

## بررسی مسير دمایی بهینه پویا برای راکتورهای هیدروژن دار کردن استیلن

طه قیامی<sup>۱</sup>، فرهاد شهرکی<sup>۲\*</sup>، جعفر صادقی<sup>۳</sup> و مهدی بیات<sup>۴</sup>

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۷/۰۹	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۹/۲۹	
<b>واژگان کلیدی:</b> بهینه‌سازی، راکتور، هیدروژن دار کردن، استیلن، انتخاب پذیری اتیلن، تکامل تفاضلی.	<p>اتیلن یک ماده بسیار مهم در صنایع پتروشیمی است که کاربرد اصلی آن در تولید پلیمرها است. معمولاً از کراکینگ بخار اتان یا نفتا جهت تولید اتیلن استفاده می‌شود. مقدار کمی استیلن در این فرآیند تولید می‌شود. مقدار استیلن در محصول نباید از ۱ ppm تجاوز کند، زیرا استیلن برای کاتالیست‌های پلیمرسازی واحدهای پایین دستی مضر می‌باشد. واحد هیدروژن دار کردن استیلن جهت حذف استیلن در واحدهای صنعتی طراحی شده است. در این واحد، حذف استیلن تا حداکثر ۱ ppm در محصول خروجی و انتخاب پذیری اتیلن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. در این مقاله بهینه‌سازی پویای راکتورهای هیدروژن دار کردن استیلن پتروشیمی مارون با در نظر گرفتن کاهش فعالیت کاتالیست ارائه شده است. در این مطالعه، از روش تکامل تفاضلی به عنوان یک روش قدرتمند برای تعیین پروفایل دمایی بهینه پویا برای دست‌یابی به بیشینه‌ی انتخاب‌پذیری اتیلن در یک دوره عملیاتی ۷۲۰ روزه استفاده شده است. سپس به مقایسه‌ی نتایج بهینه‌سازی با شرایطی که در آن دماهای ورودی به راکتورها در ۵۵ درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته شوند و با شرایطی که در آن این دماها به طور خطی از ۵۵ تا ۹۰ درجه سانتیگراد افزایش داده شوند، پرداخته شده است. نتایج نشان داد وقتی دماهای ورودی در ۵۵ درجه سانتیگراد ثابت باشند، استیلن خروجی از ۱ ppm تجاوز می‌کند اما بهترین انتخاب‌پذیری بدست می‌آید. با افزایش خطی دماهای ورودی، استیلن خروجی از ۱ ppm کمتر می‌شود اما انتخاب‌پذیری کاهش می‌یابد. یک مسیر دمایی بهینه برای وقتی که استیلن خروجی از ۱ ppm کمتر می‌باشد، بیشینه‌ی انتخاب‌پذیری را بدست می‌آورد.</p>

### ۱- مقدمه

اتیلن یک ماده بسیار مهم در صنایع پتروشیمی است که در واحدهای الفین تولید می‌شود. محصولات خروجی از کوره های کراکینگ واحد الفین علاوه بر اتیلن شامل پارافین‌ها، دی‌الفین‌ها، آروماتیک‌ها و مقدار کمی استیلن می‌باشد. مقدار استیلن موجود در این محصولات نباید بیشتر از ۱ ppm باشد، زیرا برای کاتالیست‌های پلیمرسازی واحدهای پایین دستی مضر می‌باشد. از این رو استیلن باید از این

جریان حذف گردد [۱]. در واحدهای صنعتی از هیدروژن دار کردن استیلن در راکتورهای آدیباتیک جهت حذف استیلن از جریان اتیلن استفاده می‌شود [۲]. راکتورهای هیدروژن دار کردن استیلن براساس جانمایی آن در واحد الفین به طور کلی به دو سیستم بخش ابتدایی و انتهایی دسته‌بندی می‌شوند [۳]. در سیستم بخش انتهایی، راکتور در پایین دست برج دی‌اتانایزر قرار دارد. از این رو خوراک ورودی به راکتور شامل اتان، اتیلن و استیلن

\* پست الکترونیک نویسنده مسئول: fshahraki@eng.usb.ac.ir

۱. دانشجو دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

۲. استاد تمام، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

۳. دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

۴. استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه بجنورد

عملیاتی می‌توان علاوه بر دما، مقدار هیدروژن ورودی به راکتور را جهت جبران این تغییر شرایط تنظیم کرد، اما در راکتورهای سیستم بخش ابتدایی، هیدروژن همراه خوراک وارد راکتور می‌شود و تنها پارامتر کنترلی دما می‌باشد. از این رو تعیین دمای بهینه خوراک ورودی به راکتورها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. در این مقاله پس از ارائه یک مدل همگن با در نظر گرفتن افت فشار در طول بستر کاتالیست و شبیه‌سازی راکتورهای واحد هیدروژن دار کردن پتروشیمی مارون با نرم افزار متلب و همچنین صحت‌سنجی نتایج آن با داده‌های طراحی واحد، به بهینه‌سازی پویای راکتورهای این واحد با در نظر گرفتن کاهش فعالیت کاتالیست با استفاده از روش تکامل تفاضلی (DE) که یک روش قدرتمند در حل مسائل بهینه‌سازی است پرداخته شده است. هدف از این بهینه‌سازی، تعیین پروفایل دمایی بهینه خوراک ورودی به راکتورها برای دستیابی به بیشینه‌ی انتخاب‌پذیری اتیلن در یک دوره عملیاتی ۷۲۰ روزه می‌باشد، به‌گونه‌ای که مقدار استیلن در محصول خروجی واحد در این مدت از ۱ ppm بیشتر نشود. در این مطالعه جهت تجزیه و تحلیل بهتر، به مقایسه نتایج بهینه‌سازی انجام شده با شرایطی که در آن دماهای ورودی به راکتورها در ۵۵ درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته شوند و همچنین با شرایطی که در آن این دماها به طور خطی از ۵۵ تا ۹۰ درجه سانتیگراد در این دوره عملیاتی افزایش داده شوند، پرداخته شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش دما باید به‌گونه‌ای باشد که فقط تاثیرات کاهش فعالیت کاتالیست با گذشت زمان را جبران کند. اگر تاثیر افزایش دما کمتر از کاهش فعالیت کاتالیست باشد مقدار استیلن در محصول پس از مدت زمان کوتاهی از مقدار مجاز بیشتر خواهد شد که منجر به نامرغوب شدن آن می‌شود و همچنین اگر تاثیر افزایش دما از کاهش فعالیت کاتالیست با گذشت زمان بیشتر باشد، کاهش انتخاب‌پذیری اتیلن را در پی خواهد داشت که منجر به کاهش سود اقتصادی می‌شود.

