غشایی است [۹]. این نوع کاتالیست‌ها را می‌توان بر لایه‌ای متخلخل از سرامیک و یا بر جامد فلزی خیلی نازک نشانند. بعضی فلزات غشایی شامل Pd/Cu, Pd/Ni, Pd, Pd/Ru و Pd/Ag هستند [۱۵ و ۱۰]. هر دو تحقیق نشان دادند که هیدروژن‌تزریقی بسیار مؤثر، و محصول اصلی اتیلن است. اگرچه این غشاها باید بسیار نازک باشد تا بتوانند گزینش مناسبی برای اتیلن به وجود آورند. آلر و وب، منشچکوکو، و مک‌گون در تحقیقات مختلفی اظهار داشتند که سطح کاتالیست دست‌کم حاوی دو نوع مختلف جایگاه فعال است [۱۹-۱۶]. در ادامه، برودزینک و سالیبوسکی [۴] مدلی بر اساس سه جایگاه فعال بر سطح کاتالیست ارائه دادند. آنها نشان دادند که این محل‌های فعال بر سطح پالادیم به دلیل رسوبات کربنی تشکیل می‌شوند. در نتیجه، مقدار کمی از این محل‌ها در واکنش هیدروژن‌دار کردن استیلن مشارکت می‌کنند و مابقی آنها می‌توانند مواد شیمیایی دیگر در مخلوط‌گازی را تبدیل کنند. بر اساس این یافته‌ها، ممکن است نوعی محل وجود داشته باشد که به نسبت برای جذب مولکول‌های مواد دیگر خیلی کوچک باشد.

1. Langmuir-Hinshelwood

$$\varepsilon_B \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{A_C} \frac{\partial F_i}{\partial z} + \rho_B r_i \quad i = 1, \dots \quad (1)$$

که در آن، ρ_B چگالی، ε_B ضریب تخلخل و A_C سطح مقطع بستر است. همچنین، این معادله اجزا عبارتند از: استیلین، هیدروژن، اتیلن و اتان. در معادله (۱)، r_i معادله سرعت واکنش برای جز i ام است. معادلات پایستگی انرژی بر اساس گرمای تشکیل هر کدام از مولکول ها نوشته می شود. از رادیکال های آزاد به دلیل برقراری نسبت غلظت بسیار پایین به مولکول ها در مخلوط در محاسبات پایستگی انرژی چشم پوشی می شود. به این ترتیب، معادلات زیر برای پایستگی انرژی در فرایند هیدروژن دار کردن استیلین از این قرار خواهد بود:

$$\varepsilon_B C_i \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{F_i}{A_C} \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_B \sum_{i=1}^2 r_i (-\Delta H_i) + Ua(T_C - T) \quad (2)$$

که در آن F_i دبی (بده) سیال، Ua ضریب انتقال گرمای کلی، T_C دمای محیط، C_i غلظت کلی راکتور و ΔH_i گرمای واکنش است. علاوه بر موارد یادشده، هر چند فعالیت کاتالیست به واسطه تشکیل بسیار کاسته می شود و باید واکنش های تشکیل آن و معادله سرعت فعالیت گاهی کاتالیست لحاظ شود، اما تحقیقات صورت گرفته در زمینه راکتورهای صنعتی نشان داده که بدون در نظر گرفتن معادلات بالا نیز می توان به پاسخ های قابل قبولی دست یافت. برای حل معادلات ارائه شده شرایط اولیه و مرزی به قرار زیرند. مقادیر شرایط مرزی و اولیه و پارامترهای مدل در جدولهای (۲) تا (۴) درج شده اند.

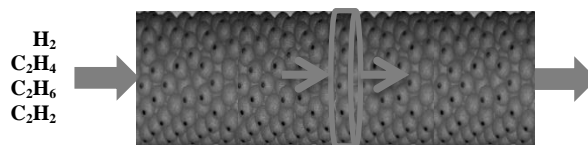
$$\begin{aligned} \text{ازای } t=0 \text{ به ازای } z=0 \text{ به ازای } z=1 \\ C_i = C_{i,0} \quad i=1,2,\dots,n \quad T = T_0 \\ C_i = C_{i,0} \text{ ورودی} \quad i=1,2,\dots,n \quad T = T_{\text{ورودی}} \\ \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad i=1,2,\dots,n \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

۳. سینتیک و سرعت واکنش های شیمیایی

مدل های سینتیکی مختلفی بر پایه سازوکار واکنش مولکولی برای واکنش های هیدروژن دار کردن استیلین ارائه شده اند. در این تحقیق از

هیدروژن دار کردن از طریق روش های مختلف بهینه سازی انجام شده اند. بهینه سازی این پارامترها به دلیل وجود مشکلات زیادی از قبیل معادلات غیرخطی در مدل و محدودیت های ذاتی در الگوریتم بهینه ساز بسیار دشوار است. با این که سرعت در این روشها زیاد است، بسیار به مقدار اولیه وابسته اند. راکتورهای بستر ثابت معمولاً یا به عنوان یک سیستم شبه همگن، یا یک سیستم ناهمگن مدل سازی می شوند. به منظور پی بردن به این که کدام مدل رفتار راکتور کاتالیستی را بهتر بروز می دهد، ضروری است اهمیت نسبی مقاومت بیرون ذره ای و مقاومت درون ذره ای، پراکندگی محوری و پراکندگی شعاعی بررسی شوند. شیب و همکاران [۶] نتیجه گرفتند که در واکنش هیدروژن دار کردن استیلین، مقاومت خارج ذره ای مهم نیست. آنان نشان دادند که مدل شبه همگن می تواند راکتور هیدروژن دار کردن استیلین را بخوبی توصیف کند. بنابر نتایج حاصل، اگر نسبت بین طول راکتور و قطر ذرات کاتالیست بزرگتر از ۱۰۰ باشد می توان بر پراکندگی محوری در راکتور چشم پوشید [۶].

با مطالعه مدل های ارائه شده و بررسی شرایط راکتور هیدروژن دار کردن استیلین امیرکبیر، تلاش به عمل آمد یک مدل دقیق با حداقل فرضهای ساده کننده ارائه شود. از آنجا که افت فشار در طول بستر در بدترین شرایط کمتر از یک درصد فشار عملیاتی گزارش شده و نیز با توجه به قطر، طول بستر و اندازه ذرات کاتالیست، فشار در طول راکتور ثابت فرض شد. جریان در طول راکتور به علت نسبت ۶۰ برابری طول به قطر، جریان یک بعدی فرض شده است. بنابراین، از پخش محوری^۱ جرم و حرارت و از تغییرات غلظت در راستای شعاعی چشم پوشی شده است. در شکل (۱)، نحوه المان گیری راکتور نشان داده شده است.



