

شبه سازی و مقایسه رفتار راکتور هیدروژناسیون استیلن در واحد تولید اتیلن در دو حالت شبه هموژن و هتروژن

محمد سماواتی^۱، حبیب آل ابراهیم

^۱کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر؛ farzadsamavati@aut.ac.ir
^۲دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر؛ alebrm@aut.ac.ir

چکیده

در حال حاضر اتیلن گسترده ترین الفین تولیدی در جهان است و به عنوان خوراک تعداد بسیار زیادی از واحدهای پلیمریزاسیون ایفای نقش می کند، از آنجائیکه استیلن همراه اتیلن به عنوان یک مسموم کننده جدی کاتالیست های واحدهای پلیمریزاسیون به شمار می رود، از این رو باید حذف شود و عمل حذف از طریق هیدروژناسیون آن به محصول مفید اتیلن در راکتور هیدروژناسیون صورت می گیرد، بنابراین این راکتور از اهمیت بسیار ویژه ای در صنایع پتروشیمی برخوردار می باشد.

در مقاله پیش رو شبهه سازی رفتار راکتور کاتالیستی بستر ثابت هیدروژناسیون استیلن به صورت آدیاباتیک، یک بعدی در راستای طول و با صرف نظر از افت فشار و پدیده پراکندگی در راستای طول و شعاع در دو حالت شبه هموژن و هتروژن انجام و با یکدیگر مقایسه شده است. پس از نشان دادن تطابق قابل قبول در نتایج بدست آمده از دو حالت یادشده، نقش پارامترهای تاثیرگذار از جمله دمای ورودی در مقادیر ۳۰۲، ۳۱۰ و ۳۱۸ K، بر رفتار راکتور در حالت شبه هموژن بررسی شده است. همچنین با توجه به پیچیدگی سینتیک این فرایند مروری بر مدل سینتیکی ارائه شده پیرامون راکتور هیدروژناسیون استیلن صورت گرفته و مکانیزم این مدل سینتیکی شرح داده می شود.

کلمات کلیدی

هیدروژناسیون استیلن، شبهه سازی، شبه هموژن و هتروژن، سینتیکی

Simulation and Comparison of Acetylene Hydrogenation Reactor Behavior in Pseudo-homogeneous and Heterogeneous Models

M.samavati, H.Ale Ebrahim

Amirkabir University of Technology

ABSTRACT

Ethylene is the most comprehensive olefin production in the world and used as feedstock of many polymerization plants for various high, medium, low-density polymers production. Therefore, acetylene hydrogenation reactor has a special importance in petrochemical industries because of acetylene removal, as intensive poison for polymerization catalysts is carried out in this reactor.

In this work, the Pseudo homogeneous and Heterogeneous simulation of acetylene hydrogenation reactor carried out and compared under condition such as adiabatic, one-dimensional axial direction with neglecting pressure drop and dispersion phenomena in axial and radial directions. After observation of satisfying compatibility between obtained results from two mentioned models, the role of affecting of parameters including inlet temperatures at ۳۰۲، ۳۱۰ and ۳۱۸K were investigated on reactor behavior. Also according to kinetic complexity of this process a review carried out on kinetic models about acetylene hydrogenation reactor and two mechanism of this model has explained.

KEYWORDS

Acetylene hydrogenation, Simulation, Pseudo homogeneous and Heterogeneous, Kinetic

^۱ حبیب آل ابراهیم، تهران خیابان حافظ دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی ۰۲۱۶۴۵۴۳۱۷۷.

۱- مقدمه

امروزه پلی اتیلن، یکی از مهمترین محصولات پتروشیمی در جهان است. این ماده به دلایلی از قبیل استحکام بالا، مقاومت بالا در برابر خوردگی، شکل پذیری مناسب و قیمتی نسبتاً پایین، کاربرد زیادی در صنایع مختلف پیدا کرده است. در حال حاضر در اکثر فرایندهای تهیه پلی اتیلن از کاتالیزور ((زیگلر ناتا)) استفاده می شود. با استفاده از این کاتالیزور، فشار و دمای عملیاتی تولید پلی اتیلن پایین آمده و هزینه ساخت دستگاهها و مصرف انرژی کاهش می یابد و پلی اتیلن ارزان تری تولید می شود. اما اتیلنی که در این فرایند مورد استفاده قرار می گیرد، باید خلص و عاری از ناخالصی هایی باشد که خواص آن را تحت تاثیر قرار می دهند. به این اتیلن، اتیلن درجه پلیمری (Polymer Grade) می گویند.

از جمله ناخالصی ها و شاید یکی از مهمترین آنها، استیلن است که در فرایند تولید اتیلن به روش شکست حرارتی اتان تولید می شود. میزان استیلن تولید شده به نوع خوراک و دما بستگی دارد ولی به هر حال لازم است از خوراک اتیلن جدا شود. میزان استیلن مجاز در اتیلن ورودی به پلیمریزاسیون ۵ppm می باشد، البته علاوه بر استیلن برخی از ترکیبات مانند مونواکسید کربن و دی اکسید کربن نیز به عنوان ناخالصی همراه اتیلن هستند، ولی این مواد را می توان به وسیله برج تقطیر جدا کرد، اما در مورد استیلن این روش ممکن نیست.

اگر چه اتیلن به روش های گوناگون تولید می شود اما تعداد کمی از روش ها می تواند بصورت صنعتی کاربرد یابند، چند نمونه از روش های تولید اتیلن شامل شکست گرمایی هیدروکربنهای اشباع، پیرولیز کاتالیستی، هیدروژناسیون غشایی اتان، تبدیل متانول به اتیلن، آیزدایی اتانول و تولید اتیلن به عنوان محصول جانبی هستند. شکست حرارتی اتان در حضور بخار آب مهمترین روش برای تولید صنعتی اتیلن می باشد.