## ۲- شبیه‌سازی

### ۲-۱- سینتیک واکنش‌ها

راکتورهای این واحد از نوع سیستم بخش ابتدایی می‌باشند. از این رو خوراک آن علاوه بر اتان، اتیلن و استیلن، شامل هیدروژن، منواکسیدکربن و برش‌های هیدروکربنی تا C<sub>4</sub> نیز می‌باشد. هیدروکربن‌های موجود در خوراک با هیدروژن

می‌باشد. همچنین هیدروژن و منواکسیدکربن به طور جداگانه وارد راکتور می‌شوند. در سیستم بخش ابتدایی، راکتور در پایین دست برج دی‌پروپانایزر قرار دارد. از این رو خوراک ورودی به راکتور شامل هیدروژن، منواکسیدکربن و همه برش‌های چهار کربنه و کمتر می‌باشد [۴]. مطالعات زیادی در زمینه سینتیک واکنش‌های هیدروژن دار کردن استیلن صورت پذیرفته است که اکثر آن‌ها مربوط به سیستم بخش انتهایی می‌باشد [۵-۱۵]. مقالات متعددی جهت مدل‌سازی، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی راکتور هیدروژن دار کردن استیلن ارائه گردیده است که اکثر آن‌ها مربوط به سیستم بخش انتهایی می‌باشد [۴، ۱۶-۲۰]. راکتورهای بستر ثابت معمولاً به صورت یک سیستم همگن و یا ناهمگن مدل می‌شوند. بررسی مدل‌های همگن و غیرهمگن نشان می‌دهد که مدل همگن نیز به خوبی رفتار راکتور هیدروژن دار کردن استیلن را نشان می‌دهد [۲۱]. مدل‌سازی، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی پویای فرآیند هیدروژن دار کردن استیلن یک واحد صنعتی از نوع سیستم بخش ابتدایی توسط گوپو و همکارانش (۲۰۰۴) انجام گرفته است. در این مقاله نیز مانند اکثر مطالعات از افت فشار در طول بستر کاتالیست صرف‌نظر شده است [۴]. رفیع‌زاده و همکاران (۲۰۱۷) به مدل‌سازی، آنالیز حساسیت و بهینه‌سازی راکتور هیدروژن دار کردن استیلن در حالت پایا با استفاده از الگوریتم نسبت طلایی پرداخته‌اند [۲۲]. هتاجی و همکاران (۲۰۱۸) با بهینه‌سازی حالت پویای راکتورهای هیدروژن دار کردن استیلن با نرم‌افزار gPROM، به بهبود سود اقتصادی این واحد پرداخته‌اند [۲۳]. ژن‌چنگ و همکاران (۲۰۱۹) با ارائه‌ی الگوریتم بهینه‌سازی QSMO، واحد هیدروژن دار کردن استیلن را بهینه کرده‌اند [۲۴]. لیانگ و همکاران (۲۰۲۰) با استفاده از یک مدل ناهمگن، سود اقتصادی راکتور هیدروژن دار کردن استیلن را بیشینه کرده‌اند [۲۵]. قیامی و همکاران (۲۰۲۱) به بررسی تأثیر شرایط عملیاتی مانند شدت جریان، دما و فشار بر عملکرد راکتورهای هیدروژن دار کردن استیلن پرداخته‌اند [۲۶]. در مطالعات گذشته، در مسائل شبیه‌سازی و بهینه‌سازی از افت فشار در طول بستر کاتالیست معمولاً صرف‌نظر شده است و همچنین کمتر به راکتورهای سیستم بخش ابتدایی پرداخته شده است. در راکتورهای سیستم بخش انتهایی، هیدروژن به صورت جداگانه وارد راکتور می‌شود که در صورت تغییر شرایط

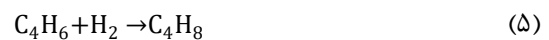
جدول ۱- پارامترهای سینتیکی [۲۷]

پارامترها	مقادیر	واحد
$k_0$ , Acetylene	$1/96 \times 10^9$	$m^6/mol.kg_{cat} \cdot s$
$E_{Acetylene}$	۳۰/۹	J/mol
$k_0$ , Ethylene	$1/0.2 \times 10^7$	$m^6/mol.kg_{cat} \cdot s$
$E_{Ethylene}$	۲۵/۱۲	J/mol
$k_0$ , Propyne	$1/38 \times 10^9$	$m^6/mol.kg_{cat} \cdot s$
$E_{Propyne}$	۴۸/۸۸	J/mol
$k_0$ , Propadiene	$2/63 \times 10^8$	$m^6/mol.kg_{cat} \cdot s$
$E_{Propadiene}$	۴۳/۹۳	J/mol
$k_0$ , 1,3-butadiene	$1/87 \times 10^9$	$m^6/mol.kg_{cat} \cdot s$
$E_{1,3-butadiene}$	۲۵/۲۵	J/mol
$k_0$ , 1-Butene 3-yne	$1/33 \times 10^9$	$m^6/mol.kg_{cat} \cdot s$
$E_{1-Butene 3-yne}$	۴۹/۱۷	J/mol
$k_0$ , Hydrogen	$5/0.1 \times 10^4$	$mol/m^3$
$E_{Hydrogen}$	۸۴/۵۷	J/mol
$k_0$ , CO	$2 \times 10^5$	$mol/m^3$
$E_{CO}$	۴۳/۹۳	J/mol

## ۲-۲- شرح فرآیند

در این مقاله به بهینه‌سازی واحد هیدروژن‌دار کردن استیلن پتروشیمی مارون واقع در ماهشهر پرداخته شده است. یک شمای ساده از این واحد در شکل (۱) نشان داده شده است [۲۶]. خوراک ورودی به واحد پس از تبادل حرارت با محصول خروجی از راکتورها، جهت گرمایش بیشتر و تنظیم دمای ورودی به راکتور اول، وارد یک هیتر شده که با بخار فشار پایین کار می‌کند. دمای ورودی به راکتور در شروع راه‌اندازی ۵۵ درجه سانتیگراد و در پایان راه‌اندازی حدود ۹۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن در سه راکتور آدیاباتیک بستر ثابت که به صورت سری قرار گرفته‌اند، انجام می‌شود. باتوجه به جانمایی این راکتورها در واحد الفین پتروشیمی مارون، این واحد از نوع سیستم بخش ابتدایی می‌باشد. کاتالیست‌های مورد استفاده در این راکتورها با نام تجاری G-83 C شرکت سودکمی می‌باشد. باتوجه به گرمازا بودن واکنش‌ها، در خروجی هر راکتور یک کولر جهت تنظیم دمای ورودی به راکتور بعدی در نظر گرفته شده است. در فرآیند هیدروژن‌دار کردن استیلن محصولی جانبی و نامطلوبی به نام روغن سبز ایجاد می‌گردد. از این رو جریان خروجی از راکتورها جهت جداسازی روغن سبز وارد ظرف ۱ می‌شود و در ادامه پس از عبور از خشک‌کن، از این واحد خارج می‌گردد.

