

مدل سازی و شبیه سازی دینامیکی راکتور بستر ثابت جهت تولید اتیلن اکساید در نرم افزار ASPEN PLUS و بهینه سازی با استفاده از شبکه های عصبی (ANN)

امیرحسین نصیری^{۱*}، مهدی بیات^۱

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده پتروشیمی، دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران

amirhosien13101378@gmail.com

چکیده

در این پژوهش، فرآیند تولید صنعتی اتیلن اکساید (EO) در یک راکتور بستر ثابت با استفاده از نرم افزار Aspen Plus V14 مدل سازی و شبیه سازی شد. واکنش اکسیداسیون کاتالیستی اتیلن بر بستر نقره (Ag) به دلیل ماهیت گرمای بالا و وجود واکنش های جانبی، نیازمند مدل سازی دقیق است. عملکرد راکتور در دو حالت پایا و دینامیکی مورد بررسی قرار گرفت. مدل سازی ترمودینامیکی با استفاده از معادله حالت Soave-Redlich-Kwong (SRK) و روابط سینتیکی غیرخطی انجام شد و اثر افت فشار با استفاده از معادله ارگان، انتقال حرارت و غیرفعال شدن کاتالیست در مدل لحاظ گردید. شبیه سازی دینامیکی در بازه زمانی ۱۱۰۰ روزه انجام شد و نتایج به دست آمده با داده های واقعی یک واحد صنعتی مقایسه گردید که انطباق مناسبی نشان داد. همچنین، اثر حضور اتیلن دی کلراید (EDC) بر انتخاب پذیری با توجه به میزان تولید قابل قبول برای اتیلن اکساید بررسی شد. در نهایت، بهینه سازی با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی (ANN) در محیط MATLAB انجام شد که پتانسیل مدل ارائه شده برای بهبود فرایندهای صنعتی را نشان داد.

واژه های کلیدی: راکتور، مدل سازی، بهینه سازی، شبیه سازی، سینتیک، ASPEN PLUS

مقدمه

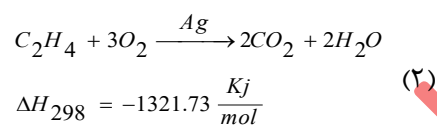
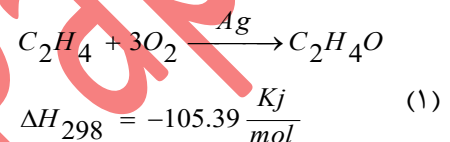
اتیلن اکساید یکی از مواد پایه ای و کلیدی در صنایع پتروشیمی به شمار می رود و در بسیاری از فرآیندهای مهم این صنعت مورد استفاده قرار می گیرد [۱، ۲]. از نظر حجم تولید، این ماده در رتبه هشتم مواد پتروشیمی قرار دارد و میزان تولید سالانه آن در جهان

بین ۲۵ تا ۳۰ میلیون تن گزارش شده است. کاربردهای متنوع این ترکیب شامل تولید اتیلن گلاپکول (ماده اصلی ضدیخ)، پلی اتیلن اکساید، اترهای گلاپکول، اتانول آمین ها، سورفکتانت ها، روان کننده ها، نرم کننده های پلاستیکی و بسیاری مواد شیمیایی دیگر می شود [۱]

اتیلن یکی از مهم ترین الفین های سبک و از خوراکی های پایه پتروشیمی و صنایع شیمیایی است؛ از این رو تولید آن از نظر صنعتی و اقتصادی جایگاه ویژه ای دارد [۳]. مسیر متداول صنعتی برای تولید اتیلن، کراکینگ حرارتی اتان در حضور بخار آب (steam cracking) گزارش شده است، اما این فرآیند به دلیل مصرف انرژی بالا و تشکیل لرسوب کک با چالش های عملیاتی و هزینه ای مواجه است [۳، ۴]. همچنین افزایش تقاضای جهانی اتیلن و نگرانی از محدودیت منابع نفتی در آینده، ضرورت

توجه به مسیرهای جایگزین را تقویت کرده است [۳, ۴]. در این میان، رویکرد هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان (ODH) به‌عنوان گزینه‌ای مطرح شده است؛ به‌طوری‌که استفاده از اکسیژن می‌تواند محدودیت‌های ترمودینامیکی را کاهش دهد و دمای فرایند را پایین‌تر آورد، اما کنترل انتخاب‌پذیری/بازده همچنان مانع مهمی در مسیر توسعه صنعتی آن است [۳]. در مقابل، به‌کارگیری CO₂ به‌عنوان اکسنده ملایم و نیز به‌عنوان رقیق‌کننده در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته، زیرا می‌تواند تبدیل تعادلی را افزایش دهد، انتخاب‌پذیری اتیلن را بهبود بخشد، تشکیل کک را کاهش دهد و در نتیجه عمر کاتالیست را افزایش دهد؛ ضمن آن‌که این مسیر با انگیزه‌های مربوط به کنترل/بهره‌برداری از CO₂ نیز هم‌راستا است [۳]. [۴]

رایج‌ترین فرآیند صنعتی برای تولید اتیلن‌اکساید، اکسیداسیون مستقیم کاتالیستی اتیلن با هوا یا اکسیژن بر روی کاتالیست‌های نقره با پایه آلومینا در راکتورهای بستر ثابت است [۱]. واکنش‌های اصلی در این فرآیند به صورت زیر بیان می‌شوند:



این دو واکنش به طور همزمان رخ می‌دهند، اما واکنش اصلی که منجر به تولید اتیلن‌اکساید می‌شود، واکنش اول است. این دو واکنش برای نخستین‌بار توسط ون سانتن گزارش شده‌اند.

در مهندسی شیمی و به‌ویژه در زمینه واکنش‌های شیمیایی، شبیه‌سازی راکتورها یکی از ابزارهای کلیدی برای تحلیل، طراحی و بهینه‌سازی فرآیندهای صنعتی به شمار می‌رود. در این میان، شبیه‌سازی راکتورهای بستر ثابت — به دلیل اهمیت عملیاتی و کاربرد گسترده — جایگاه ویژه‌ای دارد. شبیه‌سازی این راکتورها به طور کلی در دو چارچوب اصلی انجام می‌شود [۵]:

- حالت پایا (Steady-State)

- حالت ناپایا (Dynamic)

در شبیه‌سازی حالت پایا، فرض بر این است که شرایط عملیاتی — نظیر دما، فشار، ترکیب خوراک و فعالیت کاتالیست — در طول زمان ثابت باقی می‌مانند [۶]. این رویکرد به دلیل سادگی محاسبات، سرعت بالا و توانایی تحلیل پارامترهایی مانند نرخ تبدیل، بازده محصول و توزیع دما، به‌عنوان روش استاندارد در طراحی اولیه و مطالعات مفهومی راکتورها به کار

گرفته می‌شود. به‌ویژه در صنایعی که فرآیندها در بازه‌های زمانی نسبتاً ثابت و کنترل‌شده عمل می‌کنند، شبیه‌سازی پایا اطلاعات ارزشمندی ارائه می‌دهد.

با این حال، در بسیاری از فرآیندهای صنعتی واقعی، شرایط عملیاتی همواره در حال تغییر هستند. عواملی مانند نوسانات خوراک، تغییرات حرارتی یا غیرفعال شدن تدریجی کاتالیست بر عملکرد سیستم اثر می‌گذارند. در چنین شرایطی، شبیه‌سازی دینامیکی ابزاری ضروری است. این روش برای پیش‌بینی پاسخ سیستم به اغتشاشات، تحلیل رفتار گذرا و تصمیم‌گیری درباره زمان‌بندی تعویض یا احیای کاتالیست کاربرد دارد. علاوه بر این، شبیه‌سازی دینامیکی می‌تواند در طراحی و توسعه استراتژی‌های کنترل فرآیند نقش مؤثری ایفا کند.