تاریخچه تولید اتیلن به اوایل قرن بیستم برمیگردد. در سال ۱۹۳۰ به عنوان محصول از -ovengas coke در دهه ۱۹۴۰ زمانی که شرکت های آمریکایی اقدام به جداسازی اتیلن از گاز فرایند کردند به عنوان یک ماده واسطه صنعتی مهم مطرح شد. در این دوره همچنین اندیشه تولید اتیلن از اتان و گاز طبیعی بوجود آمد. در چند دهه اخیر اتیلن به معنای واقعی جای استیلن را در تمامی ابعاد فرایندهای شیمیایی گرفته است. با این حال، در روش تولید اتیلن به وسیله شکست حرارتی اتان، نفتا، گاز طبیعی یا خوراکهای دیگر، خود استیلن به عنوان یک محصول جانبی تولید می شود که به دلیل زیان های بسیار زیادی که به کاتالیزورهای واحدهای پلیمریزاسیون وارد می آورد حذف آن به عنوان یک ناخالصی بسیار مهم است.

۱-۱- کاتالیست های مورد استفاده

کاتالیست مورد استفاده در راکتور هیدروژناسیون به یک مورد خاص محدود نمی شود، انتخاب کاتالیست بستگی به ترکیب جریان گاز و شرایط عملیاتی دارد و به منظور داشتن یک عملکرد مناسب در سیستم، باید شرایط زیر را داشته باشد [۴۷]:

۱- فعالیت (Activity) بالا در دوره های بلند مدت عملیات و سرعت حجمی بالا داشته باشد.

۲- گزینش پذیری (selectivity) بالا در یک بازه نسبتاً گسترده دمایی جهت جلوگیری از مصرف شدن اتیلن و جهت جلوگیری از تشکل پلیمرها و ترکیبات کربنی، که این محصولات در نتیجه تغییرات دما در طول بستر کاتالیست تشکیل می شوند. (با توجه به گرما زا بودن واکنشها)

۳- مقاومت در برابر مسموم شدن توسط CO و ترکیبات گوگردی

۴- دارا بودن ساختار متخلخل جهت احیا دوره ای قرص های کاتالیست

عناصری همچون نیکل، پالادیوم، پلاتین و دیگر فلزها و اکسیدهای فلزی می توانند به عنوان کاتالیست در راکتور هیدروژناسیون مورد استفاده قرار بگیرند.

کاتالیست پایه دار پالادیم (Pd/Al₂O₃)، کاتالیست پایه دار پالادیم / نقره (Pd/Ag/Al₂O₃) و کاتالیست پایه دار پالادیم / طلا (Pd/Au/Al₂O₃)، سه نمونه از کاتالیست های مورد استفاده در راکتور هیدروژناسیون استیلن می باشند که در حال حاضر (Pd/Ag/Al₂O₃) متداول ترین آنها در ابعاد صنعتی از جمله صنعت پتروشیمی ایران می باشد.

۱-۲- تاثیر خوراک

آلکان هایی که به عنوان خوراک کوره های پیرولیز استفاده می شوند، شامل اتان، پروپان، نرمال بوتان، ایزو بوتان، نفتا و انواع گازوئیل می باشد که متداول ترین آنها نفتا به عنوان خوراک مایع و اتان به عنوان خوراک گازی است. یکی از تاثیرات مهمی که خوراک بر فرآیند می گذارد میزان استیلن در ورودی راکتور است، بطوری که زمانی که اتان به عنوان خوراک کوره در نظر گرفته شود کمترین میزان استیلن در ورودی راکتور دیده می شود که حدود ۰/۲۶٪ تا ۰/۳٪ می باشد. در استفاده از خوراک های دیگر بیشترین مقدار استیلن در ورودی راکتور به ۰/۱٪ می رسد

محصولات جانبی تولیدی بر اثر خوراک های مختلف در جدول (۱) ارائه شده است

جدول (۱): اثر خوراک واحد بر ترکیب درصد محصولات جانبی [۷]

Feedstock	Propylene	1,3 Butadiene	Butylene	Aromatics
Ethane	1.9	2.7	0.9	1.3
Propane	45.1	6.7	1.7	6.8
Butane	38.1	8.3	5.1	8.8
Naphtha	39.3	13.2	8.8	69.0
Gas Oil	48.8	14.4	18.8	33.7

در شبیه سازی صورت گرفته در این مقاله واحد با خوراک نفتا مد نظر بوده است

۳-۱- روش های جداسازی و حذف استیلن

خالص سازی جریان اتیلن، بسته به مقدار استیلن، روش های مختلفی دارد که بطور کلی به دو روش تقسیم می شوند. این دو روش عبارتند از:

- استخراج استیلن از جریان برش اتیلن و بازیابی به عنوان یک محصول
- تبدیل استیلن به محصول مفید اتیلن از طریق هیدروژناسیون
- روش هیدروژناسیون که بسیار متداولتر است بر اساس جایگاه قرارگیری راکتور در واحد تولید اتیلن به سه دسته تقسیم می شود:
- هیدروژناسیون گاز خام حاصل از کوره کراکینگ
- هیدروژناسیون انتهایی (tail-end)
- هیدروژناسیون ابتدایی (front-end)

جدول (۲) تعداد واحد های مختلف هیدروژناسیون استیلن را نشان می دهد

جدول (۲) تعداد واحد های مختلف هیدروژناسیون استیلن [۷]

Method	Number of Plants	% of Plants
Tail-End	174	64%
Front-End - Palladium	69	26%
Front-End - Nickel	9	3%
Extraction	19	7%
Total	269	

سیستم مورد بررسی در مطالعه پیش رو از نوع هیدروژناسیون انتهایی (tail-end) می باشد.

