



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2011.**



Heterokatalitikus szelektív C3 hidrogénező reaktor vizsgálata

Készítette: Farsang Barbara

Témavezetők: Dr. Németh Sándor

Dr. Szeifert Ferenc

Mérnöki Kar, Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet /

Folyamatmérnöki Intézeti Tanszék

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Irodalmi áttekintés	4
2.1 Olefin és poliolefin gyártás kezdete Magyarországon.....	4
2.2 C3-frakció hidrogénezésének folyamata	5
2.3 Hidrogénező katalizátorok	6
2.3.1 Csoportosítás.....	6
2.3.2 Aktiválás, reaktiválás, regenerálás.....	9
2.4 Hidrogénező reaktor típusának kiválasztása	10
3. Gyakorlati rész	14
3.1. Konverzió meghatározása ipari reaktoron gyűjtött információk alapján.....	14
3.2. Stacioner szimuláció elkészítése.....	16
3.2.1. Sztöchiometriai reaktor alkalmazása	16
3.2.2. Kinetikai reaktor alkalmazása.....	21
3.3. Dinamikus szimulációs vizsgálatok.....	27
3.3.1. Érzékenységvizsgálatok dinamikus üzemmódban.....	28
4. Összefoglalás	33
5. Irodalomjegyzék	34
6. Melléklet	35
Köszönetnyilvánítás.....	40

1. Bevezetés

Olefingyárakban polimerizációs alapanyagokat (etilén, propilén, butilén, stb.) állítanak elő vegyipari benzin, gázolaj termikus bontásával. A pirolizáló kemencékben magas hőmérsékleten számos kémiai reakció lejátszódik, amelynek eredményeként olyan komponensek is keletkeznek, amelyek a polimerizációs reakciók katalizátorait mérgezik (pl. acetilén, metil-acetilén). További probléma, hogy ezek a komponensek desztillációval nem, vagy csak nehezen választhatók el a termékektől. Ezért az ilyen telítetlen komponenseket hidrogénezik.

A dolgozatomban összefoglaltam a C3 frakció hidrogénezéséhez alkalmazott katalizátorokat, reaktortípusokat. Elkészítettem a reaktor és környezetének matematikai modelljét, szimulációs programját Aspen Plus és Aspen Dynamics szoftverekben. Nyári szakmai gyakorlatom keretében a TVK Nyrt. Olefin-2 üzemében összegyűjtöttem a dolgozat témájához szükséges adatokat. Az ipari reaktoron gyűjtött adatok segítségével ellenőriztem a modell és a szimulációs programok pontosságát. Szimulációs vizsgálatokat végeztem stacionárius és dinamikus modellek felhasználásával az üzemeltetési tartomány korlátainak feltárására, a rendszer bemeneti és kimeneti változói közötti kapcsolatok meghatározására, a változók közötti érzékenységek feltárására. További célom a teljes rendszer irányítási struktúrájának megtervezése.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Olefin és poliolefin gyártás kezdete Magyarországon

A műanyag-feldolgozás alapjait 1966-ban teremtette meg a TVK Nyrt. a polietilén zsákok és mezőgazdasági fóliát gyártó üzem létrehozásával. A petrokémiai tevékenység 1970-ben az I.C.I. technológián alapuló, első polietiléngyár üzembe helyezésével kezdődött.

A magyar-szovjet Olefinkémiai Egyezmény első lépcsője az 1975-ben felavatott Olefingyár létrehozása volt. Az itt előállított etilénre és propilénre alapozva telepítették a későbbiekben a polietilén és polipropilén gyárakat, így lehetővé vált a műanyag alapanyag-termelés dinamikus fejlődése.

A hazai igények kielégítésére, valamint az exportlehetőségek megteremtésének érdekében megépült a Hercules technológián alapuló Polipropilén üzem, amely 1978-ban kezdett termelni. Az előállított anyag alkalmas volt fröccsöntési célra, kisebb edények, flakonok fújására, illetve pántoló szalagok és fóliák gyártására. A polipropilén iránti igény hatására az 1980-as esztendő végén döntés született egy újabb gyár létesítéséről. A Sumitomo technológiával működő üzemben a termelés 1983-ban indult meg.

A nagysűrűségű polietilént előállító HDPE üzemben a termelés 1986. augusztus 21-én kezdődött. A Phillips technológiájú üzemben közepes és nagysűrűségű polietilén előállítása vált lehetővé. 1991-ben kezdődött a termelés a BASF licenszen alapuló kis sűrűségű polietilént (LDPE) előállító üzemben.

Európa legkorszerűbb polipropilén gyárát adták át 2000. június 29-én. A PP-4 építése 1998 novemberében kezdődött, és 2000 márciusában már kereskedelmi minőségű termék hagyta el a gyárat. A társaság életében fordulópontot jelentett az a közel 120 milliárd forintos beruházás, aminek eredményeképpen 2005-ben egy új olefingyár és egy új polietiléngyár (HDPE, Mitsui technológia) kezdhette meg a termelést. Ezzel a rendkívül tökeigényes beruházással a TVK jelenlegi etiléntermelő kapacitása 70%-kal, polimer termelő képessége pedig 35%-kal növekedett, amely egyúttal azt is jelentette, hogy a tiszaujvárosi társaság Közép-Európa egyik legjelentősebb petrokémiai vállalatává vált.

A Tiszai Vegyi Kombinát Nyilvánosan működő Részvénytársaság ma Magyarország legnagyobb petrokémiai komplexuma. Integrált termelő vállalat, amely vegyipari benzin és gázolaj felhasználásával etilént és propilént állít elő, amit világszínvonalú technológiáival kis-, közepes- és nagysűrűségű polietilénné, valamint polipropilénné dolgoz fel.

Az előállított etilén és propilén nagy részét a társaság polimer üzei használják fel. Az olefingyárakban termelt etilén egy részét a BorsodChem-nek, a propilénfelesleget a Slovnaft Petrochemicals-nek és külső vevőknek értékesítik. A hidrogént (CO mentesítés után) a C2, C3, és C4/C5 hidrogénező rendszerbe vezetik. A keletkező metánt a pirolizáló kemencékben használják fel tüzelőanyagként, az etánt és a propánt pirolízis alapanyagként a bontókemencékhez vezetik vissza. A C4/C5 frakcióban lévő acetilént, diolefint és az olefinek nagyobb részét hidrogénezik olyan telített vegyületekké, amelyek a bontókemencékben pirolizálhatók.

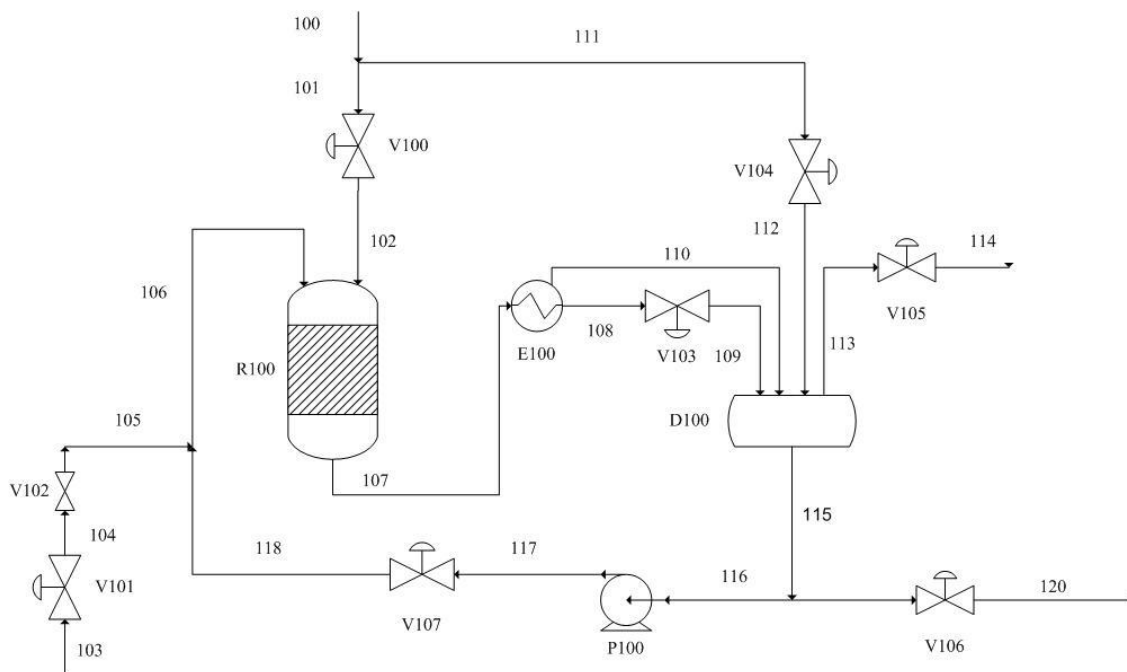
LDPE felhasználási területe: fóliák, fűvott üreges testek, fröccstermékek. A HDPE-alapanyagok alkalmazása sokrétű. A termékek között megtalálhatók fóliák, a különböző méretű, fűvott üreges testek (flakonok, palackok, kannák, hordók), a hasított szálak, a gáz- és vízvezetékek előállítására szolgáló polietiléntípusok. A

polipropilén (PP) termékek felhasználási területe rendkívül széles: fröccstermékek, csövek és profilok, öntött és fújt fólia, biaxiálisan orientált fólia, raffia és monofilamentek, szálak előállítására alkalmas típusok találhatók meg a termékpalettán. [1]

2.2 C3-frakció hidrogénezésének folyamata

Ahhoz, hogy a polietilén és polipropilén üzemek 99,99 %-os tisztaságú etilént és propilént kapjanak alapanyagként, szükséges az acetilén, illetve a metil-acetilén (MA), propadién (PD) hidrogénezése, mert ezek a komponensek desztillációval nem távolíthatók el az elegyből. Dolgozatomban az MA és a PD (továbbiakban MAPD) hidrogénezését mutatom be.

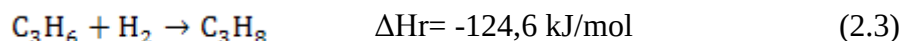
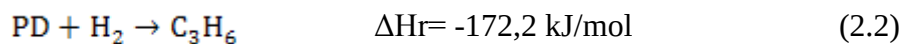
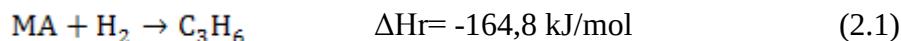
A C3 szelektív hidrogénező technológiai rendszer feladata, hogy a nyers C3 frakcióban lévő metil-acetilént és propadiént katalitikusan hidrogénezze propilénné, úgy, hogy a propilén lehetőleg ne hidrogéneződjön tovább propánná. A C3/C4 szétválasztó kolonna fejtermékét (103. áram) vezetjük be a hidrogénező rendszerbe. A 2.1 ábrán látható az üzembrész folyamatábrája.



2.1 ábra: C3-hidrogénező reaktorrendszer

Az R100 reaktorban játszódik le az MAPD hidrogénezése. A reaktorban három fázis található: a C3 frakció folyadékfázisban, a hidrogén gázfázisban érkezik a reaktorba, amely szilárd katalizátorral van töltve.

A reaktorban lejátszódó hidrogéneződési folyamatok során nagy mennyiségű hő szabadul fel. A 10 és 80 °C közötti hőmérséklet tartományban az átlagos reakcióhők a következők:



Az exoterm reakciók miatt a katalizátorágyon a hőmérséklet emelkedik, amelynek következtében a reaktoron belül a C3 frakció egy része elpárolog. Normál üzemelési körülmények között a hőmérséklet 19 °C-ról 54 °C-ra emelkedhet. Magasabb hőmérsékleten a katalizátor károsodhat.

A reaktorban felszabaduló hőmennyiséget a reaktorba betáplált C3 frakció MAPD tartalma és a hidrogén parciális nyomása befolyásolja. A C3/C4 szétválasztó kolonnából érkező áram MAPD tartalma jellemzően 3,5 mol%. A reaktor betáplálási árama (106) 2,1-2,4 mol% MAPD-t tartalmazhat (propilénre magas szelektivitás megtartása érdekében), éppen ezért szükséges a kolonnából érkező áram hígítása, amelyhez a már hidrogénezett C3-frakció egy részét (116 áram) használjuk fel (kvencselés). Az R100-as hidrogénező reaktort elhagyó C3 frakció MAPD tartalmának előírás szerint 1000 mol ppm alatt kell lennie.

A reaktor kilépő áramát (107) csököteges hőcserélőben, amelybe ellenáramban recirkuláltatott hűtővizet vezetünk, lehűtjük 35 °C-ra, hogy a gázfázisban lévő propán, propilén kondenzálódjon. Ezután a D100-as szeparátorban elválik a gázfázisú hidrogén és a folyadékfázisban lévő hidrogénezett C3 frakció. A termék egy részét kvencselésre használjuk, a másik részét pedig egy sztrippelő kolonnába vezetjük, ahol az oldott hidrogén eltávolítása történik meg [2].

2.3 Hidrogénező katalizátorok

A hidrogénezési folyamatok kulcsfontosságúak a finomításban és a petrokémiában. A növekvő fontosságát az is igazolja, hogy egyre nagyobb tisztaságúaknak kell lennie az alapanyagoknak (pl. polimergyártás alapanyagai: etilén, propilén).

2.3.1 Csoportosítás

Szakirodalomban különböző típusú hidrogénező katalizátorok ismertek [3], amelyekből néhány példát mutat a 2.1 táblázat.

2.1 táblázat: Hidrogénező katalizátorok

Homogén	Heterogén	
<i>átmenetifém komplexek</i>	<i>fémek</i>	<i>nemfémek</i>
Rh, Pt, Ru, Pd, Co,	nemesfémek Pt, Pd, Rh, Ru elsősorban hordozón	Cu, Zn, Cr, Mo oxidok
foszfin, CO, COD ligandumok		
enyhe körülmények enantioszelektív redukció lehetséges elválasztás problematikus: vízoldható komplexek	vascsoport fémek Ni, Fe, Co, váz vagy hordozós	Ni, Mo szulfidok
		méregállóak

A hidrogénező katalizátorokat reakciók szerint is csoportosíthatjuk [3], ez látható a 2.2. táblázatban.

2.2. táblázat: Hidrogénező katalizátorok csoportosítása

Reakciótípusok	Katalizátortípusok		
	Fémek	Szulfidok	Oxidok
Aromások→Naftének	Pt, Rh Ni, Co	WS ₂ , MoS ₂ Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈	
Poliaromások→Nafténaromások	Pd	WS ₂ , MoS ₂ Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈	
Olefinek→Paraffinok	Pt, Pd, Rh, Ni, Co, Ru, Ir	WS ₂ , MoS ₂ Ni ₃ S ₂	
Diolefinek→Olefinek	Pd, más fémek inhibítorral, Ni, kénnel mérgezve	WS ₂ + Ni ₂ S ₃ MoS ₂ + Ni ₂ S ₃	
Acetilének→Olefinek	Pd, Cu+Pd		Ni+Cr ₂ O ₃ +S
Telítetlen ketonok, aldehidek→ Telített ketonok, aldehidek	Pd, Ni, Co		
Nitrilek→Aminok	Rh, Pt, Pd Ni, Co, Fe		
Telítetlen savak→Telített savak →Részlegesen telített savak	Ni, Co		CuO+Cr ₂ O ₃ rézkromit
Zsírsavészterek→zsíralkoholok	Ru		CuO+Cr ₂ O ₃ rézkromit

A táblázatban látható, hogy az acetilének hidrogénezéséhez palládium katalizátort alkalmaznak a leggyakrabban.

A Süd-chemie Ag. által gyártott katalizátorok közül a G-83C és G-55A alkalmas MAPD szelektív hidrogénezésére. A két palládium tartalmú katalizátor jellemzőit mutatja a 2.3. táblázat [4].

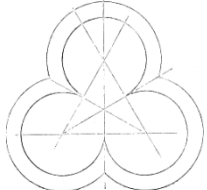
2.3. táblázat: G-83C és G-55A katalizátorok összehasonlítása

	G-83C	G-55A
Palládium tartalom (m/m%)	0,018	0,05
Hordozó	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Szemcse alakja	henger	henger
Méret (mm)	4x4	4,5x4,5
Fajlagos felület (m ² /g)	3,5	174
Pórus (cm ² /g)	0,23	0,34
Sűrűség (kg/m ³)	1,2	0,8

A G-55A katalizátor kevésbé érzékeny a szén-monoxid mérgező hatására, alacsonyabb hőmérsékleten is magasabb konverzió érhető el, a hidrogénfelesleg emelésével növelhető a konverzió, akár 90 % fölé is. Hátránya, hogy érzékeny a térfogatáramra (tartózkodási idő), kismértékű növekedés már jelentős visszaesést okoz.

