

مدل سازی و بهینه سازی پویای راکتورهای هیدروژناسیون استیلن با ساختار بخش انتهایی در واحد تولید الفین

محسن فرازی، محمد فارسی*، محمدرضا رحیم پور

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

چکیده: به دلیل تاثیر منفی استیلن بر کیفیت پلی اتیلن تولیدی و عمر کاتالیست فرآیند پلیمریزاسیون، حذف این ماده از جریان خروجی از واحدهای تولید اتیلن ضروری می باشد. لذا هدف اصلی از این پژوهش مدل سازی و بهینه سازی پویای راکتورهای هیدروژناسیون استیلن با ساختار بخش انتهایی با هدف کاهش استیلن در جریان خروجی می باشد. این فرآیند از دو راکتور کاتالیستی سری و یک مبدل خنک کننده در بین مراحل تشکیل شده است. در ابتدا، راکتورهای هیدروژناسیون استیلن بر اساس معادلات بقای جرم و انرژی و با در نظر گرفتن افت فعالیت کاتالیست در حالت پویا مدل سازی شد. با توجه به دقت بسیار پایین معادلات پیشنهاد شده جهت محاسبه فعالیت کاتالیست در منابع، رابطه ای جهت پیش بینی فعالیت کاتالیست پیشنهاد شده و ضرایب معادله با کمینه کردن انحراف بین نتایج مدل و داده های صنعتی به دست آمد. نتایج نشان داد افت فعالیت کاتالیست در راکتورها منجر به افزایش غلظت استیلن در خروجی از واحد تا ۲۳ بخش در میلیون می شود. بر اساس نتایج شبیه سازی میزان تبدیل استیلن در راکتور از حدود ۸۵٪ در ابتدای راه اندازی به ۴۰٪ در انتهای دوره عملیاتی رسید. لذا با هدف کنترل غلظت استیلن خروجی از واحد در زیر مقدار مجاز ۵ بخش در میلیون و بیشینه کردن نسبت اتیلن تولیدی به استیلن مصرفی، یک مسئله بهینه سازی پویا برنامه ریزی گردید. دمای خوراک و میزان هیدروژن تزریق شده به هر راکتور به عنوان متغیرهای تصمیم گیری انتخاب شده و مقادیر بهینه این متغیرها در طول چرخه عملیاتی سالانه راکتورها با استفاده از روش ژنتیک الگوریتم مشخص به دست آمد. نتایج نشان داد با توجه به قیود عملیاتی موجود، تنها در ۲۴۵ روز ابتدایی دوره امکان کنترل میزان استیلن خروجی در مقدار ۵ بخش در میلیون وجود دارد.

واژگان کلیدی: هیدروژناسیون استیلن، مدل سازی فرآیند، فعالیت کاتالیست، بهینه سازی پویا

KEYWORDS: Acetylene hydrogenation, Process modeling, Catalyst activity, Process optimization

مقدمه

و اشتغال زایی می باشد. اهمیت این صنعت و نیاز بسیاری از صنایع به تولیدات آن، منجر به پیش بینی طرح های پتروشیمی متعدد در راستای چهارچوب برنامه های توسعه اقتصادی کشور شده است.

جایگاه ویژه صنعت پتروشیمی در ایران، مرهون فعالیت های صورت گرفته در این صنعت در راستای تأمین نیازهای داخلی، امکان صادرات محصولات، و سهم بالای آن در ارز آوری

+E-mail: fars@shirazu.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

تاکنون مطالعات فراوانی بر روی کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند هیدروژناسیون استیلن انجام گرفته است. از جمله کاتالیست‌های توسعه داده شده در این فرآیند می‌توان به کاتالیست‌های کادمیوم، کلسیم، باریوم، استرانسیوم، منیزیم بر پایه اکسید کروم، روی و نیکل بر پایه آلومینا و سیلیکا، پالادیوم بر پایه آلومینا و همچنین مس بر پایه آلومینا و سیلیکا اشاره کرد [۴، ۵]. در این بین انتخاب‌پذیری و فعالیت بالا و مناسب فلز پالادیوم توسط بسیاری از محققان تایید شده است [۶]. کاتالیست نقره-پالادیوم بر پایه آلومینا یک مدل اصلاح شده از کاتالیست‌های پایه پالادیوم می‌باشد. اضافه کردن نقره به کاتالیست، منجر به بهبود بازده و انتخاب‌پذیری کاتالیست می‌شود [۷]. یکی از مشکلات اساسی در ارتباط با فرآیندهای کاتالیستی، افت فعالیت کاتالیست به دلیل مسموم شدن، رسوب ترکیبات سنگین و تخریب گرمایی کاتالیست می‌باشد [۸، ۹]. مسمومیت جذب شیمیایی بازگشت‌ناپذیر ترکیباتی نظیر گوگرد بر روی سطح کاتالیست می‌باشد که منجر به کاهش سطح فعال کاتالیست خواهد شد. رسوب‌گیری به عنوان دومین عامل مهم در کاهش فعالیت کاتالیست پدیده‌ای فیزیکی است که در طی آن سطح کاتالیست توسط کک و یا ترکیبات دیگر پوشانده می‌شود. تخریب گرمایی کاتالیست یک فرآیند حرارتی است که در نتیجه آن سطح کاتالیست شکل اصلی خود را از دیدگاه میکروسکوپی از دست می‌دهد. در فرآیند هیدروژناسیون کاتالیستی استیلن، تشکیل کک و ترکیبات هیدروکربنی سنگین بر روی سطح کاتالیست مهمترین عوامل افت فعالیت کاتالیست می‌باشند.

تحقیقات کمی در خصوص مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند هیدروژناسیون استیلن منتشر شده است. *سماواتی و همکاران* تاثیر نسبت هیدروژن به استیلن، فشار، دما و شدت جریان خوراک ورودی را بر روی تبدیل استیلن و انتخاب‌پذیری تولید اتیلن در فرآیند هیدروژناسیون استیلن مورد بررسی قرار دادند [۱۰]. آنها بر اساس داده‌های عملیاتی واحد صنعتی معادله‌ای برای پیش‌بینی فعالیت کاتالیست ارائه کردند. *گوبو^۴* و *همکاران* هیدروژناسیون استیلن به روش بخش ابتدایی را که از سه راکتور متوالی تشکیل شده بود بر اساس معادلات بقای جرم و انرژی مدل‌سازی کردند [۱۱]. بر اساس مدل توسعه داده شده، دمای بهینه ورودی به هر راکتور جهت بیشینه‌شدن میزان تولید اتیلن تعیین شد. *بهرامی و همکاران* فرآیند هیدروژناسیون استیلن به روش بخش انتهایی را بر اساس معادلات بقای جرم و انرژی در حالت پایا شبیه‌سازی کردند [۱۲]. مدل‌سازی بر اساس دو فرض صرف نظر از نفوذ محوری نسبت به

یکی از راهکارهای افزایش ارزش افزوده در صنعت پتروشیمی تبدیل ترکیباتی نظیر متان و اتان به ترکیباتی نظیر متانول و اتیلن می‌باشد. در این بین اتیلن به عنوان یکی از بارزترین محصولات پتروشیمی، در تولید محصولات زیادی نظیر پلی‌اتیلن، اتیلن گلاکول، استایرن، وینیل کلراید و متیل متاکریلات مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. در سال ۲۰۲۱ میلادی ظرفیت تولید اتیلن جهان در حدود ۲۱۶/۳۵ میلیون تن تخمین زده شده و پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۲۶ میلادی این ظرفیت بیش از ۷٪ رشد داشته باشد. در حال حاضر ایالات متحده آمریکا، عربستان سعودی، کره جنوبی و ایران بیش از ۵۰٪ ظرفیت تولید اتیلن جهان را در اختیار دارند.