۲- مکانیزم و مدل سازی سینتیکی

در بررسی سیستم هیدروژناسیون استیلن سینتیک واکنش های این سیستم از پیچیدگی خاصی برخوردار است.

در سالهای گذشته با توجه به شرایط عملیاتی راکتور، نوع بکارگیری راکتور (Front-end, Tail-end) نوع کاتالیست بکار گرفته شده و عوامل دیگر مدل های مختلف سینتیکی برای این راکتور پیشنهاد شده است. این مدل های ارائه شده از بسطیاری جهات با یکدیگر متفاوت هستند. به غیر از کاتالیست بکار گرفته شده عواملی

همچون، تقسیم بندی جایگاه های فعال روی سطح کاتالیست که محققان مختلف آن را به یک، دو، سه و یا چهار نوع تقسیم کرده اند، و یا برخی به جهت ساده سازی سیستم واکنش های جانبی مهمی همچون واکنش هایی را که منجر به تولید ترکیبات سنگین کربنی که عامل اصلی تشکیل کک بر روی سطح کاتالیست و غیر فعال شدن کاتالیست می باشد، نادیده گرفته اند و باعث شده است که نتایج مدل با واقعیت فاصله بگیرد

در این قسمت مکانیزم و مدل سینتیکی مورد استفاده در این پروژه شرح داده می شود.

این مدل در سال ۲۰۱۲ توسط پاچولسکی (Pachulski) و همکارانش در دانشگاه فنی مهندسی دارمشتات (Darmstadt) بدست آمده است [۳].

کاتالیست مورد استفاده در این مطالعه Pd/Ag/Al₂O₃ می باشد که در ادامه مشخصات آن بیان خواهد شد. از سال ۱۹۹۰ کاتالیست پالادیم به همراه بهبود دهنده نقره توسط شرکت سود شیمی (SudChemie) آلمان تولید شده است و در واحدهای صنعتی سراسر دنیا از جمله پتروشیمی های الفین ایران همچون پتروشیمی جم، آریا ساسول و کاویان استفاده می شوند. همانطور که اشاره شد این کاتالیست بر اساس درصد وزنی کاتالیست و بهبود دهنده، قطر و شکل قرص کاتالیست، دارای اسامی مختلفی در صنعت می باشد.

مطالعات سینتیکی پیرامون کاتالیست های غیر از Pd/Al₂O₃ همچون Pd/Ag/Al₂O₃ بسیار محدود می باشد، و تا کنون به جز مدل ارائه شده توسط پاچولسکی که در این پروژه مورد استفاده قرار گرفته است تنها مدل موجود برای کاتالیست Pd/Ag/Al₂O₃ مدل ارائه شده توسط Huang و همکارانش می باشد [۸].

در این مدل سینتیکی سه واکنش مهم زیر در نظر گرفته شده است:



هیدروژناسیون انتخابی استیلن در رابطه (۱) واکنش مطلوب

سیستم می باشد. طبق رابطه (۲) همزمان با واکنش اول،

هیدروژناسیون اتیلن به اتان اتفاق می افتد. علاوه بر اینها استیلن بر

طبق واکنش (۳) که هیدروالیگمرزاسیون می باشد به بوتن تبدیل

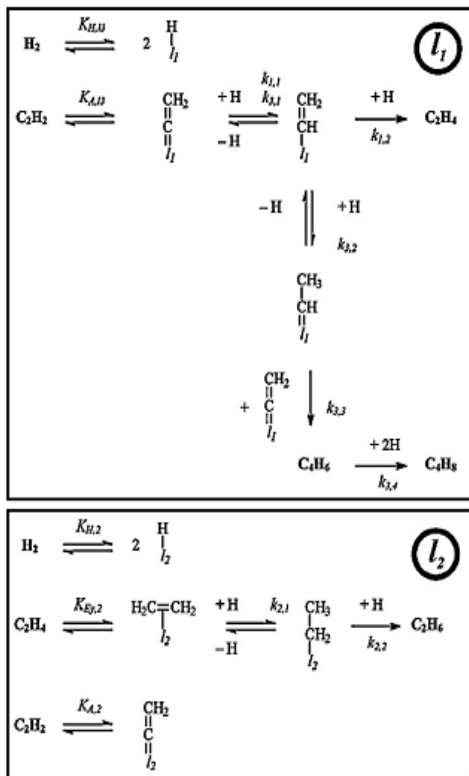
می شود. (۱-بوتن، ۲-بوتن و ...)

پاچولسکی و همکارانش با استفاده از داده های آزمایشگاهی سه

مدل زیر را ارائه دادند:

۴. مرحله تعیین کننده سرعت تشکیل استیلن و بوتنها اضافه شدن اتم هیدروژن می باشد. در هیدروژناسیون اتیلن اضافه شدن اتم دوم هیدروژن مرحله تعیین کننده سرعت می باشد.