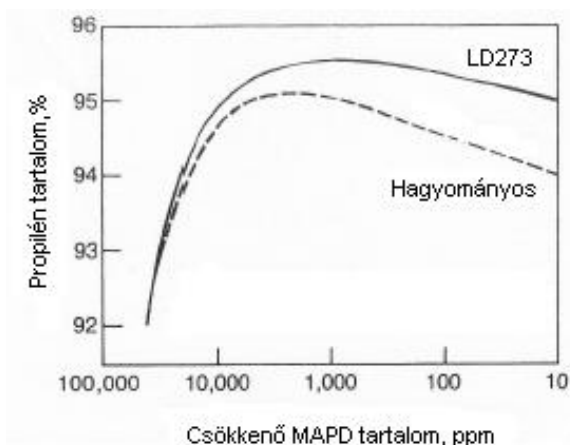
A világ egyik vezető katalizátor gyártója az Axens [5], amelynek számos katalizátora közül választhatunk, amelyek széles körben használhatóak. Az LD145, LD265, LD273 és LD241 gyakran alkalmazott hidrogénező katalizátorok mellett megjelentek az új generációt képviselő LD465 és LD485 palládium tartalmú katalizátorok. Ezeket a katalizátorokat a pirogáz diolefin tartalmának szelektív hidrogénezéséhez fejlesztették ki, magas aktivitást, szelektivitást és stabilitást biztosítva. A 2.4. táblázatban összegyűjtöttem a fent említett szelektív hidrogénező katalizátorok főbb jellemzőit.

2.4. táblázat: Diolefin hidrogénező katalizátorok

Katalizátor neve	Alkalmazási terület	Fém	Hordozó	Alak
LD145	alacsony nyomás	Ni-Mo	speciális Al ₂ O ₃	gömb
LD241	merkaptán-mentesítés	Ni	Al ₂ O ₃	gömb
LD265	folyadékfázisú C3 frakció MAPD tartalmának hidrogénezése propilénné	Pd	Al ₂ O ₃	gömb
LD273	C3 frakció hidrogénezése maximális propilén kihozattal	Pd	Al ₂ O ₃	gömb
LD465	magasabb sztiroltartalomnál	Pd (nagyon aktív)	Al ₂ O ₃	gömb
LD541	magasabb Si és As tartalomnál, ahol a Pd már nem alkalmazható a szennyezések miatt	Ni	Al ₂ O ₃	

Jól látható, hogy az LD265 katalizátort kifejezetten folyadékfázisú C3 frakció hidrogénezésére alkalmazzák.

A 2.2. ábrán a propilén mennyiségének alakulása látható a csökkenő MAPD tartalom függvényében LD 273 katalizátort és egy hagyományos katalizátort alkalmazva.



2.2. ábra: Propilén tartalom változása a csökkenő MAPD tartalom függvényében [6]

A hidrogénezés előtt a C3 frakció 92 % propilént tartalmazott. A hidrogénezés után pedig a frakció propilén tartalma 95 %. Tehát az LD273 katalizátorral 103 %-os kihozatal is elérhető, míg a hagyományos katalizátorok esetében ez 102 %.

Ha a hidrogénezést addig folytatjuk, míg elérjük a kitűzött 1000 ppm MAPD tartalmat, akkor csökken a két katalizátor közti különbség, de még akkor is magasabb lesz az LD273 katalizátorral a kihozatal.

2.3.2 Aktiválás, reaktiválás, regenerálás

A katalizátor aktiválásához a katalizátort szállító cég által megadott összetételű gázt használnak fel, adott nyomáson és hőmérsékleten. Adott arányú hidrogén és nitrogén gázelegyet cirkuláltatnak, és szabályozottan emelik a hőmérsékletet, pár óra után visszahűtik a katalizátort, ezután hagyják lehűlni környezeti hőmérsékletre. A folyamat során a katalizátor redukált állapotba kerül.

A katalizátorok élettartama, szelektivitása, aktivitása az üzemeltetés szempontjából nagyon fontos tényező. Éppen ezért labormérésekkel, általában gázkromatográfiás mérésekkel nyomon követik a reakció végbemenetelét. A katalizátor aktivitása az idő előre haladtával csökken. A reaktor belépő és kilépő áramából is mintát vesznek, és elemzés után látható, hogy mennyire fogy az MAPD tartalom, illetve a propilén és propán mennyisége hogyan változik.

Ha a 107-es, reaktorból kilépő áram MAPD tartalma akkor sem megfelelő, ha elegendő hidrogén felesleget biztosítanak hozzá, akkor a katalizátort reaktiválni kell. A reaktiválást a reaktor üzemi hőmérsékletén, hidrogén gáz áramoltatásával végzik. Nitrogénnel szellőztetik a reaktort, majd forró hidrogénnel sztrippelik a katalizátorra tapadt szennyeződések. Fokozatos visszahűtéssel környezeti hőmérsékletre hűtik a reaktort.

Ha a reaktiválás sikertelen volt, a katalizátort regenerálni kell. A regenerálást mindig el kell végezni, ha a reaktiválás utáni üzemelési időtartam túl rövid. A regenerálás előtt a reaktort lehűtik a kvencsel, átmoszák nitrogénnel, nyomást csökkentik, majd 200 °C-ra felmelegítik a katalizátorágyat. A regenerálás gyenge túlnyomás alatt nitrogén, gőz/nitrogén vagy gőz áramban történik, amelyhez a leégetés műveleti fázisban levegőt adnak. A regenerálás 3 fő lépésből áll: atmoszférikus nyomáson 200-250 °C-os gőzzel

sztrippelés, oxidatív lépés 230-250 °C-on, égetés és tisztítás 460 °C-on. A regenerált katalizátorban a palládium oxidált formába kerül, ezért a katalizátort redukálni kell [7].

2.4 Hidrogénező reaktor típusának kiválasztása

Laboratóriumi körülmények között a kémiai reakciókat kis méretben (lombikokban, kisebb nyomástartó berendezésekben) valósíthatjuk meg. Az iparban ezek a reakciók különböző típusú vegyipari reaktorokban zajlanak, melyekben a nagymennyiségű anyagok kezelése, reagáltatása egyéb problémák megoldását is megköveteli (pl. hőelvonás, keverés, fázisérintkeztetés, stb.).

Az ipari reaktorok tervezésénél (modellezésénél) az alábbi kérdésekre kell választ adni:

- Milyen típusú reaktort alkalmazzunk?
- Milyen méretben?
- Milyen műveleti paraméterek mellett? [8]

Hőtani jellemzés szerint lehet a reaktor izoterm (a reaktor hőmérséklete állandó), adiabatikus (nincs hőforgalom a környezettel), politróp (van hőforgalom a környezettel és a reaktor hőmérséklete is változik). Az R100-as reaktor adiabatikus reaktor. Az adiabatikus körülmények között a hidrogénezési folyamat által termelt hő következtében a reaktorban a hőmérséklet emelkedik, hatására a folyadék fázis részlegesen elpárolog, ezzel is elősegítve a hőelvonást, csökkentve a rendszer adiabatikus véghőmérsékletét. A recirkuláltatott anyagáram fő feladata, hogy a reaktoron a hőmérséklet emelkedés mérséklésével a megfelelő folyadék hold-up-ot biztosítsa.

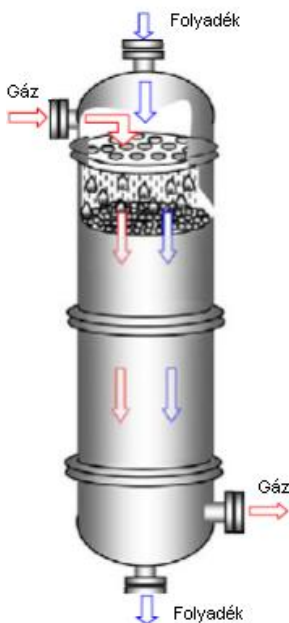
A belépő áramok halmazállapota alapján különféle kialakítású reaktorok közül választhatunk, egy lehetséges csoportosítást mutat a 2.5. táblázat.

2.5. táblázat: Reaktortípus választása

Reakció rendszer	Reaktortípus	Katalizátor forma
csak gáz vagy gőz	fix ágyas (cső)	durva szemcsék tabletták monolit szerkezetek
	fluid ágyas	finom szemcsék
gáz + folyadék	kevert szakaszos	finom szemcsék
	buborékos oszlop	finom szemcsék
	cirkulációs	finom szemcsék
	kevert folyamatos	durva szemcsék
	csörgedező ágyas reaktor	finom szemcsék vagy monolit szerkezetek

Az olefinüzemekben C3 hidrogénező reaktor leggyakoribb típusa a csörgedező ágyas reaktor [9]. A csörgedező ágyas (angol megnevezés trickle-bed) reaktorban a katalizátor fix ágyas. A folyékony halmazállapotú olefin betáplálás és a gáz halmazállapotú

hidrogén egyirányban halad át az ágyon, felülről lefelé áramolva. A recirkuláltatott folyadékkal biztosítják a reaktor megfelelő hűtését (kvencs). A csörgedező típusú reaktornál felül a betáplálás környezetében zajlik le a reakció, a reaktor alsó szakaszában a vegyesfázis és a folyadékfázis biztosítja a hűtést (a felszabaduló hőmennyiség a folyadékfázis egy részének elpárolgtatására fordítódik, ezáltal hűtve a termékáramot). A hőmérsékleti viszonyok alakulásából is lehet következtetni a katalizátor kimerülésére. Ha a hőmérséklet csúcs lefelé eltolódik, akkor fent már nem aktív a katalizátor, reaktiválni vagy regenerálni kell. A C3 frakció hidrogénezéséhez használt típust mutatja a 2.6. ábra.



2.6. ábra: Csörgedező ágyas reaktor

Bár egyszerű a felépítése és üzemeltetése, a szabályozása meglehetősen összetett folyamat. Lényeges szempont, hogy jó üzemelési eredmény csak akkor érhető el, ha a teljes reaktor térfogatban stabil háromfázisú rendszer van, továbbá a reaktor teljes katalizátor töltetét a folyékony szénhidrogén elegy mindig nedvesen tartja. Ennek főbb következményei:

- a) A reaktor tetején a gáz- és folyadék eloszlásnak biztosítani kell a belépő anyagáram egyenletes eloszlását a reaktor teljes keresztmetszeti felületén.
- b) Egyrészt a betáplált folyadék áramnak elégnek kell lenni a teljes reaktor töltet nedvesen tartásához, másrészt nem vezethet „elárasztódáshoz”.
- c) Az elpárolgás mértéke nem nagyon változhat, lényegében azért, hogy a három fázis folyamatosan fenntartható legyen. Az elpárolgás mértéke alapvetően a reaktoron belüli nyomás és hőmérséklet változtatásával történhet.

Éppen ezért szükséges a lezajló folyamatok alapos ismerete.

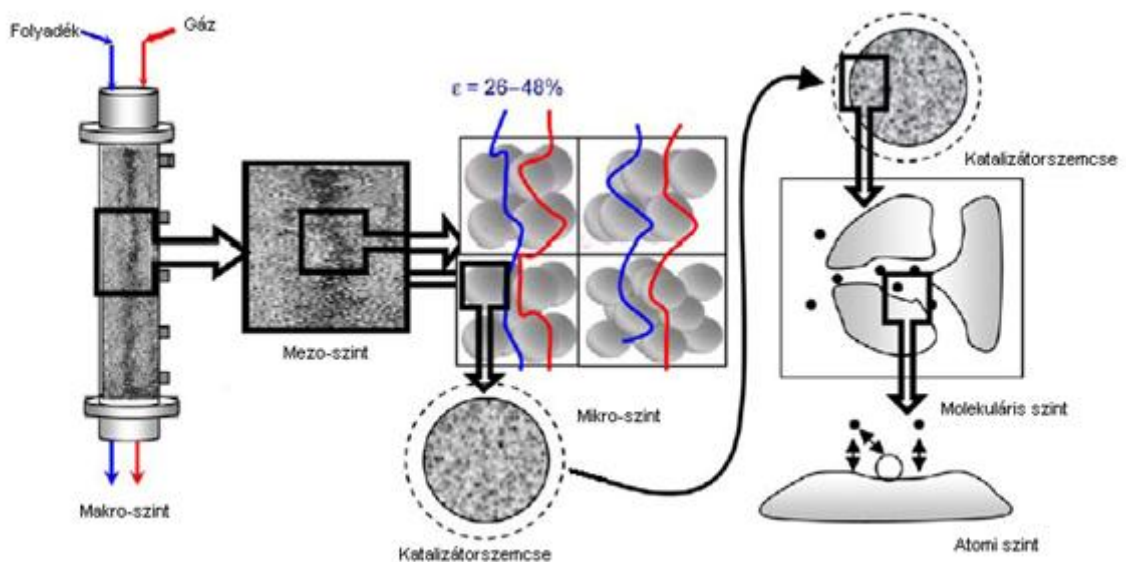
A csörgedező ágyas reaktorokban lejátszódó folyamatok

Amikor a folyadék és gáz halmazállapotú reagensek végighaladnak a katalizátorágyon, számos folyamat játszódik le makro- (folyadék és gázfázis között), mezo- (katalizátorszemcsék közötti áramlás) és mikro-szinten (katalizátorszemcsén belüli áramlás, megkötődés a katalizátor aktív helyein) is, amelyeket mind figyelembe kell venni a vizsgálataink, a reaktor tervezése, üzemeltetése során.

A nedvesítés mértékétől függően a gázfázisú reagens vagy közvetlen érintkezéssel vagy a folyadékfázison keresztül jut el a katalizátor felületére. A gáz és a folyadék halmazállapotú reagensok adszorbeálódnak a katalizátorszemcsén, a katalizátor aktív helyén lejátszódik a kémiai reakció, majd a termékek deszorbeálódnak és diffúzióval visszajutnak a folytonos fázisba. A gáz- és folyadékfázis koncentrációja befolyásolja a visszakeveredés mértékét. Ha a katalizátorszemcsét folyadékfilm veszi körbe, a gázfázisú termékek diffúziója lassabban megy végbe.

A katalizátorszemcsék elhelyezkedése jelentősen befolyásolja az áramlási viszonyokat, ezzel együtt a nyomásesést, a nedvesítés mértékét, a hő- és komponensátadás hatékonyságát. A reakció során felszabaduló nagymennyiségű hő tovább nehezíti az üzemeltetést, szabályozást, ugyanis a túlzott mértékű párolgás kiszáríthatja a pórusokat, így helyi túlmelegedés léphet fel (melegfoltok kialakulása), ami a reakció megszáladáshoz vagy a katalizátorágy teljes kiszáradásához, tönkremeneteléhez vezethet.

A csörgedező ágyas reaktorokban lejátszódó különféle transzportfolyamatokat a 2.7. ábra illusztrálja.



2.7. ábra: Fázisok áramlása a katalizátorágyban [9]

A reaktorba felülről lép be a gáz és folyadék fázis, amely átfolyik a katalizátorágy szabad keresztmetszetén. A reaktor műszaki elemzésénél elsődleges kérdés ezen áramok hatása a transzportfolyamatokra (makro-szint). A gáz- és folyadékfázis fizikai tulajdonságai (ezek változása a hőmérséklettel és nyomással), a katalizátor struktúrája (szemcseméret, elhelyezkedés, nedvesedési jellemzők, stb.), elosztók kialakítása, reaktor mérete, áramlási sebesség mind befolyásolja a reaktor működését.

A katalizátor elhelyezése a reaktorban nagyon fontos tényező. Lehet rendezett, rendezetlen, strukturált és rács kialakítású. Rendezetlen töltetknél a katalizátorszemcsék minősége hatással van a szemcsék között kialakuló áramlási képre, hő- és komponenstranszportra, keveredés mértékére. Exoterm reakcióknál különösen fontos ez a tényező, ahol a nagy hőfelszabadulás miatt kiszáradhat a katalizátorágy egy része, ott lokális forró pontok alakulnak ki. Ezek a hőmérséklet hirtelen emelkedéséhez vezethetnek, amely már biztonsági kérdéseket is felvet. A folyadékfázis párolgásának mértéke is jelentős tényező a hő-és komponenstranszport folyamatában, ez is kiemeli, hogy mennyire fontos a hőmérséklet szabályozása. A katalizátorszemcse tulajdonságok

hatásának elemzésével a mezo-szintű analízis foglalkozik. Strukturált tölteteket is kifejlesztettek kifejezetten csörgedező ágyas reaktorokhoz, ezáltal a lokális keveredés és transzport jobban kontrolálható.