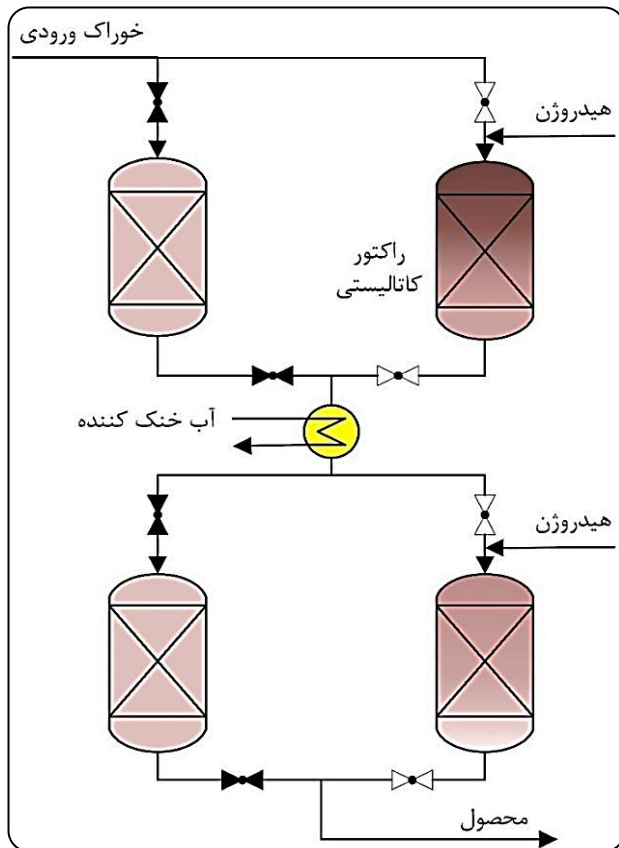
امروزه بخش عمده اتیلن از مسیر شکست گرمایی^۱ ترکیبات هیدروکربنی نظیر اتان و نفتا تولید می‌شود [۲]. لازم است اتیلن مورد استفاده جهت تولید ترکیبات پلیمری خلوصی بیشتر از ۹۹/۹ درصد داشته و میزان استیلن در جریان اتیلن تحت هیچ شرایطی بیشتر از ۵ بخش در میلیون نشود [۳]. وجود استیلن در خوراک ورودی به فرآیندهای پلیمریزاسیون اتیلن منجر به تغییر خواص پلیمر تولیدی شده و فعالیت کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند پلیمریزاسیون را کاهش می‌دهد. این مشکلات به همراه احتمال تشکیل استالدهید به عنوان ماده‌ای با خاصیت انفجاری، حذف استیلن از جریان اتیلن را امری بسیار ضروری و حیاتی ساخته است. حساسیت واحد پلیمریزاسیون اتیلن نسبت به میزان استیلن به حدی می‌باشد که در بسیاری از واحدهای پلیمریزاسیون اگر میزان استیلن بیشتر از حد قابل قبول باشد تمامی خوراک جهت سوختن به مشعل ارسال می‌شود. روش‌های حذف استیلن را می‌توان به دو دسته کلی استخراج و تبدیل کاتالیستی تقسیم کرد [۳]. از بین دو روش ذکر شده، تبدیل کاتالیستی استیلن بسیار مرسوم می‌باشد. فرآیند هیدروژناسیون کاتالیستی بر اساس پیکربندی و جایگاه به دو دسته بخش ابتدایی^۲ و بخش انتهایی^۳ تقسیم می‌شود. در فرآیند هیدروژناسیون به روش بخش ابتدایی گاز ورودی به بسترهای کاتالیستی هیدروژناسیون شامل هیدروژن مورد نیاز جهت واکنش‌های هیدروژناسیون می‌باشد و معمولاً نیاز به تزریق هیدروژن اضافی به خوراک وجود ندارد [۳]. در فرآیند هیدروژناسیون استیلن به روش بخش انتهایی بسترهای کاتالیستی پس از برج اتان‌زدا قرار گرفته و خوراک ورودی به راکتورها عاری از هیدروژن می‌باشد. برتری فرآیند هیدروژناسیون با پیکربندی به روش بخش انتهایی نسبت به فرآیند هیدروژناسیون به روش بخش ابتدایی، کنترل دقیق غلظت هیدروژن متناسب با میزان استیلن موجود در خوراک در کنار کنترل دمای واکنش می‌باشد که موجب بهبود انتخاب‌پذیری تولید اتیلن می‌گردد.

(۱) Thermal Cracking

(۳) Tail End

(۲) Front End

(۴) Gobbo



شکل ۱- نمای واحد هیدروژناسیون استیلن در واحد صنعتی

و در حالت پویا مدل سازی شده و معادله ای جهت پیش بینی میزان فعالیت کاتالیست توسعه داده می شود. سپس با استفاده از داده های عملیاتی، ثوابت معادله فعالیت کاتالیست توسعه داده شده محاسبه می گردد. در نهایت یک مسئله بهینه سازی پویا جهت بیشینه کردن نسبت تولید اتیلن به مصرف استیلن با در نظر گرفتن میزان تزریق هیدروژن و دمای ورودی به هر راکتور به عنوان متغیرهای تصمیم گیری در طول بازه عملیاتی برنامه ریزی می گردد.

شرح فرآیند

در شکل ۱ واحد هیدروژناسیون استیلن با ساختار بخش انتهایی نشان داده شده است. در این فرآیند همواره دو راکتور سری در حال انجام عملیات بوده و دو راکتور دیگر در حال احیا و یا در حالت آماده به کار می باشند. با توجه به گرمازا بودن واکنش های هیدروژناسیون و غلظت بالای استیلن در خوراک، استفاده از دو راکتور سری با سرمایش در بین مراحل از افزایش دما و آسیب دیدن کاتالیست جلوگیری کرده و سرعت تشکیل کک و روغن سبز^۴ را می کاهد.