۵. هیچکدام از مواضع بوسیله اجزاء قبلی پوشیده نمی شوند، دلیل این امر جذب ضعیف اتیلن و هیدروژن در مقابل جذب قوی استیلن و بوتنها می باشد



شکل (۱) مکانیزم ارائه شده برای مدل سینتیکی شماره ۳ [۳]

۳- مدل سازی ریاضی

مقایسه نتایج حاصل از شبیه سازی رفتار راکتور هیدروژناسیون استیلن در دو حالت هموزن و هتروژن پیش تر توسط Szukiewicz و همکارانش در سال ۱۹۹۸، پیرامون کاتالیست Pd/Al_2O_3 و با در نظر گرفتن دو واکنش اصلی هیدروژناسیون استیلن به اتیلن و هیدروژناسیون اتیلن به اتان و صرف نظر کردن از واکنش الیگمریزاسیون، انجام شده است [۱].

همانطور که اشاره شد راکتور هیدروژناسیون استیلن در واحد تولید اتیلن در اکثر مواقع در صنعت بصورت آدیاباتیک به کار می رود بنابراین از گرمای از دست رفته صرف نظر می شود. جریان بصورت مستقل از زمان در نظر گرفته می شود و با توجه به اینکه راکتور یک راکتور پر شده با کاتالیست های با تخلخل بسیار بالا می باشد بنابراین افت فشار ناچیز می باشد. پدیده نفوذ در راستای شعاع و همچنین هدایت حرارتی در راستای شعاع ناچیز می باشند همچنین این دو در اثر راستای محور راکتور نیز ناچیز در نظر گرفته می شوند. [۳]

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 \cdot p_A^{n_{A,1}} \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,1}} \\ \text{model ۱: } r_2 &= k_2 \cdot p_{EY}^{n_{EY,2}} \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,2}} \\ r_3 &= k_3 \cdot p_A^{n_{A,3}} \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,3}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 \cdot p_A^{n_{A,1}} \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,1}} \\ \text{model ۲: } r_2 &= k_2 \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,2}} \\ r_3 &= k_3 \cdot p_A^{n_{A,3}} \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,3}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{k_1 \cdot p_A \cdot p_{H_2}^{1/2}}{(1 + k_{A,1} \cdot p_A)} \\ \text{model ۳: } r_2 &= \frac{k_2 \cdot p_{EY} \cdot p_{H_2}}{(1 + k_{A,2} \cdot p_A)} \\ r_3 &= \frac{k_3 \cdot p_A \cdot p_{H_2}^{1/2}}{(1 + k_{A,3} \cdot p_A)} \end{aligned}$$

مدل ۱، با استفاده از پارامترهای سینتیکی گزارش شده توسط گودینز [۱۰] و بر پایه مکانیزم قانون توانی (power law) ارائه شده است. مدل ۲ با ناچیز در نظر گرفتن فشار جزئی اتیلن در مدل ۱ بدست می آید و از این جهت می توانیم این ساده سازی را انجام دهیم که بر طبق بررسی بودنشین حتی در صورت تبدیل ۱۰۰٪ هیدروژن غلظت اتیلن حداکثر در حدود ۱/۳٪ تغییر می کند [۱۳]. اما بهترین تطابق با نتایج آزمایشگاهی در مدل ۳ مشاهده شده است، بنابراین این مدل جهت بررسی سیستم هیدروژناسیون انتهایی (tail-end) برش دو کربن در راکتور انتخاب شده است. مکانیزم مدل ۳ در شکل (۳) بر پایه مکانیزم لانگمویر- هاینشلوود نشان داده شده است، و این فرضیات در آن حاکم می باشد:

۱. دو نوع جایگاه فعال بر روی سطح کاتالیست وجود دارد ($L_{1,2}$) که بطور خیلی خاص قابل تشخیص نیستند.
۲. تشکیل اتیلن بر روی جایگاه L_1 از طریق واکنش بین مولکولهای جذب شده استیلن و دو اتم هیدروژن که بصورت جداگانه جذب شده اند و با مشارکت ترکیبات کربنی پیوند خورده با سطح کاتالیست، خواهد بود. بر روی همان جایگاه بوتنها از واکنش میان دو وینیل واسطه و هیدروژن تشکیل می شوند.
۳. بر روی جایگاه فعال L_2 اتیلن که بصورت تجمع پذیر جذب شده از طریق واکنش با اتمهای هیدروژن که جداگانه جذب شده اند، تشکیل اتان می دهد. استیلن نیز بر روی جایگاه L_2 جذب می شود، اما تبدیل اصلی آن بر روی L_1 انجام می شود.

دومین همایش بین المللی نفت، گاز و پتروشیمی، ۲۷ آذر ماه ۱۳۹۳، تهران، ایران

انرژی شامل عبارات جابه جایی در راستای طول راکتور و انرژی آزاد شده بر اثر واکنش های هیدروژناسیون می باشد [۹].

$$u_s \rho_g C_p \frac{dT}{dz} = -(r_1 * \Delta H_1 + r_2 * \Delta H_2 + r_3 * \Delta H_3) \rho_B$$

شرایط مرزی برای این معادلات در حالت کلی، در ورودی و خروجی راکتور به صورت زیر می باشد:

$$\text{At } Z=0 \rightarrow \begin{matrix} C_A = C_A^0 \\ T = T^0 \end{matrix}$$

این دستگاه معادلات دیفرانسیل معمولی توسط روش های مناسب مانند رانگ کاتا حل می شود.

