



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, and Mahdi Bayat*

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

mailto:m.bayat@ub.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2026.5765.3563

Received: September 27, 2025

Modify Date: December 22, 2025

Accepted: May 13, 2026

Introduction

Ethylene oxide (EO) is an important intermediate product in the petrochemical industry and is widely used in the production of ethylene glycol, polyethylene oxide, glycol ethers, ethanolamines, surfactants, lubricants, plasticizers, and other chemical products [1]. The main industrial route for EO production is the direct catalytic oxidation of ethylene with oxygen or air over silver-based catalysts in multitubular fixed-bed reactors [2]. Since this reaction network is highly exothermic, and it includes undesired complete oxidation reactions, the accurate modeling of the following items: (1) temperature behavior, (2) catalyst activity, (3) selectivity, and (4) production rate is essential [3, 4].

Ethylene, as the main feedstock for EO production, is commonly produced by energy-intensive routes such as steam cracking. Therefore, alternative catalytic routes for ethylene production, including oxidative dehydrogenation of ethane in the presence of CO_2 , have also been studied in the literature [5-8]. These studies are mentioned here only to emphasize the importance of ethylene as the upstream feedstock of EO production.

In industrial EO reactors, heat transfer, pressure drop, reaction kinetics, and catalyst deactivation strongly affect long-term reactor performance. In addition, small amounts of ethylene dichloride (EDC) are used

as a reaction moderator to improve EO selectivity by suppressing complete oxidation reactions [3]. However, increasing EDC concentration may decrease EO production rate. Therefore, determining an optimum EDC concentration is an important operational challenge.

The aims of this study are to (1) model and simulate an industrial fixed-bed EO reactor using Aspen Plus V14, (2) evaluate its steady-state and dynamic behavior over a 1100-day operating period, (3) compare the simulation results with actual plant data, and (4) optimize the process using artificial neural networks (ANN) in MATLAB.

Materials and Methods

The industrial EO production process was simulated in Aspen Plus V14 using a plug-flow fixed-bed reactor model. The reactor was considered as a multitubular fixed-bed reactor filled with a silver-based catalyst. The reacting gas flows through catalyst-packed tubes, while boiling water circulates on the shell side to remove the heat generated by the exothermic reactions. The model was first developed for a single tube and then extended to the industrial reactor scale.

The Soave-Redlich-Kwong (SRK) equation of state was used to describe the thermodynamic behavior of the reacting gas mixture. The desired reaction was the partial oxidation of ethylene to EO, while the complete

oxidation of ethylene to CO_2 and H_2O was considered as the main side reaction [3, 4]. Nonlinear kinetic expressions were implemented in the reactor model. Pressure drop through the catalyst bed was calculated using the Ergun equation, and heat transfer between the reacting gas and the coolant was also included.

To investigate long-term performance, catalyst deactivation was introduced as a time-dependent function. The dynamic behavior of the reactor was simulated over 1100 days. The daily EO production rate was used as the main validation variable and was compared with actual industrial plant data. Axial profiles of temperature and component mole fractions, including EO, O_2 , CO_2 , C_2H_4 , and H_2O , were also analyzed.

For optimization, EDC concentration and catalyst deactivation energy were selected as the main effective variables. The optimization was performed using a feed-forward ANN in MATLAB. The input variables were operating time, EDC concentration, and catalyst deactivation energy, while the outputs were EO production rate, selectivity, and conversion. EDC concentration was varied from 0 to 0.9 ppm, and catalyst deactivation energy was studied at 40, 80, and 120 kJ/mol. A minimum EO production constraint of 220 ton/day was imposed to maintain industrially acceptable operation.

The ANN consisted of two hidden layers with 16 and 8 neurons. The ReLU activation function was used in the hidden layers, and the network was trained using the Bayesian Regularization algorithm to reduce overfitting and improve prediction accuracy [1]. The data were divided into training and validation sets and normalized before training.

Results and Discussion

The steady-state simulation showed that the reactor temperature increases rapidly near the inlet due to the highly exothermic oxidation reactions. The maximum temperature reached about 512 K at approximately 1 m from the reactor entrance. This region corresponds to the hot spot, where reactant concentrations, reaction rate, and heat release are at their highest levels. After this point, the temperature gradually decreased and reached about 506 K near the reactor outlet. This behavior indicates that heat generation is mainly concentrated in the upstream section of the catalyst bed, while the cooling system stabilizes the reactor temperature downstream.

The axial mole fraction profiles confirmed the expected reaction behavior. The EO mole fraction increased along the reactor length, indicating continuous EO formation. In contrast, the ethylene and oxygen mole fractions decreased because of their consumption in the oxidation reactions. The increase in CO_2 and H_2O mole fractions indicated the occurrence of complete oxidation as the main side reaction. The most

significant changes occurred in the first part of the reactor, where the reaction intensity was higher.