حرکت توده ای گاز و عدم صرف نظر از آن انجام شد. نتایج نشان داد میزان خطای هر دو مدل در یک محدوده می باشد. دهقانی و همکاران فرآیندی جهت هیدروژناسیون استیلن با رویکرد افزایش عمر کاتالیست، کاهش مصرف انرژی و استفاده از امکانات موجود در فرآیند پیشنهاد دادند [۱۳]. نتایج نشان داد در صورت اعمال تغییرات مورد نظر بر روی سیستم، نرخ کاتالیست احیا شده سالانه در حدود ۳۳٪ کاهش خواهد یافت. قیامی و همکاران فرآیند هیدروژناسیون استیلن در ساختار بخش ابتدایی را که شامل سه راکتور سری همراه با خنک کننده در بین مراحل بود در شرایط پویا شبیه سازی کردند [۱۴]. نتایج شبیه سازی نشان داد اگرچه در دمای پایین مقدار انتخاب پذیری تولید اتیلن از استیلن بالا می باشد، اما به علت کاهش فعالیت کاتالیست مقدار استیلن در محصول خروجی با گذشت زمان از مقدار مجاز بالاتر می رود. لذا جهت جلوگیری از افزایش غلظت استیلن در محصول خروجی لازم است دمای خوراک ورودی به راکتورها جهت جبران اثر افت تبدیل استیلن، با گذشت زمان افزایش یابد. ریجو^۱ و همکاران یک مدل پویا جهت پیش بینی رفتار راکتور هیدروژناسیون استیلن با ساختار بخش ابتدایی ارائه کردند [۱۵]. آنها اثر دمای ورودی، شدت جریان حجمی و غلظت مونوکسید کربن را بر فعالیت و انتخاب پذیری کاتالیست بررسی کردند. مدل ارائه شده دقت خوبی در پیش بینی دما و غلظت استیلن خروجی از بستر سوم داشت. ژئی^۲ و همکاران با استفاده از مدل پویا و فیلتر کالمن^۳ توسعه یافته میزان فعالیت کاتالیست هیدروژناسیون استیلن را در یک راکتور صنعتی پیش بینی کردند [۱۶]. به دلیل حجم بالای محاسبات در فیلتر کالمن آنها روشی برای تخمین ثوابت معادله فعالیت کاتالیست ارائه کردند. روش پیشنهادی از دقت و سرعت کافی برخوردار بوده و هزینه محاسبات را کاهش داد. دهقانی و همکاران فرآیندی برای هیدروژناسیون استیلن ارائه کرده و کارایی فرآیند پیشنهادی را با واحد صنعتی موجود در یک پتروشیمی مورد مقایسه قرار دادند [۱۷]. نتایج نشان داد با حفظ کیفیت محصول تولیدی، میزان عمر کاتالیست در فرآیند پیشنهادی ۵۰٪ بیشتر از ساختار فعلی خواهد بود.

هدف اصلی از این پژوهش مدل سازی و بهینه سازی پویای راکتورهای هیدروژناسیون استیلن با ساختار بخش انتهایی در یک پتروشیمی داخلی می باشد. با توجه به بررسی های انجام شده، مدل های ارائه شده جهت پیش بینی فعالیت کاتالیست هیدروژناسیون استیلن از دقت کافی برخوردار نبوده و در نتیجه نتایج مدل سازی و بهینه سازی پویا قابل اعتماد نمی باشد. در این راستا فرآیند هیدروژناسیون استیلن بر اساس معادلات بقای جرم و انرژی

(۱) Rijo

(۳) Kalman Filter

(۲) Xie

(۴) Green Oil

تاکنون مطالعات زیادی برای یافتن و ارائه مدل سینتیکی و رابطه سرعت واکنش‌های هیدروژناسیون انجام گردیده است. در این تحقیق از مدل سینتیکی ارائه شده توسط موستوفی و همکاران به دلیل تطابق شرایط توسعه سرعت واکنش هیدروژناسیون استیلن در حضور کاتالیست پالادیم با شرایط عملیاتی واحد استفاده خواهد شد [۱۸].

کاهش فعالیت کاتالیست

تشکیل کک بر روی سطح کاتالیست یک واکنش نامطلوب در فرآیندهای تبدیل ترکیبات هیدروکربنی می‌باشد. کک و ترکیبات سنگین بطور فیزیکی تمایل به پوشاندن سطح کاتالیست و مسدود کردن خلل و فرج درون کاتالیست داشته و در نهایت منجر به کاهش فعالیت کاتالیست می‌شوند [۶]. در این تحقیق جهت پیش‌بینی فعالیت کاتالیست، یک مدل درجه یک پیشنهاد شده و ثوابت آن بر اساس داده‌های عملیاتی محاسبه شده است.

$$\frac{da}{dt} = -k_D \times C_{C_2H_2}^n a \quad (۶)$$

مدل‌سازی فرآیند

به منظور بررسی دقیق تغییرات غلظت و دما در بسترها، لازم است تا راکتورها بر اساس معادلات بقای جرم و انرژی در حالت پویا مدل‌سازی شوند. جهت مدل‌سازی سیستم، راکتورها در راستای محور شبکه‌بندی شده و معادلات بقای جرم و انرژی در حالت پویا برای یکی از المان‌ها نوشته می‌شود. در این پژوهش از فرضیات زیر در مرحله توسعه مدل ریاضی حاکم بر سیستم استفاده شده است.

- با توجه به بزرگ بودن عدد رینولدز، رژیم جریان قالبی در نظر گرفته شده است. لازم به ذکر است متوسط عدد رینولدز کاتالیست ۱۵۵۰۸/۶ به دست آمد.
- با توجه به حرکت محوری گاز و بزرگ بودن عدد رینولدز، از مدل یک بعدی استفاده شده است.
- با توجه به کوچک بودن عدد میرز^۱ از مقاومت انتقال جرم در فاز گاز صرف نظر شده است. لازم به ذکر است مقدار متوسط عدد میرز ۰/۰۵ به دست آمد.
- با توجه به کوچک بودن عدد وایز-پراتر^۲ از مقاومت انتقال جرم داخلی کاتالیست صرف نظر شده است. حداکثر مقدار عدد وایز-پراتر با ۰/۰۲ به دست آمد.
- راکتورها به صورت کاملاً عایق فرض شده‌اند و از انتقال حرارت با محیط صرف نظر شده است.

جدول ۱- مشخصات راکتور و کاتالیست مورد استفاده در راکتورهای هیدروژناسیون استیلن در یک پتروشیمی داخلی [۱۳]

۳،۹۲	قطر (متر)	راکتور
۳،۳۵	ارتفاع (متر)	
۰،۴	تخلخل بستر	کاتالیست
	نوع کاتالیست	
۴	قطر (میلی‌متر)	
۰،۶	تخلخل کاتالیست	
۱۴۰۰	چگالی کاتالیست (کیلوگرم بر مترمکعب)	
۱۰۰۰	ظرفیت گرمایی ویژه کاتالیست (ژول بر کیلوگرم بر کلون)	
۴۰	سطح ویژه کاتالیست (متر مربع بر گرم)	

در این فرآیند پس از یک دوره کاری، هر دو راکتور اول و دوم که کاتالیست‌های آنها غیرفعال شده است به مرحله احیا رفته و خوراک به راکتورهای حاوی کاتالیست احیا شده ارسال می‌شود. در جدول ۱ مشخصات طراحی راکتورها و کاتالیست مورد استفاده در فرآیند نشان داده شده است.