۳-۲- حالت هتروژن

معادلات فاز سیال:

(۶)

$$-u_s \frac{dC}{dz} = k_g a_v (C - C_s^s)$$

(۷)

$$u_s \rho_g C_p \frac{d(T)}{dz} = (-\Delta H) r_A \rho_B$$

معادلات فاز جامد:

(۸)

$$\frac{D_e}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{dC_s}{d\xi} \right) - \rho_s r_A (C_s, T_s) = 0$$

معادله انرژی در حالت هتروژن مشابه با حالت شبه هموزن می باشد و همانطور که مشاهده می شود در بخش معادلات جرمی جریان بر خلاف حالت شبه هموزن ترم مربوط به واکنش شیمیایی در معادلات توده ظاهر نمی شود بلکه در معادلات فاز جامد خود را نشان میدهد به این معنی که واکنش بر روی سطح کاتالیست صورت می گیرد و اثر گرمایی آن وارد فاز سیال می شود [۹].

(۹)

$$h_f a_v (T - T_s^s) - (r_1 \eta_1 \Delta H_1 + r_2 \eta_2 \Delta H_2 + r_3 \eta_3 \Delta H_3) \rho_B = 0$$

هنگامی که گرادیان غلظت درون قرص های کاتالیست به وجود می آید، برای تعیین معیاری که بتوان اثر مقاومت در مقابل نفوذ حفره ای را در کاهش سرعت اندازه گیری کرد، کمیت η که به ضریب تأثیر موسوم است به صورت زیر تعریف می شود [۹]:

سرعت واقعی واکنش در داخل حفره ها

$$\eta = \frac{\text{سرعت واکنش اگر نفوذ حفره ای مؤثر نباشد}}{\text{سرعت واقعی واکنش در داخل حفره ها}}$$

برای یک قرص کروی کاتالیست رابطه ضریب تأثیر به صورت زیر می باشد:

جریان راکتور به حالت قالبی در نظر گرفته می شود. این امر با استفاده از معیار بودستین (Bodenstein) که در رابطه (۴) آمده است، ثابت می شود [۱۵]. عدد پکلت (pe) در راستای طول راکتور با استفاده از رابطه (۵) محاسبه می شود. این رابطه برای حالت آشفته جریان است و با استفاده از محاسبه عدد رینولدز جریان در رابطه (۶) آشفته بودن جریان ثابت می شود.

$$Bo = \frac{pe_{ax} H_{cat}}{d_{cat}} > 100 \quad (۴)$$

$$\frac{1}{pe_{ax}} = \frac{d_{cat}}{3 \times 10^7} + \frac{1.35}{Re \xi} \quad (۵)$$

$$Re = \frac{d_R G}{\mu_g} > 2000 \quad (۶)$$

با توجه به نکات اشاره شده در بالا فرضیات ذیل پیرامون رفتار راکتور در نظر گرفته می شود:

- فرآیند به صورت آدیاباتیک، پایدار و یکنواخت در نظر گرفته می شود؛
- از تغییرات فشار در سیستم صرف نظر می شود؛
- از توزیع شعاعی سرعت محوری در لوله صرف نظر شده و مقدار ثابتی برای آن در طول راکتور فرض می شود؛
- کلیه اثرات در جهت زاویه ای (θ) لوله صرف نظر می شود؛

۳-۱- مدل شبه هموزن

رابطه حاصل از بیلان جرمی بدین صورت می باشد:

$$\frac{-d(u_s C_A)}{dz} = r_A \rho_B \quad (۷)$$

از آنجایی که سرعت در طول راکتور ثابت فرض شده است سرعت از عبارت مشتق خارج می شود

$$\rho_B \text{ چگالی توده کاتالیست و } C_A \text{ غلظت مربوط به هر جزء}$$

مخلوط می باشد [۹].

Γ_A سرعت واکنش مربوط به هر جزء مخلوط می باشد که برای

هر کدام از اجزا به صورت زیر است:

$$\Gamma_{C_2H_2} = -r_1 - 2r_2$$

$$\Gamma_{H_2} = -r_1 - r_2 - 2r_3$$

$$\Gamma_{C_2H_4} = r_1 - r_2$$

$$\Gamma_{C_2H_6} = r_2$$

$$\Gamma_{C_2H_8} = r_3$$

مدل سینتیکی استفاده شده در این معادلات مدل شماره ۳

می باشد که پیشتر به آن اشاره شد.

با توجه به آدیاباتیک بودن راکتور ترم مربوط به انتقال حرارت جابه جایی با محیط از معادله انرژی حذف خواهد شد و معادله بیلان

$$\eta_i = \frac{\int_0^R 4 \pi r^2 r_i dr}{4/3 \pi R^3 r_i^S} \quad i = 1, 2, 3 \quad (10)$$

(۱۶)

$$\frac{1}{D_{ei}} = \left(\frac{\tau}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{i,m}} + \frac{1}{D_{k,i}} \right) \right)$$

برای محاسبه ضریب انتقال جرم با استفاده از روش J-factor به طریق زیر عمل می کنیم [۹]:

$$J_D = \frac{k_g \rho}{G} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$Re < 50 \quad J_D = 0.84 Re^{-0.51}$$

$$Re > 50 \quad J_D = 0.57 Re^{-0.51}$$

۴- نتایج شبیه سازی

معادلات حالت شبه هموزن راکتور معادلات از نوع معمولی، مقدار اولیه (Initial Value Problem)، یک بعدی و پایدار می باشد بنابراین برای حل این معادلات از روش عددی رانگ کاتای مرتبه ۴ استفاده می شود.

در حالت هتروژن قرص کاتالیست با سیال توده همدم در نظر گرفته می شود بنابراین برای پنج جزء مخلوط پنج معادله بدست آمده از بیلان جرم، که معادلات معمولی از نوع مرزی (Boundary Value Problem)، یک بعدی در راستای شعاع قرص کاتالیست و پایدار می باشد، با روش ترتیب متعامد (Orthogonal Collocation) حل می شود.