شکل ۱. طرح کلی راکتور بستر ثابت هیدروژن دار کردن استیلین.

بر اساس فرضهای اعمال شده برای فرایند هیدروژن دار کردن استیلین، با نوشتن معادلات موازنه جرم برای اجزاء واکنشگر از این قرار نوشته می شود.

1. Axial Dispersion

در این معادلات ثابت‌های سرعت بر اساس معادله آرنیوس ارائه شده است:

$$K_i = K_{i,0} \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{RT}\right) \quad (9)$$

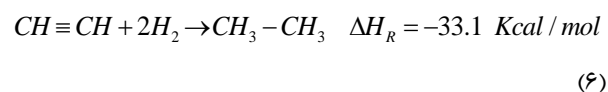
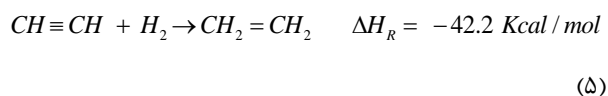
پارامترهای این معادله در جدول (۱) درج شده‌اند [۳].

۴. روش حل معادلات

مجموعه معادلات مدل‌سازی فرایند، شامل معادلات دیفرانسیل پاره‌ای و معمولی‌اند که برای هر عنصر از راکتور به‌دست آمده‌اند. دستگاه معادلات دیفرانسیل پاره‌ای در راستای محور راکتور گسسته‌سازی شده و کلیه معادلات به دستگاه معادلات دیفرانسیل معمولی تبدیل شدند. در گسسته‌سازی معادلات از روش تفاضل محدود مرکزی و پیش رو سودجسته‌ایم. کلیه معادلات به طور همزمان (دستگاه معادلات) با استفاده از روش خطوط^۱ حل شدند. برای محاسبه گزینش‌پذیری در این پژوهش فرمول زیر به کار گرفته شده است:

$$\text{گزینش‌پذیری} = \frac{\text{اتیلن درونی} - \text{اتیلن بیرونی}}{\text{استیلن درونی} - \text{استیلن بیرونی}} \quad (10)$$

مدل شبیب و همکاران [۶] به دلیل مشابهت شرایط عملیاتی، بهره گرفته شده است. واکنش‌های شیمیایی انجام شده در این فرایند، از این قرارند:



سرعت‌های واکنش‌های شیمیایی متناظر از این‌ها قرار داده می‌شوند [۳]:

$$r_{C_2H_2} = \frac{K_1 P_{C_2H_2} P_{H_2}}{[1 + K_2 P_{C_2H_2} + K_3 P_{CO}] (1 + K_4 P_{H_2})} \quad (7)$$

$$r_{C_2H_4} = \frac{K_5 P_{C_2H_4} P_{H_2}}{[1 + K_6 P_{C_2H_2} + K_7 P_{C_2H_4} + K_8 P_{CO}]^3} \quad (8)$$

جدول ۱. ضرایب ثابت سرعت واکنش‌های شیمیایی [۳].

ضرایب سینتیکی	$K_{i,0}$	$-E_{a,i}/R$
	$Bar^{-1} \text{ or } kmole.kg \text{ cat}^{-1}.s^{-1}bar^{-2}$	K
K_1	۷۹۵/۲	-۱۲۱۵
K_2	۶/۷۴	۱۷۳۲
K_3	$۱۴/۷۸ \times ۱۰^{-۹}$	۱۰۱۵۱
K_4	۳/۹۵	۰
K_5	۵۳۲	-۳۲۳۵
K_6	۱/۲۹	۹۶۲
K_7	$۲۹/۴ \times ۱۰^{-۹}$	۴۳۷۸
K_8	۳۰۰	۱۲۸۷

به شدت متغیر است و این موضوع در نتایج حاصل از مدل‌سازی تأثیر خواهد نهاد. مقدار جریان کل از ۸۰ تا ۱۰۵ تن در ساعت تغییر می‌کند. این تغییر ناشی از مقادیر دریافت خوراک کوره‌های مایع و گازی است. درصد مولی استیلن ورودی به راکتور از ۰/۳۷ تا ۰/۷۵ تغییر می‌کند. از آنجا که خوراک کوره‌های واحد الفین پتروشیمی امیرکبیر از پتروشیمی‌های مجاور در منطقه ویژه اقتصادی ماهشهر، از قبیل پتروشیمی بندر امام، مارون، بوعلی‌تامین می‌شود تعداد و آرایش کوره‌های گازی و مایع که در حال کارند، متغیر است و این موضوع باعث می‌شود که جریان ورودی به راکتور هیدروژن‌دار کردن استیلن از نظر ترکیب درصد مواد دستخوش تفاوت زیادی شود. نتایج نشان می‌دهند که در زمان‌هایی که مقدار CO افزایش یافته، گزینش‌پذیری اتیلن نیز که از فرمول ۱۰ محاسبه می‌شود، افزایش یافته است.

به منظور اعتبارسنجی شبیه‌سازی انجام شده با داده‌های تجربی، مقدار خطای نسبی از این رابطه محاسبه می‌شود:

$$Relative\ Error(\%) = \left| \frac{N_{model} - N_{Exp.}}{N_{Exp.}} \right| \times 100 \quad (11)$$

که در آن، $N_{Exp.}$ داده تجربی و N_{model} داده مدل است.

۵. نتایج تجربی

برای ارزیابی مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایند از داده‌های تجربی دوره‌های مختلف زمانی بهره گرفته شده است. در جدول (۲) شرایط ورودی خوراک به راکتور با توجه به اطلاعات مربوط به واحد صنعتی را مشاهده می‌کنید. همانگونه که مشاهده می‌شود، شرایط ورودی

جدول ۲. شرایط ورودی اجزاء به راکتور در دوره‌های مختلف زمانی.

