

การสร้างแบบจำลองและการออปติไมซ์เครื่องปฏิกรณ์อะเซทีลีน-ไฮโดรจิเนชัน  
โดยใช้ตัวเลี่ยนแบบกระบวนการเชิงพาณิชย์

นายกิตติปัญญา กิจบำรุง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-130-581-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Modeling and Optimization of Acetylene Hydrogenation Reactors  
using commercial process simulator

Mr. Kitipan Kitbamroong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering  
Department of Chemical Engineering  
Faculty of Engineering  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2000  
ISBN 974-130-581-8



## 4070213021: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: ACETYLENE / HYDROGENATION / OPTMIZATION / SENSITIVITY/ MODELING

Mr. Kitipan Kitbamroong: THESIS TITLE. Modeling and Optimization of Acetylene Hydrogenation Reactors using commercial process simulator THESIS ADVISOR: Montree Wongsri, D.Sc., THESIS COADVISOR: Kongkrapan Intarajang, Ph.D. 142 pp. ISBN 974-130-581-8.

In chemical engineering plant operation, problems of inefficient usage of materials and energy may arise over time. For effective solutions, many measures could be selected to overcome them. Process simulation and optimization, a selecting procedure for obtaining the best efficient solution, is widely used by process engineers. This research addresses the problems of finding the optimal operating condition for a front-end acetylene hydrogenation reactors, a combination of a lead, intermediate and guard reactors. Modeling of the reactors based on base case design was achieved by using three plug flow reactors connected in series using a lumped parameter as a function of catalyst deactivation and pre-exponent factor in Arrhenius with Peng-Robinson thermodynamic properties. Data fit and reconciliation was applied to modify the lumped parameters to fit the model with actual plant data. Weight analysis was made to increase the precision of acetylene concentration to be leverage with other components. A number of 10 equal-size CSTRs connected in series having the same volume as a single plug flow reactor was also developed. Results show similar predictions for both reactor models on the period of study. Updating the lumped parameter of both the plug flow and CSTR model was recommended in order to obtain an accurate prediction over a longer period of time. The catalyst deactivation rate alone was carried out to investigate the catalyst deactivation profile apart from the lumped parameter in the kinetic reaction model. The result shows a significant deactivation profile along the study period of 6 months. An optimization study of the optimal condition of which were to maximize the ethylene gain or minimize ethane gain was made. The results were obtained achieving up to 43.6 kg/hr of ethylene gain done by increasing the lead reactor from 68.6 °C to 69.2 °C, decreasing the intermediate reactor from 71.2 °C to 67.2 °C and decreasing the guard temperature from 54.5 °C to 37.2 °C. Sensitivity analysis of the temperature and acetylene concentration changes shows that the lead reactor could remove up to 95% of acetylene, the rest of acetylene is then removed at the intermediate reactor.

Department Chemical Engineering  
Field of study Chemical Engineering  
Academic year 2000

Student's signature.....*Kitipan Kitbamroong*.....  
Advisor's signature.....*M. Wongsri*.....  
Co-advisor's signature.....*K. Intarajang*.....

นายกิติปัญญา กิจบำรุง : การสร้างแบบจำลองและการออปติไมซ์เครื่องปฏิกรณ์อะเซทิลีน-ไฮโดรจิเนชัน โดยใช้ตัวเลียนแบบกระบวนการเชิงพาณิชย์ (Modeling and Optimization of Acetylene Hydrogenation Reactors using commercial process simulator)  
อ. ที่ปรึกษา : อ. ดร. มนตรี วงศ์ศรี, อ.ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร. คงกระพัน อินทรแจ้ง 142 หน้า.