سینتیک واکنش

هیدروژناسیون استیلن واکنشی تعادلی و گرمازا است که در حضور کاتالیست پالادیوم بر روی آلومینا روی می‌دهد. در طی واکنش هیدروژناسیون، استیلن به عنوان محصول جانبی و نامطلوب کوره‌های شکست، با هیدروژن واکنش داده و تبدیل به اتیلن می‌شود. علاوه بر واکنش هیدروژناسیون استیلن، تعداد نسبتاً زیادی از واکنش‌های جانبی نیز در حضور کاتالیست رخ می‌دهند. هیدروژناسیون اتیلن به اتان، هیدروژناسیون مستقیم استیلن به اتان، هیدروژناسیون ناقص استیلن، الیگومریزاسیون استیلن و تولید ۳ و بوتادین مهمترین واکنش‌های نامطلوب در این راکتورها می‌باشد [۶]. معادله واکنش‌ها بصورت زیر می‌باشد.



(۱) Meras Number

(۲) Meras Number

با توجه به شرایط عملیاتی و طراحی، دمای ورودی به هر بستر و همچنین میزان هیدروژن تزریقی به هر راکتور به عنوان متغیرهای تصمیم‌گیری انتخاب شده‌اند. از آنجا که حضور استیلن در محصول خروجی منجر به کاهش کیفیت محصول در واحدهای پلیمری بعدی خواهد شد لازم است غلظت استیلن خروجی از واحد از حد مجاز ۵ بخش در میلیون تجاوز ننماید. افزایش دما در این فرآیند موجب غیر فعال شدن کاتالیست شده و نرخ تشکیل کک را افزایش می‌دهد. همچنین افزایش غلظت هیدروژن در خوراک موجب افزایش هزینه‌های عملیاتی و تبدیل بخشی از اتیلن به اتان و کاهش انتخاب پذیری تولید اتیلن خواهد شد. لذا محدودیت‌ها و قیود عملیاتی به صورت زیر در مسئله برنامه‌ریزی شده اعمال شده است. لازم به ذکر است مقدار حد بالا و حد پایین قیود موجود در مسئله بهینه‌سازی برنامه‌ریزی شده بر اساس اعلام نظر سازنده کاتالیست و طراح واحد انتخاب شده است.

$$C_{C_2H_2, Outlet} \leq 5 \text{ ppm} \quad (11)$$

$$\Delta T_{Bed} \leq 55^\circ C \quad (12)$$

$$T_{Out} \leq 120^\circ C \quad (13)$$

$$C_{H_2} / C_{C_2H_2} \geq 1 \quad (14)$$

$$1 \leq \left(\frac{C_{H_2}}{C_{C_2H_2}} \right)_{Lead Bed} \leq 3 \quad (15)$$

$$1 \leq \left(\frac{C_{H_2}}{C_{C_2H_2}} \right)_{Gurd Bed} \leq 9 \quad (16)$$

روش بهینه‌سازی

در این بخش جهت تعیین شرایط عملیاتی بهینه فرآیند هیدروژناسیون استیلن از روش ژنتیک الگوریتم^۲ استفاده شده است [۲۰]. الگوریتم ژنتیک به عنوان یک روش تکاملی مبتنی بر تکنیک‌های زیست‌شناسی فرگشتی مانند وراثت، جهش و اصول انتخاب طبیعی داروین بنا نهاده شده است. در این روش ابتدا یک جمعیت اولیه انتخاب شده و بر اساس مقدار تابع هدف در این نقاط، جمعیت اصلاح می‌شود. سپس بر اساس روش‌های ترکیب^۳ و جهش^۴ جمعیت تکمیل شده و عملیات انتخاب تکرار می‌شود. با تکرار این عملیات جمعیت اصلاح شده و جواب‌ها به سمت نقطه بهینه حرکت خواهند کرد. در این تحقیق جهت اطمینان از صحت نتایج بهینه‌سازی،

در نهایت با توجه به فرضیات انجام شده، موازنه جرم و انرژی حاکم بر سیستم به صورت زیر خواهد بود. لازم به ذکر است موازنه جرم برای تمام اجزاء شرکت کننده در واکنش‌ها نوشته شده است.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{U_g}{A_c} \frac{\partial C_i}{\partial z} + \rho_B \sum_{j=1}^N a r_{i,j} \quad (7)$$

$$F_t C_t A_c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{F_t C_p}{A_x} \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_B \sum_{j=1}^M a r_j (-\Delta H_j) \quad (8)$$

محاسبه دقیق افت فشار در فرآیندها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش افت فشار در بسترها بر اساس معادله تالماج محاسبه شده است [19].

$$\frac{dP}{dz} = \left(\frac{150}{Re} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + \frac{4.2}{Re^{1/6}} \frac{(1-\varepsilon)^{1.166}}{\varepsilon^3} \right) \frac{u^2 \rho}{D_p} \quad (9)$$

حل عددی معادلات

معادلات بقای جرم و انرژی با معادلات سینتیکی، افت فعالیت کاتالیست و معادلات کمکی جهت محاسبه خواص فیزیکی و حرارتی ترکیب شده و یک دسته معادلات پاره‌ای غیرخطی ناهمگن تولید می‌شوند. جهت حل این معادلات از روش اختلافات محدود^۱ استفاده شده است. ابتدا معادلات بقای جرم و انرژی در حالت پایا حل شده و شرایط اولیه دما و غلظت در هر المان محاسبه می‌شود. سپس معادلات بقای جرم و انرژی در حالت پویا به صورت اختلاف در راستای مکان و زمان نوشته شده و به روش‌های عددی حل خواهند شد. با حل معادلات امکان تعیین غلظت و دما در هر نقطه از راکتور و در هر زمان وجود خواهد داشت.