زمان	جریان کل (تن)	مولی استیلن (درصد)	مقدار CO (تن)	گزینش‌پذیری اتیلن (درصد)
تیر ۱۳۹۱	۱۰۵	۰/۵۴	۵۵۶	۵۶
مرداد ۱۳۹۱	۸۶	۰/۵۹	۷۱۸	۶۲
شهریور ۱۳۹۱	۸۷	۰/۵	۷۹۶	۵۸
مهر ۱۳۹۱	۸۳	۰/۵۲	۶۶۷	۶۰
آبان ۱۳۹۱	۸۶	۰/۵۴	۶۱۲	۵۶
آذر ۱۳۹۱	۸۰	۰/۵۷	۷۷۲	۵۴
دی ۱۳۹۱	۸۱	۰/۴۴	۷۸۰	۶۴
بهمن ۱۳۹۱	۸۵	۰/۴۵	۷۳۹	۶۱
اسفند ۱۳۹۱	۸۳	۰/۴۶	۶۷۹	۵۵
فروردین ۱۳۹۲	۸۳	۰/۶۷	۷۰۰	۷۳
اردیبهشت ۱۳۹۲	۸۰	۰/۵۸	۵۳۸	۶۶
خرداد ۱۳۹۲	۸۹	۰/۷۵	۹۰۰	۶۷
تیر ۱۳۹۲	۸۸	۰/۶۹	۶۰۰	۶۳
شهریور ۱۳۹۲	۸۲	۰/۶۵	۵۴۰	۶۹
مهر ۱۳۹۲	۸۰	۰/۶۶	۵۷۰	۷۱
آبان ۱۳۹۲	۸۵	۰/۶۴	۵۱۵	۶۳
آذر ۱۳۹۲	۸۴	۰/۳۷	۶۷۶	۶۸

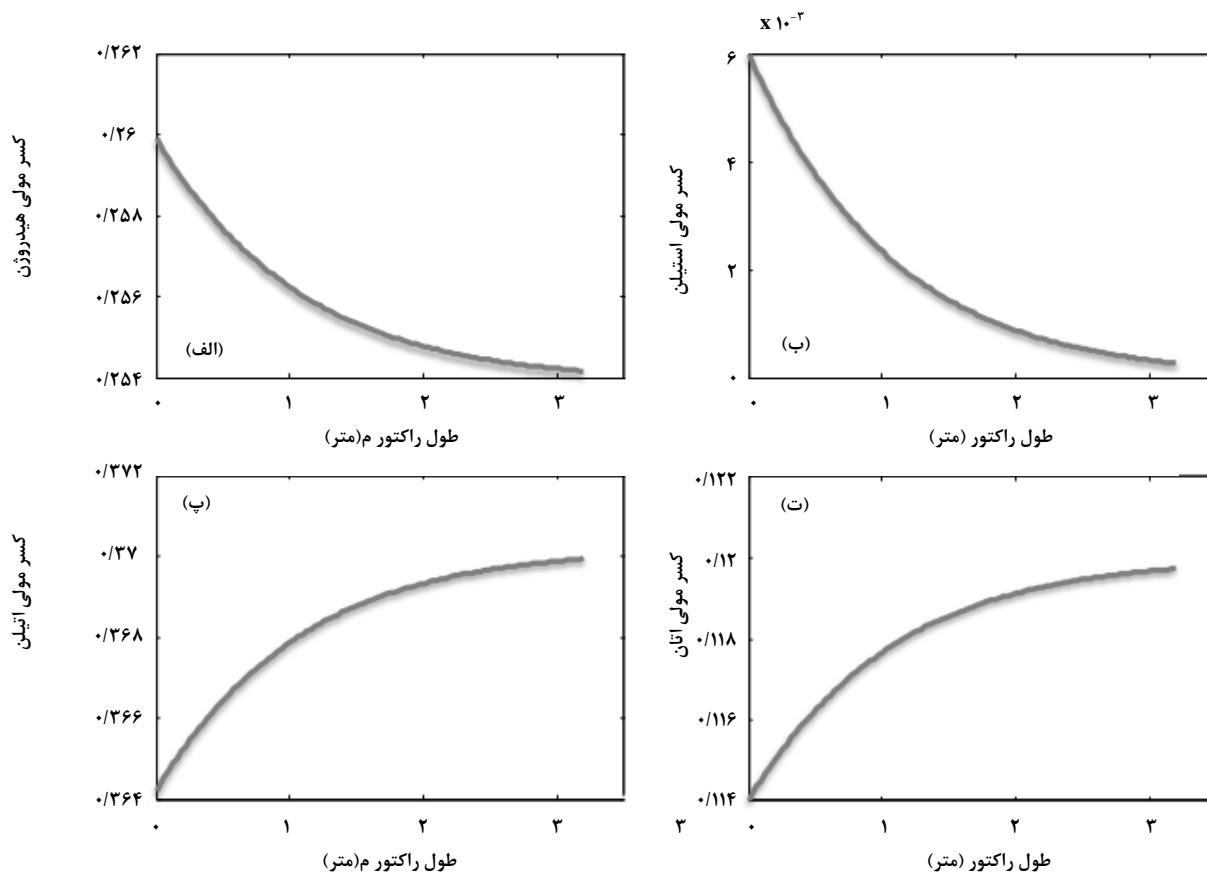
جدول ۳. مشخصات کاتالیست و راکتور.

واحد	کمیت	مشخصه
mm	۴/۵	قطر کاتالیست
mm	۴/۵	طول کاتالیست
kg/m ³	۱۴۰۰	چگالی کاتالیست
kg/m ³	۸۴۰	چگالی بالک کاتالیست
بدون بعد	۰/۴	تخلخل بستر
mm	۵۱/۲	قطر داخلی لوله‌های راکتور
m	۳/۲	طول لوله پر شده با کاتالیست

در جدول (۳) مشخصات کاتالیست و ابعاد راکتور که در مدل‌سازی به کار می‌رود، درج شده است.

۶. بحث و نتایج

عوامل مؤثر بر تبدیل استیلین به اتیلین عبارت‌اند از دمای ورودی، مقدار CO و فشار بخار متانول که به عنوان سیال خنک‌کننده بستر راکتور عمل می‌کنند. در شکل (۲) تغییرات غلظت هر یک از ترکیبات استیلین، اتیلین، هیدروژن و اتان را در طول بستر راکتور مشاهده می‌کنید. بنابر نتایج به‌دست آمده، در انتهای راکتور غلظت اجزاء به مقدار ثابتی می‌رسد.



شکل ۲. تغییرات کسر مولی استیلین، اتیلین، هیدروژن و اتان در طول راکتور.

جدول ۴. درصد خطای نسبی مدل.