در فرآیندهای صنعتی تولید اتیلن‌اکساید، یکی از راهکارهای کلیدی برای کنترل سرعت واکنش و ارتقای گزینش‌پذیری کاتالیست، استفاده از بازدارنده‌هایی مانند اتیلن‌دی‌کلراید (EDC) در غلظت‌های بسیار پایین (ppm) است [۱]. افزودن EDC^۲ موجب مهار مؤثر واکنش اکسیداسیون کامل اتیلن می‌شود. در نتیجه، تولید محصولات جانبی ناخواسته کاهش می‌یابد، در حالی که واکنش اکسیداسیون جزئی کمتر تحت تأثیر قرار می‌گیرد و گزینش‌پذیری به سمت تولید اتیلن‌اکساید افزایش می‌یابد.

از سوی دیگر، وجود کلر در ساختار EDC می‌تواند سبب زبری سطح کاتالیست شود و بخشی از سطح فعال آن — که برای انجام واکنش حیاتی است — را تخریب کند. بنابراین، تعیین غلظت بهینه EDC یکی از چالش‌های اساسی در بهره‌برداری صنعتی از این راکتورها به شمار می‌رود.

مطالعات گذشته عمدتاً بر مبنای روابط تجربی به برآورد میزان بهینه EDC پرداخته‌اند [۷]؛ با این حال، این روش‌ها در مواجهه با رفتارهای غیرخطی و پیچیده فرآیند با محدودیت‌های قابل توجهی روبه‌رو هستند. در این راستا، شبکه‌های عصبی مصنوعی (ANN^۳) به‌عنوان رویکردی نوین و توانمند مطرح شده‌اند.

شبکه‌های عصبی مصنوعی از نورون‌های مصنوعی با پیوندهای وزنی متراکم تشکیل شده‌اند و توانایی انجام محاسبات موازی وسیع، پردازش داده و بازنمایی دانش را دارند. از ویژگی‌های برجسته این شبکه‌ها می‌توان به ماهیت غیرخطی، پردازش موازی، پایداری و تحمل خطا، قابلیت یادگیری و سازگاری با شرایط متغیر و توانایی تعمیم به داده‌های ناشناخته اشاره کرد. این قابلیت‌ها، شبکه‌های عصبی را به ابزاری کارآمد برای مدل‌سازی دقیق روابط پیچیده و غیرخطی در فرآیندهای صنعتی تبدیل کرده‌اند.

فرآیند تولید اتیلن‌اکساید (EO^۴) به دلیل نقش کلیدی آن در زنجیره تأمین بسیاری از مواد شیمیایی واسطه — همواره مورد توجه محققان در حوزه مهندسی واکنش‌های شیمیایی بوده است. طی سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای با هدف بهبود عملکرد راکتورهای تولید EO از طریق مدل‌سازی، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی انجام شده است.

^۲ 1,2-Dichloroethane
^۳ Artificial Neural Network
^۴ Ethylene Oxide

بیات و همکاران [۸] با استفاده از یک مدل ناهمگن دقیق برای راکتور صنعتی EO و به کارگیری الگوریتم تکامل تفاضلی (DE^۵)، به طراحی بهینه دینامیکی این راکتور پرداختند. آن‌ها در دو مطالعه بهینه‌سازی مختلف، با تعریف متغیرهایی مانند دمای ورودی خوراک، فشار عملیاتی، نرخ جریان جرمی و دمای آب خنک‌کننده، موفق شدند عملکرد راکتور را نسبت به حالت صنعتی پایه بهبود دهند. نتایج نشان داد که در بررسی اول، نرخ تولید EO به میزان ۱/۷۳٪ و در بررسی دوم — با استفاده از استراتژی کنترل سه‌مرحله‌ای دما — به میزان ۴/۲۲٪ طی دوره ۱۱۰۰ روز بهره‌برداری افزایش یافت. نکته برجسته این پژوهش، در نظر گرفتن غیرفعال‌سازی زمانی کاتالیست نقره و بررسی دقیق اثرات حرارتی درون راکتور بود که به درک بهتری از پویایی عملکرد راکتورهای EO در مقیاس صنعتی منجر شد [۸].

ژو و یوان با توسعه یک مدل همگن تک‌بعدی، اثر پارامترهای عملیاتی — نظیر نرخ و ترکیب خوراک و فشار — را بر کارایی راکتور بررسی کردند [۹].

غفاری و شاه‌رخی با بهره‌گیری از مدل شبه‌همگن یک‌بعدی، رفتار دینامیکی راکتور بستر ثابت تولید اتیلن‌اکساید را شبیه‌سازی کردند و با طراحی کنترلر پیش‌بین‌تعمیم‌یافته، کارایی بهتری نسبت به کنترلر تناسبی-انتگرالی ارائه دادند [10].

رحیم‌پور و همکاران نیز با معرفی رویکردهای مبتنی بر یادگیری ماشین — به‌ویژه شبکه‌های عصبی مصنوعی (ANN) — افق جدیدی برای مدل‌سازی دقیق، سریع و داده‌محور فرآیندهای پیچیده‌ای مانند اپوکسیداسیون اتیلن گشودند. این روش‌ها، به‌ویژه هنگامی که داده‌های صنعتی در دسترس باشند، می‌توانند جایگزینی توانمند برای مدل‌های مکانیکی باشند [1].

با وجود مطالعات گسترده در زمینه طراحی و مدل‌سازی راکتورهای تولید اتیلن‌اکساید (EO)، بررسی جامع رفتار فرآیند در حالت پایدار — همراه با ترکیب دقیق اجزا، مدل‌های ترمودینامیکی مناسب و واکنش‌های جانبی — همچنان در بسیاری از منابع محدود است و همچنین ما با توجه به پژوهش آقای رحیم‌پور که سرلوحه کار ما قرار داشته است ارتباط بین نرم افزار Aspen Plus و MATLAB برقرار کرده و این پژوهش را به سرانجام رسانده ایم [۱، ۷].

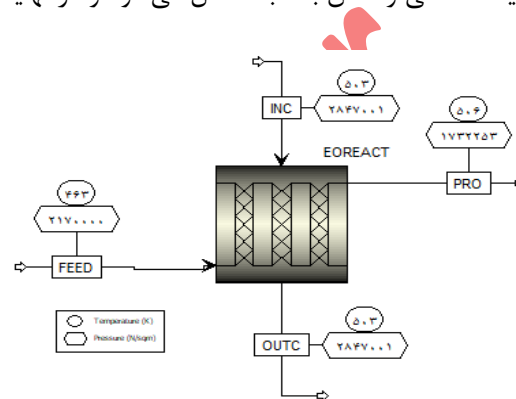
هدف این پژوهش، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی دقیق فرآیند تولید EO در یک راکتور بستر ثابت با استفاده از نرم‌افزارهای Aspen Plus و MATLAB است. در گام نخست، عملکرد راکتور در شرایط پایدار در نرم‌افزار Aspen Plus تحلیل می‌شود، و در نهایت با توجه به اینکه نرم‌افزار MATLAB فضای بازتر و بهینه‌تری نسبت به Aspen Plus برای بهینه‌یابی دارد برای بهینه‌سازی این پژوهش از این نرم‌افزار استفاده کرده ایم. سپس، با تعریف تابع کاهش فعالیت کاتالیست در بازه زمانی ۱۱۰۰ روز، رفتار دینامیکی سیستم شبیه‌سازی خواهد شد. علاوه بر این، اثر حضور اتیلن‌دی‌کلراید (EDC) به‌عنوان بازدارنده در افزایش گزینش‌پذیری تولید EO بررسی می‌شود.

این رویکرد ترکیبی می‌تواند دیدگاه ارزشمندی در زمینه طراحی، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی بهره‌برداری و نگهداری راکتورهای صنعتی ارائه دهد و مسیر توسعه مدل‌های دقیق‌تر و کارآمدتر را برای فرآیندهای آینده هموار سازد.