Mikro-szinten egyetlen katalizátorszemcsével foglalkozunk. A szemcsék nedvesedése, a szemcsén belüli komponens- és hőáram nagysága rendkívül fontos szempont. Bár a nedvesedés mértéke a globális műveletek (makro-szintű szempontok: folyadék-gáz aránya, sebessége) eredménye, mikro-szintű paraméterek is jelentősen befolyásolják, mint pl. kapilláris erők, részecske alakja, felületi tulajdonságok. A kapilláris erők következtében a szemcsék pórusaiba is bejut a folyadék, így a katalizátorszemcse szinte teljes felületén érintkezhet a folyadék- és a gázfázis. Ha a folyadékfázis párolog vagy a kapilláris hatás elhanyagolható, akkor ez a feltétel nem teljesül. A szemcsék részleges nedvesítése pedig befolyásolja az komponensátadást a gáz- és folyadékfázisból a katalizátor aktív helyein való megkötődést (felületen, belső pórusokba való diffúziót). Éppen ezért a reakciósebesség meghatározása ilyen esetekben összetett, hiszen figyelembe kell venni az oldószer és reagens kondenzálódását/elpárolgását, a helyi hőmérsékletváltozást, diffúziós sebességet, adszorpciót és magát a reakciót. Az iparban alkalmazott csörgedező ágyas reaktorok többségében exoterm reakció játszódik le, ezért a biztonságos működéshez elengedhetetlen az intra- és interfázisos folyamatok, illetve az ágy és a fal közti hőátadás pontos ismerete.

Molekuláris és atomi szinten az adszorpció mechanizmusát kell pontosan megérteni, illetve hogy a reakció hogyan játszódik le a katalizátor aktív helyein. Így lehetőség nyílik a kinetikai modell megalkotására, amelyet a reaktorok teljesítményének optimalizálásakor fel tudunk használni. Ez adja meg a kapcsolatot a mezo- és makro-szintű modellek között.

Az előzőekből is látható, hogy milyen sok, bonyolult kölcsönhatást kell figyelembe venni a modellalkotásánál. Az elmúlt években a vegyészmérnökök kihasználták a nagy teljesítményű számítógépek előnyeit, és új szoftvereket fejlesztettek ki az áramlástan vizsgálatokra (Computational Fluid Dynamic – CFD szimulátorok). A numerikus áramlástan először az űrhajógyártásban terjedt el, de ma már a vegyipar számos területén is használják gyorsasága, fejlettsége miatt.

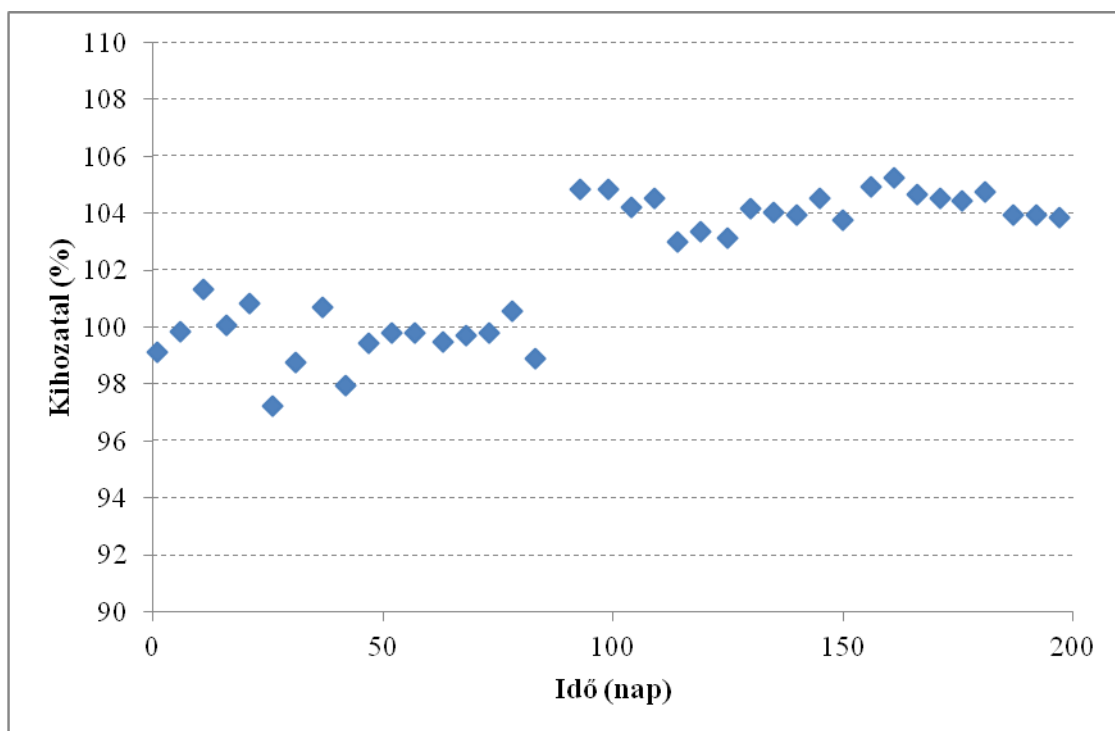
A dolgozatomban a makro-szintű modellt készítettem el, amely a reaktor műszaki jellemzéséhez megfelelő mennyiségű információval szolgál. További céljaim között szerepel, hogy a mezo- és mikro-szintű folyamatok mennyiségi megismerésével is foglalkozzak.

3. Gyakorlati rész

3.1. Konverzió meghatározása ipari reaktoron gyűjtött információk alapján

Ahhoz, hogy a reaktort Aspen Plus szimulációs szoftverben leképezsem, nem elég a reakciók sztöchiometriájának ismerete. Szükséges az átalakulás mértékét is ismerni minden reakcióra. A TVK Nyrt. Olefin-2 üzemében működő R-5361-es reaktoron gyűjtött adatok alapján határoztam meg a hidrogénezési reakciók konverzióját.

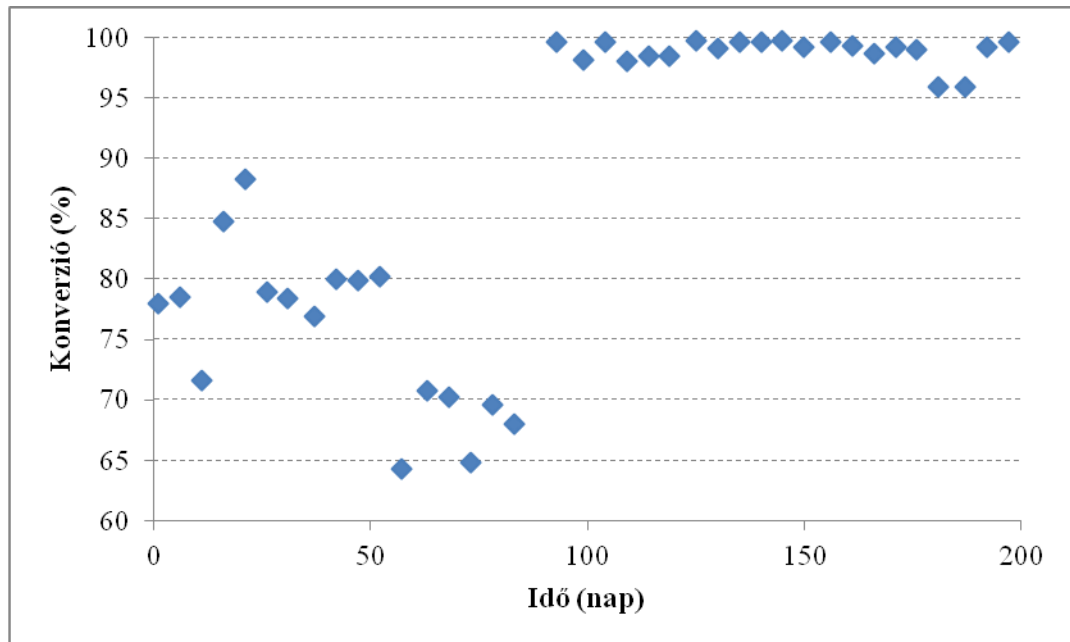
A 3.1-3.3. ábrák az ipari reaktorban lejátszódó folyamat eredményét mutatják kimerülő katalizátor és egy új katalizátor esetében. A 3.1. ábrán a kihozatalt ábrázoltam az eltelt idő függvényében. A kihozatalt a propán és a propilén arányából határozzák meg. Ha 100 % feletti az érték, akkor több propilén van a kilépő áramban, mint a reaktorba belépő áramban, tehát jól működik a katalizátor. Ha azonban 100 % alatt van, akkor túl sok propilén hidrogéneződik propánná.



3.1. ábra: Kihozatal változása az idővel

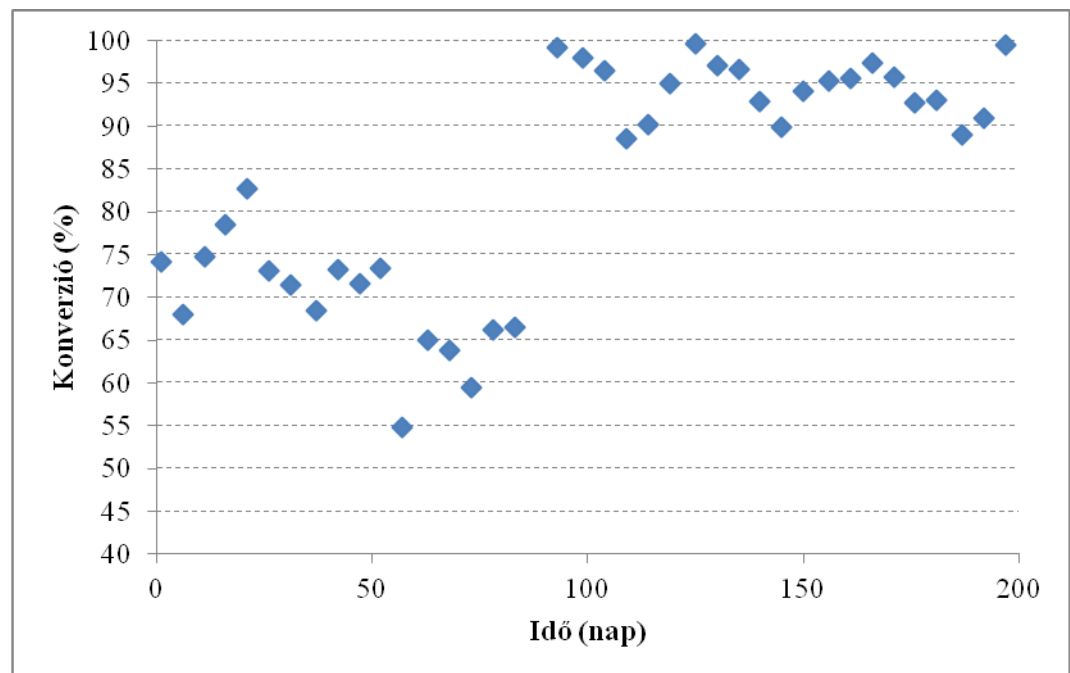
Jól látható, hogy a kimerülő katalizátorral 100 % körül ingadozott a kihozatal értéke, az új katalizátorral pedig 104 % körül ingadozik.

Az MA és PD átalakulás konverziójának változását mutatja a 3.2. és 3.3. ábra.



3.2. ábra: MA átalakulás konverziója

Jól látható, hogy a katalizátorcsere előtt nagyon változó volt a hidrogénezés mértéke, 64-88 % között ingadozott. Az új katalizátorral pedig végig 95 % felett van az MA hidrogénezés konverziója.



3.3. ábra: PD átalakulás konverziója

A propadién hidrogénezése is sokkal hatékonyabb a friss katalizátorral, meghaladja a 90 %-ot. Így a metil-acetilén hidrogéneződési folyamata 99 % - os, a propadién konverziója pedig 96 % - os konverzióval játszódik le. A mért adatok alapján kiszámítottam a propilén átalakulás konverzióját is, ennek értéke 0,02.

3.2. Stacioner szimuláció elkészítése

A stacioner vizsgálatokat az Aspen Plus mérnöki tervező szoftvercsomaggal végeztem el. A szimulátor segítségével egy technológia objektum stacioner állapotát lehet meghatározni a technológiát felépítő műveleti egységek és az egységekbe bemenő anyagáramok definiálásával. A szimulátor adatbankja tartalmazza vegyiparban használt anyagok fizikai tulajdonságait és a beépített termodinamikai modellek segítségével képes az adott anyagok fizikai, kémiai tulajdonságainak számítására különböző körülmények között. A folyadék- és gőzfázis közötti fázisegyensúly számításához az SRK termodinamikai állapotegyenletet használtam.

3.2.1. Sztöchiometriai reaktor alkalmazása

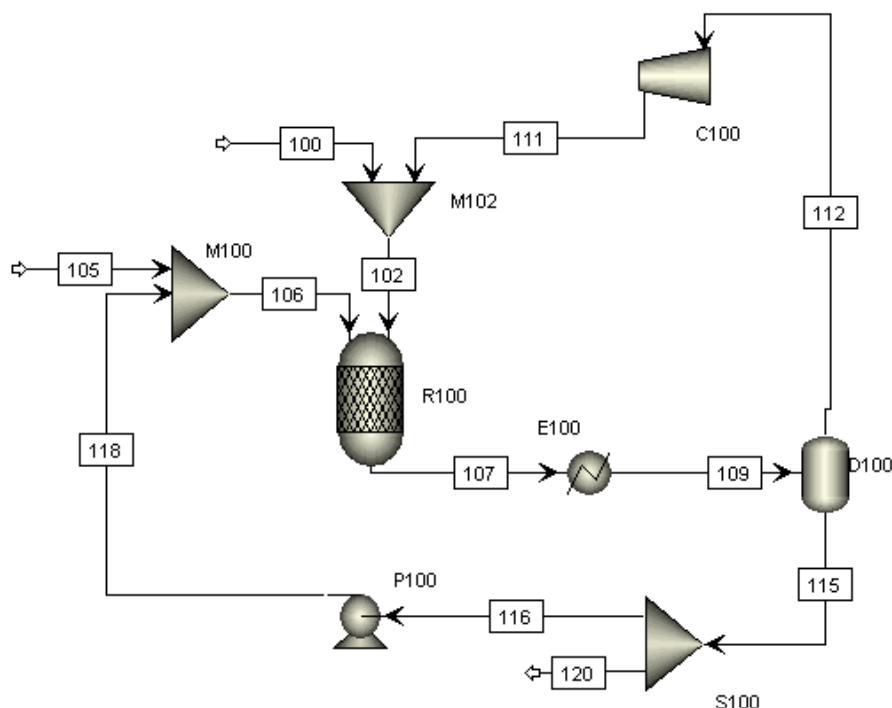
A betáplált C3 frakció adatait a 3.1. táblázat tartalmazza [10]. A betáplált áramban 50,5 kmol/h MAPD van, illetve 1167 kmol/h propilén, amelynek 2 %-a hidrogéneződik a reaktorban (43,3 kmol/h). Mindegyik reakcióban a hidrogén és szénhidrogén arány 1:1. A reaktorba a sztöchiometriai hidrogénmennyiség (93,82 kmol/h) 1,06-szorosát, azaz 200 kg/h-t vezettem be (102-es áram). Így 181,5 kg/h friss hidrogénbetáplálásra van szükség (100-as áram).

A reakciókörülmények helyes megválasztására oda kell figyelni, ugyanis az alacsony hőmérséklet és a nagy nyomás kedvez a hidrogéneződésnek, míg a magas hőmérséklet és a kis nyomás a dehidrogéneződést mozdítja elő. Így a reaktor 20 bar nyomáson üzemel, és legfeljebb 54 °C-ig melegedhet fel a termékáram.

3.1. táblázat: Kiindulási adatok

Áram/berendezés		
R100	nyomás (bar)	20
E100	kilépő hőmérséklet (°C)	35
D100	hőmérséklet (°C)	35
	nyomás (bar)	19,5
100	hőmérséklet (°C)	24
	anyagmennyiség (kg/h)	181,5
	nyomás (bar)	20
105	hőmérséklet (°C)	12
	nyomás (bar)	20
	anyagmennyiség (kmol/h)	
	etán	0,019
	propán	25,89
	propilén	1167
	PD	28,88
	MA	14,81
	izobután	0,9
	1-butén	2,71
	1,3-butadién	4,49
	transz-1-butén	0,0109

A 3.4. ábrán látható módon képeztem le a technológiát Aspen Plus stacioner szimulátorban.