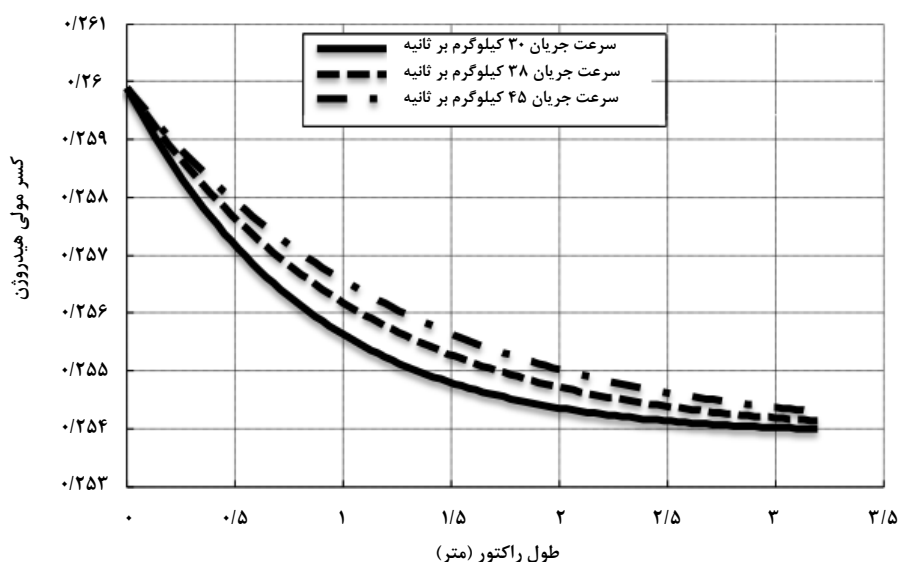
درصد خطای نسبی	تجربی	شبیه‌سازی	ترکیب
۰/۱۴	۳۶/۹۷	۳۷	اتیلن خروجی
۰/۵۰	۱۱/۹۴	۱۲	اتان خروجی
۰/۶۳	۲۵/۲۳	۲۵	هیدروژن خروجی

۶-۱ اثر دبی ورودی

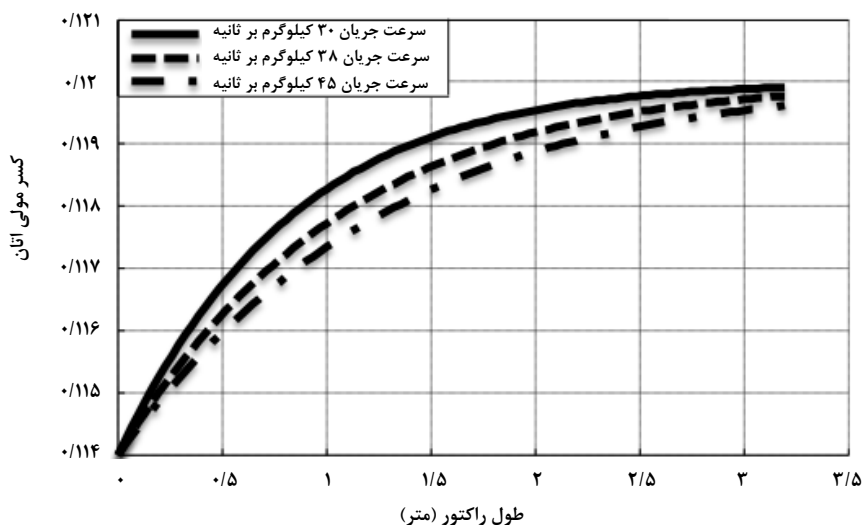
در شکل (۳)، تغییر در دبی (بده) ورودی به هر لوله در سه سطح با هم مقایسه شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود، با افزایش دبی ورودی به راکتور، با فرض ثابت بودن سایر متغیرها، میزان هیدروژن در خروجی راکتور بیشتر می‌شود. یعنی، هیدروژن کمتری مصرف شده و نشان می‌دهد که واکنش به طور کامل صورت نگرفته است. در شکل (۴) اثر تغییر دبی ورودی به هر لوله را در سه سطح بر تولید اتان مشاهده می‌کنید. با افزایش دبی ورودی، اتان در خروجی کاهش می‌یابد. علت این است که با وجود استیلن بیشتر و عدم تبدیل کامل آن واکنش تبدیل اتیلن به اتان پیشرفت کمتری دارد.

در شکل ((۲)-پ)، روند کاهش استیلن را در طول راکتور مشاهده می‌کنید. به علت عدم امکان اندازه‌گیری مقدار استیلن از نقاط مختلف بستر، مقدار استیلن فقط در خروجی قابل اندازه‌گیری و مقدار آن به صفر نزدیک بود که با خروجی مدل مطابقت دارد. در شکل ((۲)-الف) نیز میزان تولید اتیلن را در طول بستر بخوبی قابل مشاهده است تا جایی که در خروجی راکتور مقدار به دست آمده از مدل با مقدار اندازه‌گیری شده حدود ۰/۱۴ درصد اختلاف دارند که رضایت بخش است. همانطور که انتظار می‌رود، بنابر سازوکار واکنش در طول راکتور، هیدروژن مصرف می‌شود. در شکل ((۲)-ت) این روند را بخوبی مشاهده می‌کنید، تا جایی که در خروجی مقدار آن به ۰/۲۵۳۹ کاهش یافته است و با داده‌های صنعتی حدود ۰/۵ درصد اختلاف دارد. در شکل ((۲)-ب) نیز تغییرات اتان را در طول راکتور مشاهده می‌کنید که انتظار افزایش اتان با توجه به سازوکار واکنش، منطقی است و مقدار خروجی مدل با داده‌های صنعتی حدود ۰/۶ درصد اختلاف دارد.

مقایسه نتایج مدل‌سازی با داده‌های تجربی در جدول (۴) درج شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۴)، حداکثر خطای محاسبه شده کمتر از یک درصد برآورد شده است که با توجه به شرایط بسیار متغیر واحد، مدل ریاضی ارائه شده بخوبی شرایط فرایند را پیش‌بینی کرده است. در ادامه، تأثیر پارامترهای دمای ورودی، شدت جریان خوراک ورودی و تغییرات CO بر تولید اتیلن و دیگر ترکیبات خروجی از راکتور بررسی شده است.