در راکتورها و بر روی سطح کاتالیست واکنش می‌دهند. هدف از طراحی این واحد حذف استیلن است. از این رو واکنش تبدیل استیلن به اتیلن و واکنش اصلی می‌باشد. ارزش اقتصادی اتیلن چندین برابر اتان است. بنابراین واکنش تبدیل اتیلن به اتان نامطلوب و از نظر اقتصادی توجیه‌پذیر نمی‌باشد. به همین دلیل کمینه‌کردن این واکنش یکی از اهداف مهندسی فرآیند در این واحدها می‌باشد. پروپین و پروپادین با فرمول شیمیایی یکسان نیز با هیدروژن واکنش داده و تولید پروپیلن می‌کنند که با توجه به ارزش اقتصادی بالای پروپیلن، واکنشی مطلوب می‌باشد. واکنش‌های ۱ و ۳ بوتادین و ۱-بوتن با هیدروژن از دیگر واکنش‌های این واحد است. به طور کلی واکنش‌های انجام گرفته در این واحد به صورت زیر می‌باشند:



با بررسی مقالاتی که به مطالعه راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن از نوع سیستم بخش ابتدایی پرداخته شده است، معادله سینتیکی زیر برای واکنش‌های انجام شده در نظر گرفته شده است [۴] و مقادیر پارامترهای سینتیکی این معادله در جدول ۱ آورده شده است [۲۷]. منواکسیدکربن در واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن استیلن شرکت نمی‌کند اما با کاهش سطح فعال کاتالیست منجر به کاهش واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن می‌شود.

$$(-r_j) = \frac{k_j C_j C_{H_2} \rho_s (1-\epsilon)}{[1 + (k_{H_2} C_{H_2})^{1/2} + k_{CO} C_{CO}]^3} \quad (6)$$

که در آن:

$$k_j = k_{0,j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (7)$$

در معادله‌های فوق،  $C_{CO}$  و  $C_{H_2}$  غلظت‌های هیدروژن و منواکسیدکربن،  $k_{CO}$  و  $k_{H_2}$  ثابت سرعت واکنش آن‌ها می‌باشند.  $C_j$ ،  $k_j$  و  $E_j$  به ترتیب غلظت، ثابت سرعت واکنش و انرژی فعال‌سازی واکنش‌دهنده‌ها می‌باشند.  $\rho_s$  دانسیته کاتالیست و  $\epsilon$  نیز کسر فضای خالی بستر کاتالیست می‌باشد.

۳-۲- کاهش فعالیت کاتالیست

فعالیت کاتالیست بر اثر پیشرفت فرآیند با گذشت زمان کاهش می‌یابد. باتوجه به استفاده از معادله‌ی زیر در مقالات زیادی، از این معادله جهت کاهش فعالیت کاتالیست با گذشت زمان استفاده شده است [۴، ۲۱ و ۲۷]. پارامترهای غیرفعال شدن کاتالیست نیز از یکی از این مقاله‌ها گرفته شده است [۲۱].

$$\frac{da}{dt} = -a^n C_{1,0}^\theta k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (۸)$$

در معادله فوق،  $a$  فعالیت کاتالیست،  $C_{1,0}$  غلظت استیلن ورودی به راکتور،  $k_0$  و  $E_A$  ثابت و انرژی فعال‌سازی واکنش کاهش فعالیت کاتالیست،  $n$  و  $\theta$  توان‌های متناظر با کاهش فعالیت کاتالیست،  $R$  ثابت جهانی گازها،  $t$  زمان و  $T$  دما می‌باشد.

۴-۲- مدل‌سازی راکتور

جهت مدل‌سازی این راکتورها فرضیات زیر در نظر گرفته شده است:

- مدل همگن یک بعدی
- راکتورهای آدیاباتیک

- در نظر گرفتن کاهش فعالیت کاتالیست

- در نظر گرفتن افت فشار در طول بستر کاتالیست

- بدون انباشتگی جرم

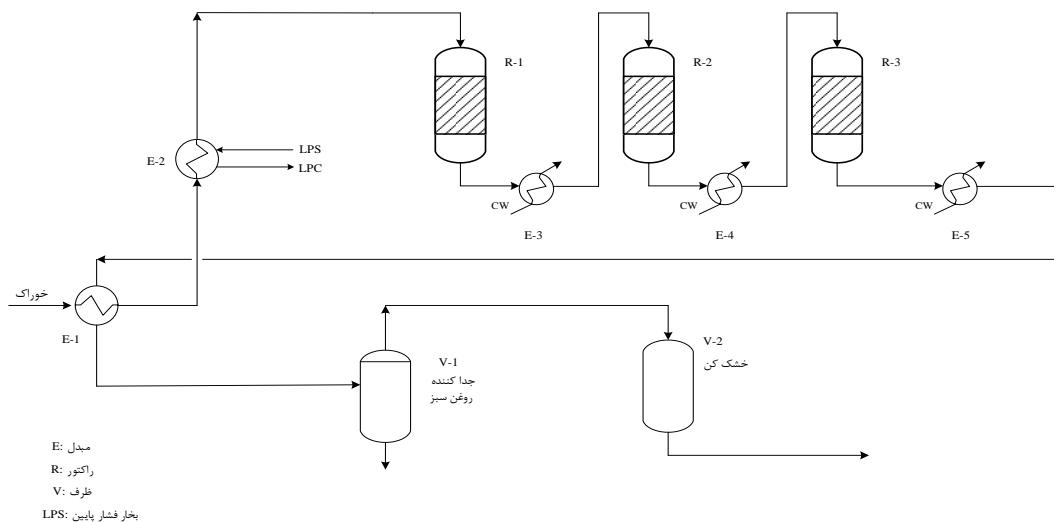
معادلات بقای جرم و انرژی برای این راکتورها با فرضیات فوق به صورت زیر می‌باشند.

$$\varepsilon \frac{\partial C_j}{\partial t} = -\frac{\partial(uC_j)}{\partial z} + \rho_B a \sum_{i=1}^6 \nu_{ij} r_i \quad (۹)$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\rho C_p T) = -\frac{\partial}{\partial z} (\rho u C_p T) + \rho_B a \sum_{i=1}^6 \Delta H_i r_i \quad (۱۰)$$