شرح فرآیند

فرآیند تولید اتیلن اکساید (EO) معمولاً در یک راکتور بستر ثابت با ساختار پوسته و لوله عمودی انجام می‌شود. شماتیک این راکتور در شکل ۱ نشان داده شده است و عملکردی مشابه یک مبدل حرارتی دارد.

در این سیستم، لوله‌ها با کاتالیست نقره (Ag) پر شده‌اند (کاتالیست موجود در راکتور واحد صنعتی). در سمت پوسته، آب جوشان در گردش است تا گرمای حاصل از واکنش‌های گرمازا حذف شود و دمای ثابت اطراف لوله‌ها حفظ گردد. گرمای تولیدشده طی واکنش به آب منتقل می‌شود و در نهایت به تولید بخار آب منجر می‌گردد.



شکل ۱- راکتور اتیلن اکساید در نرم افزار Aspen plus

واکنش اصلی اکسیداسیون اتیلن بر سطح کاتالیست نقره انجام می‌شود. با توجه به ماهیت گرمازای این واکنش، سیستم خنک‌کننده نقش حیاتی در تثبیت شرایط دمایی راکتور ایفا می‌کند.

در این پژوهش، مشخصات فرآیندی — شامل نرخ جریان خوراک، ترکیب اجزای خوراک، نوع کاتالیست و ویژگی‌های هندسی راکتور — از منابع معتبر استخراج شده و به‌عنوان مطالعه موردی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. جزئیات این داده‌ها در جداول ۱ و ۲ ارائه شده است.

فرضیات و روابط حاکم

در این مطالعه، فرآیند تولید اتیلن اکساید (EO) در یک راکتور چندلوله‌ای بستر ثابت حاوی کاتالیست نقره شبیه‌سازی شده است. واکنش‌ها به‌صورت ناهمگن و بر سطح ذرات کاتالیست رخ می‌دهند. با توجه به ساختار صنعتی راکتور، ابتدا مدل‌سازی بر روی یک لوله منفرد انجام شده و سپس نتایج به کل راکتور — شامل ۵۵۲۳ لوله — تعمیم داده شده است.

مدل‌سازی در ابتدا در حالت پایدار و به‌صورت یک‌بعدی در امتداد محور لوله انجام گرفته است. در ادامه، با در نظر گرفتن تغییرات زمانی فعالیت کاتالیست، رفتار دینامیکی سیستم نیز تحلیل شده است. با توجه به استفاده از ماژول RPLUG در نرم‌افزار Aspen Plus، فرضیات مدل‌سازی در حالت‌های پایدار و دینامیکی به شرح زیر هستند:

- جریان به صورت Plug Flow در نظر گرفته شده است.
- پخش محوری جرم و انرژی در مقایسه با همرفت، ناچیز فرض شده است.
- پخش شعاعی در ذرات کاتالیست لحاظ نشده است.
- تخلخل بستر در طول راکتور ثابت در نظر گرفته شده است.
- مخلوط گاز به صورت غیرایده آل و مطابق با معادله حالت SRK^6 رفتار می کند.
- اتلاف حرارتی به محیط اطراف در نظر گرفته نشده است.
- فعالیت کاتالیست به عنوان تابعی از زمان در نظر گرفته شده است.
- دمای آب خنک کننده در طول فرآیند ثابت فرض شده است.
- شبیه سازی دینامیکی به صورت شبه پیوسته و با گام های زمانی مشخص انجام گرفته است.
- ضریب اتا (Efficiency Factor) به صورت معادله در نظر گرفته نشده و با توجه به معادلات و پیش فرض نرم افزار Aspen، این ضریب محاسبه شده ولی به نمایش گذاشته نمی شود.

جدول ۱ اطلاعات خوراک ورودی به راکتور [۱]

پارامتر	واحد	مقدار
ترکیب اجزا ورودی (کسری مولی)		
C_2H_4	-	۰.۲۵
O_2	-	۰.۰۸
C_2H_4O	-	۰.۰۰۰۱
H_2O	-	۰.۰۰۲۵
CO_2	-	۰.۰۷
N_2	-	۰.۱۲۷۱
CH_4	-	۰.۴۷۰۳

نرخ جریان	$\frac{mol}{s}$	۰.۸۹
فشار ورودی	Bar	۲۱.۷
دمای ورودی	K	۴۶۳
دمای خنک کننده	K	۵۰۳

در این مدل، تخلخل بستر در طول راکتور ثابت فرض شده و اتلاف حرارتی به محیط اطراف ناچیز در نظر گرفته شده است.

ترمودینامیک

پیش‌بینی دقیق تعادل بین فازها در راکتور به شدت به انتخاب مدل ترمودینامیکی مناسب برای محیط واکنش وابسته است. از آنجا که فرآیند تولید اتیلن اکساید تحت فشار بالا انجام می‌شود، استفاده از مدلی دقیق برای توصیف رفتار غیرایده‌آل فازها اهمیت ویژه‌ای دارد [۱۱].

جدول ۲ مشخصات کاتالیست و راکتور [۱]

کمیت	واحد	پارامتر
قطر ذرات	m	7.74×10^{-3}
ظرفیت گرمایی ویژه	$\frac{kJ}{kg.K}$	۱
سطح ویژه	$\frac{m^2}{m^3}$	۳۸۷.۵۹
ضریب تخلخل بستر	-	۰.۵
تعداد لوله‌ها	-	۵۵۲۳
طول راکتور	m	۸.۷

در این پژوهش، برای مدل‌سازی رفتار ترمودینامیکی جریان گاز از معادله حالت Soave-Redlich-Kwong استفاده شده است. این مدل، نسخه اصلاح‌شده معادله کلاسیک Redlich-Kwong است که توسط Soave در سال ۱۹۷۲ معرفی شد. در این اصلاح، پارامتر a به‌عنوان تابعی از دما تعریف شده و وابستگی آن از طریق ضریب نامتقارن مولکولی (acentric factor) لحاظ گردیده است. این تغییر دقت معادله را در پیش‌بینی فشار بخار مواد خالص — به‌ویژه هیدروکربن‌های غیرقطبی — به‌طور قابل توجهی افزایش داده است.

از دلایل اصلی انتخاب این مدل می‌توان به توانایی آن در شبیه‌سازی سیستم‌های گازی تحت شرایط صنعتی با دما و فشار بالا و رفتار غیرایده‌آل اشاره کرد. علاوه بر این، مدل SRK در نرم‌افزارهای صنعتی مانند Aspen Plus به‌عنوان یکی از مدل‌های پیش‌فرض برای سیستم‌های هیدروکربنی به کار می‌رود. بر اساس نتایج گزارش‌شده در پایان‌نامه پارزون، استفاده از مدل SRK برای پیش‌بینی تعادل فاز و خواص ترمودینامیکی در راکتورهای گاز-جامد از دقت مطلوبی برخوردار بوده و انطباق مناسبی با داده‌های تجربی نشان داده است [12].