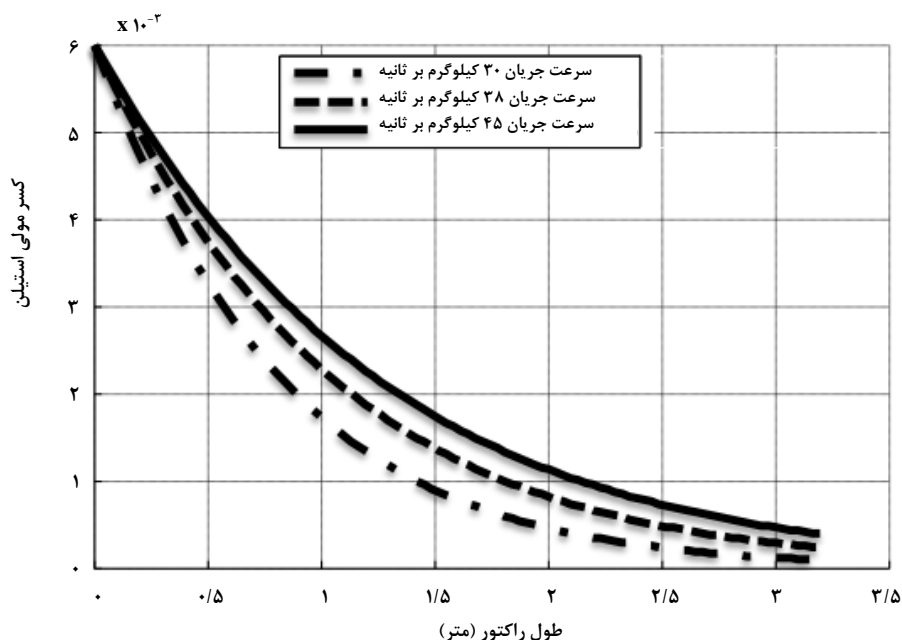
شکل ۳. اثر تغییر دبی بر مصرف هیدروژن در طول راکتور.



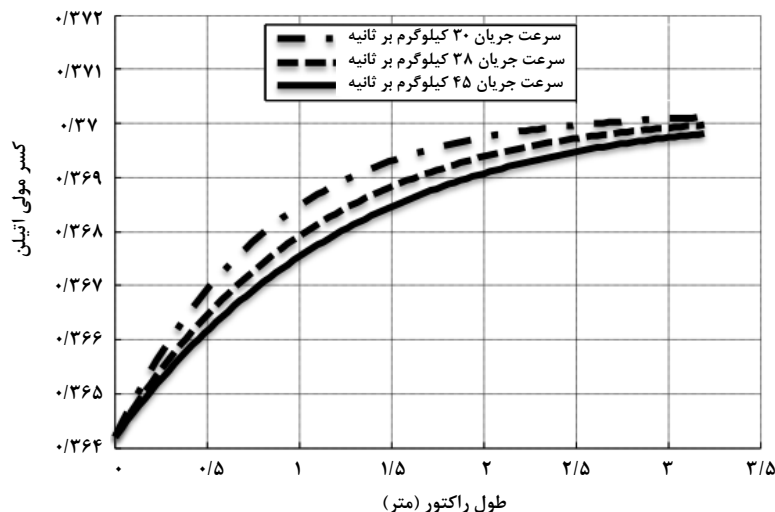
شکل ۴. اثر تغییر دبی بر تولید اتان در طول راکتور.

مشاهده می‌کنیم. همانگونه که مشخص است به دلیل عدم تبدیل کامل استیلن با افزایش دبی و ثابت بودن دما، تولید اتیلن نیز با افزایش دبی کاهش یافته است.

در شکل (۵)، روند کاهش استیلن با توجه به تغییر دبی ورودی در سه سطح قابل مشاهده است. منطقی است که با افزایش دبی و بدون تغییر در دمای ورودی راکتور تمامی استیلن ورودی تبدیل نمی‌شود. در شکل (۶) نیز میزان تولید اتیلن را با تغییر در دبی ورودی



شکل ۵. اثر تغییر دبی بر مصرف استیلن در طول راکتور.

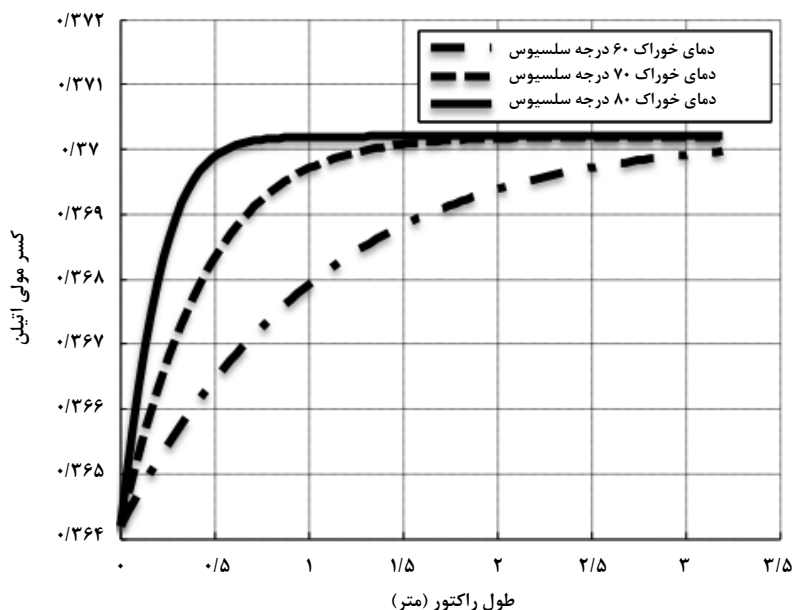


شکل ۶. اثر تغییر دبی بر تولید اتیلن در طول راکتور.

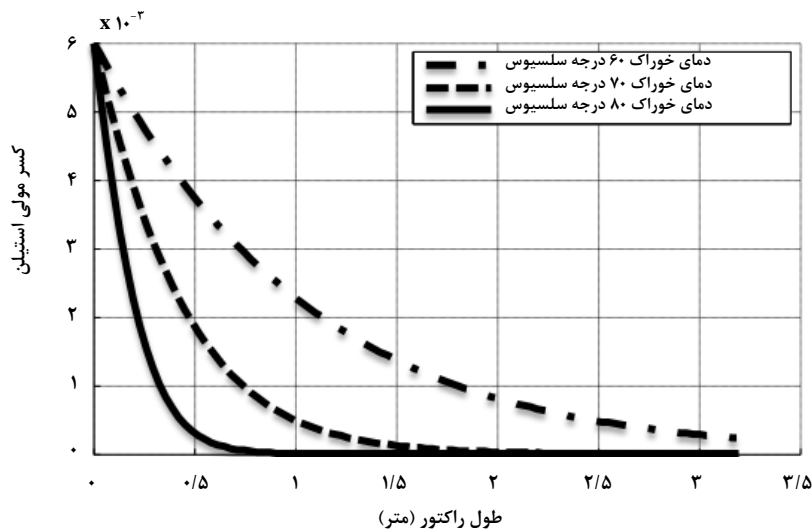
۲-۶ اثر تغییر دمای ورودی

در شکل (۸) افزایش سرعت تبدیل استیلن به اتیلن با افزایش دمای ورودی به راکتور بخوبی قابل مشاهده است و همان طور که دیده می شود، در دمای حدود ۸۰ درجه سلسیوس در یک متر اول از طول راکتور تبدیل صد در صدی استیلن صورت می گیرد. در مورد تولید اتان نیز همین تفاسیر صادق اند یعنی افزایش سرعت تولید اتان با افزایش دمای ورودی، مطابق شکل (۹)، متناسب است.