ISBN 974-130-581-8

ในกระบวนการทางวิศวกรรมเคมี ปัญหาการใช้วัตถุดิบและพลังงานอย่างไม่มีประสิทธิภาพมักเกิดขึ้นตลอด วิธีการต่าง ๆ ถูกเลือกมาใช้ในการแก้ปัญหาเหล่านั้นอย่างมีประสิทธิภาพ วิธีการการเลียนแบบกระบวนการและการออปติไมซ์เป็นวิธีการที่ถูกเลือกเพื่อหาคำตอบที่ดีที่สุดและใช้กันอย่างแพร่หลาย งานวิจัยนี้กล่าวถึงปัญหาการหาสถานะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สุดของเครื่องปฏิกรณ์อะเซทิลีน-ไฮโดรจิเนชัน ซึ่งประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ตัวหลัก ตัวกลาง และตัวสุดท้าย ขั้นตอนแรกเป็นการสร้างแบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์โดยอิงตามข้อมูลการออกแบบโดยใช้สมการสถานะเป็ง-โรบินสันและแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ 3 ต่อพ่วงกันโดยใช้ พารามิเตอร์แบบควมรวม (lumped) ซึ่งเป็นฟังก์ชันผลคูณระหว่าง การเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และ แพลตเอร์ยกกำลังใน สมการอาร์เรเนียส การปรับข้อมูลให้สอดคล้องถูกนำมาใช้ในการปรับพารามิเตอร์แบบควมรวม (lumped) เพื่อที่จะปรับแบบจำลองให้สอดคล้องกับข้อมูลจริงในโรงงานการวิเคราะห์ถ่วงน้ำหนักถูกนำมาใช้ในการเพิ่มความถูกต้องของข้อมูลความเข้มข้นของอะเซทิลีน เพื่อเป็นการคานน้ำหนักกับองค์ประกอบอื่นๆ การจำลองระบบโดยใช้แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบถึงกวนต่อเนื่องจำนวน 10 ถึงต่ออนุกรมซึ่งมีปริมาตรเท่ากับกับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อหนึ่งเครื่องถูกสร้างขึ้น ผลการวิจัยพบว่าแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองแนวทางมีความสามารถในการคาดการณ์สถานะการณของระบบที่ใกล้เคียงกันการจำลองระบบในช่วงเวลาที่ยาวขึ้นสามารถทำได้โดยการคำนวณพารามิเตอร์แบบควมรวม (lumped) ใหม่ การศึกษาแนวโน้มการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อดูผลของการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอิสระ พบว่าการเชื่อมสภาพอย่างเห็นได้ชัดตลอดช่วงระยะเวลา 6 เดือนที่ทำการศึกษา วิธีการออปติไมซ์ถูกนำมาใช้เพื่อหาสถานะที่เหมาะสมที่สุดเพื่อให้ได้ปริมาณเอทิลีนสูงสุดและการลดปริมาณเอเทนได้น้อยสุด ผลการศึกษาพบว่าสามารถเพิ่มปริมาณเอทิลีนได้มากที่สุด 43.6 กิโลกรัม/ชั่วโมง โดยการเพิ่มอุณหภูมิขาเข้าของเครื่องปฏิกรณ์ตัวหลักจาก 68.6 °C เป็น 69.2 °C และลดอุณหภูมิขาเข้าของเครื่องปฏิกรณ์ตัวกลางจาก 71.2 °C เป็น 67.2 °C และลดอุณหภูมิขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ตัวสุดท้ายลงจาก 54.5 °C เป็น 37.2 °C การวิเคราะห์ความไวของอุณหภูมิและความเข้มข้นของอะเซทิลีนในเครื่องปฏิกรณ์ตัวหลักพบเครื่องปฏิกรณ์ตัวหลักสามารถกำจัดอะเซทิลีนมากถึง 95% ส่วนอะเซทิลีนที่เหลือสามารถถูกกำจัดหมดได้ในเครื่องปฏิกรณ์ตัวกลาง

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี  
ปีการศึกษา 2544

ลายมือชื่อนิสิต...*Kitpan Kitbannong*.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา...*Montu Wong*.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม...*K. J.*.....

## **ACKNOWLEDGEMENT**

The author would like to express his sincere thanks to Dr. Montree Wongsri, thesis advisor, and Dr. Kongkrapan Intarajang, thesis coadvisor, for their excellent guidance and assistance toward the completion of this thesis. Thanks are due to the thesis committee, Professor Wiwut Tanthapanichakoon and Assistant Professor Paisan Kittisupakon for their constructive comments.

Thai Olefins Co., LTD. has provided a lot of useful data for this thesis study. Thanks for those people in the company who have contributed to the accomplishment of the work. He also wishes to express deep appreciation to Chulalongkorn University. Most of all, the author would like to express the highest gratitude to his parents, brother, and sister for their inspiration and encouragement.