افت فشار

یکی از پارامترهای کلیدی در طراحی و بهره‌برداری از راکتورهای بستر ثابت، افت فشار در امتداد طول راکتور است. این پارامتر بر راندمان کلی فرآیند، مصرف انرژی و شرایط عملیاتی اثر مستقیم دارد. برای محاسبه افت فشار در بسترهای پرشده، معادله ارگان (Ergun) به‌عنوان مدل مرجع و پرکاربرد مورد استفاده قرار می‌گیرد. این معادله ترکیبی از اثرات جریان لزج^۷ و جریان آشفته^۸ است و به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{dP}{dz} = \left[150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \mu u_g}{D_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon) u_g^2 \rho}{\varepsilon^3 D_p} \right]$$

سینتیک واکنش

سینتیک واکنش اکسیداسیون اتیلن به‌طور گسترده‌ای توسط پژوهشگران مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۷، ۹، ۱۲]. بر اساس داده‌ها و روابط موجود در منابع معتبر، در این مطالعه روابط سینتیکی گزارش‌شده بازبینی شده و سپس متناسب با ساختار ورودی بخش واکنش‌ها در نرم‌افزار Aspen Plus تغییر شکل یافته و تعمیم داده شده‌اند. روابط سینتیکی نهایی که در شبیه‌سازی این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته‌اند، به‌صورت زیر ارائه می‌شوند:

$$r_{EO}^0 = \frac{\exp(-17.4485 - \frac{8358.5}{T}) P_{ET} \cdot P_{O_2}^{0.75}}{D_n}$$

$$r_{CO_2}^0 = \frac{\exp(-18.0868 - \frac{9835.2}{T}) P_{ET} \cdot P_{O_2}}{D_n}$$

در روابط بالا پارامتر D_n به صورت زیر بیان می‌شود:

$$D_n = 1 + \exp(\frac{9835.2}{T} - 33.8) P_{CO_2} + \exp(\frac{9835.2}{T} - 52.5) P_{CO_2}^{0.5} \cdot P_{H_2O}$$

laminar^۷
turbulent^۸

غیر فعال شدن کاتالیست

غیرفعال شدن کاتالیست پدیده‌ای تدریجی است که موجب کاهش فعالیت سطحی آن در طول زمان می‌شود. این فرآیند معمولاً از سه سازوکار اصلی ناشی می‌شود:

۱. کلوخه شدن^۹: رشد حرارتی ذرات فعال و همجوشی آن‌ها در دماهای بالا که منجر به کاهش تعداد مراکز فعال سطحی می‌گردد.

۲. مسمومیت^{۱۰}: جذب دائمی ناخالصی‌ها (مانند دی‌اکسید کربن) بر سایت‌های فعال کاتالیست که مانع انجام واکنش می‌شود.

۳. سایش مکانیکی^{۱۱}: ناشی از تنش‌های فیزیکی یا اصطکاک در طول فرآیند که موجب تخریب ساختار سطحی می‌گردد.

در میان این مکانیسم‌ها، کلوخه شدن به‌عنوان غالب‌ترین مکانیسم غیرفعال‌سازی کاتالیست نقره (Ag) در فرآیندهای صنعتی شناخته می‌شود [۱۳، ۱۴]. این پدیده اغلب به دلیل همجوشی حرارتی ذرات فلزی در دماهای بالا رخ می‌دهد و به‌وسیله مدل‌های سینتیکی مبتنی بر قانون توان تعمیم‌یافته قابل توصیف و مدل‌سازی است [۱۵].

$$-\frac{da}{dt} = k_d (a - a_\infty)^2$$

k_d تابعی از دما می‌باشد که این تغییرات این پارامتر

$$-\frac{da}{dt} = k_d (a - a_\infty)^2$$

اساس دما به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$k_d = k_{d0} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

جدول ۳- پارامترهای غیرفعال شدن کاتالیست [۱]

k_{d0}	E_d	a_∞
----------	-------	------------

Sintering^۹
Poisoning^{۱۰}
Mechanical Attrition^{۱۱}

4×10^{11}	۱۲۰	۰.۳
2.806×10^7	۸۰	۰.۳
2×10^3	۴۰	۰.۳

انتقال حرارت

در این مطالعه، به منظور تحلیل رفتار حرارتی راکتور، ضریب کلی انتقال حرارت بین فاز گاز درون لوله‌ها و سیال خنک‌کننده در سمت پوسته محاسبه شده است. فرض شده که مقدار این ضریب در طول فرآیند ثابت و بدون تغییر باقی می‌ماند. برای تعیین ضریب کلی انتقال حرارت، از مدل‌های کلاسیک انتقال حرارت در مبدل‌های حرارتی پوسته و لوله استفاده شده است. رابطه کلی برای محاسبه این ضریب به صورت زیر بیان می‌شود:

$$U_{shell} = \frac{1}{\frac{A_i \log\left(\frac{D_o}{D_i}\right)}{h_w} + \frac{A_i}{2\pi L K_w} + \frac{A_i}{A_o} \frac{1}{h_o}}$$

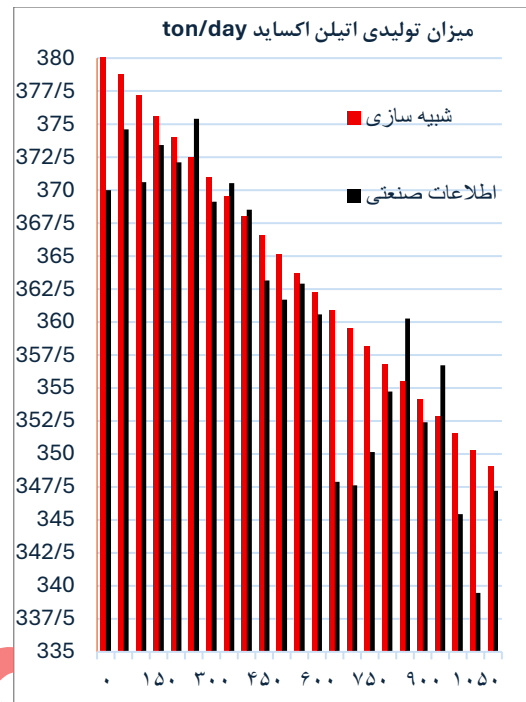
$$h_w = \left(\frac{0.458 c_p \rho u}{\varepsilon}\right) \left(\frac{D_i u \rho}{\mu}\right)^{-0.407} \left(\frac{c_p u}{K}\right)^{-2/3}$$

$$h_o = 7.96 (T_{sat} - T)^3 \left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right)^{0.4}$$

نتیجه گیری

هدف اصلی این پژوهش، بررسی کارایی کاتالیست در بازه زمانی ۱۱۰۰ روزه و بهبود تولید اتیلن اکساید (EO) در راکتور بستر ثابت بود. نتایج نشان داد که دما یکی از پارامترهای کلیدی و اثرگذار بر عملکرد راکتورهای بستر ثابت کاتالیستی است. تغییرات دما در طول راکتور و نوسانات جزئی آن در طول زمان، موجب زینترینگ کاتالیست می‌شود و این پدیده به کاهش سرعت واکنش و افت تولید EO منجر می‌گردد.

بر اساس پروفایل دمایی (شکل ۲-الف)، دما در ابتدای راکتور از مقدار اولیه ۴۶۳ K به سرعت افزایش می‌یابد و در فاصله حدود ۱ متر از ورودی راکتور به نقطه اوج (Hot Spot) در حدود ۵۱۲ K می‌رسد. سپس دما به صورت تدریجی کاهش یافته و در انتهای راکتور به حدود ۵۰۶ K نزدیک می‌شود.



شکل ۲- مقایسه نرخ تولید واقعی کارخانه با نرخ تولید برآوردشده توسط مدل ناهمگن

این رفتار، یکی از اصول طراحی صنعتی راکتورهای تولید اتیلن اکساید (EO) را تأیید می کند. بر اساس این اصل، اعمال دمای بالاتر در ابتدای راکتور نرخ واکنش را افزایش می دهد و کاهش تدریجی دما در بخش های بعدی، پایداری سیستم و کنترل نرخ تولید را تضمین می کند.