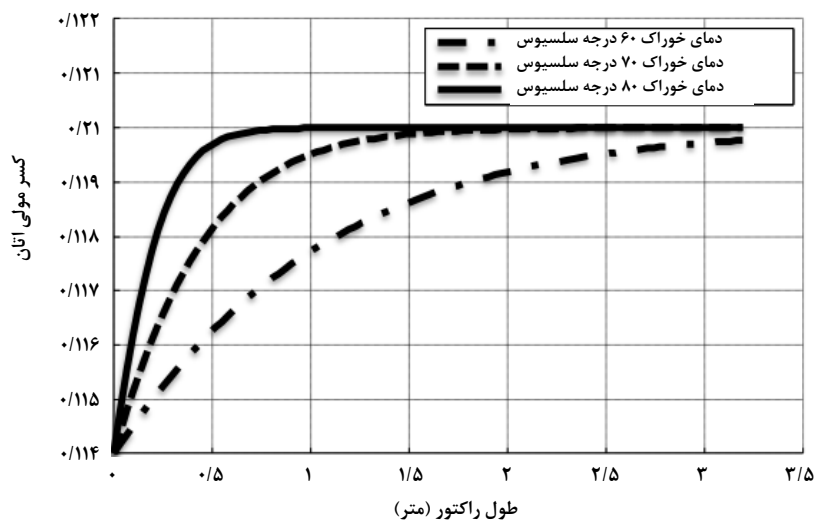
در شکل های (۷) تا (۱۰) اثر تغییر دمای ورودی را در سه دمای ۶۰، ۷۰ و ۸۰ درجه سلسیوس، با ثابت بودن ترکیب درصد خوراک ورودی و فشار عملیاتی، مشاهده می کنیم. با توجه به شکل (۷)، ملاحظه می شود که افزایش دمای ورودی سرعت واکنش تولید اتیلن را افزایش می دهد و در یک متر اول از طول راکتور تولید اتیلن به حداکثر مقدار خود می رسد و ثابت می ماند.



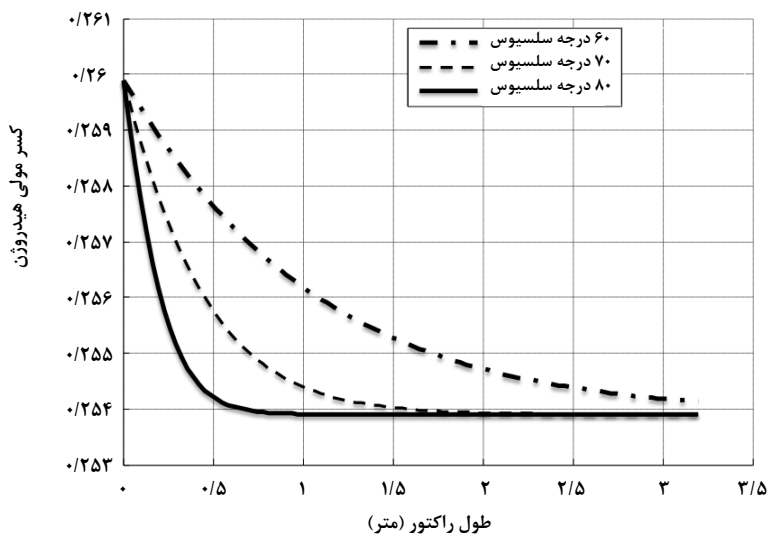
شکل ۷. اثر تغییر دما بر تولید اتیلن در طول راکتور.



شکل ۸. اثر تغییر دما بر مصرف استیلین در طول راکتور.



شکل ۹. اثر تغییر دما بر تولید اتان در طول راکتور.



شکل ۱۰. اثر تغییر دما بر مصرف هیدروژن در طول راکتور.

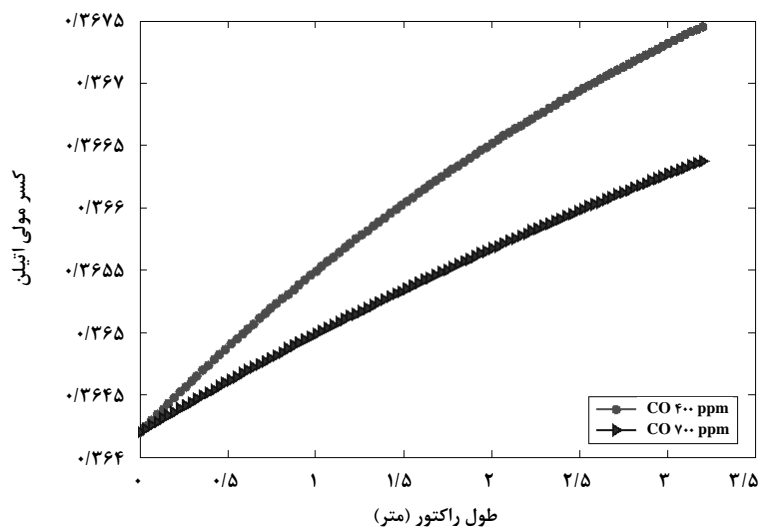
همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش CO تولید اتان از ۱۱/۹۸ درصد به ۱۱/۹۴ درصد کاهش می‌یابد. که البته این کاهش مطلوب است زیرا هدف تبدیل استیلن به اتیلن است.

در شکل (۱۲) کاهش اتیلن تولیدی در خروجی راکتور با افزایش CO را از ۴۰۰ به ۷۰۰ میلیون در قسمت را مشاهده می‌کنید. ملاحظه می‌شود که افزایش ۳۰۰ ppm در مقدار CO ورودی به راکتور، باعث می‌شود که استیلن در خروجی راکتور به طور کامل تبدیل نشود، زیرا کربن‌مونوکسید جایگاههای فعال کاتالیست را می‌پوشاند و مانع از واکنش استیلن با هیدروژن می‌شود.