در معادله‌های فوق،  $i$  نشان دهنده شماره واکنش،  $z$  نشان دهنده شماره ماده،  $C$  غلظت،  $u$  سرعت در جهت  $z$ ،  $\rho$  دانسیته سیال،  $\rho_B$  دانسیته بالک بستر کاتالیست،  $\nu_{ij}$  ضریب استوکیومتری ماده  $j$  در واکنش  $i$ ،  $r_i$  سرعت واکنش  $i$ ،  $t$  زمان،  $T$  دما،  $C_p$  ظرفیت گرمایی،  $a$  فعالیت کاتالیست،  $\varepsilon$  کسر فضای خالی بستر کاتالیست و  $\Delta H$  گرمای واکنش می‌باشد. شرایط مرزی و اولیه معادله‌های فوق به صورت زیر می‌باشند:

$$z = 0; C_j = C_{j0}, T = T_0 \quad (۱۱)$$



شکل ۱- شمای ساده‌ای از واحد هیدروژن دار کردن استیلن پتروشیمی مارون [۲۶]

ارگان استفاده شده است [۲۸].

$$z = L; \frac{\partial C_j}{\partial z} = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (۱۲)$$

$$-\frac{dp}{dz} = f \frac{\rho u_z^2}{d_p} \quad (۱۴)$$

$$t = 0: C_j = C_j^{ss}, T = T^{ss}, a = 1 \quad (۱۳)$$

$$f = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \left(1.75 + b \cdot \frac{1-\varepsilon}{Re}\right) \quad (۱۵)$$

در معادله‌های فوق،  $L$  فاصله بین لبه بالایی و پایینی بستر کاتالیست و  $ss$  نشان دهنده حالت پایا می‌باشد. جهت محاسبه افت فشار در طول بستر کاتالیست از معادله

که در آن  $b=4.2 Re$  می‌باشد. در معادله فوق،  $dp$  گرادیان

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 می‌کنید میزان خطای کم نشان می‌دهد که مدل ارائه شده به خوبی می‌تواند رفتار این راکتورها را پیش‌بینی نماید.

#### ۴- بهینه‌سازی

امروزه از الگوریتم‌های تصادفی مبتنی بر جمعیت برای حل مسائل مختلف بهینه‌سازی در رشته‌های گوناگون مهندسی استفاده می‌شوند [۲۹-۳۲]. در این مقاله از روش الگوریتم تکامل تفاضلی (DE) جهت بهینه‌سازی استفاده شده است. تکامل تفاضلی یک الگوریتم تصادفی مبتنی بر جمعیت است که در سال ۱۹۹۵ توسط Storn و Price ارائه گردیده است. این الگوریتم به عنوان روشی قدرتمند و سریع برای مسائل بهینه‌سازی معرفی شده است.

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 نسبت اتیلن به اتان (انتخاب‌پذیری اتیلن) باید ماکزیمم شود. در واحدهای هیدروژن‌دار کردن استیلن به روش سیستم بخش ابتدایی، باتوجه به این‌که هیدروژن مورد نیاز جهت انجام واکنش در خوراک وجود دارد و به صورت جداگانه به راکتور تزریق نمی‌شود، دمای ورودی به راکتورها تنها پارامتر کنترلی می‌باشد. در این مقاله هدف این است که برای یک دوره ۷۲۰ روزه سرویس‌دهی راکتورهای هیدروژن‌دار کردن استیلن پتروشیمی مارون، دماهای ورودی به سه راکتور با در نظر گرفتن کاهش فعالیت کاتالیست برای بازه‌های ۶۰ روزه به نحوی تعیین شوند که مقدار انتخاب‌پذیری اتیلن با شروط زیر ماکزیمم شود:

- مقدار استیلن در خروجی راکتور سوم همیشه کمتر از ۱ ppm باشد.

- باتوجه به شرایط عملیاتی این راکتورها، دماهای ورودی به راکتورها در بازه ۵۵ تا ۹۰ درجه سانتیگراد باشند. این واحد تحت لیسانس شرکت لینده آلمان می‌باشد و باتوجه به نظر طراح این بازه دمایی انتخاب شده است.

فشار،  $d_p$  قطر ذره کاتالیست،  $\varepsilon$  کسر فضای خالی،  $\rho$  دانسیته سیال و  $Re$  عدد رینولدز می‌باشد. از معادله حالت پنگ‌رابینسون برای تعیین تغییرات دانسیته و همچنین جهت تعیین پارامترهایی مانند ویسکوزیته، ظرفیت گرمایی، ضریب هدایت گرمایی موثر، وزن ملکولی متوسط، ضریب انتقال حرارت و ضریب نفوذ موثر از معادلات کمکی موجود در مقاله رفیق و همکاران (۲۰۱۱) استفاده شده است [۲۸].

#### ۲-۵- حل عددی دستگاه معادلات

در یک دستگاه، معادلات بقای جرم و انرژی با معادلات کمکی، معادله سینتیک واکنش‌ها، معادله افت فشار و معادله کاهش فعالیت کاتالیست تکمیل شده و در برنامه متلب حل می‌شود. حل این دستگاه به معنی حل همزمان تمامی معادلات فوق برای هر کدام از واکنش دهنده‌ها و هم چنین برای دما و فشار در طول بستر راکتورها می‌باشد. 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 کاتالیست حل می‌شود.

جدول ۲- مقایسه بین نتایج شبیه‌سازی و داده‌های واحد

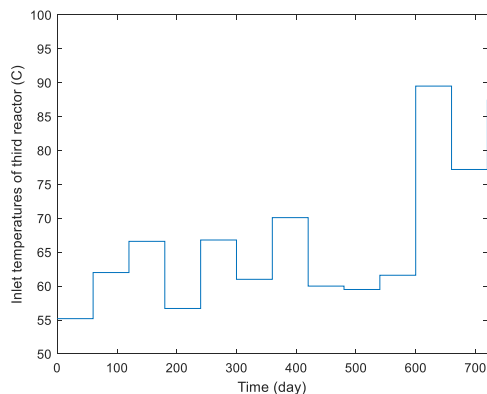
ترکیبات	طراحی (تن در ساعت)	شبیه‌سازی درصد انحراف	
اتیلن	۱۴۴/۱۵	۱۴۴/۰۹	-۰/۰۴۲
اتان	۷۸/۲۸	۷۸/۳۴	+۰/۰۷۷
پروپیلن	۲۶/۳۲	۲۶/۳۳	+۰/۰۳۸
پروپان	۱۷/۴۷	۱۷/۴۷	۰
هیدروژن	۹/۰۱۵	۹/۰۲۱	+۰/۰۶۷
فشار خروجی (بار نسبی)	طراحی	شبیه‌سازی	
راکتور ۱	۳۴/۶۵	۳۴/۷۵	+۰/۲۹
راکتور ۲	۳۳/۷	۳۳/۶۷	-۰/۰۹
راکتور ۳	۳۲/۷۵	۳۲/۶۹	-۰/۱۸