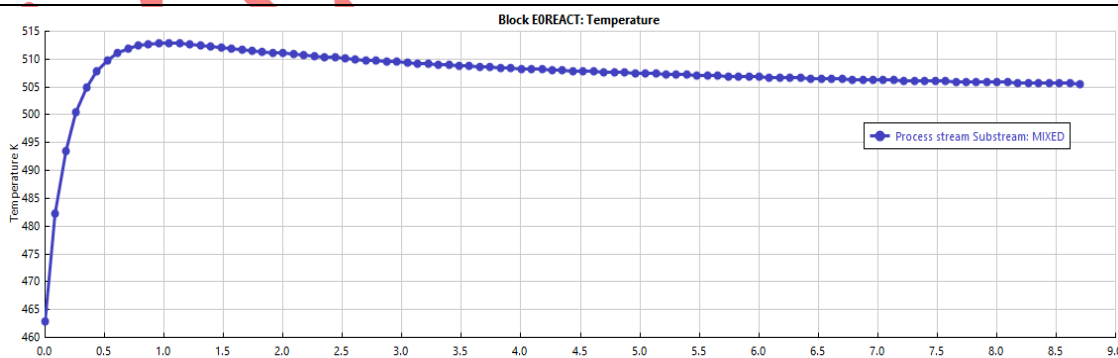
بر اساس پروفایل کسر مولی EO (شکل ۲-ب)، تولید این ماده در طول راکتور روندی تقریباً خطی و با شیب ملایم دارد. بیشترین نرخ تولید EO و سایر ترکیبات در چهار متر ابتدایی راکتور رخ می دهد و پس از آن، واکنش به صورت کندتر ادامه می یابد. این موضوع ناشی از کاهش دما در بخش های انتهایی راکتور و نزدیک شدن دمای سیستم به دمای سیال خنک کننده است.

جدول ۴- مقایسه بین نرخ های پیش بینی شده تولید اتیلن اکساید توسط مدل ناهمگن با داده های واقعی کارخانه

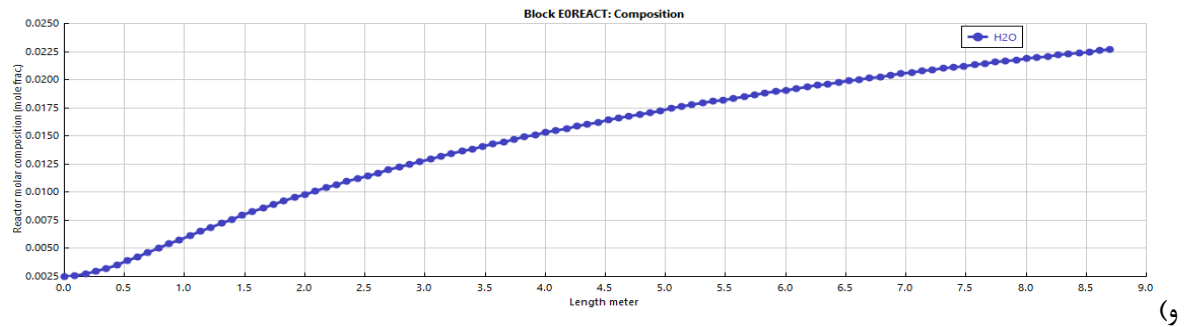
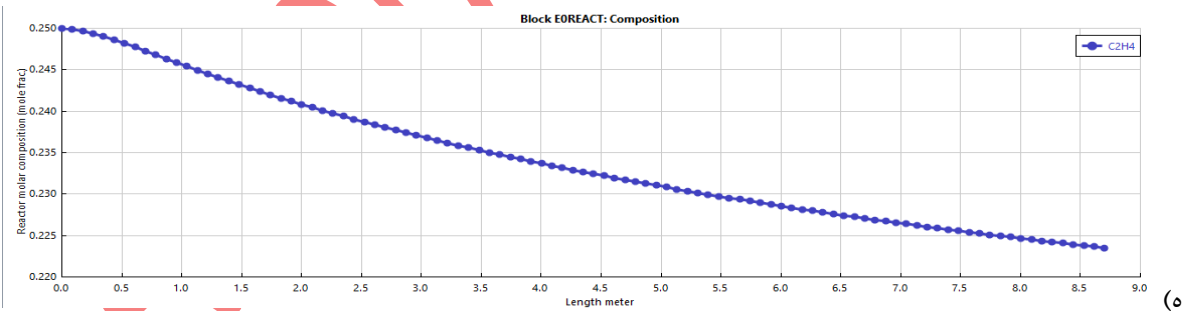
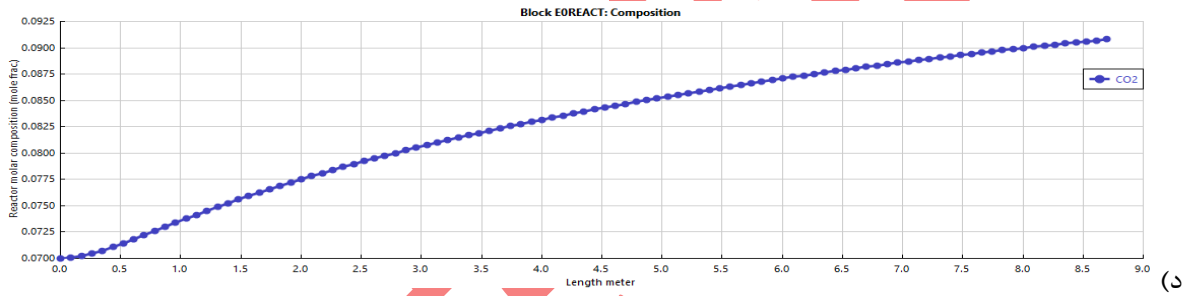
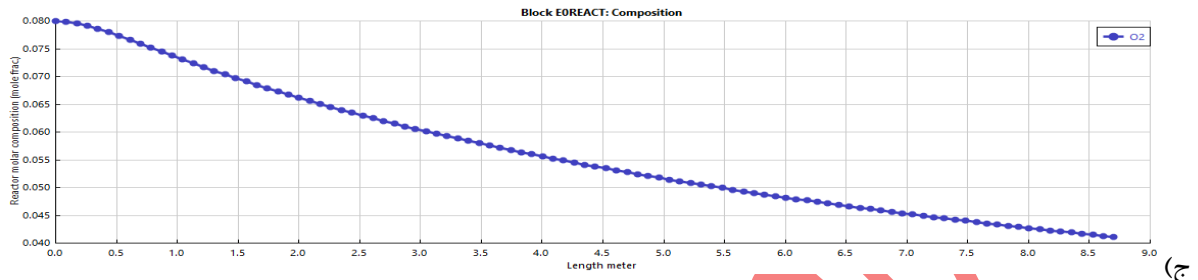
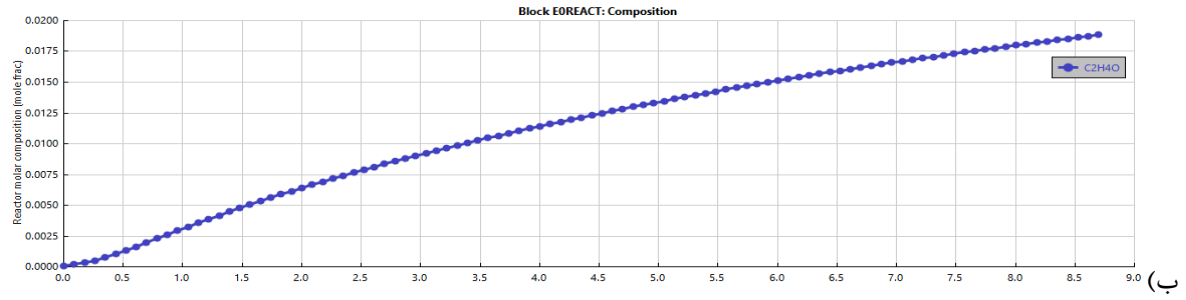
زمان	اطلاعات	نتایج	میزان
	صنعتی	شبیه سازی	خطا %
0	370	380.32	1.3
100	370.6	377.13	0.87

0.25	374.008	۳۷۲.۱۰	۲۰۰
0.24	370.96	۳۶۹.۱۲	۳۰۰
0.068	367.99	۳۶۸.۵۰	۴۰۰
0.46	365.10	۳۶۱.۶۹	۵۰۰
0.23	362.26	۳۶۰.۵۸	۶۰۰
1.68	359.50	۳۴۷.۶۱	۷۰۰
0.28	356.79	۳۵۴.۷۴	۸۰۰
0.24	354.15	۳۵۲.۳۹	۹۰۰
0.87	351.56	۳۴۵.۴۳	۱۰۰۰
0.26	349.03	۳۴۷.۲۰	۱۱۰۰

برای ارزیابی دقت مدل دینامیکی ناهمگن توسعه یافته، نتایج شبیه سازی با داده های عملیاتی واقعی یک واحد صنعتی که با ظرفیت تولید اتیلن اکساید ۱۱۳۰۰۰ تن در سال دارد، در بازه زمانی ۱۱۰۰ روزه مقایسه شد. در راکتور این واحد از کاتالیست استفاده شده در این پژوهش استفاده می شود. شاخص ارزیابی، نرخ تولید روزانه EO (تن در روز) بود که به عنوان معیاری کلیدی در عملکرد سیستم در نظر گرفته شد. همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، نرخ پیش بینی شده توسط مدل، تطابق قابل قبولی با داده های واقعی فرآیند دارد. این همخوانی، اعتبار مدل پیشنهادی را در بازنمایی صحیح دینامیک عملکرد راکتور تحت شرایط صنعتی نشان می دهد.