# CONTENT

## PAGE

CONTENT.....	iv
LIST OF TABLES.....	vi
LIST OF FIGURES.....	viii
CHAPTER	
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 Research Objectives.....	3
1.2 Scope of Research.....	3
1.2.1 Process Modeling.....	3
1.2.2 Process Optimization.....	3
1.2.3 Sensitivity Analysis.....	4
1.3 Importance of This Research.....	4
1.4 Time Frame.....	5
2. ACETYLENE HYDROGENATION REACTOR.....	6
2.1 Introduction.....	6
2.2 Back-End Catalyst Reactors.....	7
2.3 Front-End Acetylene Hydrogenation Reactors.....	9
2.4 Process Description.....	12
2.5 Kinetics of a Catalyst Reaction.....	14
2.5.1 Steps in a Catalyst Reaction.....	14
2.5.2 Langmuir-Hinshelwood Kinetics.....	17
2.6 Catalyst Deactivation.....	34
2.7 Multiple-Reactor Systems.....	39
2.7.1 Plug Flow Reactors in Series and/or in Parallel.....	39
2.7.2 Equal-size Mixed Reactors in Series.....	39
3. FLOWSHEET MODELING.....	51
3.1 Introduction.....	51
3.2 Flowsheet Modeling.....	51
3.2.1 The Structure of a Process Simulator.....	52
3.2.2 Types of a Process Model.....	55
3.3 Data Reconciliation.....	57
3.3.1 Types of Error.....	58
3.3.2 Linear, Steady-State Data Reconciliation.....	61
3.3.3 Nonlinear Steady-State Data Reconciliation.....	63
4. FLOWSHEET OPTIMIZATION.....	65
4.1 Introduction.....	65
4.2 Flowsheet Optimization.....	65
4.3 Optimization Modeling of Chemical Reactors.....	71
4.3.1 Objective Functions for Reactors.....	73
5. PROCESS SIMULATION.....	75
5.1 Introduction.....	75
5.2 The Kinetic Reaction.....	75
5.3 Thermodynamic Properties.....	77
5.4 Creation of The Model Based on Base Case.....	77

# CONTENT (Continued)

v

	<b>PAGE</b>
5.5 Data Fit.....	81
5.6 Summary.....	104
6. PROCESS OPTIMIZATION.....	107
6.1 Introduction.....	107
6.2 Optimization.....	107
6.3 Sensitivity Analysis and Case Studies.....	120
6.4 Summary.....	126
7. CONCLUSION AND RECOMMENDATION.....	128
7.1 Introduction.....	128
7.2 Base Case Development.....	128
7.3 Data Fit and Reconciliation.....	129
7.4 Optimization and Sensitivity Analysis.....	130
7.5 Future Studies.....	132
REFERENCES.....	133
APPENDIX.....	136
APPENDIX A.....	137
VITA.....	142



	PAGE
Table 1.1 Time Frame.....	5
Table 2.1 Steps in a catalytic reaction.....	15
Table 2.2 The solute parameter values from dynamic parameter estimation (Saurod, 1998) .....	32
Table 2.3 Equilibrium Constant values for the rate equation (Saurod, 1998) .....	32
Table 4.1 Classification of reactors.....	72
Table 5.1 The kinetic parameters for process simulation.....	80
Table 5.2 Results from simulation for base case.....	80
Table 5.3 Variable definitions in Aspen Plus.....	83
Table 5.4 Result of data-fit for 31 <sup>st</sup> April 1999 for lead bed.....	86
Table 5.5 Pre-exponent value for 31 <sup>st</sup> April 1999 for lead bed.....	87
Table 5.6 Result of data-fit for 31 <sup>st</sup> April 1999 for lead bed using weight = 10 for acetylene.....	87
Table 5.7 Pre-exponent value for 31 <sup>st</sup> April 1999 for lead bed using weight = 10 for acetylene.....	88
Table 5.8 Result of data-fit for 31 <sup>st</sup> April 1999 for lead bed using weight = 100 for acetylene.....	88
Table 5.9 Pre-exponent value for 31 <sup>st</sup> April 1999 for lead bed using weight = 100 for acetylene.....	89
Table 5.10 Result of data-fit for 31 <sup>st</sup> April 1999 for lead bed using weight = 1000 for acetylene.....	89
Table 5.11 Pre-exponent value for 31 <sup>st</sup> April 1999 for lead bed using weight = 1000 for acetylene.....	90
Table 5.12 Result of data-fit for 31 <sup>st</sup> April 1999 for Intermediate Bed.....	91
Table 5.13 Result of data-fit for 31 <sup>st</sup> April 1999 for Guard Bed.....	92
Table 5.14 Composition comparison for 10 CSTRs in series for lead bed.....	94
Table 5.15 Composition comparison for 10 CSTRs in series for intermediate bed.....	94
Table 5.16 Composition comparison for 10 CSTRs in series for guard bed .....	95