#### ۳- اعتبارسنجی مدل

در این بخش نتایج شبیه‌سازی این راکتورها با داده‌های طراحی واحد جهت بررسی صحت و دقت مدل پیش‌بینی شده مقایسه شده است. مقادیر شدت جریان جرمی اتیلن، اتان، پروپیلن، پروپان و هیدروژن در محصول خروجی و

## ۵- نتایج و بحث

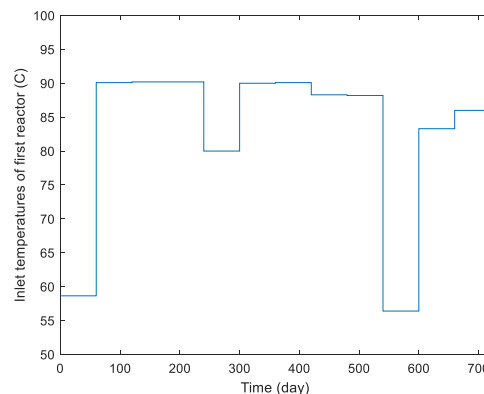
برای تعیین مسیر دمایی بهینه، مدت زمان ۷۲۰ روزه فعالیت راکتورها به ۱۲ قسمت ۶۰ روزه تقسیم می‌شود. با فرض ثابت بودن فعالیت کاتالیست در هر قسمت، دمایی بین ۵۵ تا ۹۰ درجه سانتیگراد در هر قسمت برای هر سه راکتور به‌گونه‌ای تعیین می‌شود که انتخاب‌پذیری اتیلن بیشینه و مقدار استیلن در محصول خروجی (خروجی راکتور سوم) کمتر از ۱ ppm باشد. به این صورت یک مسیر پله‌ای برای دماهای ورودی به هر سه راکتور به دست می‌آید که هر پله نمایانگر دمای یک دوره ۶۰ روزه از کارکرد راکتور می‌باشد. با استفاده از روش الگوریتم تکامل تفاضلی دماهای بهینه بدست آمده برای خوراک ورودی به راکتورهای اول، دوم و سوم این واحد در یک دوره ۷۲۰ روزه سرویس‌دهی با در نظر گرفتن کاهش فعالیت کاتالیست به ترتیب در شکل‌های (۲)، (۳) و (۴) آورده شده است.



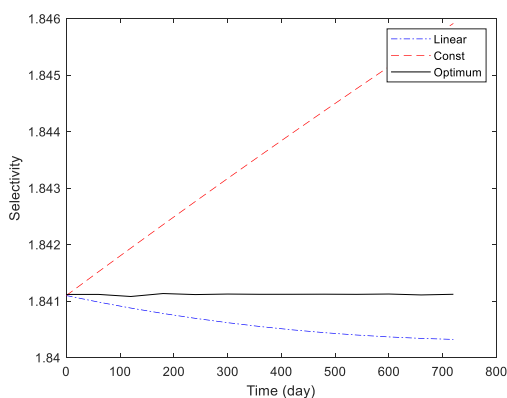
شکل ۴- دماهای بهینه‌ی خوراک ورودی به راکتور سوم با گذشت زمان

همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌کنید باتوجه به تازه بودن کاتالیست‌های راکتورها در دوره اول، دماهای خوراک ورودی به راکتورها پایین می‌باشند اما روند کلی در ادامه به این صورت است که دمای راکتور اول برای مقابله با کاهش فعالیت کاتالیست بالا می‌باشد و دماهای راکتورهای دوم و سوم به تدریج با گذشت زمان و کاهش بیشتر فعالیت کاتالیست افزایش می‌یابند. البته در دوره ۱۰ام دمای راکتور اول پایین است که در همان دوره دماهای راکتور دوم و سوم به گونه‌ای است که اهداف مورد نظر تامین شود.

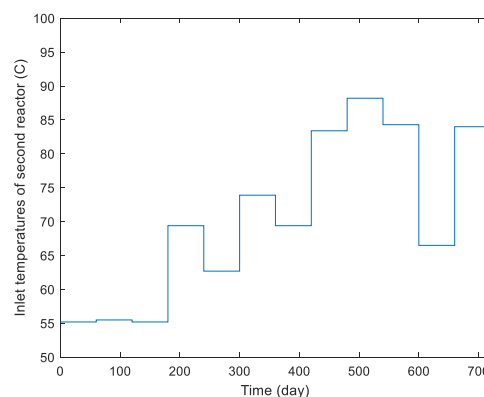
برای بررسی و تحلیل بهتر، به مقایسه مقادیر انتخاب‌پذیری اتیلن و استیلن محصول خروجی واحد در دماهای بهینه بدست آمده با شرایطی که در آن دماهای خوراک ورودی به راکتورها در این دوره ۷۲۰ روزه در ۵۵ درجه سانتیگراد ثابت نگه‌داشته شوند و همچنین با شرایطی که در آن دماها در این مدت به طور خطی از ۵۵ تا ۹۰ درجه سانتیگراد افزایش داده شوند، پرداخته شده است که نتایج آن در شکل‌های (۵) و (۶) آورده شده است.



شکل ۲- دماهای بهینه‌ی خوراک ورودی به راکتور اول با گذشت زمان

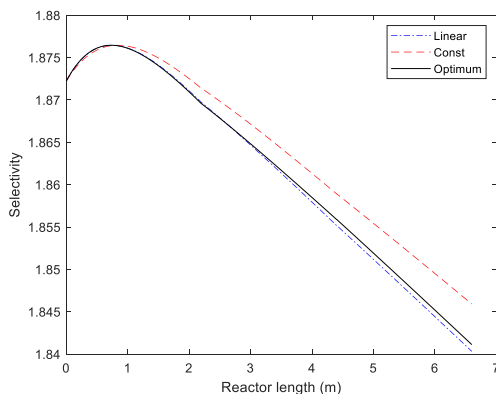


شکل ۵- مقادیر انتخاب‌پذیری اتیلن در دماهای بهینه، افزایش خطی و دمای ثابت خوراک ورودی به راکتورها با گذشت زمان