(الف)



شکل ۳ (الف) نمودارهای دمایی در راستای محور راکتور تحت شرایط پایدار، (ب) کسر مولی اتیلن اکساید، (ج) کسر مولی اکسیژن، (د) کسر مولی کربن دی اکسید، (ه) کسر مولی اتیلن (و) کسر مولی بخار آب

با وجود این، اختلاف‌های جزئی میان نتایج شبیه‌سازی و داده‌های واقعی مشاهده شد. این اختلاف‌ها می‌تواند ناشی از چند عامل باشد، از جمله:

- استفاده از روابط سینتیکی متفاوت برای واکنش‌های تولید EO که دقت کافی در تخمین نرخ واقعی واکنش‌ها نداشته‌اند.
- تغییرات ناگهانی عملیاتی، نظیر خاموشی‌های مقطعی یا تعمیرات دوره‌ای.
- وجود خطا در داده‌های اندازه‌گیری صنعتی.

به‌طور کلی، نتایج نشان داد که مدل توسعه‌یافته می‌تواند به‌عنوان ابزاری کارآمد برای تحلیل رفتار دینامیکی و بهینه‌سازی عملکرد راکتورهای صنعتی EO مورد استفاده قرار گیرد.

بهینه‌سازی

در این پژوهش، بهینه‌سازی فرآیند تولید اتیلن اکساید (EO) با استفاده از شبکه‌های عصبی مصنوعی (ANN) و بررسی اثر حضور اتیلن دی‌کلراید (EDC) در کنار دی‌اکسید کربن انجام شد. حضور EDC در واکنش‌های تولید EO تأثیر زیادی بر انتخاب‌پذیری و تولید دارد. به‌طور خاص، غلظت EDC باعث کاهش سرعت واکنش و کاهش تولید می‌شود، اما همزمان انتخاب‌پذیری به سمت تولید EO افزایش یافته و تولید CO_2 کاهش می‌یابد.

برای مدل‌سازی این اثر، روابط سینتیکی سرعت واکنش در حضور EDC مطابق با منابع معتبر به شکل زیر بازنویسی شد و در مدل بهینه‌سازی اعمال گردید [۹]:

$$r_{EO} = \frac{r_{EO}^0}{1 + \theta_1 C_{EDC}}$$
$$r_{CO_2} = \frac{r_{CO_2}^0}{1 + \theta_2 C_{EDC}}$$

این روابط نشان‌دهنده تأثیر غیرخطی غلظت EDC بر تولید EO و CO_2 هستند. افزایش غلظت EDC منجر به کاهش سرعت تولید CO_2 و افزایش انتخاب‌پذیری به سمت تولید EO می‌شود. حضور EDC در سیستم همچنین باعث کاهش تدریجی

تولید و تغییر در روند فعالیت کاتالیست در طول زمان می‌گردد. به همین دلیل، برای انجام بهینه‌سازی، یک شرط در نظر گرفته شد که نرخ تولید روزانه EO نباید کمتر از ۲۲۰ تن در روز باشد، همچنین دو پارامتر کلیدی که تأثیر زیادی بر تولید، انتخاب‌پذیری و میزان تبدیل در طول زمان داشتند، مورد استفاده قرار گرفتند: غلظت EDC و انرژی غیرفعال شدن کاتالیست برای آموزش و ارزیابی شبکه عصبی مورد استفاده قرار گرفته اند. این دو پارامتر به دلیل تأثیرات عمده‌ای که در بلندمدت بر میزان تولید، تبدیل و انتخاب‌پذیری دارند، انتخاب شدند. غلظت EDC به‌طور غیرخطی تأثیرگذار بر سرعت واکنش‌ها است و می‌تواند در طول زمان انتخاب‌پذیری و تولید EO را تغییر دهد. همچنین، انرژی غیرفعال شدن کاتالیست که به‌طور مداوم تغییر می‌کند، تأثیر زیادی بر فعالیت کاتالیست و در نتیجه بر میزان تولید و انتخاب‌پذیری دارد این اطلاعات در جدول ۴ از منابع معتبر استخراج و مورد استفاده قرار گرفته شده اند.

جدول ۴_ مقایسه بین نرخ‌های پیش‌بینی شده تولید

پارامتر	کمترین مقدار	بیشترین مقدار
EDC(ppm)	۰	۰.۹
$E_a(\frac{j}{mol})$	۴۰۰۰۰	۱۲۰۰۰۰

برای طراحی شبکه عصبی در این پژوهش، از یک مدل پیش‌خور استفاده شد که دارای دو لایه پنهان با ۱۶ و ۸ نورون در هر لایه است. این انتخاب به دلیل پیچیدگی روابط غیرخطی بین پارامترها و نتایج فرآیند بوده است. از توابع فعال‌سازی ReLU در لایه‌های پنهان استفاده شد که این امکان را به شبکه می‌دهد تا روابط غیرخطی را به‌طور مؤثر شبیه‌سازی کرده و سرعت یادگیری را افزایش دهد. شبکه عصبی با استفاده از الگوریتم "Bayesian Regularization" که در MATLAB با دستور پیاده‌سازی شده آموزش داده شد تا از بیش‌برازش جلوگیری شود و دقت پیش‌بینی‌ها افزایش یابد.

داده‌های فرآیندی برای آموزش و ارزیابی مدل شبکه عصبی، در یک بازه مشخص از تغییرات پارامترها مورد استفاده قرار گرفت. این داده‌ها به‌طور تصادفی به دو مجموعه آموزش (۸۰ درصد) و اعتبارسنجی (۲۰ درصد) تقسیم شدند. داده‌ها شامل غلظت EDC، روز و انرژی ورودی برای هر مرحله از فرآیند بودند و شبکه بر اساس این ورودی‌ها پیش‌بینی‌هایی برای

انتخاب پذیری و میزان تولید EO ارائه داد. به منظور بهینه سازی روند یادگیری، داده ها پیش از وارد شدن به شبکه نرمال سازی شدند تا اثرات غیر ضروری از بین بروند و ویژگی ها مقیاس مشابهی داشته باشند.

نتایج به دست آمده از شبیه سازی ها نشان می دهند که غلظت EDC تأثیر زیادی بر انتخاب پذیری و تولید EO دارد. نمودارهای شبیه سازی برای سه مقدار مختلف انرژی 40000، 120000 و 80000 (J/mol) و شرایط مختلف غلظت EDC روند تغییرات انتخاب پذیری و تولید EO را به خوبی نشان می دهند. در شرایط مختلف، انتخاب پذیری با افزایش غلظت EDC به طور قابل توجهی افزایش می یابد، در حالی که تولید EO به طور نسبی کاهش می یابد.