Moreover, the dynamic simulation over 1100 days showed a gradual decline in the EO production rate due to catalyst deactivation. The simulated EO production rate decreased from about 380.32 ton/day at the beginning of operation to about 349.03 ton/day after 1100 days. The actual plant production rate changed from 370.00 ton/day to 347.20 ton/day over the same period. The comparison showed acceptable agreement between the simulation results and plant data, indicating that the developed model can adequately describe the long-term behavior of the industrial EO reactor. The minor deviations may be attributed to plant fluctuations, shutdowns, measurement errors, or limitations of the kinetic model.

The optimization results showed that EDC has a dual effect on EO production. Increasing the EDC concentration improves EO selectivity by reducing complete oxidation reactions; however, it also decreases the EO production rate. Therefore, the optimum EDC concentration should provide a balance between improving selectivity and maintaining production. For catalyst deactivation energies of 40, 80, and 120 kJ/mol, the optimum EDC concentration was obtained in the range of approximately 0.333–0.34 ppm. Within this range, EO selectivity improved while the minimum production constraint of 220 ton/day was maintained.

Conclusions

The Aspen Plus model successfully captured the main characteristics of the industrial EO reactor, including hot-spot formation, axial concentration variations, and the long-term decline in EO production associated with catalyst deactivation. The satisfactory agreement between the simulated and plant production data demonstrates the capability of the developed model to represent the reactor behavior over an extended operating period.

The ANN model effectively represented the nonlinear relationships among EDC concentration, catalyst deactivation energy, EO production rate, selectivity, and conversion. The optimization results demonstrated that an appropriate EDC concentration can improve EO selectivity while satisfying the minimum production requirement. Overall, the integration of Aspen Plus process simulation with MATLAB-based ANN optimization provides an effective computational framework for evaluating reactor performance and identifying suitable operating conditions for improved industrial EO production.

Nomenclatures

ANN: Artificial neural networks

EO: Ethylene oxide

EDC: Ethylene dichloride

SRK: Soave–Redlich–Kwong

References

1. Rahimpour, M. R., Shayanmehr, M., & Nazari, M. (2011). Modeling and simulation of an industrial ethylene oxide (EO) reactor using artificial neural networks (ANN). *Industrial & engineering chemistry research*, 50(10), 6044-6052. doi.org/10.1021/ie101319d.
2. Bayat, M., Dehghani, Z., Hamidi, M., & Rahimpour, M. R. (2013). Dynamic mathematical modeling of a novel dual-type industrial ethylene oxide (EO) reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(6), 1123-1132. doi.org/10.1016/j.cherd.2012.12.003.
3. Gu, Y. L., Gao, Z., & Jin, J. Q. (2003). Kinetic models for ethylene oxidation to ethylene oxide. *Petrochem. Technol*, 32, 838-840.
4. Zhou, X. G., & Yuan, W. K. (2005). Optimization of the fixed-bed reactor for ethylene epoxidation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(10), 1098-1107. doi.org/10.1016/j.cep.2005.03.008.
5. Rahmani F., Haghighi M. (2017). Effect of different zeolitic supports on the characteristics and reactor performance of chromium oxide nanocatalyst for oxidative dehydrogenation of C_2H_6/CO_2 , *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 36, 65–81.
6. Talati, A., Haghighi, M., & Rahmani, F. (2018). Conversion of Ethane to Ethylene in the Presence of Carbon Dioxide over Cr-K/TiO₂-ZrO₂ Nanocatalyst Synthesized via Coprecipitation and Impregnation Methods. *Journal of Petroleum Research*, 26(95-6), 174-187.
7. Delir, K. N. P., Haghighi, M., Jodeiri, N., & Rahmani, F. (2017). Comparative Synthesis of Ni/Z25M75 Nanocatalyst via Impregnation and Sol-Gel Methods Used in Conversion of Ethane to Ethylene in the Presence of CO₂ and O₂.
8. Rahmani, F., & Haghighi, M. (2017). One-Pot Hydrothermal Synthesis of Nanostructured LaAPSO-34 Molecular Sieve and Sono-dispersion of Cr over it Used in Conversion of Ethane to Ethylene in the Presence of Carbon Dioxide. *Journal of Petroleum Research*, 26(95-5), 88-103.

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 عصبی (ANN)

امیرحسین نصیری و مهدی بیات*

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

تاریخ دریافت: تاریخ پذیرش:

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 رابطه حالت Soave-Redlich-Kwong (SRK) و روابط سینتیکی غیرخطی انجام شد و اثر افت فشار با استفاده از رابطه 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 فرآیندهای صنعتی را نشان داد.