بهینه‌سازی فرآیند

بهینه‌سازی یافتن شرایط عملیاتی مناسب جهت رسیدن به یک هدف مشخص می‌باشد. اصلی‌ترین هدف در فرآیند هیدروژناسیون استیلن، بیشینه‌کردن تبدیل استیلن و تولید اتیلن می‌باشد. بر این اساس انتخاب‌پذیری تولید اتیلن به صورت نسبت اتیلن تولیدی به استیلن مصرف شده تعریف و به عنوان تابع هدف در نظر گرفته شده است. بر این اساس تابع هدف در نظر گرفته شده به صورت زیر است:

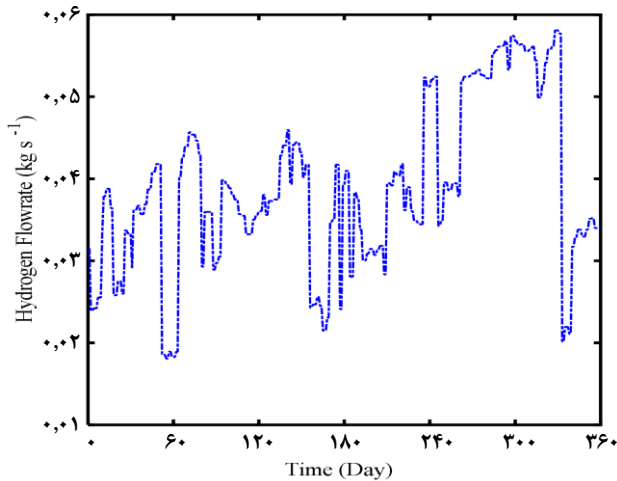
$$J = \max \int_0^t \frac{F_{C_2H_4, Outlet} - F_{C_2H_4, Inlet}}{F_{C_2H_2, Inlet} - F_{C_2H_2, Outlet}} dt \quad (10)$$

(۱) Finite Difference

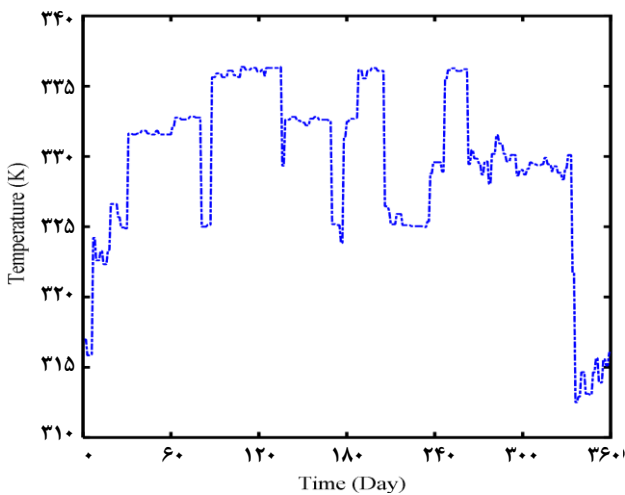
(۲) Cross Over

(۳) Genetic Algorithm

(۴) Mutation



شکل ۲- مقدار هیدروژن تزریقی به راکتور اول در راکتور صنعتی



شکل ۳- دمای جریان ورودی به راکتور اول در راکتور صنعتی

بر اساس نتایج به دست آمده، میزان قدرمطلق خطای نسبی مدل در پیش‌بینی میزان تبدیل استیلین بر اساس ۳۴۰ داده مورد استفاده ۷/۸۶ درصد و بر اساس ۴۰ داده ارزیابی ۸/۵۲ درصد می‌باشد. بر اساس نتایج شبیه‌سازی فعالیت کاتالیست با گذشت زمان کاسته شده و میزان تبدیل استیلین از ۸۵٪ به ۴۰٪ کاهش می‌یابد. کاهش میزان تبدیل استیلین موجب افزایش غلظت استیلین در جریان خروجی از راکتور دوم شده و بر خواص پلیمر تولیدی تاثیر نامطلوبی خواهد گذاشت.

بهینه‌سازی فرآیند

افزایش غلظت استیلین خروجی از راکتور دوم به مقداری بالاتر از حد مجاز و افت فعالیت کاتالیست، ضرورت انجام مطالعات بهینه‌سازی را بیش از پیش نمایان می‌کند. در این بخش بر اساس مسئله بهینه‌سازی برنامه‌ریزی شده شرایط عملیاتی بهینه فرآیند

تعداد جمعیت اولیه و عملیات تکرار به ترتیب ۲۰۰ و ۸۰۰ انتخاب شدند. همچنین نرخ جهش و کسر تقاطع در الگوریتم ژنتیک به ترتیب ۰/۰۱ جمعیت اولیه و ۰/۸ انتخاب گردید. از آنجا که الگوریتم‌های تکاملی می‌توانند دچار عدم ثبات در پاسخ گردند جهت اطمینان از صحت نتایج حاصل از بهینه‌سازی، عملیات بهینه‌سازی سه مرتبه تکرار شد.

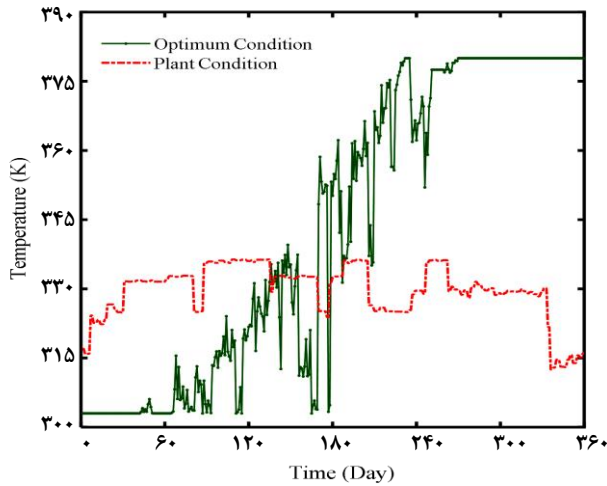
بحث و نتایج

توسعه مدل فعالیت کاتالیست

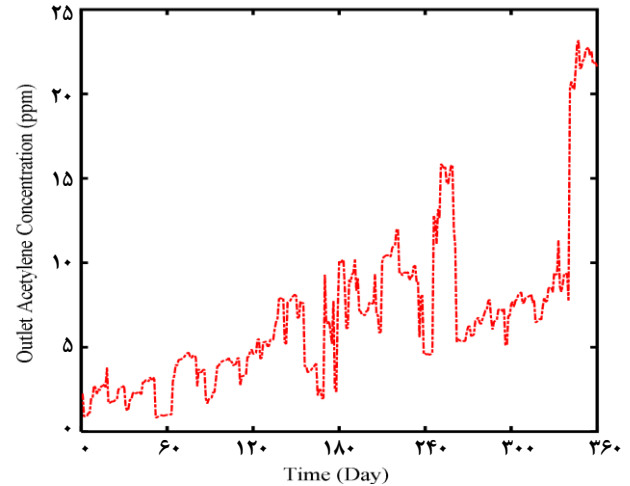
با توجه به بررسی‌های انجام شده، مدلی جامع و دقیق جهت پیش‌بینی نرخ غیرفعال شدن کاتالیست یافت نشد. با توجه به افت فعالیت کاتالیست در اثر رسوب کک و کاهش سطح فعال آن، معادله‌ای درجه اول جهت پیش‌بینی فعالیت کاتالیست توسعه داده شده است. از آنجا که تشکیل کک یکی از عوامل کاهش فعالیت کاتالیست است، غلظت استیلین نیز در مدل پیشنهادی وارد شد. در این راستا یک مسئله بهینه‌سازی با هدف کمینه‌کردن میزان اختلاف غلظت استیلین در خروجی از راکتور با نتایج حاصل از مدل برنامه‌ریزی گردید. در واقع بر اساس معادلات بقای جرم و انرژی و بر اساس اطلاعات خوراک ورودی، پارامترهای معادله افت فعالیت کاتالیست به قسمی تعیین شده‌اند که اختلاف غلظت استیلین محاسبه شده بر اساس مدل و غلظت خروجی از راکتورها در واحد صنعتی کمینه گردد. نمودارهای ۲ و ۳ مقدار هیدروژن و دمای جریان ورودی به راکتور اول را در طول یک دوره عملیاتی نشان می‌دهند. بر اساس داده‌های جمع‌آوری شده از واحد مورد مطالعه، شدت جریان جرمی خوراک در طی دوره عملیاتی در محدود ۴۴ تا ۷۱ کیلوگرم بر ثانیه متغیر بوده و درصد مولی استیلین در خوراک نیز در محدوده ۰/۴۵ تا ۰/۸۵ قرار دارد. همچنین جهت کنترل غلظت استیلین در جریان خروجی از راکتور دوم، دمای خوراک ورودی به راکتورهای اول و دوم در محدوده ۴۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد تغییر داده شده است. همانگونه که مشخص است، شرایط ورودی فرآیند متغیر بوده و این تغییرات در کل بازه عملیاتی قابل مشاهده می‌باشد.