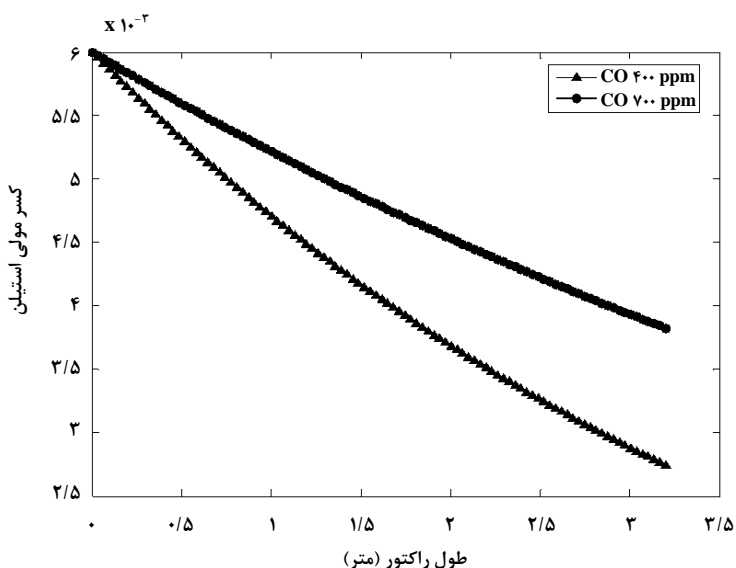
در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود که در دمای بین ۷۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس در فاصله حدود یک متر از ابتدای راکتور کل هیدروژن برای تبدیل استیلن به اتیلن و نیز اتیلن به اتان مصرف می‌شود.

۳-۶ اثر مقدار کربن‌مونوکسید ورودی

نظر به این‌که نوسانات کربن‌مونوکسید بر تولید اتیلن تأثیر چشمگیری دارد، در این قسمت به بررسی تغییر مقدار CO در دو سطح ۴۰۰ و ۷۰۰ قسمت در میلیون (ppm) پرداخته شده است. در شکل (۱۱) میزان تولید اتان در طول راکتور با مقدار کربن‌مونوکسید ۴۰۰ و ۷۰۰ قسمت در میلیون را نشان می‌دهد.



شکل ۱۱. تغییرات اتیلن در غلظت‌های مختلف CO در ورودی خوراک.



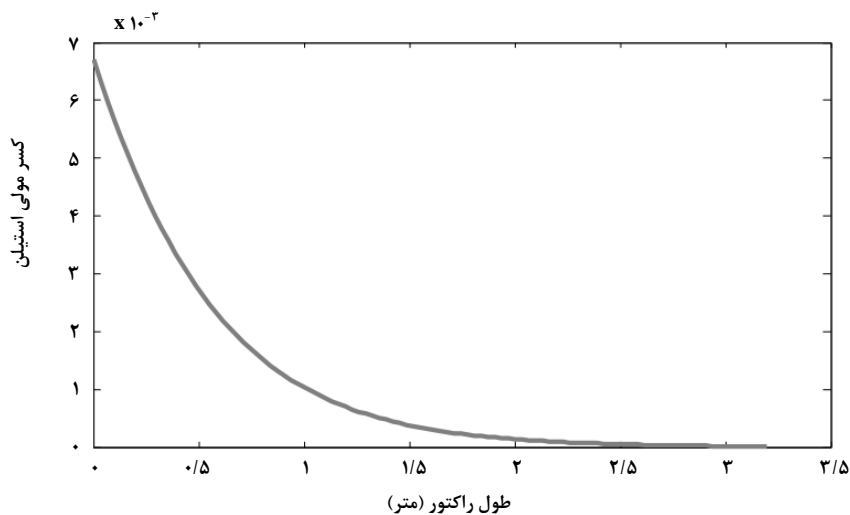
شکل ۱۲. تغییرات استیلن در طول راکتور با غلظت مختلف CO در خوراک راکتور.

۷. نتیجه‌گیری کلی

با مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایند هیدروژن‌دار کردن استیلن، مقایسه نتایج نشان داد که نتایج شبیه‌سازی با نتایج تجربی تطابق خوبی دارد. با توجه به تغییرات شرایط خوراک واحد و این‌که واحد با دبی حدود ۸۰ تن بر ساعت در فعالیت بود، بهترین دما برای این دبی و ترکیب درصدهای متفاوت خوراک برای تبدیل کامل استیلن حدود ۷۷ درجه سلسیوس به دست آمد. هر چند طراح واحد صنعتی غلظت کربن‌مونوکسید را در خوراک ورودی ۴۰۰ قسمت در میلیون تخمین زده، ولی با کنترل CO در حدود ۷۰۰ قسمت بر میلیون (ppm) می‌توان انتخاب‌گری را تا حدود ۷۰ در صد افزایش داد برای افزایش بهره‌وری واحد موارد صفحه بعد برای تحقیقات آتی پیشنهاد می‌شود:

با توجه به این‌که با مقدار CO معادل ۷۰۰ قسمت در میلیون برای تبدیل کامل استیلن دمای ورودی را باید افزایش داد. این کار در دمای ۷۷ درجه سلسیوس انجام شد (مطابق شکل (۱۳)) در این دما، استیلن به طور کامل تبدیل می‌شود. حال در این شرایط باید میزان تولید اتیلن را بررسی کرد.

با توجه به مقادیر به دست آمده از نتایج شبیه‌سازی می‌توان انتخاب‌گری را نیز محاسبه کرد. در جدول (۵) مقایسه بین انتخاب‌گری به دست آمده از داده‌های صنعتی و شبیه‌سازی درج شده است. آن‌گونه که مشخص است، با کنترل CO در مقوله حدود ۷۰۰ قسمت در میلیون و دمای ورودی ۷۷ درجه سلسیوس، می‌توان به گزینش‌پذیری حدود ۷۰ درصدی رسید. با محاسبه خطای نسبی برای گزینش‌پذیری حاصل از مدل و داده‌های صنعتی که به کمک فرمول ۱۰ محاسبه می‌شود، مقدار خطای نسبی حدود ۴٪ برآورد می‌شود که با داده‌های تجربی دقت و تطابق مطلوبی دارد.



شکل ۱۳. استیلن در طول راکتور در دمای ۷۷ درجه سلسیوس و ppm ۷۰۰ غلظت CO.