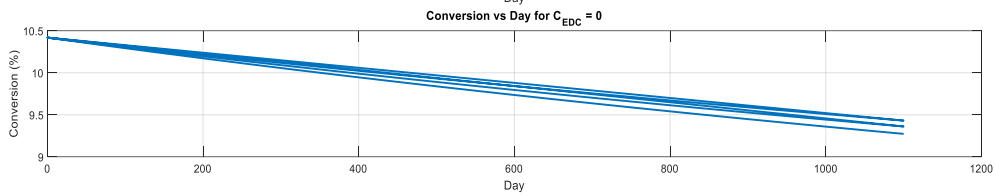
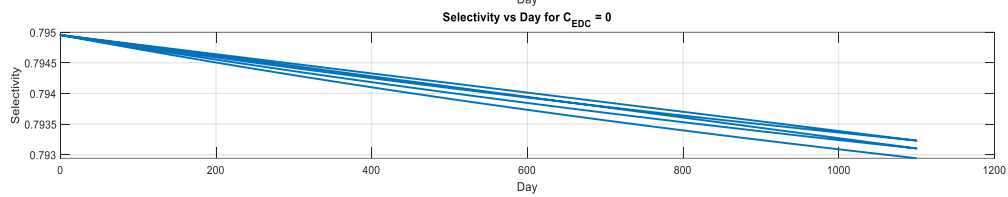
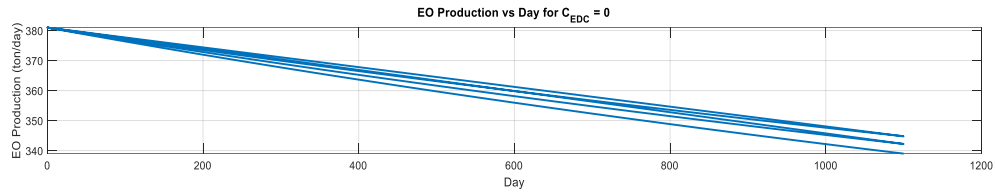
در شکل 4 (ج) که مربوط به انرژی 40000 J/mol است، افزایش غلظت EDC از 0 تا 0.34 باعث افزایش انتخاب پذیری و کاهش تولید EO می شود. در نمودار پایین، محدودیت تولید نشان داده شده است که در آن بازه EDC بهینه برای حفظ تولید در سطح مطلوب (220 تن در روز) مشخص شده است.

در شکل 4 (ه) برای انرژی 120000 J/mol، بهترین غلظت EDC برابر با 0.333 به دست آمد. مشابه نمودار قبلی، افزایش EDC باعث افزایش انتخاب پذیری و کاهش تولید EO می شود. محدودیت تولید در سطح مطلوب باقی می ماند و نشان می دهد که تنظیم دقیق EDC می تواند تعادلی بین تولید و انتخاب پذیری ایجاد کند.

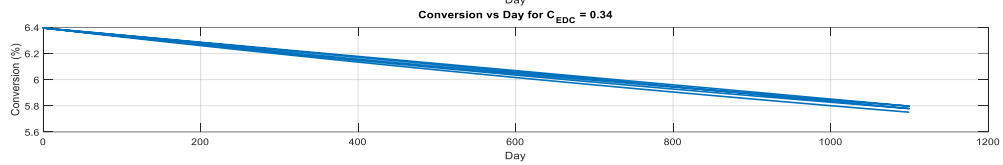
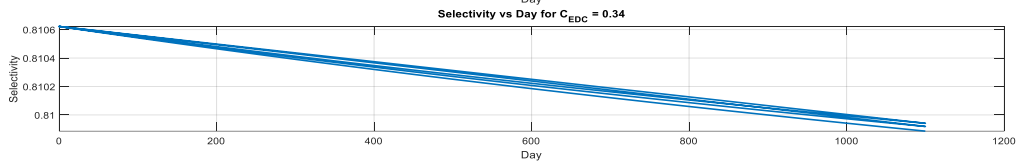
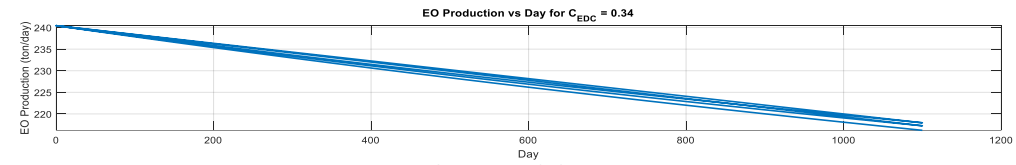
در شکل 4 (د) برای انرژی 80000 J/mol، بهترین غلظت EDC برابر با 0.336 مشخص شد. انتخاب پذیری با افزایش EDC به طور پیوسته افزایش می یابد، اما تولید EO همچنان کاهش می یابد. محدودیت تولید همچنان در سطح بهینه باقی می ماند.

نتایج حاصل از این شبیه سازی ها و بهینه سازی نشان می دهند که غلظت EDC تأثیر زیادی بر انتخاب پذیری و تولید EO دارد. بهترین بازه برای غلظت EDC در راکتور در حدود 0.333 تا 0.34 ppm قرار دارد. در این بازه، اگرچه میزان تولید EO کاهش می یابد، اما انتخاب پذیری به سمت EO به شدت افزایش می یابد و در عین حال انتخاب پذیری CO₂ کاهش می یابد. این نتایج نشان می دهند که با تنظیم دقیق غلظت EDC در محدوده بهینه می توان تعادل مطلوبی میان حفظ سطح تولید صنعتی و افزایش انتخاب پذیری محصول مطلوب (EO) برقرار کرد.

این تحقیق نشان می دهد که با استفاده از شبکه های عصبی و مدل های بهینه سازی، می توان شرایط بهینه را برای فرآیندهایی با پارامترهای پیچیده شبیه سازی و به طور مؤثری بهبود داد. انرژی غیرفعال شدن کاتالیست و غلظت EDC به عنوان پارامترهای کلیدی برای بهینه سازی فرآیند انتخاب شده اند و می توانند به افزایش کارایی و بهره وری سیستم در تولید EO کمک کنند.

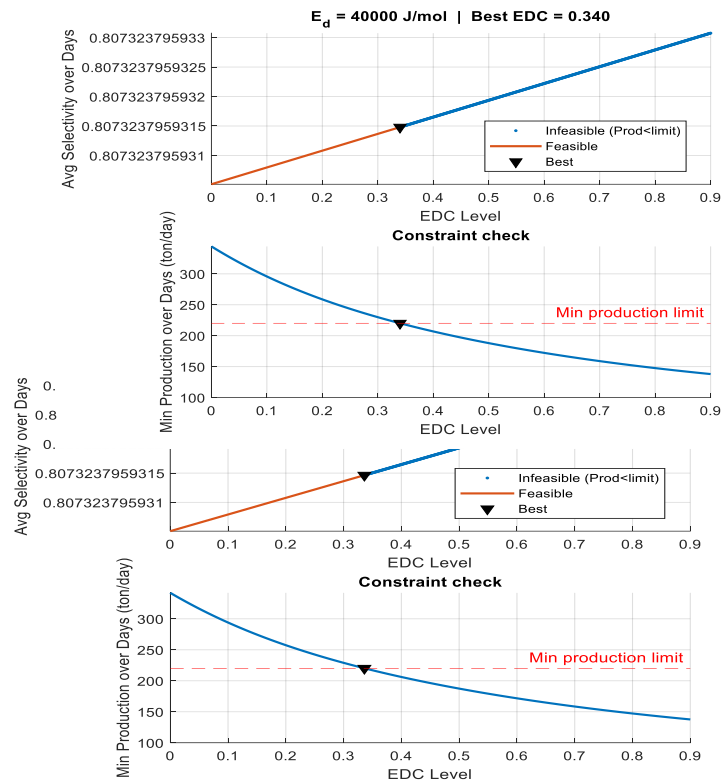


(الف)