	<b>PAGE</b>
Table 5.17 Values of pre-exponential for each reaction for Lead reactor.....	103
Table 5.18 Values of pre-exponential for each reaction for intermediate reactor.....	103
Table 5.19 Values of pre-exponential for each reaction for guard reactor.....	104
Table 6.1 Values used in the simulation (TOC technical department) .....	110
Table 6.2 Operating condition as of April 1999.....	112
Table 6.3 Result of optimization using maximize ethylene gain scheme.....	113
Table 6.4 Result of optimization using minimizing ethane gain scheme.....	114
Table 6.5 Values of objective function.....	114
Table 6.6 Result of optimization using maximize ethylene gain scheme (May 1999) .....	116
Table 6.7 Result of optimization using minimizing ethane gain scheme (May 1999) .....	117
Table 6.8 Values of objective function (May 1999) .....	117
Table 6.9 Result of optimization using maximize ethylene gain scheme (June 1999) .....	118
Table 6.10 Result of optimization using minimizing ethane gain scheme (June 1999) .....	119
Table 6.11 Values of objective function (June 1999) .....	119
Table 6.12 Reactor effluent in normal case.....	121
Table 6.13 Reactor effluent with 10% increase of acetylene inlet concentration.....	121
Table 6.14 Reactor effluent with 10% increase of acetylene inlet concentration with lead bed inlet temperature adjustment.....	122
Table 6.15 Reactor effluent with 10% increase of acetylene inlet concentration with intermediate bed inlet temperature adjustment.....	122
Table 6.16 Reactor effluent with 10% increase of acetylene inlet concentration with guard bed inlet temperature adjustment .....	122
Table 6.17 Reactor effluent with 10% increase of feed flow rate.....	123
Table 6.18 Reactor effluent with a combination of 10% increase of the feed flow rate and 10% increase of acetylene in the feed.....	123

## LIST OF FIGURES

viii

	<b>PAGE</b>
Figure 2.1 Back-end catalytic reactor.....	8
Figure 2.2 Front-end acetylene hydrogenation reactor.....	10
Figure 2.3 Acetylene hydrogenation reactor for TOC.....	12
Figure 2.4 Bed Reactor.....	13
Figure 2.5 Different shapes and size of catalyst. ....	14
Figure 2.6 Steps in heterogeneous catalytic reaction.....	16
Figure 2.7 Location of poison deposit is influenced by the diffusional effect and by the type of decay reaction.....	37
Figure 2.8 Concentration profile through an N-stage mixed reactor system compared with single flow reactors.....	41
Figure 2.9 Notation for a system of N equal-size mixed reactors in series.....	41
Figure 2.10 Comparison of performance of a series of N equal-size mixed reactors with a plug flow reactor for the first-order reaction.....	42
Figure 2.11 Comparison of performance of a series of N equal-size mixed reactors with a plug flow reactor for elementary second-order reactions.....	43
Figure 2.12 Step-input response for n CSTRs in series (n=1 to $\infty$ ).....	47
Figure 2.13 Pulse-input response for n CSTRs in series (n=1 to $\infty$ ).....	48
Figure 3.1 Relationship between Basic Computational Elements and Required Input to Solve a Process Simulation Problem.....	52
Figure 3.2 Solutions sequence using sequential modular simulator.....	55
Figure 3.3 Error probability distribution for process measurement.....	59
Figure 3.4 General steps for processing measurement data.....	60
Figure 4.1 Structure of modular flowsheet optimization problem.....	70
Figure 4.2 Evolving from the black-box (left) to the infeasible path approach using SQP.....	70
Figure 5.1 Actual equipment of acetylene hydrogenation unit.....	78
Figure 5.2 Simulation model of acetylene hydrogenation unit.....	78
Figure 5.3 Entering the kinetic parameters for base case run.....	79
Figure 5.4 Data-Fit parameter selections.....	79

## LIST OF FIGURES (Continued)

ix

	<b>PAGE</b>
Figure 5.5 Similar-comparing between fixed-bed catalytic reactor and N number of CSTRs.....	82
Figure 5.6 Acetylene fraction estimated result for lead bed.....	93
Figure 5.7 Acetylene fraction estimated result for intermediate bed.....	96
Figure 5.8 Acetylene fraction estimated result for guard bed .....	97
Figure 5.9 Temperature estimation from lead bed.....	98
Figure 5.10 Temperature estimation from intermediate bed.....	99
Figure 5.11 Temperature estimation from guard bed.....	100
Figure 5.12 Catalyst Activity.....	102
Figure 6.1 Sensitivity of acetylene concentration to lead inet temperature .....	124
Figure 6.2 Sensitivity of ethane concentration to lead inet temperature .....	125