3.4. ábra: Stacioner modell leképezése

A folyadék halmazállapotú betáplálási áramban (105 áram) az MAPD moltörtje 0,035, ezért már hidrogénezett C3-frakciót vezetek bele (118 áram), hogy 0,021 moltörtűre hígítsam az áramot (magas propilénhozam és hőmérséklet szabályozás miatt). A 106-os áram (betáplált C3 frakció és kvencs keveréke) így az 20 bar nyomású és 22,1 °C hőmérsékletű.

A betáplálási áramot nem szükséges előmelegíteni, hiszen az acetilén hidrogénezése már a betáplálás hőmérsékletén is lejátszódik, a felszabaduló hőmennyiség felmelegíti az áramot, így a propadién hidrogéneződése is elkezdődik.

Sztöchiometriai (Rstoic) reaktortípust alkalmaztam. A 107-es áramot csököteges vízhűtésű hőcserélőben (Heater modul) hűtöm, hogy a lehető legtöbb C3-frakció kondenzálódjon. A hőcserélőt a kilépő meleg áram hőmérsékletével specifikáltam (35 °C). Ezután egy szeparátorban (Flash2 modul) 18,6 bar nyomáson és 35 °C hőmérsékleten elválasztom a hidrogént a cseppfolyós C3-frakciótól. A gázfázist recirkuláltatom, a folyadék egy részét is visszavezetem a 104-es áramba, a másik része pedig a sztrippelő kolonnába kerül, ahol a C3 frakcióba beoldódott metán és hidrogén elválasztása történik meg. A 3.2. táblázat tartalmazza a főbb tulajdonságokat (a mellékletben az M1. és M2. táblázatok tartalmazzák az áramok összetételét, tulajdonságait).

3.2. táblázat: R100 áramainak főbb jellemzői

		102	106	107
Fázis		gáz/folyadék	gáz/folyadék	gáz/folyadék
Anyagáram	kg/h	978	89746	90724
	kmol/h	112	2130	2158
Hőmérséklet	°C	22,9	22,1	46,5
Nyomás	bar	20	20	19,7
Összetétel (moltört)				
hidrogén		0,834	0,0019	0,0062
propán		0,008	0,0344	0,0534
propilén		0,158	0,9364	0,9333
propadién		0	0,0136	134 ppm
metil-acetilén		0	0,0071	279 ppm
Komponensáram(kmol/h)				
hidrogén		93,73	4,06	13,5
propán		0,91	73,37	115,4
propilén		17,74	1995	2015
propadién		0	28,99	0,29
metil-acetilén		0	15,06	0,6

3.2.1.1. Érzékenységvizsgálatok

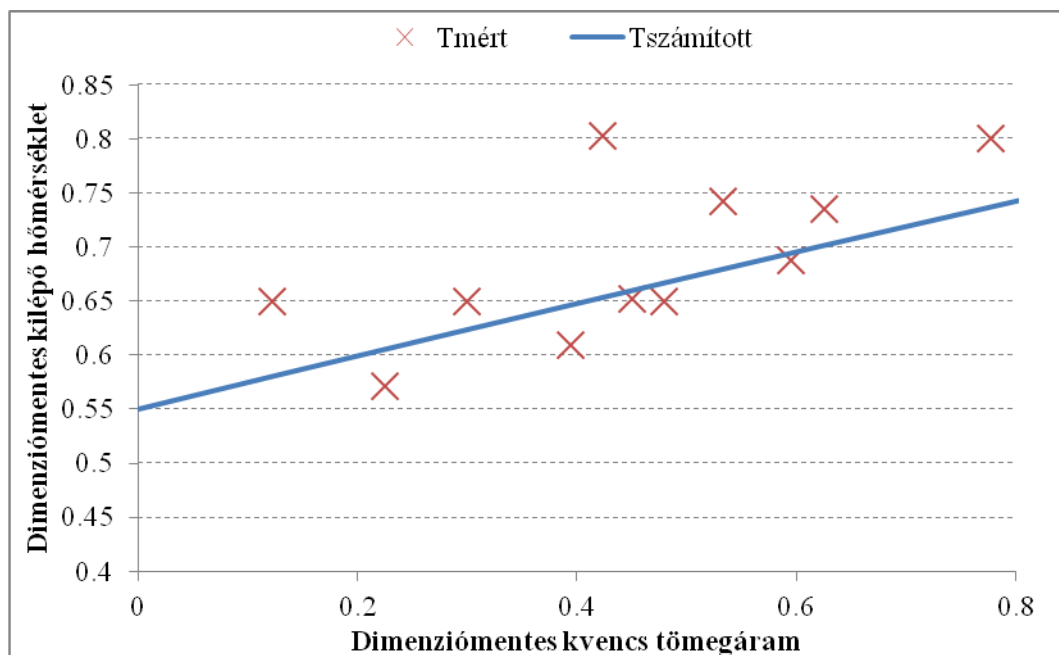
A betáplálási áramok tulajdonságainak megváltozása befolyásolja a reakció lefutását. Az érzékenységvizsgálatnak az volt a célja, hogy megállapíthassam, a szimuláció mennyire írja le a valós rendszert.

A technológiai adatbázisból, amely tartalmazza a TVK Nyrt Olefin-2 üzem összes mért paraméterét, kigyűjtöttem a C3 hidrogénező reaktor mérőköreinek minden elérhető adatát. A szimulátor bemeneti értékeit az ipari reaktor bemenő paramétereivel megegyezőre állítottam, ezáltal lehetőség nyílt a szimulátor és a valós rendszer összehasonlítására.

A vizsgálatok során csak a reaktorba közvetlenül belépő áramok tulajdonságainak hatását vizsgáltam a kilépő áram hőmérsékletére, illetve az MAPD tartalmára. Változhat a betáplált C3 frakció mennyisége, a hőmérséklete, a hidrogén tömegárama, ezzel együtt pedig a túlhidrogéneződés lehetősége is fennáll. A kilépő áram hőmérséklete fontos paraméter. Ha magas a kilépő hőmérséklet, jelezheti, hogy a katalizátor már kimerült, a propilén túlhidrogéneződése jelentős mértékű. Ha túl alacsony a hőmérséklet, akkor nem szabadul fel kellő mennyiségű hő, vagyis a reakciók nem játszódnak le, akkor a reaktorból kilépő áramban az MAPD tartalom magasabb lesz az átlagosnál.

1) Kvencs mennyiségének hatása

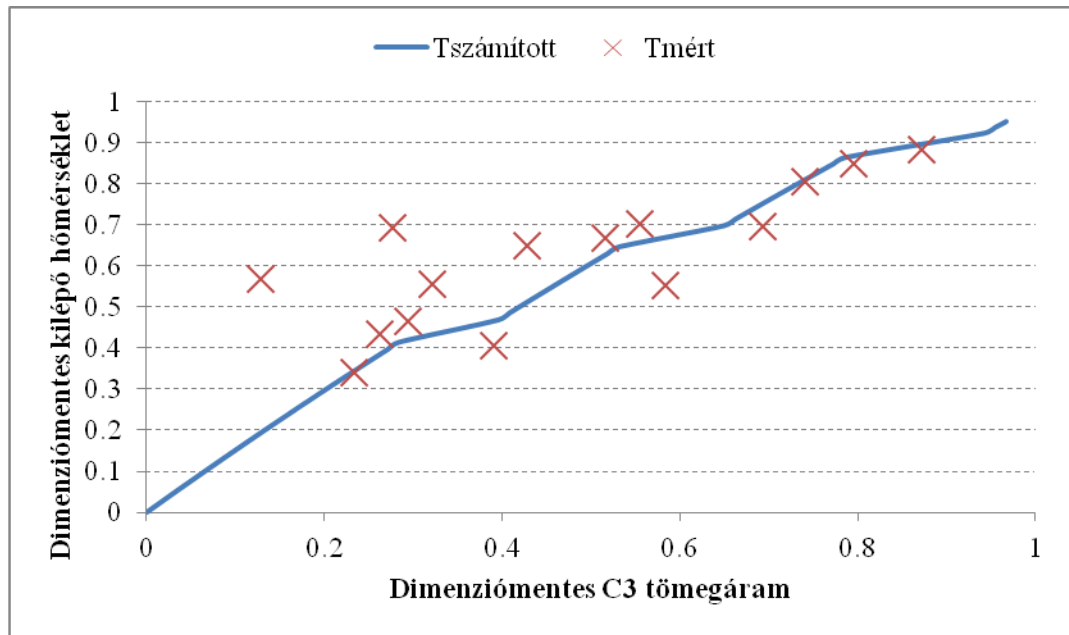
A 3.5. ábrán látható, hogy minél több kvencs áramot viszek vissza azonos C3 frakció bevezetése mellett (MAPD tartalom hígul), megemelkedik a reaktorból kilépő áram hőmérséklete. Ennek oka az, hogy a kvencs hőmérséklete magasabb (32 °C), és ha többet vezetek vissza, megemelkedik a reaktorba belépő áram hőmérséklete, a reakciók gyorsabban lejátsszódnak.



3.5. ábra: A kvencs mennyiségének hatása a reaktorból kilépő áram hőmérsékletére

2) Belépő C3 frakció tömegáramának hatása

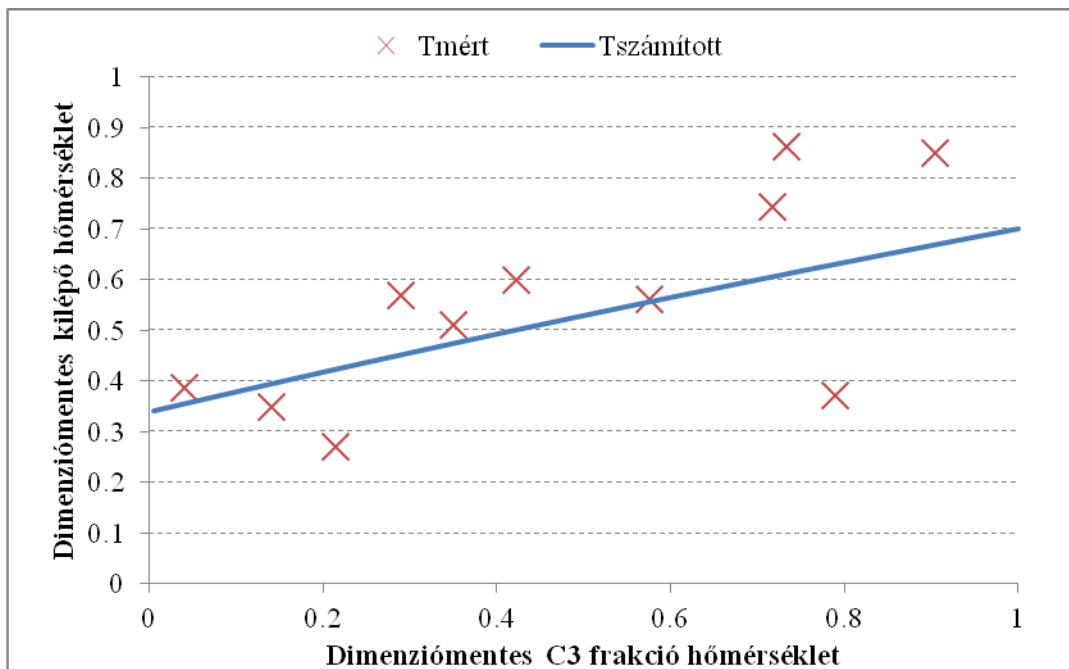
A 3.6. ábra mutatja a betáplált C3 szénhidrogén tömegáramának hatását a kilépő hőmérsékletre. A kvencs tömegáramát úgy változtattam, hogy a reaktor betáplálási áramában a 2,1-2,4 mol % -os MAPD tartalmat biztosítani tudjam. Az ábrán is jól látható, milyen tömegáramoknál kellett megemelni a kvencs mennyiségét, hiszen ott a hőmérsékletben egy ugrás következett be (kvencs hőmérséklete magasabb, így megemeli a reaktorba belépő, ezáltal pedig a kilépő hőmérsékletét is).



3.6. ábra: A betáplált C3 szénhidrogén (106) tömegáram változásának hatása a reaktorból kilépő (107) áram hőmérsékletére

3) C3frakció hőmérsékletének hatása

A 3.7. ábrán látható, hogy a C3 frakció hőmérsékletének is fontos szerepe van a kilépő hőmérséklet kialakításában.



3.7. ábra: C3 frakció hőmérsékletének hatása a reaktorból kilépő áram hőmérsékletére

Megállapítható, hogy a szimulátor jól leírja a valós reaktor működését. A diagramok alapján látható, hogy fontos a reakciókörülmények helyes megválasztása és a berendezés megfelelő irányítása.

3.2.2. Kinetikai reaktor alkalmazása

A reaktorban lejátszódó folyamatok jobban nyomon követhetők, ha ismerjük a reakciók sebességi egyenleteit [11,12]. Szakirodalomból mindhárom reakcióra ismertem az aktiválási energiákat, a pre-exponenciális tényezőt pedig az üzemi mérési adatok alapján identifikáltam. Rplug reaktormodult alkalmaztam. Definiáltam a reaktor geometriai paramétereit és a reakciókat, sebességi egyenletek paramétereit. A számításoknál figyelembe vettem a katalizátor mennyiségét, hőkapacitását, illetve a berendezés hőveszteségét.

A hőcserélő típusát HeatX-re állítottam. Első lépésben egyszerűsített tervezési módban használtam, működését úgy definiáltam, hogy a kilépő meleg áram hőmérsékletét 35 °C-ra állítottam.

A szükséges hidrogén mennyiségét a friss C3 alapanyagban lévő MAPD tartalom alapján határoztam meg [10]. 1 mol MAPD konverziójához 1 mol hidrogén szükséges, ami azt jelenti, hogy a H_2/C_3H_4 arány 1. A reaktor kilépésénél tartani kell az 1000 mol ppm MAPD tartalmat, ez az arány a fő üzemelési változó. Így a H_2/C_3H_4 moláris arány 1,05 – 1,8 közötti értékeket vehet fel. A friss C3 frakcióban 43,69 kmol/h MAPD van, vagyis $43,69 \cdot 1,15 = 50,29$ kmol/h hidrogén szükséges.

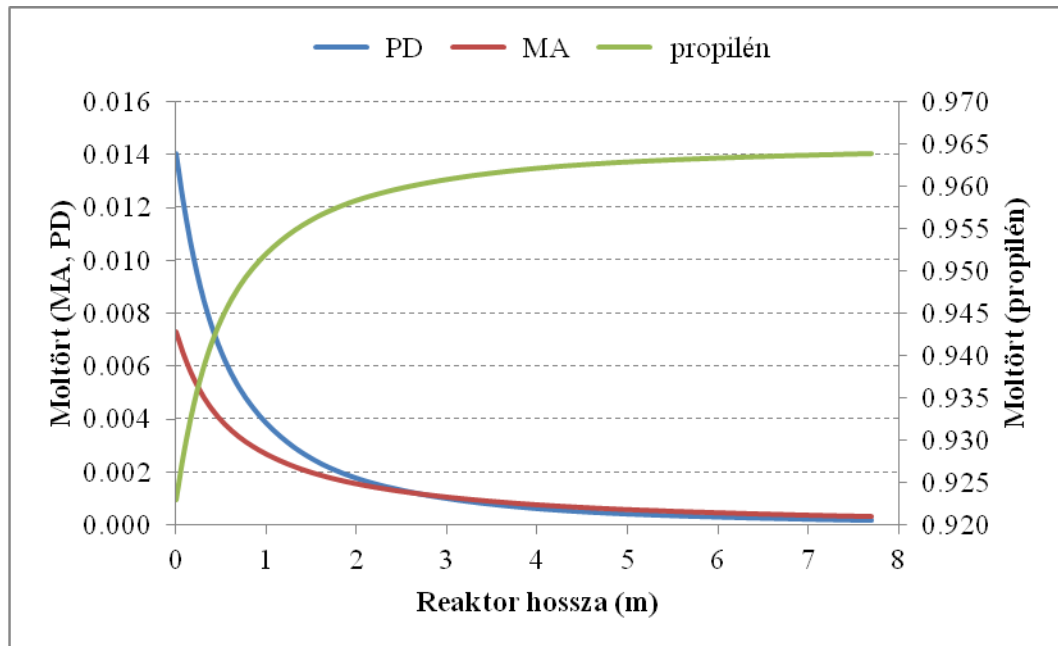
A szimuláció eredményét mutatja a 3.3. táblázat, az áramok tulajdonságai az M3., M4. táblázatokban találhatók.