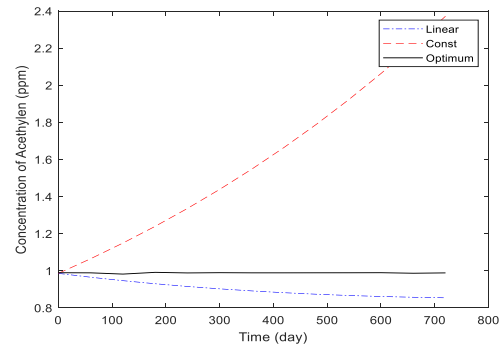


شکل ۳- دماهای بهینه‌ی خوراک ورودی به راکتور دوم با گذشت زمان

به ارزش اقتصادی بالای اتیلن نسبت به اتان منجر به کاهش سود اقتصادی خواهد شد. بنابراین انتخاب دماهای بهینه خوراک ورودی به راکتورها جهت ماکزیمم شدن مقدار انتخاب‌پذیری اتیلن به شرطی که مقدار استیلن در محصول خروجی از مقدار مجاز بیشتر نشود از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد. همان‌طور که در شکل‌های (۲)، (۳) و (۴) مشاهده می‌کنید در ابتدای دوره دماهای خوراک ورودی به راکتورها پایین می‌باشد ولی با گذشت زمان و کاهش فعالیت کاتالیست دمای خوراک ورودی به راکتورها به نحوی تغییر می‌کند که مقدار استیلن بیشتر از ۱ ppm نشود و مقدار انتخاب‌پذیری اتیلن نیز کاهش پیدا نکند (شکل‌های ۵ و ۶). تغییرات مقادیر انتخاب‌پذیری اتیلن (نسبت جرمی اتیلن به اتان) در طول بستر کاتالیست راکتورها در روز آخر (روز ۱۷۲۰م) برای بررسی بیشتر در شکل (۷) آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌کنید روند این تغییرات به این صورت می‌باشد که 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 با توجه به این که نسبت تولید اتیلن به مصرف آن (واکنش نامطلوب اتیلن به اتان) بیشتر است مقدار انتخاب‌پذیری اتیلن افزایش یافته است ولی 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 انتخاب‌پذیری اتیلن در طول بستر راکتورها شده است و قبلاً نیز به بیان علت تفاوت در مقادیر انتخاب‌پذیری اتیلن برای دماهای مختلف خوراک ورودی (ثابت، افزایش خطی و بهینه) پرداخته شده است.



شکل ۷- مقادیر انتخاب‌پذیری اتیلن در دماهای بهینه، افزایش خطی و دمای ثابت خوراک ورودی در طول بستر راکتورها



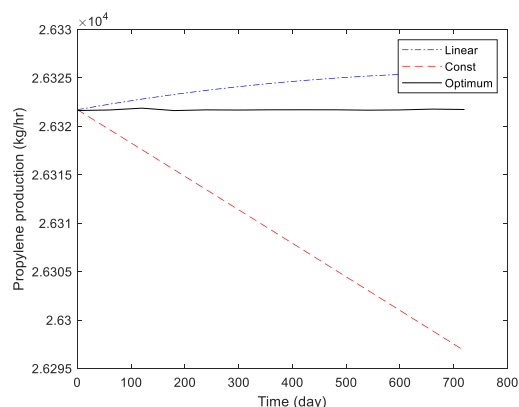
شکل ۶- مقادیر استیلن خروجی در دماهای بهینه، افزایش خطی و دمای ثابت خوراک ورودی به راکتورها با گذشت زمان

همان‌طور که در شکل‌های (۵) و (۶) مشاهده می‌کنید در صورتی که در همه دوره ۷۲۰ روز در سرویس قرارگیری راکتورها، دمای خوراک ورودی به راکتورها ثابت و ۵۵ درجه سانتیگراد باشد، پیش‌روی واکنش‌ها به علت کاهش فعالیت کاتالیست با گذشت زمان کمتر می‌شود. از این‌رو با کاهش تبدیل واکنش استیلن به اتیلن با گذشت زمان، مقدار استیلن در محصول خروجی از واحد افزایش می‌یابد که پس از مدت زمان کوتاهی از مقدار مجاز آن (۱ ppm) بیشتر خواهد شد که این باعث نامرغوب شدن محصول خواهد شد. از طرفی با کاهش پیش‌روی واکنش‌ها، مقدار تبدیل اتیلن به اتان نیز کاهش می‌یابد که این منجر به افزایش انتخاب‌پذیری اتیلن با گذشت زمان می‌شود. بنابراین ضروری است که دماهای خوراک ورودی به راکتورها جهت مقابله با کاهش فعالیت کاتالیست با گذشت زمان افزایش یابد. با فرض افزایش خطی دماهای خوراک ورودی به راکتورها از ۵۵ تا ۹۰ درجه سانتیگراد در این بازه زمانی، همان‌طور که در شکل‌های (۵) و (۶) مشاهده می‌کنید مقادیر استیلن در محصول و انتخاب‌پذیری اتیلن کاهش می‌یابند که این نشان‌دهنده این است که تاثیر این نوع افزایش دما بیشتر از کاهش فعالیت کاتالیست می‌باشد. از این‌رو با افزایش خطی دماهای خوراک ورودی به راکتورها از ۵۵ تا ۹۰ درجه سانتیگراد، پیش‌روی واکنش‌ها علیرغم کاهش فعالیت کاتالیست بیشتر می‌شوند که این منجر افزایش تبدیل استیلن به اتیلن و به تبع آن کاهش مقدار استیلن در محصول با گذشت زمان می‌شود. از طرفی افزایش دما تاثیر بیشتری بر روی واکنش تبدیل اتیلن به اتان تا تبدیل استیلن به اتیلن دارد و به‌طور کلی منجر به کاهش مقدار اتیلن و افزایش تولید اتان می‌شود. از این‌رو با افزایش دما، انتخاب‌پذیری اتیلن کاهش می‌یابد که با توجه