جدول ۵. مقایسه گزینش‌پذیری مدل و داده‌های صنعتی.

درصد	درصد مولی				مشخصه
	هیدروژن	استیلن	اتیلن	اتان	
انتخاب‌پذیری	۲۲/۹۵	۰/۶۷	۳۶/۶۷	۹/۰۵	ورودی راکتور
۶۹/۹۷	۲۲/۲۸	۰/۰	۳۷/۳۴	۹/۴۱	خروجی راکتور (شبیه‌سازی)
۷۲/۸۳	۲۲/۱۸	۰/۰	۳۷/۱۷	۹/۳۲	خروجی راکتور (تجربی)

- what needs to be done", *Catalysis today*, 25, 199-207, (1995).
- [10] Gryaznov, V., Smirnov, V., Ülin'KO M., "the development of catalysis by hydrogen-porous membranes", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 7, 224-234, (1981).
- [11] Itoh, N., Xu, W., Sathe, A., "Capability of permeate hydrogen through palladium-based membranes for acetylene hydrogenation", *Industrial & Engineering chemistry research*, 32, 2614-2619, (1993).
- [12] Yan, X., Bao, J., Yuan, Ch., Wheeler, J., Lin, W., -Y., Li, R., Jang, B., W., -L., "Gold on carbon and titanium oxides composites: Highly efficient and stable acetylene hydrogenation in large excess of ethylene", *Journal of Catalysis*, 344, 194-201, (2016).
- [13] Mosafer, M., Hafizi, A., Rahimpour, M. R., Bolhasani, A., "Optimization of regeneration protocol for Pd/Ag/ α -Al₂O₃ catalyst of the acetylene hydrogenation process using response surface methodology", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 1382-1391, (2016).
- [14] Huiran, Z., Xiaofeng, Y., Aiqin, W., Shu, M., Xiaoyan, L., Xiaoli, P., Yang, S., Lin, L., Yuan, T., Tao, Z., "Pd/ZnO catalysts with different origins for high chemoselectivity in acetylene semi-hydrogenation", *Chinese Journal of Catalysis*, 37, 692-699, (2016).
- [15] Zhao, B., Zhang, R., Huang, Z., Wang, B., "Effect of the size of Cu clusters on selectivity and activity of acetylene selective hydrogenation", *Applied Catalysis A: General*, 546, 111-121, (2017).
- [16] Al-Ammar, A. S., Webb, G., "Hydrogenation of acetylene over supported metal catalysts. Part 2. tracer study of deactivation phenomena", *Journal of Chemical Society*, 74, 657-664, (1978).
- [17] Mostoufi, N., Ghoorchian, A., Sotudeh-Gharebagh, R., "Hydrogenation of Acetylene Kinetic Studies and Reactor Modeling", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3, 1-17, (2005).
- [18] Menshchikov, V., Fal'kovich, Y. G., Aerov, M., "Hydrogenation kinetics of acetylene on a palladium catalyst in the presence of ethylene", *Kinetic Catalytic*, 16, (1976).
- [19] McGown, W. T., Kembal, C., Whan, D. A., "Hydrogenation of acetylene in excess ethylene on an alumina-supported palladium catalyst at atmospheric pressure in a spinning basket reactor", *Journal of Catalysis*, 51, 173-184, (1978).
- [20] Godinez, C., Cabanes, A., Villora, G., "Experimental study of the tail end selective hydrogenation of steam cracking C2- C3 mixture", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74, 84-93, (1996).
- [21] Szukiewicz, M., Kaczmarek, K., Petrous, R., "Modeling of fixed-bed reactor: two models of industrial reactor of selective hydrogenation of acetylene", *Chemical engineering science*, 53, 149-155, (1998).
- [22] Bond, G. C., "The role of carbon deposits in metal-catalysed reactions of hydrocarbons", *Applied Catalysis A: General*, 149, 3-25, (1997).
- شبیه‌سازی سیستم سردکننده بستر راکتور؛
- بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر و پارامترهای سینتیکی برای افزایش درصد تبدیل و بهره اتیلن؛
- تنظیم چیدمان کوره‌های مایع و گازی برای افزایش میزان هیدروژن و کربن مونوکسید در ورودی واحد هیدروژن‌دار کردن به منظور افزایش تبدیل؛
- تحقیق و توسعه در زمینه هیدروژن‌دار کردن استیلن عمدتاً در زمینه بهبود بازده حذف استیلن و کاهش هدر رفت استیلن است. تحقیقات قبلی بر بهبود دما و فشار بهینه، چیدمان و مکان قرار گیری راکتور، بهبود نسبت هیدروژن به استیلن، تغییر فرمول‌بندی کاتالیست متمرکز بوده است. رویکرد تحقیقات جدید در زمینه‌های راکتورهای غشایی و طراحی شکل کاتالیست با استفاده از رایانه است.

مراجع

- [1] Vincent, M. J., 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*, 217, 143-156, (2001).
- [2] Bond, G. C., *Catalysis by metals*, Academic Press, New York/London, (1962).
- [3] Bos, A. N. R., Botsma, E. S., Foeth, F., Sleyster, H. W. J., Westertep, K. R., "A kinetic study of the hydrogenation of ethyne and ethene on a commercial Pd/Al₂O₃ catalyst", *Chemical Engineering & Processing*, 32, 53-63, (1993).
- [4] Borodzinski, A., Cybulski, A., "The kinetic model of hydrogenation of acetylene-ethylene mixtures over palladium surface covered by carbonaceous deposits", *Applied Catalysis A: General*, 198, 51-66, (2000).
- [5] Gobbo, R., Soares, R. P., Lansarin, M. A., Secchi, A. R., Ferreira, J. M. P., "Modeling, simulation, and optimization of a front-end system for acetylene hydrogenation reactors", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21, 545-556, (2004).
- [6] Schbib, N. S., García, M. A., Gígola, C. E., Errazu, A. F., "Kinetics of front-end acetylene hydrogenation in ethylene production", *Industrial & engineering Chemistry research*, 35, 1496-1505, (1996).
- [7] Berndt, G., Thomson, S., Webb, G., "Hydrogenation of Acetylene over Supported Metal Catalyst. Part IV", *Journal of Chemical Society, Faraday Trans 1*, 79, 195-207, (1983).
- [8] Vincent, M. J., Gonzalez, R. D., "Selective hydrogenation of acetylene through a short contact time reactor", *AIChE Journal*, 48, 1257-1267, (2002).
- [9] Armor, J. N., "Membrane catalysis: Where is it now,