جهت محاسبه ثوابت مدل پیش‌بینی فعالیت کاتالیست از ۳۶۰ داده موجود ۳۲۰ داده جهت محاسبه ثوابت استفاده شده و ۴۰ داده در مرحله بررسی صحت مدل مورد استفاده قرار گرفته است. با اجرای فرآیند بهینه‌سازی، ضرایب مدل غیرفعال شدن کاتالیست به صورت زیر مشخص گردید. جهت محاسبه مقدار ثوابت معادله فعالیت کاتالیست از روش ژنتیک الگوریتم با تعداد جمعیت اولیه و تعداد عملیات تکرار به ترتیب ۱۰۰ و ۲۰۰ استفاده شده است.

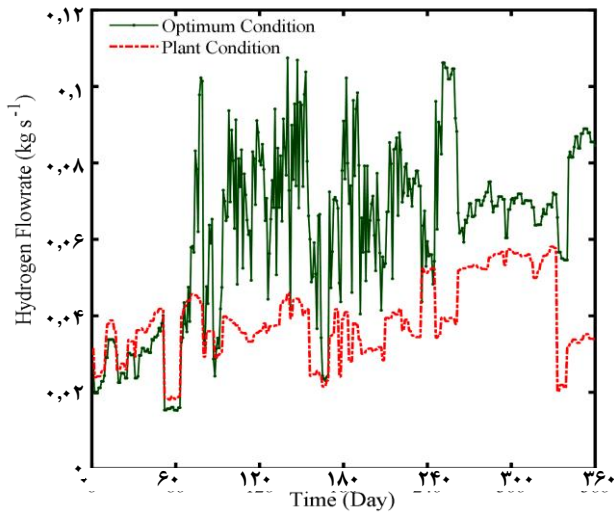
$$\frac{da}{dt} = -5.7 \times 10^{-3} C_{C_2H_2}^{0.09} a \quad (16)$$



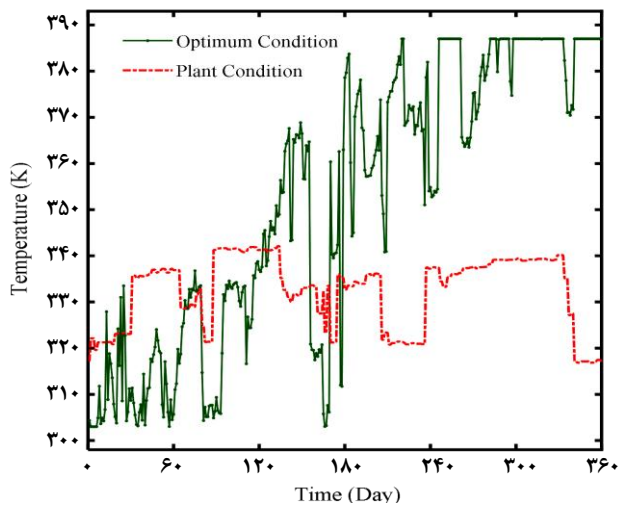
شکل ۵- تغییرات دمای ورودی به راکتور اول در شرایط بهینه و معمول