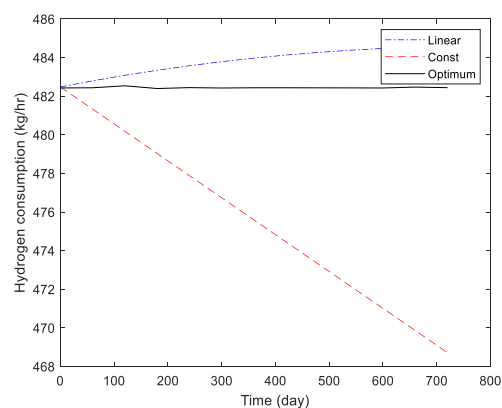
## ۶- نتیجه گیری

امروزه از راکتورهای هیدروژن دار کردن استیلن جهت جداسازی و حذف استیلن موجود در گازهای خروجی از کوره های الفین در پتروشیمی ها استفاده می شود. در این واحدها حذف استیلن تا محدوده مجاز و همچنین انتخاب پذیری بالای اتیلن (نسبت اتیلن به اتان) به علت قیمت بالای اتیلن نسبت به اتان، از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در واحدهای هیدروژن دار کردن استیلن به روش سیستم بخش ابتدایی، با توجه به این که هیدروژن مورد نیاز جهت انجام واکنش در خوراک وجود دارد و به صورت جداگانه به راکتور تزریق نمی شود، دمای ورودی به راکتورها تنها پارامتر کنترلی می باشد. در این مقاله با استفاده از روش الگوریتم تکامل تفاضلی به بهینه سازی پویای راکتورهای هیدروژن دار کردن استیلن پتروشیمی مارون با در نظر گرفتن کاهش فعالیت پرداخته شده است. هدف از این کار، تعیین دماهای بهینه برای خوراک ورودی به راکتورهای این واحد در یک دوره ۷۲۰ روزه سرویس دهی با در نظر گرفتن کاهش فعالیت کاتالیست برای دستیابی به بیشینه ای انتخاب پذیری اتیلن می باشد، به گونه ای که مقدار استیلن در محصول خروجی واحد از ۱ ppm تجاوز نکند. نتایج نشان می دهد در دماهای پایین خوراک ورودی به راکتورها مقدار انتخاب پذیری اتیلن بیشتر می باشد ولی مقدار استیلن در محصول با گذشت زمان به علت کاهش فعالیت کاتالیست از مقدار مجاز بیشتر می شود. از این رو ضروری است که دماهای خوراک ورودی به راکتورها جهت مقابله با کاهش فعالیت کاتالیست با گذشت زمان افزایش یابد. افزایش خطی دماهای خوراک ورودی به راکتورها از ۵۵ تا ۹۰ درجه سانتیگراد منجر به کاهش مقادیر استیلن در محصول خروجی واحد و انتخاب پذیری اتیلن با گذشت زمان می شود. زیرا تاثیر این گونه افزایش دمای خوراک ورودی به راکتورها بر پیش روی واکنش ها بیشتر از کاهش فعالیت کاتالیست می باشد و از این جهت که کاهش انتخاب پذیری اتیلن با گذشت زمان را در پی دارد، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی باشد. بنابراین اگر تاثیر افزایش دما کمتر از کاهش فعالیت کاتالیست با گذشت زمان باشد مقدار استیلن محصول از مقدار مجاز بیشتر و موجب نامرغوب شدن محصول می شود و اگر این تاثیر بیشتر از کاهش فعالیت کاتالیست باشد منجر به کاهش

مقادیر پروپیلن تولیدی و هیدروژن مصرفی برای شرایط مختلف دمایی با گذشت زمان به ترتیب در شکل های (۸) و (۹) آورده شده است. همان طور که در این شکل ها مشاهده می کنید با افزایش خطی دماهای خوراک ورودی به راکتورها، پیشروی واکنش های هیدروژن دار کردن به علت تاثیر بیشتر افزایش دما بر کاهش فعالیت کاتالیست بیشتر می شود که این منجر به افزایش مصرف هیدروژن و تولید پروپیلن با گذشت زمان خواهد شد ولی در حالت دمای ثابت خوراک ورودی به راکتورها (۵۵ درجه سانتیگراد) پیشروی واکنش ها به علت کاهش فعالیت کاتالیست با گذشت زمان کاهش می یابد که کاهش این مقادیر را با گذشت زمان در پی دارد. در شرایط بهینه و برای رسیدن به اهداف مورد نظر، افزایش دما فقط برای غلبه بر کاهش فعالیت کاتالیست با گذشت زمان می باشد، از این رو پیشروی واکنش ها و به تبع آن این مقادیر با گذشت زمان تقریباً ثابت می باشند.



شکل ۸- مقادیر پروپیلن تولیدی در دماهای بهینه، افزایش خطی و دمای ثابت خوراک ورودی به راکتورها با گذشت زمان



شکل ۹- مقادیر مصرف هیدروژن در دماهای بهینه، افزایش خطی و دمای ثابت خوراک ورودی به راکتورها با گذشت زمان



انتخاب‌پذیری اتیلن می‌شود که از نظر اقتصادی توجیه‌پذیر نیست. از این‌رو الگوی افزایش دما باید به‌گونه‌ای باشد که فقط تاثیر کاهش فعالیت کاتالیست با گذشت زمان را خنثی کند که در این صورت مقدار انتخاب‌پذیری اتیلن بیشینه و مقدار استیلن در محصول خروجی واحد همیشه در محدوده مجاز می‌باشد.

## ۷- مراجع

- [1] M. Rahimpour, O. Dehghani, M. Gholipour, M. S. Yancheshmeh, S. S. Haghghi and A. Shariati, "A novel configuration for Pd/Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst regeneration in the acetylene hydrogenation reactor of a multi feed cracker", *Chemical engineering journal*, Vol. 198, 2012, PP. 491-502.
- [2] M. J. Vincent and R. D. Gonzalez, "A Langmuir–Hinshelwood model for a hydrogen transfer mechanism in the selective hydrogenation of acetylene over a Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by the sol–gel method", *Applied Catalysis A :General*, Vol. 217, No.1-2, 2001, PP. 143-156.
- [3] N. Schbib, A. Errazu, J. Romagnoli and J. Porras, "Dynamics and control of an industrial front-end acetylene converter", *Computers & chemical engineering*, Vol. 18, 1994, PP. 355-359.
- [4] R. Gobbo, R. d. P. Soares, M. A. Lansarin, A. R. Secchi and J. M. P. Ferreira, "Modeling, simulation, and optimization of a front-end system for acetylene hydrogenation reactors", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 21, No.4, 2004, PP. 545-556.
- [5] A. Bos and K. Westerterp, "Mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of ethyne and ethene", *Chemical engineering and processing: process intensification*, Vol. 32, No.1, 1993, PP. 1-7.
- [6] O. Dehghani, M. R. Rahimpour and A. Shariati, "An Experimental Approach on Industrial Pd-Ag Supported  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Used in Acetylene Hydrogenation Process: Mechanism, Kinetic and Catalyst Decay", *Processes*, Vol. 7, No.3, 2019, PP. 136.
- [7] N. Mostoufi, A. Ghoorchian and R. Sotudeh-Gharebagh, "Hydrogenation of acetylene: Kinetic studies and reactor modeling", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 3, No.1, 2005, PP .
- [8] C. Urmes, J.-M. Schweitzer, A. Cabiatic and Y. Schuurman, "Kinetic Study of the Selective Hydrogenation of Acetylene over Supported Palladium under Tail-End Conditions", *Catalysts*, Vol. 9, No.2, 2019, PP. 180.
- [9] L. P. Ren Feng, Fengwu Li, Daidi Xu, Ronghui Shi, Libo Dai, Ji-Jun Zou, Min Zhang, "The kinetic mechanism of acetlene hydrogenation to prepare ethane over FexOy clusters: A DFT study", *Chemical engineering science*, Vol. 230, 2021, PP. 116170.
- [10] S. Z. Zhu XU, Mingyuan Zhu, "Ni catalyst supported on nitrogen-doped activated carbon for selective hydrogenation of acetylene with high concentration", *Catalysis Communications*, Vol. 149, 2021, PP. 106241.
- [11] T. L. Kai Li, Junyi He, Ben WL Jang, "Selective hydrogenation of acetylene over Pd/CeO<sub>2</sub>", *Frontiers Chemical Engineering Science*, 2020, PP. 1-8.
- [12] E. P. BS Bal'zhinimaev, EV Kovalev, "Selective hydrogenation of acetylene on Pd fiberglass catalysts", *Catalysis in Industry*, Vol. 12, 2020, PP. 56-65.
- [13] J. X. Yang Guo, Lijuan Jia, Yuzhen Shi, Jian Zhang, Qiuling Chen, Qingqing Guan, "Preparation of MoS<sub>2</sub> nanosheets to support Pd species for selective steerable hydrogenation of acetylene", *Journal of Material Science*, Vol. 56, 2021, PP. 2129-2137.
- [14] N. S. Schbib, M. A. García, C. E. Gígola and A. F. Errazu, "Kinetics of front-end acetylene hydrogenation in ethylene production", *Industrial & engineering chemistry research*, Vol. 35, No.5, 1996, PP. 1496-1505.
- [15] C. Godinez, A. Cabanes and G. Villora, "Experimental study of the front-end selective hydrogenation of steam-cracking C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> mixture", *Chemical engineering and processing: process intensification*, Vol. 34, No.5, 1995, PP. 459-468.
- [16] B. Rijo, F. Lemos, I. Fonseca and A. Vilelas, "Development of a model for an industrial acetylene hydrogenation reactor using plant data–Part I", *Chemical engineering journal*, Vol. 379, 2020, PP. 122390.
- [17] H. Aeowjaroenlap, K. Chotiwiriyakun, N. Tiensai, W. Tanthapanichakoon, S. Spatenka and A. Cano, "Model-based optimization of an acetylene hydrogenation reactor to improve overall ethylene plant economics", *Industrial & engineering chemistry research*, Vol. 57, No.30, 2018, PP. 9943-9951.