3.3. táblázat: R100 áramainak főbb jellemzői

		102	106	107
Fázis		gáz/folyadék	gáz/folyadék	gáz/folyadék
Anyagáram	kg/h	334	88915	89249
	kmol/h	60	2112	2124
Hőmérséklet	°C	23	22	44,4
Nyomás	bar	20	20	19,5
Összetétel (moltört)				
hidrogén		0,91	0,002	0,005
propán		0	0,022	0,024
propilén		0,09	0,949	0,964
propadién		0	0,014	155 ppm
metil-acetilén		0	0,007	285 ppm
Komponensáram(kmol/h)				
hidrogén		54,17	3,90	10,56
propán		0,12	46,89	51,38
propilén		5,20	2004	2047
propadién		0	29,01	0,33
metil-acetilén		0,001	15,06	0,61

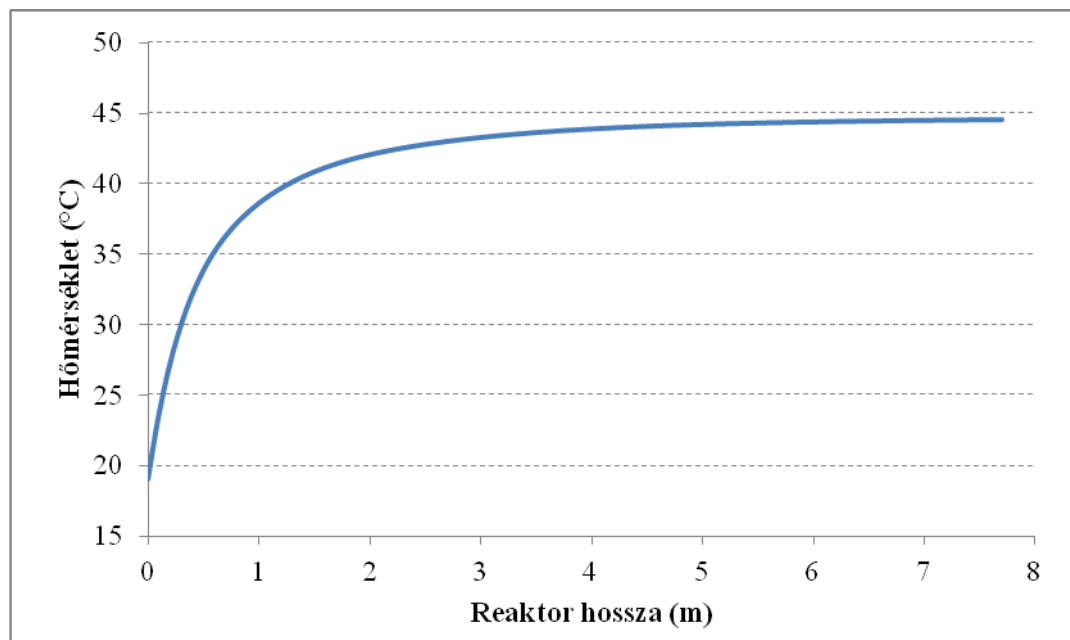
A betáplált C3 áramban tartani tudom a 2,1 mol%-os MAPD tartalmat, a reaktorból kilépő (107-es áram) MAPD tartalma pedig 440 ppm. A reaktorban a tartózkodási idő 19 s.

Az átalakulás nagy része a katalizátorágy felső részében játszódik le (ezt támasztja alá a 3.8. ábra).



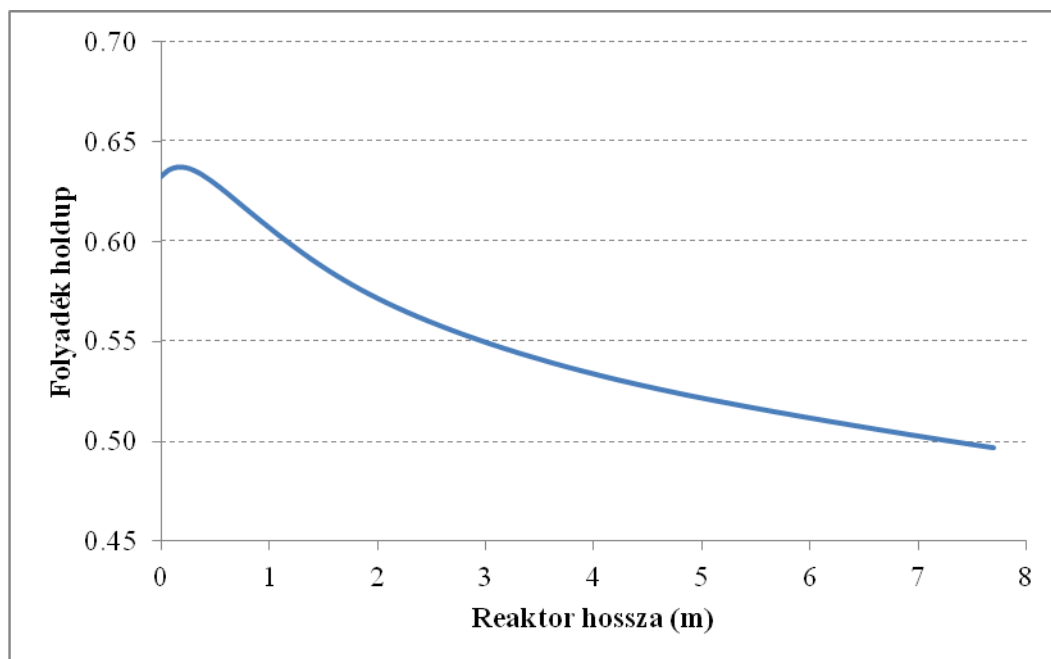
3.8. ábra: MA, PD és propilén moltörtjének változása a reaktor hossza mentén

A 3.9. ábra mutatja a hőmérsékletprofil a reaktor hossza mentén.



3.8. ábra: Hőmérsékletprofil a reaktor hossza mentén

A reaktor tetején nagy mennyiségű hő szabadul fel (átalakulás legnagyobb része itt játszódik le), hamar megemelkedik a hőmérséklet. A folyadékfázis egy részének elpárologtatásával (3.10. ábra) tudjuk tartani a 45 °C-os hőmérsékletet.



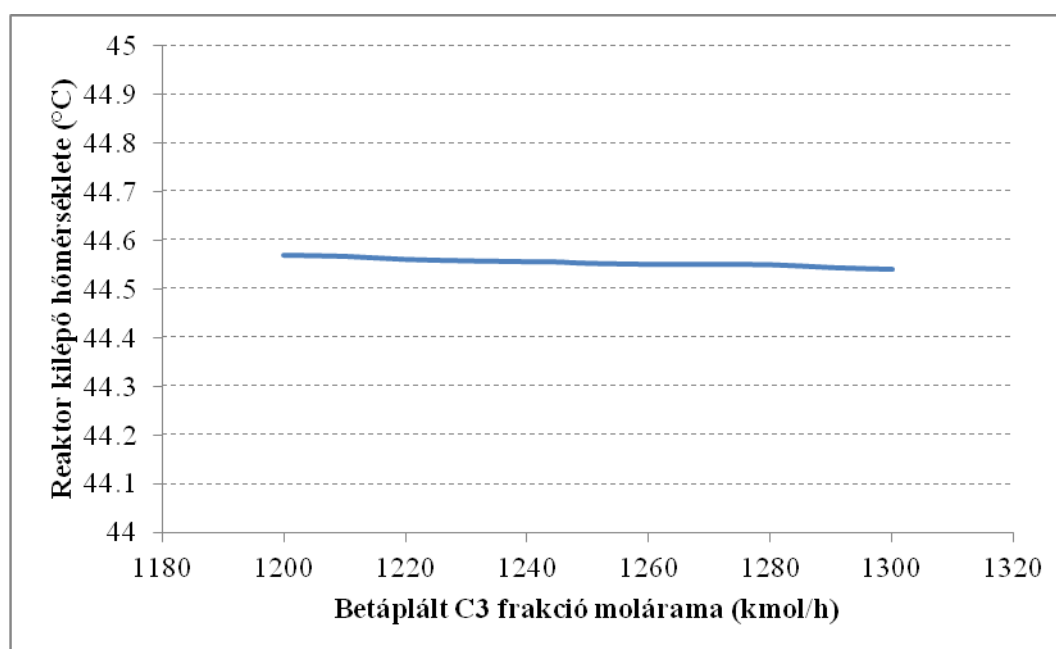
3.10. ábra: Folyadék holdup változása a reaktor hossza mentén

3.2.2.1. Érzékenységvizsgálatok

A betáplálási áramok tulajdonságainak megváltozása befolyásolja a reakció lefutását. Az érzékenységvizsgálatnak az volt a célja, hogy megállapíthassam, egyes paraméterek változásának milyen hatása lesz a rendszerben.

1) Betáplálást C3 frakció moláramának hatása

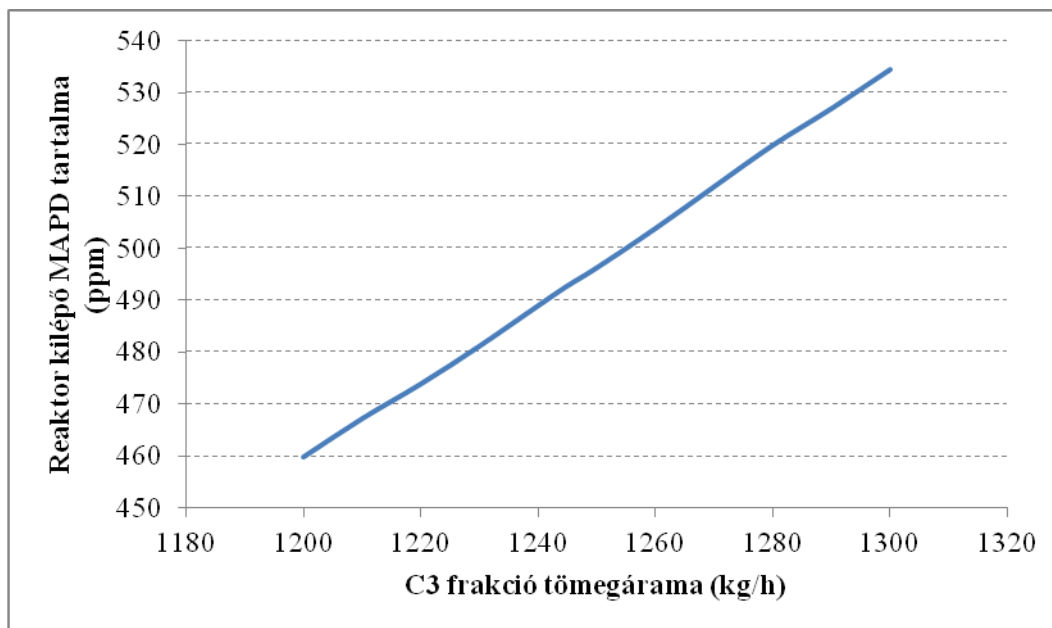
A szimuláció során biztosítottam a $H_2/C_3H_4=1,15$ állandó molarányt, illetve a reaktorba belépő áramban a 2,1 mol%-os MAPD tartalmat. A vizsgálat eredményét mutatja a 3.11. ábra.



3.11. ábra: C3 frakció mennyiségének hatása a kilépő áram hőmérsékletére

Mivel a paraméterek arányát folyamatosan állandó értéken tartottam, ezért nem változott a reaktorból kilépő áram hőmérséklete. A dinamikus rendszer szabályozásánál ezt a célt kell majd elérni.

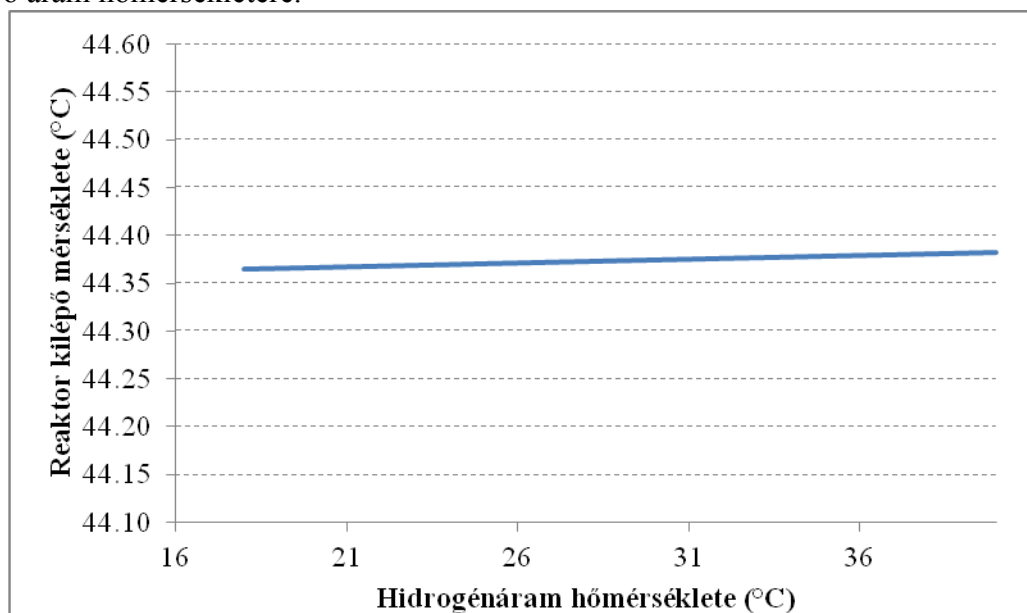
Ahhoz, hogy a megnövekedett C3 betáplálás esetén tartani tudjam a 2,1 mol%-os MAPD tartalmat a reaktor belépő áramában, több kvencset kell recirkuláltatni. Mivel a kvencsnek is van MAPD tartalma, ezért a reaktor kilépő áramában megnő az MAPD koncentráció. Ahogy a 3.12. ábrán is látszik, bár emelkedik az értéke, még az előírt 1000 mol ppm érték alatt marad.



3.12. ábra: C3 frakció tömegáramának hatása az MAPD tartalomra

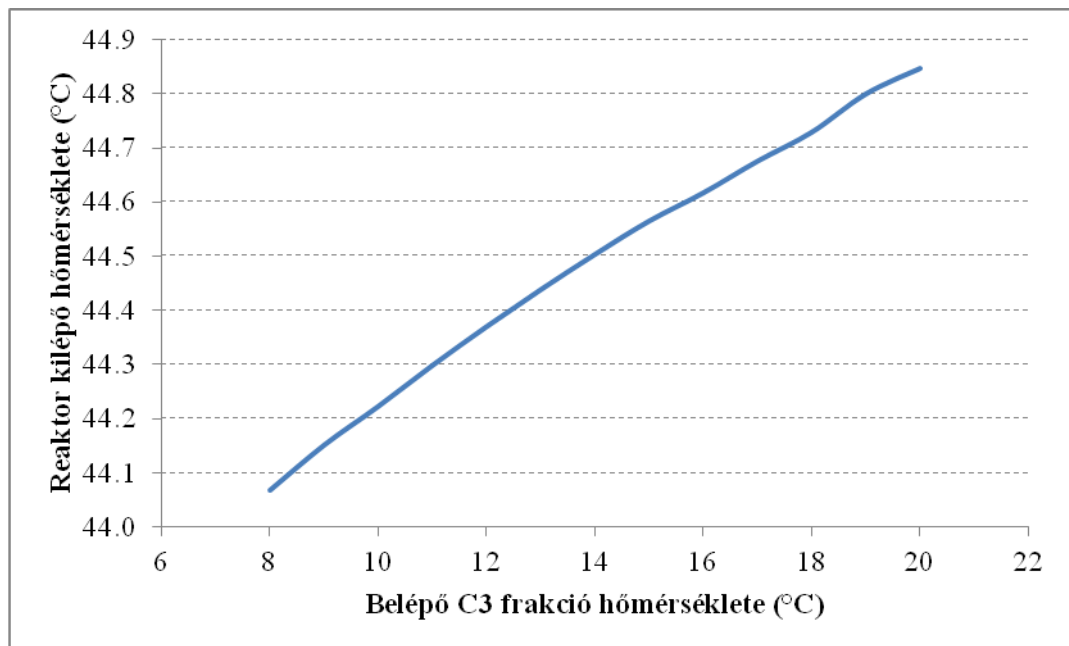
2) Betáplálási áramok hőmérsékletének hatása

A 3.13. ábrán látható, hogy a hidrogén betáplálási hőmérsékletének nincsen hatása a kilépő áram hőmérsékletére.