برای حل معادلات جریان گاز اشاره شد که معادله حاصل از بیلان انرژی میان دو فاز مشترک است و پنج معادله حاصل از بیلان جرم شامل ترم های جابه جایی و انتقال جرم بین جریان گاز و سطح کاتالیست، همچون حالت شبه هموزن با استفاده از روش رانگ کاتای مرتبه ۴ حل می شود.

پارامترهای لازم در حل معادلات از جمله شرایط عملیاتی راکتور و پارامترهای فیزیکی موجود در معادلات در جدول (۳) و (۴)، نشان داده شده است. همچنین پارامترهای سینتیکی در جدول (۵) ارائه شده است.

اگر $\eta=1$ باشد، غلظت ترکیب شونده در داخل حفره افت قابل ملاحظه ای نخواهد داشت و بنابراین نفوذ حفره ای مقاومت ناچیزی در مقابل واکنش اعمال خواهد کرد و این خود می تواند نشان دهنده تطابق دو مدل شبه هموزن و هتروژن باشد، اگر η خیلی کم باشد غلظت ترکیب شونده ضمن نفوذ به داخل حفره به سرعت نزول کرده و به صفر خواهد رسید و بنابراین پدیده نفوذ، سرعت واکنش رابه شدت تحت تأثیر قرار خواهد داد [۱۳].

ضریب نفوذ مولکولی:
برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی از روش Whike-Lee استفاده می کنیم [۱۴]

$$D_{AB} \left(\frac{m^2}{s} \right) = \frac{10^{-4} (1.084 - 0.249 \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}) T^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{Pr_{AB} \cdot f(kt / \varepsilon_{AB})}$$

برای محاسبه $f(kt / \varepsilon_{AB})$ (Collision integrals) از روش زیر استفاده می کنیم [۱۱]

$$\frac{kt}{\varepsilon_{AB}} = T^* \quad (12)$$

$$f(T^*) = \left[\frac{1.06036}{T^* 0.15610} + \frac{0.19300}{\exp(0.94635T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T^*)} \right] / 2$$

بنابراین برای تعیین ضریب نفوذ مولکولی، ابتدا باید ضریب نفوذ دو تایی مواد درگیر واکنش تعیین شده و به دنبال آن ضریب نفوذ در مخلوط تعیین گردد [۹]:

$$\frac{1}{D_{im}} = \frac{\sum_{k=1}^N \frac{1}{D_{ik}} (y_k - y_i \frac{N_k}{N_i})}{1 - y_i \sum_{k=2,3,\dots}^N \frac{y_k}{D_{ik}}}$$

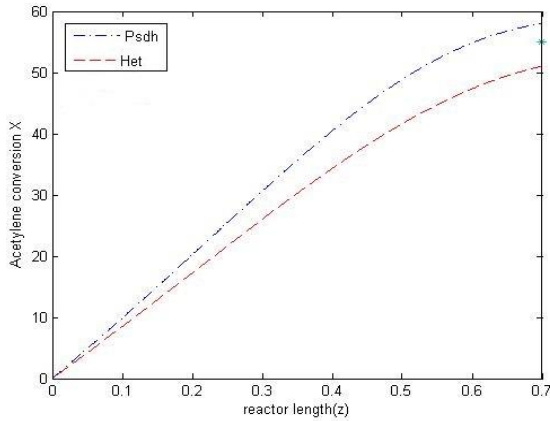
برای محاسبه ضریب نفوذ مؤثر در جامدات متخلخل اول باید ضریب نفوذ نادسن را بدست آوریم و سپس ضریب نفوذ مؤثر در داخل کاتالیست را می توانیم محاسبه کنیم:

$$D_{k,i} = d / 3 \left(8 \frac{RT}{\pi M_i} \right)^{\frac{1}{2}}$$

برای بدست آوردن ضریب نفوذ مؤثر طبق روش زیر عمل می کنیم [۹]

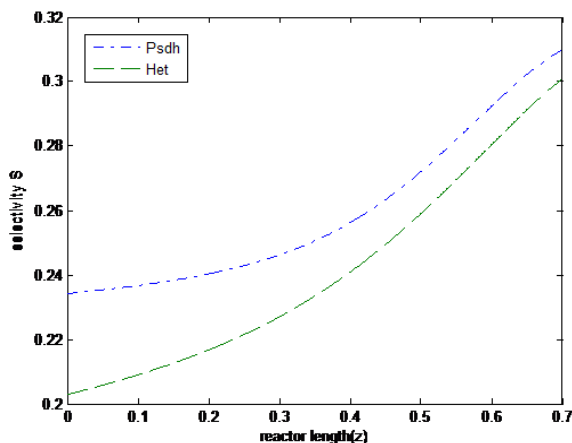
تفاوت که کاتالیست مورد استفاده Pd/Al₂O₃ می باشد و تنها دو واکنش هیدروژناسیون استیلن به اتیلن و اتیلن به اتان در نظر گرفته شده و از واکنش تشکیل بوتن صرفنظر شده است.

شکل (۲) تغییرات تبدیل استیلن در طول راکتور را در دو حالت شبه هموزن و هتروژن نشان می دهد که تطابق قابل قبولی در آن مشاهده می شود. همچنین نقطه انتهایی نقطه تجربی ارائه شده در مقالات می باشد [۱].