- [18] M. Azizi, A. Zolfaghari Sharak, S. A. Mousavi, F. Bakhtiari Ziabari, J. Shariati and S. Azizi, "Study on the acetylene hydrogenation process for ethylene production: Simulation, modification, and optimization", *Chemical Engineering Communications*, Vol. 200, No.7, 2013, PP. 863-877.
- [19] M. Szukiewicz and R. Petrus, "Selective hydrogenation of an acetylene process: An example of modeling an industrial reactor process", *Chemical Engineering & Technology :Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, Vol. 22, No.12, 1999, PP. 1059-1061.
- [20] F. X. Fu-Ming Xie, Zhi-Shan Liang, and X.-L. Luo, "Online estimation for catalyst activity of acetylene hydrogenation reactor", *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, Vol. 15, No.2, 2020, PP. 2406-24018.
- [21] M. Samavati, H. A. Ebrahim and Y. Dorj, "Effect of the operating parameters on the simulation of acetylene hydrogenation reactor with catalyst deactivation", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 567, 2018, PP. 45-55.
- [22] M. Rafizadeh and M. Moazeni, "Modelling, Sensitivity analysis and optimization of acetylene hydrogenation reactor", *IOSR Journal of Applied Chemistry*, Vol. 10, No. 9, 2017, PP. 65-78.
- [23] A. Hattachai, K. Chotiwiriyakun, N. Tiensai, W. Tanthapanichakoon, S. Spatenka and A. Cano, "Model-based optimization of an acetylene hydrogenation reactor to improve overall ethylene plant economics", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 57, No. 30, 2018, PP. 9943-9951.
- [24] Y. Zhencheng, R. Debao and C. Hui, "Hybrid spider monkey optimization algorithm and its application in optimization of acetylene hydrogenation parameters", *Journal of East China University of Science and Technology*, Vol. 45, No.2, 2019, PP. 241-249.
- [25] Z. Liang, F. Xie, F. Xu and X. Luo, "Full cycle dynamic optimization maintaining the operation margin of acetylene hydrogenation fixed-bed reactor", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineer*, Vol. 108, 2020, PP. 29-42.
- [۲۶] طه قیامی، فرهاد شهرکی، جعفر صادقی و مهدی بیات، "بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی بر عملکرد راکتورهای هیدروژناسیون استیلن"، نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی-پلیمر، دوره ۵، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۰، صفحه ۹۱-۱۰۴.
- [27] B. Mansoornejad, N. Mostoufi and F. Jalali-Farahani, "A hybrid GA-SQP optimization technique for determination of kinetic parameters of hydrogenation reactions", *Computers & chemical engineering*, Vol. 32, No.7, 2008, PP. 1447-1455.
- [28] M. H. Rafiq, H. A. Jakobsen, R. Schmid and J. E. Hustad, "Experimental studies and modeling of a fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis using biosyngas", *Fuel processing technology*, Vol. 92, No.5, 2011, PP. 893-907.
- [۲۹] رضا بیگزاده، "بهینه‌سازی چند هدفه توسط الگوریتم ژنتیک برای افزایش انتقال حرارت در میکرو مبدل‌های حرارتی"، نشریه مدل‌سازی در مهندسی، دوره ۱۷، شماره ۵۹، زمستان ۱۳۹۸، صفحه ۲۵-۳۴.
- [۳۰] سید حسین فلاح و محمد صادق ولی‌پور، "مدلسازی و بهینه‌سازی نیروگاه دودکش خورشیدی با الگوریتم‌های SA و PSO"، نشریه مدل‌سازی در مهندسی، دوره ۱۶، شماره ۵۳، تابستان ۱۳۹۷، صفحه ۷۵-۸۷.
- [۳۱] امین رضایی‌پناه، علی مبارکی و سعید بحرانی‌خادمی "بهینه‌سازی شبکه MLP با استفاده از الگوریتم ژنتیک موازی Fin Grain برای تشخیص سرطان سینه"، نشریه مدل‌سازی در مهندسی، دوره ۱۷، شماره ۵۷، تابستان ۱۳۹۸، صفحه ۱۷۳-۱۸۶.
- [۳۲] حسین شریف‌زاده و نیما امجدی، "توزیع بهینه راکتیو با استفاده از الگوریتم بهینه‌سازی دسته ذرات"، نشریه مدل‌سازی در مهندسی، دوره ۴، شماره ۱۸، پاییز ۱۳۸۸، صفحه ۶۷-۷۳.