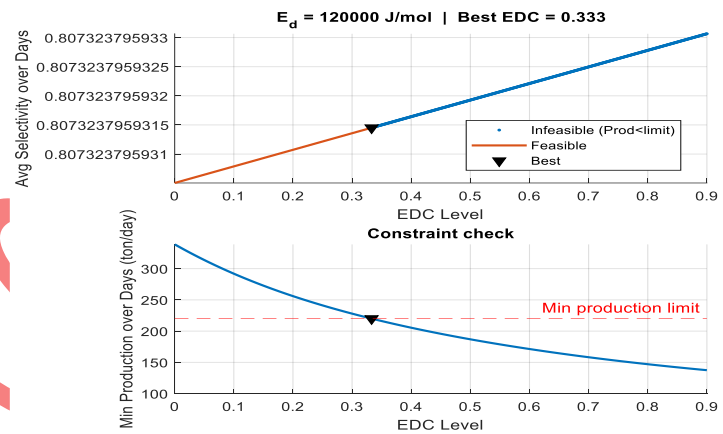


(ب)





(ج)



(ه)

شکل ۴ (الف) میزان تولید، انتخاب پذیری و میزان تبدیل در $EDC=0$ ، (ب) میزان تولید، انتخاب پذیری و میزان تبدیل در $EDC=0.34$ ، (ج) بهینه یابی برای مقدار EDC با انرژی غیر فعال شدن 40000 ، (د) بهینه یابی برای مقدار EDC با انرژی غیر فعال شدن 80000 ، (ه) بهینه یابی برای مقدار EDC با انرژی غیر فعال شدن 120000

علائم و نشانه ها

ΔH_{298} آنتالپی واکنش در 298 کلوین $(\frac{J}{mol})$

u_g سرعت خطی فاز گاز ($\frac{m}{s}$)

D_p قطر ذرات کاتالیست (m)

r نرخ تولید واکنش ($\frac{mol}{kg.s}$)

E انرژی فعال سازی ($\frac{J}{mol}$)

R ثابت جهانی گازها ($\frac{J}{mol.K}$)

T دما (K)

P فشار (bar)

a فعالیت کاتالیست ($\frac{J}{mol}$)

k_d ثابت سرعت غیرفعال شدن کاتالیست ($\frac{1}{s}$)

t زمان (s)

ϵ تخلخل بستر (-)

U_{shell} ضریب کلی انتقال حرارت بین سیال خنک کننده و محیط واکنش ($\frac{W}{K m^2}$)

A_i سطح داخلی لوله (m^2)

A_o سطح خارجی هر لوله (m^2)

D_i قطر داخلی لوله (m)

D_o قطر خارجی لوله (m)

K_w ضریب هدایت دیواره ($\frac{W m}{K}$)

L طول لوله (m)

h_w ضریب انتقال حرارت بین سیال خنک کننده و دیوار راکتور ($\frac{W}{K m^2}$)

C_p ظرفیت گرمایی ویژه مخلوط گاز ($\frac{J}{mol.K}$)

ρ چگالی مخلوط گاز ($\frac{mol}{m^3}$)

u سرعت سطحی فاز سیال ($\frac{m}{s}$)

μ ویسکوزیته

K ضریب هدایت گاز ($\frac{W m}{K}$)

h_0 ضریب انتقال حرارت بین سیال و دیوار لوله ($\frac{W}{K m^2}$)

-
۱. Rahimpour, M., M. Shayanmehr, and M. Nazari, *Modeling and simulation of an industrial ethylene oxide (EO) reactor using artificial neural networks (ANN)*. *Industrial & engineering chemistry research*, 2011. **50**(10): p. 6044–6052
۲. Bayat, M., et al., *Dynamic mathematical modeling of a novel dual-type industrial ethylene oxide (EO) reactor*, in *Chemical Engineering Research and Design*. 2013. p. 1123–1132
۳. Talati, A., M. Haghghi, and F. Rahmani, *Conversion of Ethane to Ethylene in the Presence Dioxide over Cr-K/TiO₂-ZrO₂ Nanocatalyst Synthesized via Coprecipitation of Carbon and Impregnation Methods*. *Journal of Petroleum Research*, 2018. **26**(95-6): p. 174–187
۴. رحمانی, ف. and م. حقیقی, تأثیر پایه های زئولیتی گوناگون روی ویژگی ها و عملکرد راکتوری نانوکاتالیست کروم اکسید برای استفاده در فرایند هیدروژن گیری اکسایشی C_2H_6/CO_2 . *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*, ۲۰۱۷. **۳۶**(۱): p. 65–81
۵. Mederos, F.S., I. Elizalde, and J. Ancheyta, *Steady-State and Dynamic Reactor Models for Hydrotreatment of Oil Fractions: A Review*. *Catalysis Reviews*, 2009. **51**(4): p. 485–607

- Quina, M.J., A.C. Almeida-Costa, and R.M. Quinta-Ferreira. *Fixed-bed reactor modeling and simulation with e-learning tools*. .6
- Gu, Y., Z. Gao, and J. Jin, *Kinetic models for ethylene oxidation to ethylene oxide*. .7
.Petrochem. Technol, 2003. **32**: p. 838–840
- Bayat, M., et al., *Dynamic optimal design of an industrial ethylene oxide (EO) reactor via differential evolution algorithm*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2013. .8
.12: p. 56–64
- X.-G. and W.-K. Yuan, *Optimization of the fixed-bed reactor for ethylene epoxidation*, Zhou .9
epoxidation. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2005.
.44(10): p. 1098–1107
- .Reactor Ghaffari, S. and M. Shahrokhi, *Modeling and Control of an Ethylene Oxide* .10
- بابانژادی سرخاب, م., et al., ترکیب راکتورهای ایده‌آل جهت شبیه‌سازی راکتور حلقوی تولید پلی‌پروپیلن. پژوهش .11
نفت, ۲۰۲۳. ۳۳(۴-۱۴۰۲): p. 25–41
- .Perzon, H., *A Simulation Model of a reactor for Ethylene Oxide production*. 2015 .12
- et al., *Oxidation of ethylene to ethylene oxide: catalyst deactivation in an industrial run*. Montrasi, G.L. .13
.Applied Catalysis, 1983. **5**(3): p. 359–369
- Hoflund, G.B. and D.M. Minahan, *Study of Cs-Promoted, α -Alumina-Supported Silver*, .14
.Journal of Catalysis, 1996. **162**(1): p. 48–53 .Ethylene-Epoxidation Catalysts
- Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, .15
.2001. **212**(1-2): p. 17–60

Accepted Paper

Dynamic Modeling and Simulation of a Fixed-Bed Reactor for Ethylene Oxide Production in ASPEN PLUS and Optimization Using Artificial Neural Networks (ANN)

Amirhossein Nasiri^{1*}, Mehdi Bayat¹

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Petrochemical Engineering, University of Bojnord, Bojnord, Iran

amirhosien13101378@gmail.com

Abstract:

In this study, the industrial production of ethylene oxide (EO) in a fixed-bed reactor was modeled and simulated using Aspen Plus V14. The catalytic oxidation of ethylene over a silver (Ag) bed requires accurate modeling due to its highly exothermic nature and the presence of side reactions. Reactor performance was evaluated under both steady-state and dynamic conditions. Thermodynamic modeling was carried out using the Soave–Redlich–Kwong (SRK) equation of state and nonlinear kinetic relations, while the effects of pressure drop (calculated using the Ergun equation), heat transfer, and catalyst deactivation were incorporated into the model. Dynamic simulation was performed over a 1100-day period, and the obtained results were compared with actual industrial data, showing good agreement. The influence of ethylene dichloride (EDC) on selectivity, with respect to acceptable EO production levels, was also investigated. Finally, optimization using artificial neural networks (ANN) in the MATLAB environment demonstrated the potential of the proposed model for improving industrial processes.

Keywords: Reactor, Modeling, Optimization, Simulation, Kinetics, ASPEN PLUS

* مسئول مکاتبات:

amirhosien13101378@gmail.com