شکل (۲): روند تغییرات تبدیل استیلن در طول راکتور در دو حالت شبه هموزن و هتروژن

شکل (۳) تغییرات انتخاب پذیری برای هر کدام از حالت های شبه هموزن و هتروژن را در طول راکتور نشان می دهد. در مقایسه با کار انجام شده توسط Szukiewicz [۱] که در آن انتخاب پذیری در طول راکتور کاهش می یابد، لازم به ذکر است که در آنجا کمترین نسبت هیدروژن به استیلن ۱،۱ می باشد و در شکل (۳) این نسبت برابر با ۰،۸ می باشد و همانطور که در ادامه نشان داده خواهد شد نسبت هیدروژن به استیلن به شدت بر انتخاب پذیری تاثیر گذار است، بطوریکه با افزایش این نسبت انتخاب پذیری نسبت به اتیلن کاهش می یابد.



شکل (۳) تغییرات انتخاب پذیری اتیلن در طول راکتور در دو حالت شبه هموزن و هتروژن

جدول (۳) شرایط عملیاتی و ترکیب درصد اجزا در ورودی راکتور [۳]

ترکیب درصد ورودی اجزاء	درصد مولی	شرایط عملیاتی	۳۰۸
استیلن	۱	دمای ورودی (K)	۳۰۸
هیدروژن	۰،۸	فشار کل (bar)	۱۹
اتیلن	۷۴،۴	دبی (m ³ /h)	۳۶۵
اتان	۲۳،۸	طول بستر (m)	۰،۷
بوتن	-	قطر راکتور (m)	۰،۴

جدول (۴) : پارامترهای فیزیکی موجود در معادلات [۳]

پارامتر فیزیکی	مقدار	انحراف معیار
\bar{c}_p	۴۹،۰۳ kJ/(kmol K)	± ۶
$\bar{\mu}_g$	1.22×10^{-5} k g/(m s)	± ۵
\bar{M}	۲۸،۲۹ kg/kmol	± ۱
$\bar{\rho}_g$	۲۱،۴۱۵ kg/m ³	± ۸

جدول (۵) مقادیر مربوط به پارامترهای سینتیکی مدل پاپولسکی [۳]

پارامتر سینتیکی	تخمین	انحراف معیار
E_1 (kJ/mol)	۳۴،۳	± ۱،۲
E_7 (kJ/mol)	۲۱،۷	± ۲،۲
E_7 (kJ/mol)	۳۳،۷	± ۱،۲
k_{12} [mol/(g _{cat} . s . bar ^{-Σn_{ij}})]	۴۰،۳	± ۷،۱
k_{72} [mol/(g _{cat} . s . bar ^{-Σn_{ij}})]	15.2×10^{-3}	± 2.6×10^{-3}
k_{73} [mol/(g _{cat} . s . bar ^{-Σn_{ij}})]	۲،۶	± ۰،۵
$K_{A,12}$ (۱/bar)	۱۳،۱	± ۱،۲
$K_{A,72}$ (۱/bar)	۲۴،۴	± ۳،۰

مقایسه دو حالت شبه هموزن و هتروژن پیش تر توسط Szukiewicz و همکارانش در سال ۱۹۹۸ بررسی شد [۱] با این

۴-۱- دمای ورودی به راکتور (T_{in})

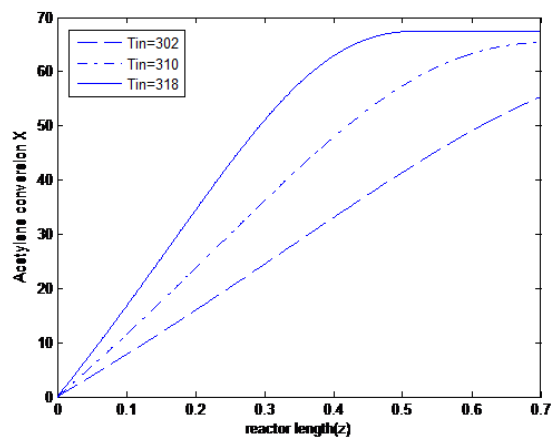
دمای عملیاتی سیستم بسته به شرایط کاتالیست از جمله: نوع کاتالیست، غلظت آلاینده‌های همراه با خوراک و دیگر شرایط عملیاتی در بازه ۳۰ تا ۱۲۰ °C می‌باشد.

با توجه به برگشت ناپذیر بودن همه واکنش‌های این سیستم، افزایش دمای ورودی به راکتور تا جایی که هیدروژن به طور کامل مصرف نشود باعث افزایش درصد تبدیل استیلن خواهد شد که این امر در شکل (۴) نشان داده شده است و همچنین با نتایج ارائه شده توسط [۱] Szukiewicz قابل مقایسه می‌باشد.

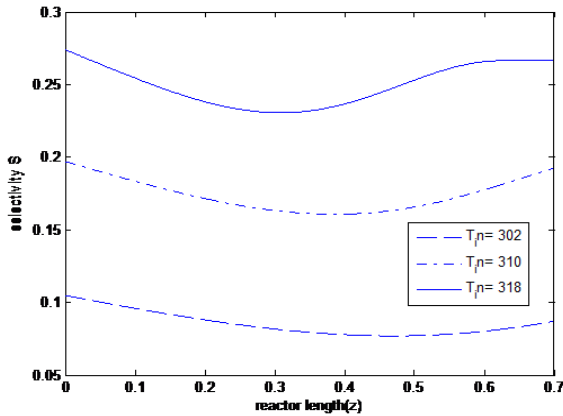
مشاهده می‌شود که در هر ۳ دمای بررسی شده انتخاب پذیری در ابتدا کاهشی و در انتهای بستر افزایشی می‌شود. شکل (۵)

اگر دمای ورودی راکتور بسیار بالا باشد باعث غیر فعال شدن زودتر از معمول بستر کاتالیست می‌شود همچنین در موارد بسیار شدید انتخاب پذیری نسبت به اتیلن کاهش می‌یابد.