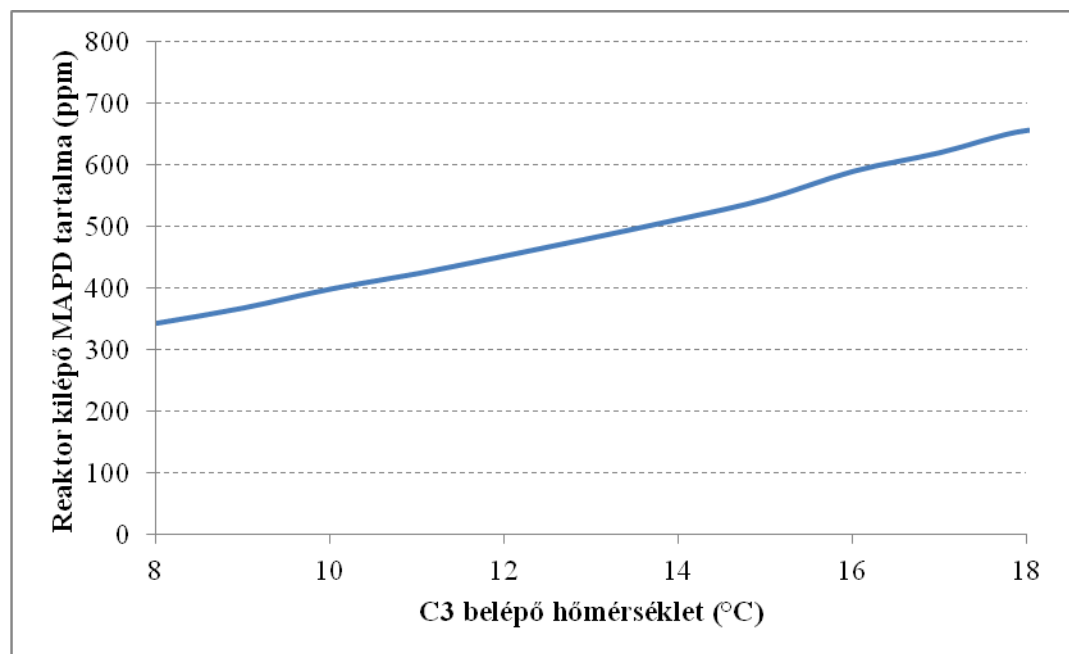
3.13. ábra: Hidrogén hőmérsékletének hatása a reaktorból kilépő áram hőmérsékletére

A 3.14. ábrán látható, hogy a magasabb C3 frakció hőmérsékletek esetén a reaktorból kilépő áram hőmérséklete is magasabb lesz.



3.14. ábra: C3 frakció hőmérsékletének hatása a reaktorból kilépő áram hőmérsékletére

A 3.15. ábrán az MAPD koncentráció változása látható a friss C3 alapanyag hőmérsékletének függvényében.

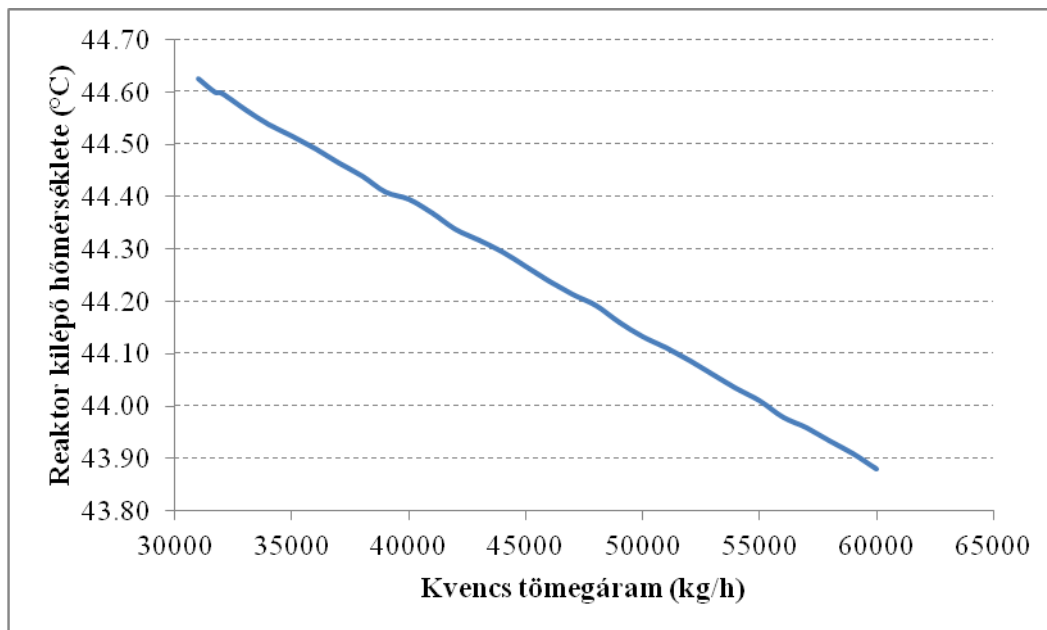


3.15. ábra: C3 frakció hőmérsékletének hatása a reaktorból kilépő áram MAPD tartalmára

Az ábrán is látható, hogy a növekvő hőmérséklettel az MAPD tartalom növekszik.

3) Kvencs mennyiségének hatása

A 3.16. ábra mutatja a kvencs tömegáramának hatását a reaktor kilépő hőmérsékletére. Minél magasabb a kvencs mennyisége, annál jobban hűti a rendszert.



3.16. ábra: Kvencs mennyiségének hatása a reaktorból kilépő áram hőmérsékletére

Következtetések:

- Ha a megfelelő arányokat (H_2/C_3H_4 , MAPD tartalom) tartani tudom, akkor a betáplált C3 frakció mennyiségének növekedése nem okoz változást a kilépő áram hőmérsékletében.
- A hidrogén hőmérséklete nem befolyásolja a reaktor hőmérsékletét.
- A friss C3 frakció hőmérsékletemelkedése a kilépő áram hőmérsékletének emelkedését okozza.
- A kvencs áramának növelésével a kilépő áram hőmérséklete csökken. Tehát a kvencs mennyiségének emelésével kézben tartható a reaktor hőmérséklete.

3.3. Dinamikus szimulációs vizsgálatok

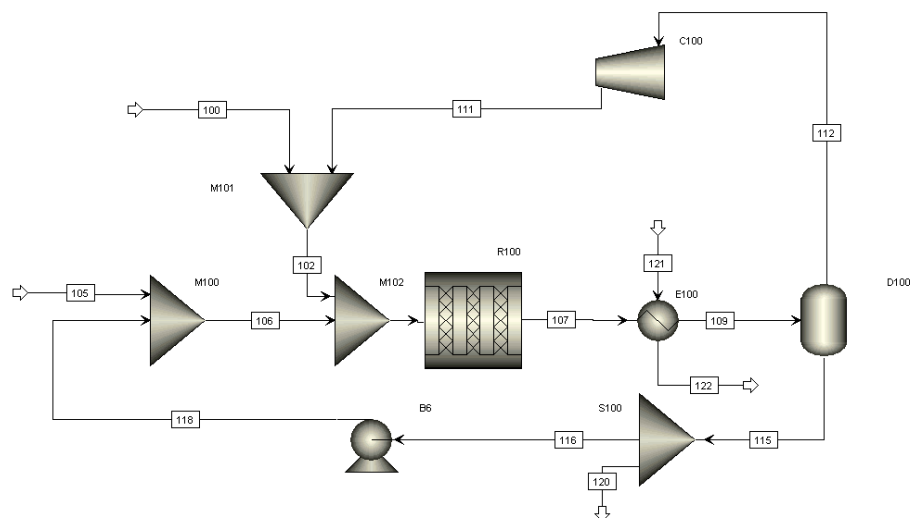
A műveleti egység stationer szimulációjának eredményeit használtam fel kiindulópontnak a dinamikus szimulációhoz, amit a szoftvercsomag dinamikus szimulátorával, az Aspen Dynamics-szal végeztem. A dinamikus szimulációval lehet elvégezni az irányítástechnikai tervezéshez szükséges kísérleteket, amelyek alapján meghatározható a rendszer adott munkapontjára vonatkozó feketedoboz modell, ami a szabályozó tervezés egyik lépése. A dinamikus szimulációt a stationer alapján generálja a program, itt a definiált műveleti egységek paramétereinek és kimenő anyagáramainak értékeit kapjuk az idő függvényében. A szimulátor működhet térfogatáram (flow driven) vagy nyomás által (pressure driven) vezérelt állapotban, azaz a technológia bemenő anyagáramainak térfogatárama előre definiált, vagy nyomáskülönbségből számított.

A dinamikus szimuláció elkészítésének első lépése, hogy az Aspen Plus beállításoknál a dinamikus módot választottam ki. A berendezéseknél a dynamic menüpont alatt beállítottam a berendezésekre jellemző paramétereket.

Aspen Plus Economic Analyser segítségével megterveztem a szeparátort. A geometriáját elliptikusnak állítottam, a tartály átmérője 1,7 m, magassága 5 m.

Az E100-as hőcserélőben a Shortcut módot átváltottam Shell&Tube tervező modulra. Exchanger Design and Rating hőcserélő tervezővel megterveztem a hőcserélőt (típus, csövek száma, terelőlemezek, csonkok, stb.). Az M5. táblázat tartalmazza a hőcserélő TEMA adatlapját. A geometriai adatokat betöltöttem az Aspen Plus szimulátorba.

A módosított folyamatábrát mutatja a 3.17. ábra.



3.17. ábra: Módosított folyamatábra

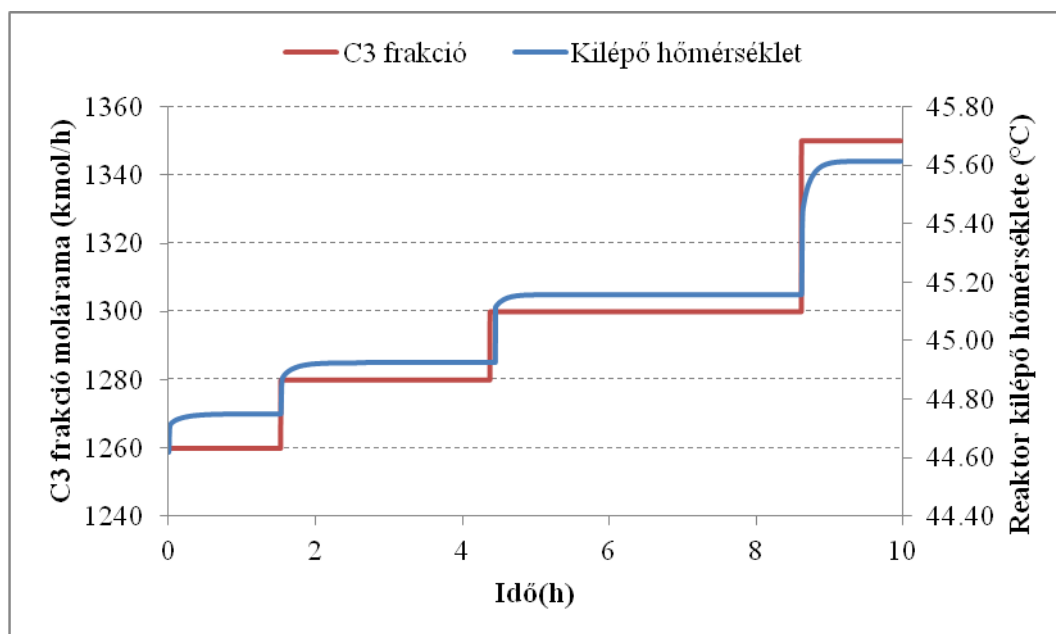
Ezután a térfogatáram vezérelt állapotban vizsgáltam a rendszert.

3.3.1. Érzékenységvizsgálatok dinamikus üzemmódban

A vizsgálatok során nem tartottam sem a H_2/C_3H_4 molarányt, sem az MAPD tartalmat. A betáplált C3 frakció hőmérsékletének és mennyiségének, a hidrogén mennyiségének, illetve a kvencs mennyiségének a hatását vizsgáltam az idő függvényében.

1) Belépő C3 frakció anyagmennyiségének hatása

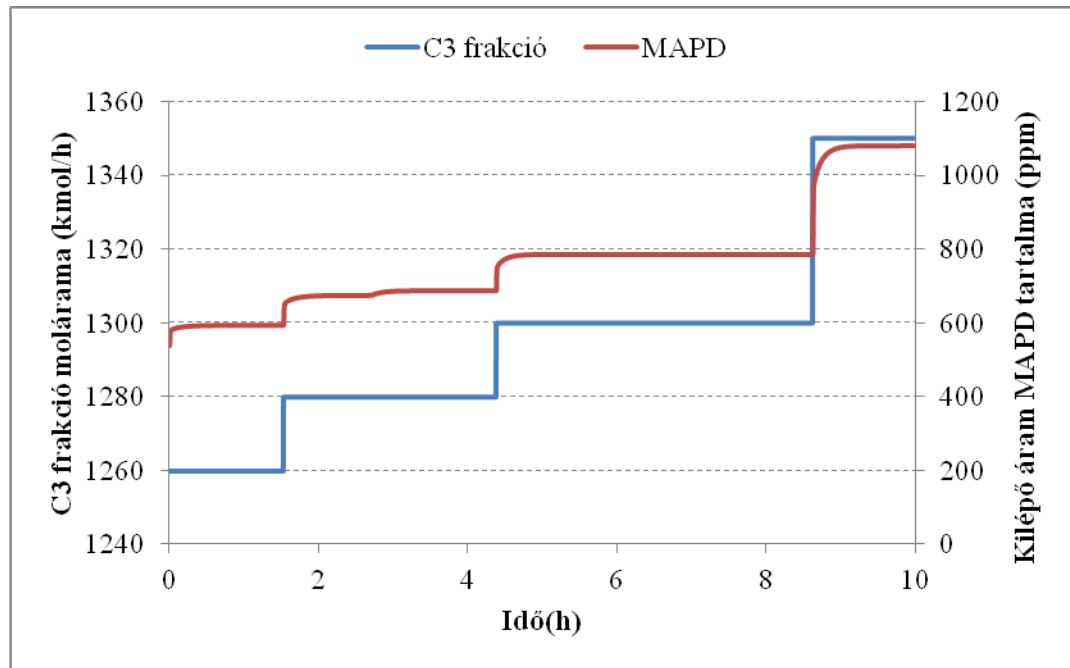
Lépcsőzetesen emeltem a friss C3 frakció moláramát. A kilépő hőmérséklet időben eltolva (tartózkodási időnek megfelelő időtartam) elkezd emelkedni (ld. 3.18. ábra).



3.18. ábra: Belépő C3 frakció anyagmennyiségének hatása a reaktor kilépő hőmérsékletére

A stacioner vizsgálatok alapján is ezt vártam, hogy a magasabb áram növelni fogja, a kisebb mennyiségű betáplálási áram pedig csökkenteni a kilépő hőmérsékletet.