شکل ۴- غلظت استیلین خروجی از راکتور دوم در حالت معمول

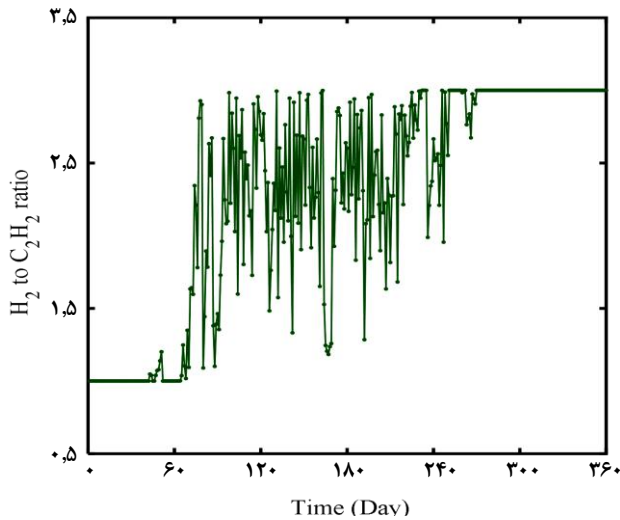


شکل ۶- مقدار هیدروژن تزریقی به راکتور اول در شرایط بهینه و معمول

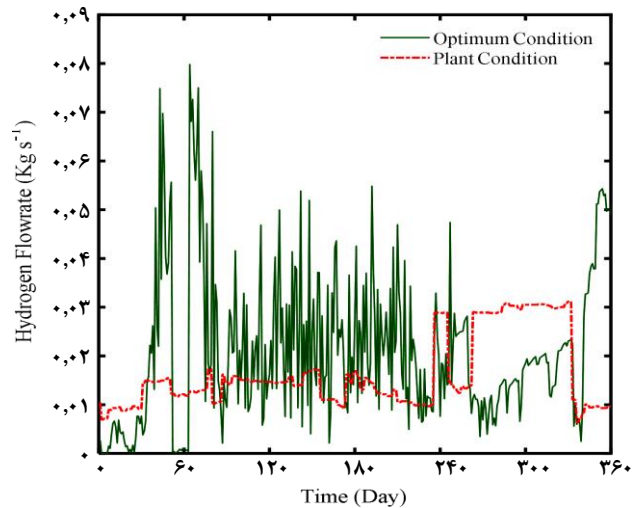


شکل ۷- دمای جریان ورودی به راکتور دوم در شرایط بهینه و معمول

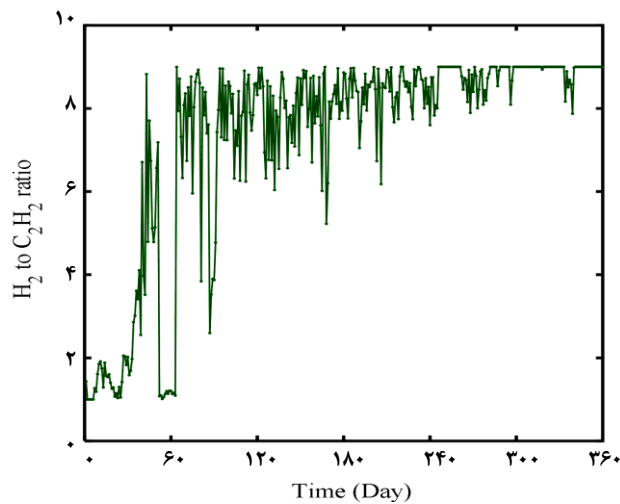
محاسبه شده و میزان غلظت هیدروژن و دمای ورودی به هر راکتور در طی بازه عملیاتی آرایه شده است. در شکل ۴ غلظت استیلین خروجی از بستر دوم در واحد صنعتی نشان داده شده است. نتایج شبیه سازی نشان می دهد در واحد مورد مطالعه بعد از ۱۲۰ روز غلظت استیلین در جریان خروجی از راکتور دوم به بالاتر از ۵ بخش در میلیون رسیده و در انتهای دوره عملیاتی غلظت این ماده به حدود ۲۳ بخش در میلیون می رسد. همانطور که مشاهده می شود غلظت استیلین خروجی از واحد هیدروژناسیون در شرایط فعلی بیشتر از ۵ بخش در میلیون می باشد که نشانگر فاصله شرایط عملیاتی از حالت بهینه است. لذا فرآیند بهینه سازی با هدف یافتن شرایط عملیاتی مناسب بر اساس شرایط فعلی کاتالیست ها و خوراک ورودی به واحد انجام گرفت. از جمله مزیت های فرآیند بهینه سازی انجام شده، اولویت بندی در اعمال تغییر در پارامترهای عملیاتی فرآیند است. در این تحقیق به دلیل اثر مثبت افزایش غلظت هیدروژن بر جلوگیری از افت فعالیت کاتالیست، تغییر در میزان هیدروژن تزریق شده جهت رسیدن به هدف مورد نظر نسبت به افزایش دمای جریان ورودی به هر بستر در اولویت قرار گرفت. با اجرای این استراتژی می توان دمای عملیاتی بسترها را کاهش داد تا علاوه بر افزایش طول عمر کاتالیست ها، از واکنش های جانبی و نامطلوبی که منجر به تشکیل کک و همچنین کاهش خلوص محصول نهایی می شوند جلوگیری نمود. شکل های ۵ تا ۸ مقدار تزریق هیدروژن و دمای جریان ورودی به راکتورهای اول و دوم را در شرایط معمول و شرایط بهینه نشان می دهند. همانطور که مشاهده می شود جهت جبران افت فعالیت کاتالیست و جلوگیری از افزایش غلظت استیلین در خروجی از راکتور دوم، لازم است دمای عملیاتی جریان ورودی و میزان هیدروژن تزریق شده به هر راکتور افزایش یابد.



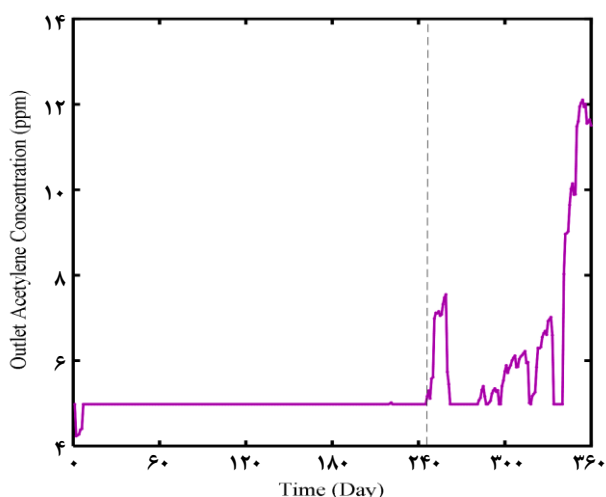
شکل ۹- نسبت هیدروژن به استیلن در ورودی راکتور اول در حالت بهینه



شکل ۸- مقدار هیدروژن تزریقی به راکتور دوم در شرایط بهینه و معمول



شکل ۱۰- نسبت هیدروژن به استیلن در ورودی راکتور دوم در حالت بهینه



شکل ۱۱- غلظت استیلن خروجی از راکتور دوم در حالت بهینه

در شکل‌های ۹ و ۱۰ نسبت هیدروژن به استیلن در ورودی راکتورهای اول و دوم در شرایط بهینه نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نسبت هیدروژن به استیلن در جریان ورودی به راکتورهای اول و دوم بعد از ۲۴۵ روز به بالاترین حد مجاز ممکن رسیده است. از آنجا که بر اساس استوکیومتری واکنش، تبدیل هر مول استیلن نیاز به یک مول هیدروژن دارد حداقل نسبت هیدروژن به استیلن در ورودی به راکتور یک تعیین شده است. در شکل ۱۱ غلظت استیلن خروجی از بستر دوم در شرایط بهینه نشان داده شده است. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد با اعمال شرایط بهینه بر روی سیستم غلظت استیلن خروجی از بستر دوم در ۲۴۵ روز ابتدایی در محدوده مجاز قرار دارد. اما میزان استیلن خروجی از واحد در انتهای دوره عملیاتی از مقادیر مجاز عبور کرده و به مقادیر بیشتر از ۵ بخش در میلیون خواهد رسید. با توجه به اینکه هیدروژن تزریقی و دمای خوراک ورودی به راکتورها در شرایط بهینه در انتهای دوره عملیاتی به بالاترین حد مجاز خود رسیده‌اند؛ لذا غلظت استیلن در جریان خروجی در انتهای دوره از حد مجاز خود فراتر رفته است. با این وجود اعمال شرایط بهینه محاسبه شده نتایج مناسب‌تری نسبت به سیستم معمول ارائه کرده است. برای حل مشکل غلظت بالای استیلن در انتهای بازه کاری دو راهکار عملیاتی افزایش حد مجاز تزریق هیدروژن به سیستم و کاهش بازه زمانی عملیاتی بسترها وجود دارد. لذا بر اساس نتایج تحقیق حاضر و با توجه به شدت جریان خوراک و غلظت استیلن ورودی به فرآیند لازم است بعد از ۲۴۵ روز عملیاتی فرایند هیدروژناسیون متوقف و بسترها جابجا گردند.