دمای پایین در ورودی راکتور باعث می‌شود سیستم نسبت به تغییرات در شرایط عملیاتی به کندی پاسخ دهد، تغییرات غلظت استیلن در خروجی با تغییر هیدروژن در ورودی به آهستگی صورت می‌گیرد. همچنین برای بدست آمدن درصد تبدیل مورد نظر استیلن باید مقدار بیشتری هیدروژن به سیستم تزریق کرد که این باعث کاهش انتخاب پذیری اتیلن می‌شود.



شکل (۴) اثر دمای ورودی بر تبدیل استیلن در $P_t = 1 \text{ bar}$
 $B=1, Q=368 \text{ m}^3/\text{h}$



شکل (۵) اثر افزایش دمای ورودی بر انتخاب پذیری اتیلن

۵- نتیجه گیری

در این پروژه شبیه‌سازی رفتار راکتور هیدروژناسیون استیلن در واحد تولید اتیلن به صورت یک بعدی در راستای طول راکتور و با صرف نظر کردن از افت فشار و پدیده پراکندگی در طول راکتور، در دو حالت شبه هموزن و هتروژن انجام و با نتایج تجربی مقالات مقایسه شد. پس از مشاهده تطابق قابل قبول در نتایج به دست آمده از دو حالت یاد شده، نقش پارامتر تاثیرگذار دمای ورودی با استفاده از مدل شبه هموزن مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با توجه سینتیک پیچیده فرایند هیدروژناسیون استیلن مروری بر مدل سینتیکی ارائه شده، انجام گرفت و مکانیزم مدل سینتیکی ارائه شده پیرامون کاتالیست $\text{Pd-Ag/Al}_2\text{O}_3$ به طور مختصر بیان شد. با توجه به تطابق قابل قبول دو مدل بیان شده می‌توان مطالعاتی همچون بررسی پارامترهایی همچون CO ورودی، نسبت هیدروژن به استیلن ورودی و یا غیر فعال شدن بستر کاتالیست را با استفاده از مدل شبه هموزن بررسی کرد

- ۷) Industrial Document of SÜD-CHEMIE Company, Olefin Catalysts Manufacturer. Revision ۱ September ۲۹, ۲۰۰۶
- ۸) W. Huang, et al., J. Catal. ۲۴۶ (۲۰۰۷) ۴۰-۵۱.
- ۹) Froment G.F., Bischoff K.B., "Chemical reactor Analysis and Design", ۳rd ed. New York: John Wiley & Sons, (۲۰۱۱)
- ۱۰) Godínez, C.; Cabanes, A.L.; Villora, G. Experimental study of the front-end selective hydrogenation of steam-cracking C_۲-C_۳ mixture. Chem. Eng. Proc. ۱۹۹۵, ۳۴ (۵), ۴۵۹ - ۴۶۸.
- ۱۱) R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot "Transport phenomena", ۲nd ed. John Wiley & sons, Inc. New York. (۲۰۰۲)
- ۱۲) Zdonik, S.B., Hallee, L.P. and Green, E.J., ۱۹۷۰. Manufacturing Ethylene. Tulsa, Oklahoma: Petroleum Publishing Co.
- ۱۳) M. Bearns, M.H. Hoffmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik, Band ۱, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, ۱۹۸۷
- ۱۴) Treybal R.E., "Mass Transfer Operation", ۲nd ed. New York, MC GRAW-Hill Co. (۱۹۷۲)
- ۱۵) Levenspiel, O., **Chemical Reactor Engineering**. ۲rd ed. ۱۹۹۹, New York: John Wiley & Sons.

۶- مراجع

- ۱) M. Szukiewicz, K. Kaczmarski, R. Petrus, Modelling of fixed-bed reactor: two models of industrial reactor for selective hydrogenation of acetylene
a. Eng. Sci. ۵۳ (۱) (۱۹۹۸) ۱۴۹-۱۵۵.
- ۲) Borodzin'ski, A.; Cybulski, A. The kinetic model of hydrogenation of acetylene-ethylene mixtures over palladium surface covered by carbonaceous deposits. Appl. Catal. A: Gen. ۲۰۰۰, ۱۹۸ (۱-۲), ۵۱-۶۶.
- ۳) Axel Pachulski, Rainer Schödel, Peter Claus, Kinetics and reactor modeling of a Pd-Ag/Al₂O₃ catalyst during selective hydrogenation of ethyne. Applied Catalysis A: General ۴۴۵-۴۴۶ (۲۰۱۲) ۱۰۷-۱۲۰.
- ۴) R. Gobbo^۱, R. P. Soares^۱, M. A. Lansarin^{۱*}, A. R. Secchi^۱, and J. M. P. Ferreira. Modeling, simulation, and optimization of a front-end system for acetylene hydrogenation reactors, Vol. ۲۱, No. ۰۴, pp. ۵۴۵ - ۵۵۶, October - December ۲۰۰۴
- ۵) Hougen, O.A.; Watson, K.M. Chemical Process Principles; Wiley: New York, ۱۹۴۷; Vol. ۳.
- ۶) Andrzej Borodzin'ski^۱ and Geoffrey C. Bond, Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts, Part ۲: Steady-State Kinetics and Effects of Palladium Particle Size, Carbon Monoxide, and Promoters. Catalysis Reviews, ۵۰: ۳۷۹ - ۴۶۹, ۲۰۰۸