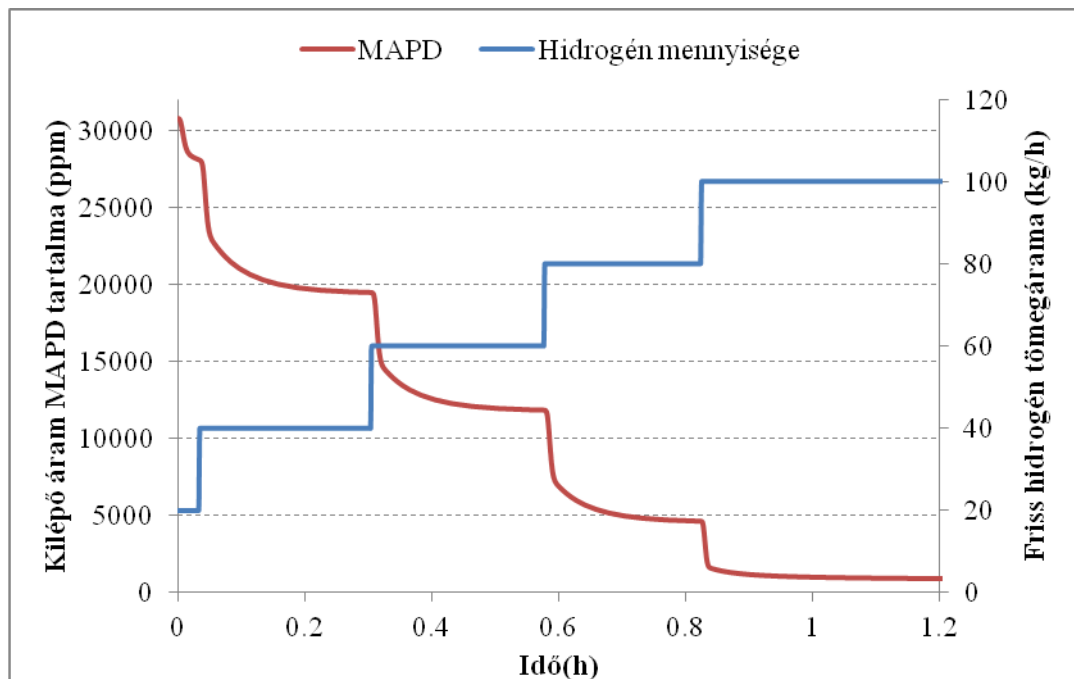
Mivel nem biztosítottam a megfelelő H_2/C_3H_4 arányt, ezért a megemelkedett MAPD-hez képest kevesebb hidrogén található a rendszerben. Tehát a kilépő áramban emelkedni fog az MAPD tartalom (ld. 3.19. ábra).



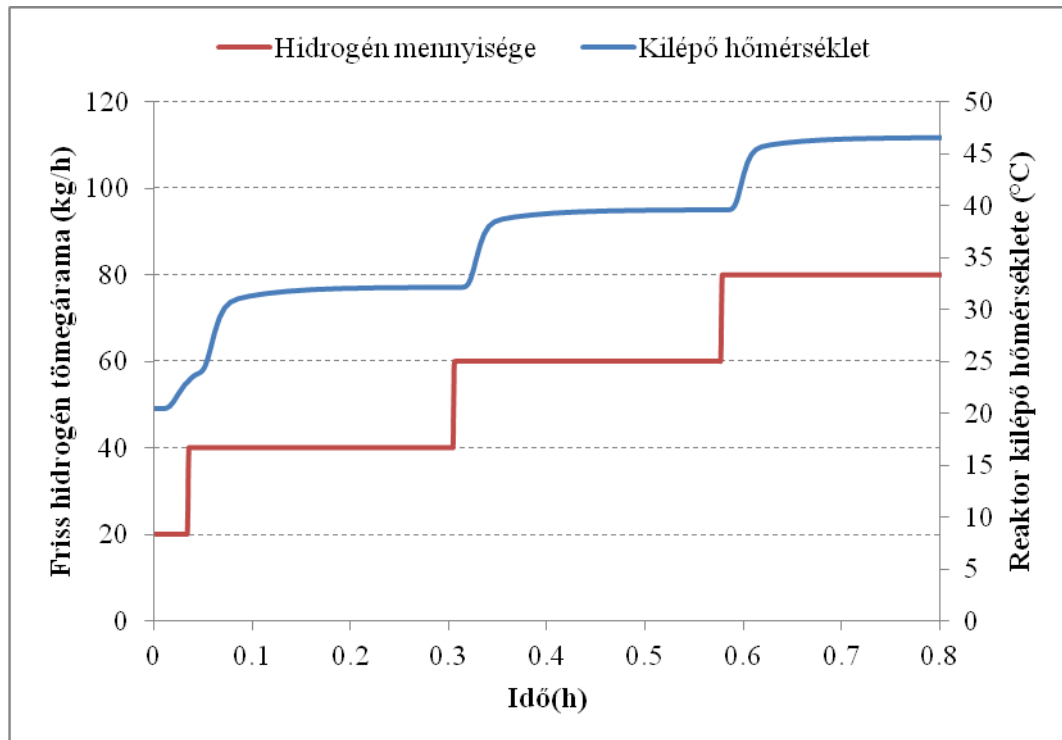
3.19. ábra: Reaktorból kilépő áram MAPD tartalmának változása az időben

2) Hidrogén mennyiségének hatása

20 kg/h hidrogén betáplálást emeltem több lépésben 80 kg/h mennyiségig. A magasabb hidrogénkoncentráció miatt az MAPD nagyobb része tud hidrogéneződni (ld. 3.20. ábra), ezáltal magasabb lesz a kilépő hőmérséklet (ld. 3.21. ábra).

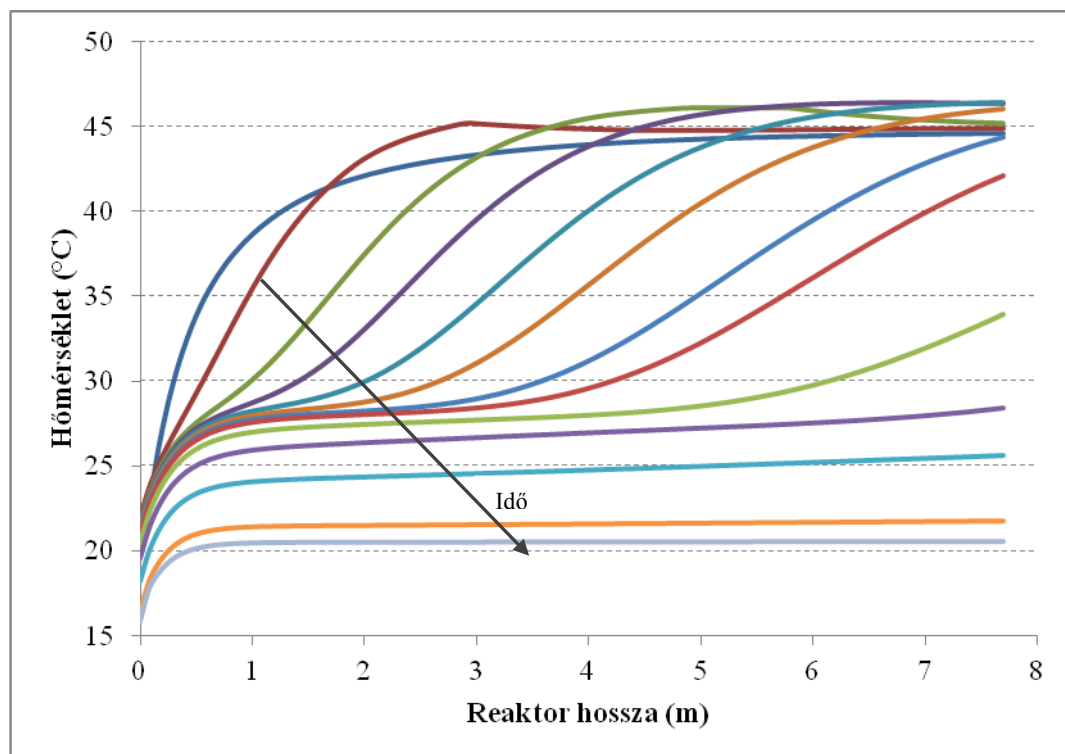


3.20. ábra: Reaktorból kilépő áram MAPD tartalmának változása az időben



3.21. ábra: Belépő C3 frakció anyagmennyiségének hatása a reaktor kilépő hőmérsékletére

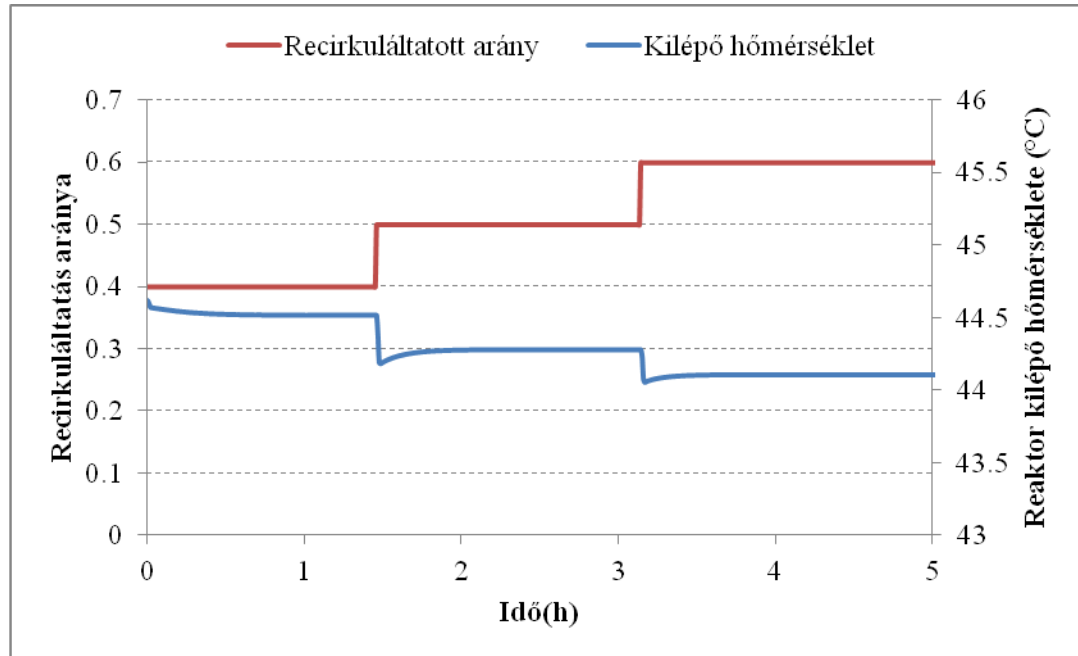
A reaktor hossza menti hőmérséklet eloszlását több időpillanatban ábrázoltam a 3.22. ábrán. A betáplált friss hidrogén mennyiségét 106 kg/h-ról 10 kg/h-ra változtattam. Eleinte a kevesebb hidrogént felmelegíti a katalizátor, így a kilépő hőmérséklet nem változik. Miután kimosódik a hidrogénfelesleg, az MAPD kisebb hányada hidrogéneződik, kevesebb hő szabadul fel, és lehül a reaktor kilépő árama.



3.22. ábra: Reaktor hossza mentén a hőmérséklet alakulása

3) Kvensz mennyiségének hatása

A stationer vizsgálatokból azt láttuk, hogy a kvensz mennyiségének növelése csökkenti a reaktorból kilépő áram hőmérsékletét. A 3.23. ábrán is ez az eredmény látható.

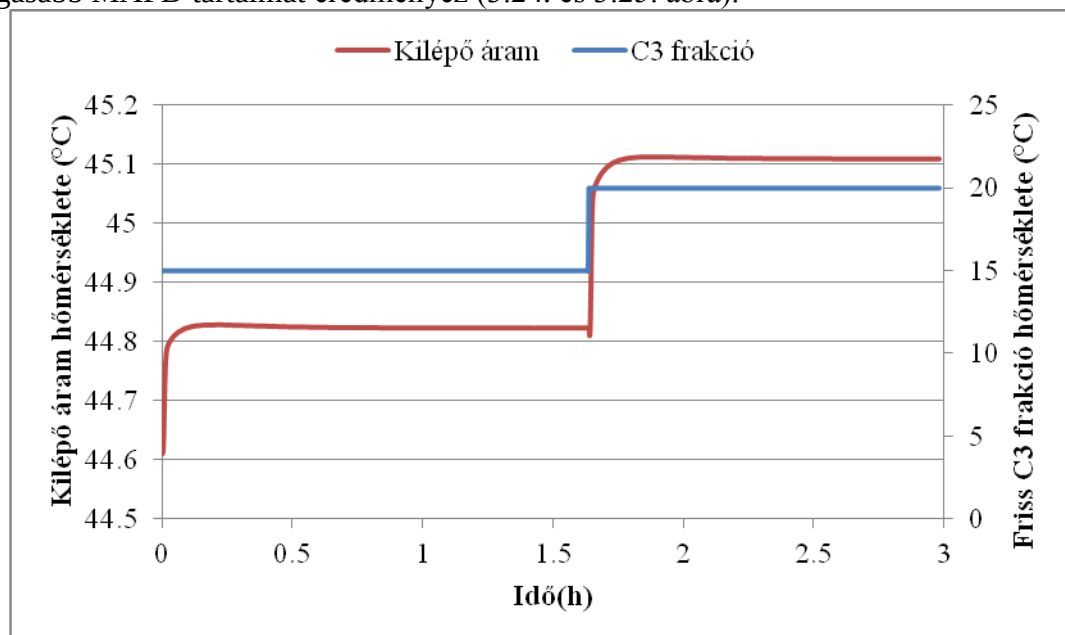


3.23. ábra: Kvensz anyagmennyiségének hatása a kilépő áram hőmérsékletére

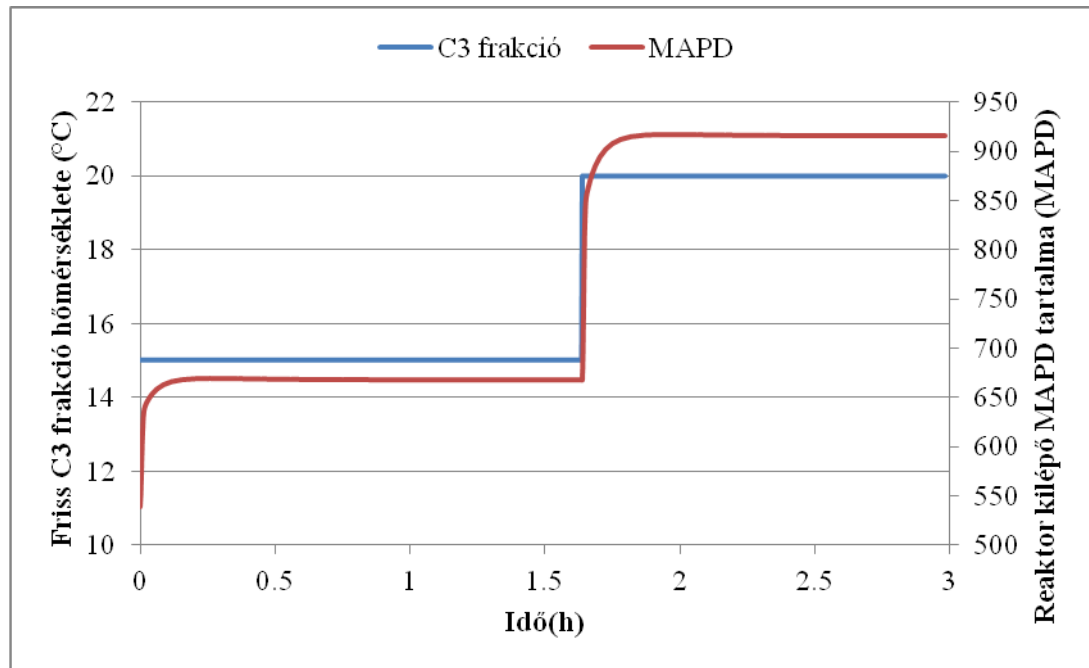
A nagyobb kvenszmennyiség azonnal hűti a reaktort.

4) C3frakció hőmérsékletének hatása

A magasabb hőmérsékletű betáplálási áram magasabb kilépési hőmérsékletet és magasabb MAPD tartalmat eredményez (3.24. és 3.25. ábra).



3.24. ábra: Friss C3 frakció hőmérsékletének hatása a kilépő áram hőmérsékletére



3.25. ábra: Reaktorból kilépő áram MAPD tartalmának változása az időben

Következtetés:

A diagramokból többféle dinamikus átmenet olvasható ki. Első illetve másodrendű önbeálló szakaszok kis holtidővel, valamint önbeálló túllendüléssel.

A dinamikus vizsgálatok eredményét felhasználva megvalósítható a szabályozók tervezése.

4. Összefoglalás

A nagytisztaságú olefin termékek előállítása elengedhetetlen, hiszen polimerizációs alapanyagokként a lehető legkevesebb szennyezést tartalmazhatják. A 99,99 %-os tisztaság eléréséhez szükséges a szennyező komponensek (acetilén, metil-acetilén, propadién) eltávolítása. Mivel ezek a komponensek desztillációval nem távolíthatók el, ezért szelektíven hidrogénezik az anyagáramokat.

Dolgozatom elméleti részében összefoglaltam a hazai petrokémiai ipar fejlődését. Hazai és külföldi szakirodalmi cikkeket feldolgozva összegyűjtöttem a C3-frakció hidrogénezésénél leggyakrabban alkalmazott katalizátorokat, reaktortípusokat. Részleteztem a csörgedező ágyas reaktorokban lejátszódó folyamatokat.