نتیجه گیری

در این پژوهش فرآیند هیدروژناسیون اتیلن بر اساس معادلات بقای جرم و انرژی و در حالت پویا مدل سازی شد. در قدم اول، با استفاده از داده های صنعتی و بر اساس مدل ریاضی توسعه داده شده رابطه ای برای پیش بینی فعالیت کاتالیست ارائه شد. نتایج شبیه سازی نشان داد به دلیل افت فعالیت کاتالیست در شرایط فعلی بعد از ۱۲۰ روز عملیاتی غلظت استیلن در جریان خروجی از راکتور دوم به بالاتر از ۵ بخش در میلیون رسیده و در انتهای دوره عملیاتی غلظت این ماده به حدود ۲۳ بخش در میلیون نزدیک شد. در ادامه جهت پیشینه شدن میزان انتخاب پذیری تولید اتیلن و جلوگیری از افزایش غلظت استیلن به بیش از مقدار مجاز ۵ بخش در میلیون، یک مسئله بهینه سازی پویا برنامه ریزی شد. نتایج شبیه سازی نشان داد با اعمال شرایط بهینه بر روی فرآیند غلظت استیلن خروجی از بستر دوم در ۲۴۵ روز ابتدایی دوره عملیاتی در محدوده مجاز کنترل خواهد شد. با توجه به اینکه هیدروژن ترریق شده و دمای خوراک ورودی در انتهای دوره عملیاتی به بالاترین حد مجاز خود رسیده اند؛ لذا امکان کنترل غلظت استیلن در روزهای پایانی دوره عملیاتی وجود نداشته و لازم است عملیات تغییر چرخه در روز ۲۴۵ انجام شود.

فهرست علائم و نشانه ها

A_c	سطح مقطع راکتور (متر مربع)
a	فعالیت کاتالیست
C_p	ظرفیت گرمایی ویژه (ژول بر
C_i	غلظت جزء i در جریان گاز (مول بر
D_p	قطر کاتالیست (میلی متر)
F	شدت جریان مولی (مول بر ثانیه)
k_D	ضریب فعالیت کاتالیست (بر واحد
P	فشار (پاسکال)
Re	عدد بدون بعد رینولدز
r_i	سرعت واکنش (کیلو مول بر
T	دما (کلوین)
t	زمان (ثانیه)
U_g	سرعت ظاهری (متر بر ثانیه)
z	طول راکتور (متر)
	حروف یونانی
ε	کسر خالی بستر کاتالیست
ρ_B	دانسیته بستر کاتالیست (کیلوگرم بر
ΔH_j	آنتالپی واکنش (ژول بر مول)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۰۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۱/۲۰

مراجع

- [1] سردشتی بیرجندی، محمدرضا؛ صادقی، جعفر؛ شهرکی، فرهاد، شبیه سازی، کنترل و آنالیز حساسیت کوره های شکست حرارتی واحد الفین پتروشیمی مروارید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۲(۳)**: ۳۷۱ تا ۳۸۵ (۱۴۰۲)
- [2] Razani S., Farsi M., Rahimpour M.R., Bolhassani A., [Improving Cracking Severity in an Ethane Thermal Cracker Based on Dynamic Optimization Considering Process Limitations, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering](#), **40(4)**: 1277-1288 (2011)
- [3] Rahimpour M., Dehghani O., Gholipour M., Yancheshmeh M.S., Haghghi S.S., Shariati, A., [A Novel Configuration for Pd/Ag/ \$\alpha\$ -Al₂O₃ Catalyst Regeneration in the Acetylene Hydrogenation Reactor of a Multi Feed Cracker, Chemical Engineering Journal](#), **198**: 491-502 (2012)
- [4] Müller H., Deller K., Vollheim G., Kühn W., [Die Selektive Hydrierung von Acetylen im Herstellungsverfahren Für Vinylchlorid, Chemie Ingenieur Technik](#), **59(8)**: 645-647 (1987)
- [5] Mostoufi N., Ghoorchian A., Sotudeh-Gharebagh R., [Hydrogenation of Acetylene: Kinetic Studies and Reactor Modeling, International Journal of Chemical Reactor Engineering](#), **3(1)**: 1-17 (2005)
- [6] Parhoudeh M. Mathematical Modeling, Optimization and Reconfiguration of Acetylene hydrogenation reactor in tail-end system, PhD Thesis, Shiraz University, 2003

- [7] Mei D., Neurock M., Smith C.M., [Hydrogenation of Acetylene–Ethylene Mixtures Over Pd and Pd–Ag Alloys: First-Principles-Based kinetic Monte Carlo Simulations](#), *Journal of Catalysis*, **268**(2): 181-195 (2009)
- [8] Fogler H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall International, New Jersey (2003)
- [9] Argyle M.D., Bartholomew C.H., [Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: a Review](#), *Catalysts*, **5**(1): 145-269 (2015)
- [10] Samavati M., Ebrahim H.A., Dorj Y., [Effect of the Operating Parameters on the Simulation of Acetylene Hydrogenation Reactor with Catalyst Deactivation](#), *Applied Catalysis A: General*, **567**: 45-55 (2018)
- [11] Gobbo R., Soares R.D.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**(4): 545-556 (2004)
- [12] Bahrami S., Seifolahi M., Ghanaat F., Rahmani S., [Modeling of Fixed-Bed Reactor for Hydrogenation of Acetylene in the Olefin Unit's](#), *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering*, **88**: 54-58 (2015)
- [13] Dehghani O., Parhoudeh M., Rahimpour M.R., Raeissi S., [A New Configuration in the Tail-End Acetylene Hydrogenation Reactor to Enhance Catalyst Lifetime and Performance](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **65**: 8-21 (2016)
- [۱۴] قیامی، طه؛ شهرکی، فرهاد؛ صادقی، جعفر؛ بیات، مهدی، [بررسی مسیر دمایی بهینه پویا برای راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن، نشریه مدل‌سازی در مهندسی، ۲۰\(۶۹\): ۷۱-۸۰ \(۱۴۰۰\)](#)
- [15] Rijo B., Lemos F., Fonseca I., Vilelas A., [Development of a Model for an Industrial Acetylene Hydrogenation Reactor Using Plant Data – Part I](#), *Chemical Engineering Journal*, **379**: 122390-122398 (2020)
- [16] Xie F.M., Xu F., Liang Z.S., Luo X.L., [Online Estimation for Catalyst Activity of Acetylene Hydrogenation Reactor](#). *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **15**(2): 2406-2414 (2020).
- [17] Dehghani O., Bolhasani A., Hosseini S., Darvishi A., [Process Intensification of Selective Acetylene Hydrogenation Reactor by Bed Configuration Change: A Case Study of an Ethylene Plant](#). *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, **1**(7): 100321 (2023).
- [18] Mostoufi N., Ghoorchian A., Sotudeh-Gharebagh R., [Hydrogenation of Acetylene: Kinetic Studies and Reactor Modeling](#). *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. **3**(1) Aug (2005)
- [19] Tallmadge J.A., [Packed Bed Pressure drop—An Extension to Higher Reynolds Numbers](#), *AIChE Journal*, **16**(6): 1092-1093 (1970)
- [20] Katoch S., Chauhan S.S., Kumar V., [Multimedia Tools and Applications, A Review on Genetic Algorithm: Past, Present, and Future](#). *Multimedia Tools and Applications*, **80**: 8126-8091(2021)