Elkészítettem a C3 hidrogénező rendszer stacioner szimulációját Aspen Plus szoftverben. A szimuláció eredményét összehasonlítottam ipari reaktoron gyűjtött mérési adatokkal. Megállapítottam, hogy a szimulátor jól közelíti a valós adatokat.

Kinetikai reaktortípust alkalmazva érzékenységvizsgálatokat végeztem, a reaktor kilépő áramának hőmérsékletét figyelve. A belépő áramok (hidrogén, friss C3-frakció) hőmérsékletének emelkedése a kilépő áram emelkedését eredményezi. A kvencs mennyiségének emelkedése következtében a reaktorból kilépő áram hőmérséklete csökken. Így a reaktor hőmérsékletszabályozásának fontos paramétere a recirkuláltatott anyagáram mennyisége.

A szeparátor és a hőcserélő geometriájának megtervezése után elkészítettem a dinamikus szimulátort. Vizsgáltam a hidrogén, a C3 frakció és a kvencs mennyiségének hatását az idő függvényében a kilépő hőmérsékletre. Jelentős változást a hidrogén mennyiségének csökkenése okozott.

Mivel a szabályozási rendszer elkészítését tűztam ki következő célként, ezért a dinamikus szimulációval elvégeztem az irányítástechnikai tervezéshez szükséges kísérleteket.

További céljaim között szerepel a nyomás vezérelt dinamikus szimuláció elkészítése, elemzése, a csörgedező ágyas reaktor mezo- és mikro-szintű transzportfolyamatainak elemzése.

5. Irodalomjegyzék

- [1] http://www.tvk.hu/hu/a_tvkrol/tarsasagunkrol/tortenetunk/torteneti_attekintes
- [2] Olefin-2 üzem technológia leírás_3.10.2. Az üzem normál működési folyamatának bemutatása
- [3] Redukció, hidrogénezés: Tungler Antal egyetemi tanár órai jegyzete (BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, 2008)
- [4] C. Godinez et al.: Chemical Engineering and Processing, 1995, 34, 459-468
- [5] <http://www.axens.net/products/hydrogenation>
- [6] John J. McKetta: Encyclopedia Of Chemical Processing and Design, 1987.
- [7] Olefin-2 üzem technológia leírás_3.3.17. C3 hidrogénezés
- [8] Cséfalvay Edit, Mika László Tamás: Vegyipari Művelettan jegyzet, ELTE Kémiai Intézet, Budapest, 2008.
- [9] Vivek V. Ranade et al.: Trickle Bed Reactors, Reactor Engineering & Applications, Elsevier B.V., 2011.
- [10] Farsang B., Kemenes G., Ludányi A., Varga A.: Olefingyári gázzétválasztó üzem tervezése, 2010.
- [11] R. Gobbo, et al.: Modeling, simulation, and optimization of a front-end system for acetylene hydrogenation reactors, Brazilian Society of Chemical Engineering, 2004, 21. kötet, 4.szám
- [12] Warren E. Stewart, et al.: Kinetics of propylene hydrogenation of platina-alumina, Chemical Engineering Science, Vol.43. No.8., pp 2257-2262, 1988.

6. Melléklet

M1. táblázat: Stacioner szimuláció eredménye sztöchiometriai reaktor esetében

	100	102	105	106	107	109	111	112	115	116	118	120
Hőmérséklet (°C)	24,0	22,9	12,0	22,1	46,6	35,0	39,7	35,0	35,0	35,0	35,2	35,0
Nyomás (bar)	20	20	20	20	19,7	19,6	20	18,6	18,6	18,6	20	18,6
Gőzhányad	1	1	0	0	0,2309	0,0026	1	1	0	0	0	0
Moláram (kmol/h)	90	112	1245	2131	2159	2159	22	22	2137	886	886	1250
Tömegáram (kg/h)	182	978	52452	89747	90725	90725	797	797	89928	37295	37295	52633
Komponensáram (kg/h)												
hidrogén	182	189	0	8	27	27	7	7	20	8	8	12
etán	0	0	1	1	1	1	0	0	1	0	0	1
propán	0	40	1142	3236	5089	5089	40	40	5049	2094	2094	2955
propilén	0	747	49108	83966	84799	84799	747	747	84052	34858	34858	49194
propadién	0	0	1157	1162	12	12	0	0	12	5	5	7
metil-acetilén	0	0	593	603	24	24	0	0	24	10	10	14
izobután	0	0	52	89	90	90	0	0	89	37	37	52
1-butén	0	1	152	260	261	261	1	1	260	108	108	152
1,3-butadién	0	1	237	406	407	407	1	1	406	168	168	237
n-bután	0,00	0,04	8,43	14,40	14,44	14,44	0,04	0,04	14,40	5,97	5,97	8,43
transz-1-butén	0,00	0,00	0,61	1,04	1,05	1,05	0,00	0,00	1,04	0,43	0,43	0,61
cisz-1-butén	0,000	0,001	0,112	0,192	0,192	0,192	0,001	0,001	0,192	0,080	0,080	0,112

M2. táblázat: Stacioner szimuláció eredménye sztöchiometriai reaktor esetében

	100	102	105	106	107	109	111	112	115	116	118	120
Komponensáram (kmol/h)												
hidrogén	90,04	93,73	0,00	4,07	13,50	13,50	3,70	3,70	9,81	4,07	4,07	5,74
etán	0	0,00	0,02	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	0,02
propán	0	0,90	25,89	73,38	115,40	115,40	0,90	0,90	114,50	47,49	47,49	67,02
propilén	0	17,74	1167	1995	2015	2015	17,74	18	1997	828	828	1169
propadién	0	0,00	28,88	29,00	0,29	0,29	0,00	0,00	0,29	0,12	0,12	0,17
metil-acetilén	0	0,0035	14,81	15,06	0,60	0,60	0,00	0,00	0,60	0,25	0,25	0,35
izobután	0	0,0050	0,90	1,54	1,54	1,54	0,00	0,00	1,54	0,64	0,64	0,90
1-butén	0	0,02	2,71	4,63	4,65	4,65	0,02	0,02	4,63	1,92	1,92	2,71
1,3-butadién	0	0,02	4,39	7,50	7,52	7,52	0,02	0,02	7,50	3,11	3,11	4,39
n-bután	0	0,00	0,15	0,25	0,25	0,25	0,00	0,00	0,25	0,10	0,10	0,15
transz-1-butén	0	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01
cisz-1-butén	0	9,1E-06	2,0E-03	3,4E-03	3,4E-03	3,4E-03	9,1E-06	9,1E-06	3,4E-03	1,4E-03	1,4E-03	2,0E-03
Moltört												
hidrogén	1	0,83	0,000	0,002	0,006	0,006	0,165	0,165	0,005	0,005	0,005	0,005
etán	0	0,00	1,5E-05	1,5E-05	1,5E-05	1,5E-05	3,2E-05	3,2E-05	1,5E-05	1,5E-05	1,5E-05	1,5E-05
propán	0	0,01	0,021	0,034	0,053	0,053	0,040	0,040	0,054	0,054	0,054	0,054
propilén	0	0,16	0,938	0,936	0,933	0,933	0,792	0,792	0,935	0,935	0,935	0,935
propadién	0	0,000	0,023	0,014	0,000134	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
metil-acetilén	0	0,000	0,012	0,007	0,000279	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
izobután	0	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
1-butén	0	0,000	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002
1,3-butadién	0	0,000	0,004	0,004	0,003	0,003	0,001	0,001	0,004	0,004	0,004	0,004
n-bután	0	6,3E-06	1,2E-04	1,2E-04	1,2E-04	1,2E-04	3,2E-05	3,2E-05	1,2E-04	1,2E-04	1,2E-04	1,2E-04
transz-1-butén	0	4,7E-07	8,8E-06	8,7E-06	8,7E-06	8,7E-06	2,3E-06	2,3E-06	8,7E-06	8,7E-06	8,7E-06	8,7E-06
cisz-1-butén	0	8,1E-08	1,6E-06	1,6E-06	1,6E-06	1,6E-06	4,0E-07	4,0E-07	1,6E-06	1,6E-06	1,6E-06	1,6E-06

M3. táblázat: Stacioner szimuláció eredménye kinetikai reaktor esetében

	100	102	105	106	107	109	111	112	115	116	118	120
Hőmérséklet (°C)	24,0	23,0	12,0	22,0	44,4	35,0	39,8	35,0	35,0	35,0	35,2	35,0
Nyomás (bar)	20	20	20	20	19,5	19,4	20	18,6	18,6	18,6	20	18,6
Gőzhányad	1	1	0	0	0,0732	0,0000	1	1	0	0	0	0
Moláram (kmol/h)	53	60	1245	2112	2124	2124	6	6	2118	867	867	1250
Tömegáram (kg/h)	107	334	52452	88915	89249	89249	227	227	89022	36463	36463	52559
Komponensáram (kg/h)												
hidrogén	107	109	0	8	21	21	2	2	19	8	8	11
etán	0	0	1	1	1	1	0	0	1	0	0	1
propán	0	5	1142	2068	2265	2265	5	5	2260	926	926	1335
propilén	0	219	49108	84309	86159	86159	219	219	85940	35201	35201	50739
propadién	0	0	1157	1162	13	13	0	0	13	5	5	8
metil-acetilén	0	0	593	603	24	24	0	0	24	10	10	14
izobután	0	0	52	89	89	89	0	0	89	36	36	52
1-butén	0	0	152	258	258	258	0	0	258	105	105	152
1,3-butadién	0	0	237	402	403	403	0	0	402	165	165	237
n-bután	0,00	0,01	8,43	14,27	14,29	14,29	0,01	0,01	14,27	5,85	5,85	8,43
transz-1-butén	0,00	0,00	0,61	1,04	1,04	1,04	0,00	0,00	1,04	0,42	0,42	0,61
cisz-1-butén	0,000	0,000	0,112	0,190	0,190	0,190	0,000	0,000	0,190	0,078	0,078	0,112

M4. táblázat: Stacioner szimuláció eredménye kinetikai reaktor esetében

	100	102	105	106	107	109	111	112	115	116	118	120
Komponensáram (kmol/h)												
hidrogén	53,14	54,17	0,00	3,90	10,56	10,56	1,03	1,03	9,53	3,90	3,90	5,63
etán	0	0,00	0,02	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	0,02
propán	0	0,12	25,89	46,89	51,38	51,38	0,12	0,12	51,26	21,00	21,00	30,26
propilén	0	5,20	1167	2004	2047	2047	5,20	5	2042	837	837	1206
propadién	0	0,00	28,88	29,01	0,33	0,33	0,00	0,00	0,33	0,13	0,13	0,19
metil-acetilén	0	0,0010	14,81	15,06	0,61	0,61	0,00	0,00	0,60	0,25	0,25	0,36
izobután	0	0,0014	0,90	1,52	1,53	1,53	0,00	0,00	1,52	0,62	0,62	0,90
1-butén	0	0,00	2,71	4,59	4,59	4,59	0,00	0,00	4,59	1,88	1,88	2,71
1,3-butadién	0	0,01	4,39	7,44	7,44	7,44	0,01	0,01	7,44	3,05	3,05	4,39
n-bután	0	0,00	0,15	0,25	0,25	0,25	0,00	0,00	0,25	0,10	0,10	0,14
transz-1-butén	0	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01
cisz-1-butén	0	2,6E-06	2,0E-03	3,4E-03	3,4E-03	3,4E-03	2,6E-06	2,6E-06	3,4E-03	1,4E-03	1,4E-03	2,0E-03
Moltört												
hidrogén	1	0,91	0,000	0,002	0,005	0,005	0,162	0,162	0,004	0,004	0,004	0,004
etán	0	0,00	1,5E-05	1,5E-05	1,5E-05	1,5E-05	3,2E-05	3,2E-05	1,5E-05	1,5E-05	1,5E-05	1,5E-05
propán	0	0,00	0,021	0,022	0,024	0,024	0,018	0,018	0,024	0,024	0,024	0,024
propilén	0	0,09	0,938	0,949	0,964	0,964	0,817	0,817	0,964	0,964	0,964	0,964
propadién	0	0,000	0,023	0,014	1,55E-04	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
metil-acetilén	0	0,000	0,012	0,007	2,85E-04	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
izobután	0	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
1-butén	0	0,000	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002
1,3-butadién	0	0,000	0,004	0,004	0,004	0,004	0,001	0,001	0,004	0,004	0,004	0,004
n-bután	0	3,4E-06	1,2E-04	1,2E-04	1,2E-04	1,2E-04	3,2E-05	3,2E-05	1,2E-04	1,2E-04	1,2E-04	1,2E-04
transz-1-butén	0	2,5E-07	8,8E-06	8,7E-06	8,7E-06	8,7E-06	2,3E-06	2,3E-06	8,7E-06	8,7E-06	8,7E-06	8,7E-06
cisz-1-butén	0	4,3E-08	1,6E-06	1,6E-06	1,6E-06	1,6E-06	4,0E-07	4,0E-07	1,6E-06	1,6E-06	1,6E-06	1,6E-06

M5. melléklet: E100 hőcserélő TEMA adatlapja

Heat Exchanger Specification Sheet

Size 609,6 / 6096 mm										Type	BEM	Hor	Connected in	1 parallel	1 series
Surf/unit(eff.)		131,6 m2		Shells/unit		1		Surf/shell (eff.)		131,6		m2			
PERFORMANCE OF ONE UNIT															
Fluid allocation				Shell Side				Tube Side							
Fluid name				WATER				CH							
Fluid quantity, Total				16				23,5721							
Vapor (In/Out)				0				1,9769							
Liquid				16				21,5952							
Noncondensable				0				0							
Temperature (In/Out)				C 20				39							
Dew / Bubble point				C				44,6							
Density (Vap / Liq)				kg/m3 / 998,38				39,66 / 441,2							
Viscosity				mPa*s / 1,0214				0,0106 / 0,0815							
Molecular wt, Vap								40,44							
Molecular wt, NC															
Specific heat				kJ/(kg*K) / 4,176				2,084 / 3,286							
Thermal conductivity				W/(m*K) / 1,447				0,0245 / 0,0862							
Latent heat				kJ/kg				288							
Pressure (abs)				bar 2				1,87012							
Velocity				m/s 0,68				0,97							
Pressure drop, allow./calc.				bar 0,39645				0,12988							
Fouling resist. (min)				m2*K/W 0				0							
Heat exchanged				1268,3 kW				MTD corrected 10,67 C							
Transfer rate, Service				903,5 Dirty				915,7 Clean							
Transfer rate, Design				915,7				915,7 W/(m2*K)							
CONSTRUCTION OF ONE SHELL															
				Shell Side				Tube Side							
Design/vac/test pressure:g				bar 3,44738 /				22,0632 /							
Design temperature				C 82,22				82,22							
Number passes per shell				1				1							
Corrosion allowance				mm 3,18				3,18							
Connections				In mm 152,4 /				1 304,8 /							
Size/rating				Out 1 101,6 /				1 152,4 /							
Nominal				Intermediate /				/							
Tube No.				269				OD 26							
Tube type				Plain				Material Carbon Steel							
Shell				Carbon Steel				ID 609,6							
Channel or bonnet				Carbon Steel				Shell cover -							
Tubesheet-stationary				Carbon Steel				Channel cover -							
Floating head cover				-				Tubesheet-floating -							
Baffle-crossing				Carbon Steel				Impingement protection None							
Baffle-long				-				Seal type							
Supports-tube				U-bend				Type							
Bypass seal				Tube-tubesheet joint				Exp.							
Expansion joint				-				Type							
RhoV2-Inlet nozzle				738				Bundle entrance 380							
Gaskets - Shell side				-				Bundle exit 465							
Floating head				-				kg/(m*s2)							
Code requirements				ASME Code Sec VIII Div 1				TEMA class R - refinery service							
Weight/Shell				3813,1				Filled with water 5656							
Remarks								Bundle 2319 kg							

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm dr. Németh Sándornak a türelmét, a szimulációk elkészítésében nyújtott segítségét, a dolgozatom elkészítése során adott szakmai tanácsait.

Köszönettel tartozom még dr. Szeifert Ferencnek a szakmai tanácsaiért, melyekkel segítette dolgozatom elkészítését.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Gömöri Zoltánnak, Horváth Gyulának és az Olefin-2 üzem C3 poszt felelőseinek, hogy a nyári gyakorlatom során segítettek az ipari C3-hidrogénező rendszer megismerésében.