کلمات کلیدی: راکتور، مدل سازی، بهینه سازی، شبیه سازی، سینتیک، ASPEN PLUS

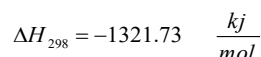
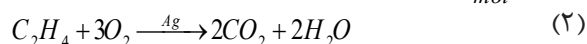
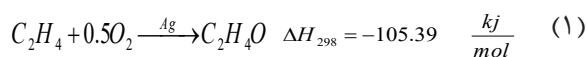
مقدمه

آن در جهان بین ۲۵ تا ۳۰ میلیون تن گزارش شده است. کاربردهای متنوع این ترکیب شامل تولید اتیلن گلایکول، به عنوان ماده اصلی ضدیخ، پلی اتیلن اکساید، اترهای گلایکول، 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 در صنایع پتروشیمی و شیمیایی است؛

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 و ۲]. از نظر حجم تولید، این ماده در رتبه هشتم مواد پتروشیمی قرار دارد و میزان تولید سالانه

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
mail to: m.bayat@ub.ac.ir
شناسه دیجیتالی: (DOI: 10.22078/pr.2026.5765.3563)

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 اتیلن اکساید می‌شود، واکنش اول است. این دو واکنش برای نخستین بار توسط ون سانتن گزارش شده‌اند. در مهندسی شیمی و به ویژه در زمینه واکنش‌های شیمیایی، شبیه سازی راکتورها یکی از ابزارهای کلیدی برای تحلیل، طراحی و بهینه سازی فرآیندهای صنعتی به شمار می‌رود. در این میان، شبیه سازی راکتورهای بستر ثابت به دلیل اهمیت عملیاتی و کاربرد گسترده جایگاه ویژه‌ای دارد. شبیه سازی این راکتورها به طور کلی در دو چارچوب اصلی انجام می‌شود [۷]:

• حالت پایا^۳

• حالت ناپایا^۴

در شبیه سازی حالت پایا، فرض بر این است که شرایط عملیاتی نظیر دما، فشار، ترکیب خوراک و فعالیت کاتالیست در طول زمان ثابت باقی می‌مانند [۸]. این رویکرد به دلیل سادگی محاسبات، سرعت بالا و توانایی تحلیل پارامترهایی مانند نرخ تبدیل، بازده محصول و توزیع دما، به عنوان روش استاندارد در طراحی اولیه و مطالعات مفهومی راکتورها به کار گرفته می‌شود. به ویژه در صنایعی که فرآیندها در بازه‌های زمانی نسبتاً ثابت و کنترل شده عمل می‌کنند، شبیه سازی پایا اطلاعات ارزشمندی ارائه می‌دهد.

از این رو تولید آن از نظر صنعتی و اقتصادی جایگاه ویژه‌ای دارد مسیر متداول صنعتی برای تولید اتیلن، کراکینگ حرارتی اتان در حضور بخار آب^۱ گزارش شده است، اما این فرآیند به دلیل مصرف انرژی بالا و تشکیل و رسوب کک با چالش‌های عملیاتی و هزینه‌ای مواجه است [۳ و ۴]. همچنین، افزایش تقاضای جهانی اتیلن و نگرانی از محدودیت منابع نفتی در آینده، ضرورت توجه به مسیرهای جایگزین را تقویت کرده است [۳ و ۴]. در این میان، رویکرد هیدروژن گیری اکسایشی اتان (ODH)^۲ به عنوان گزینه‌ای امیدبخش مطرح شده است؛ به طوری که استفاده از اکسیژن می‌تواند محدودیت‌های ترمودینامیکی را کاهش دهد و دمای فرآیند را پایین تر آورد، اما کنترل انتخاب پذیری و بازده همچنان مانع مهمی در مسیر توسعه صنعتی آن است [۳]. در مقابل، به کارگیری CO₂ به عنوان اکسنده ملایم و نیز به عنوان رقیق کننده در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است؛ زیرا می‌تواند تبدیل تعادلی را افزایش دهد، انتخاب پذیری اتیلن را بهبود بخشد، تشکیل کک را کاهش دهد و در نتیجه عمر کاتالیست را افزایش دهد؛ ضمن آن که این مسیر با انگیزه‌های مربوط به کنترل و بهره برداری از CO₂ نیز هم‌راستا است [۳ و ۴]. در این زمینه، مطالعات مختلفی بر توسعه نانو کاتالیست‌های مؤثر برای تبدیل اتان به اتیلن در حضور CO₂ متمرکز شده‌اند. نتایج این پژوهش‌ها نشان داده است که نوع پایه کاتالیستی، روش سنتز، پراکندگی فاز فعال و ویژگی‌های اسیدی-بازی پایه می‌توانند نقش تعیین کننده‌ای در تبدیل اتان، انتخاب پذیری اتیلن، کاهش تشکیل کک و پایداری کاتالیست داشته باشند [۵ و ۶]. نابراین، بررسی مسیرهای نوین تولید اتیلن از اتان می‌تواند از نظر تأمین خوراک اصلی فرآیند تولید اتیلن اکساید و توسعه زنجیره‌های پایین دستی پتروشیمی اهمیت قابل توجهی داشته باشد. رایج ترین فرآیند صنعتی برای تولید اتیلن اکساید، اکسیداسیون مستقیم کاتالیستی

1. Steam Cracking

2. Oxidative Dehydrogenation

3. Steady-State

4. Dynamic

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 اتیلن اکساید (EO)^۱ 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. بیات و همکاران [۱۰] با استفاده از یک مدل ناهمگن دقیق برای راکتور صنعتی EO و به کارگیری الگوریتم تکامل تفاضلی (DE)^۲، 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 سه مرحله‌ای 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 [۱۰]. 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 [۱۱].

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 اتیلن اکساید، یکی از راهکارهای کلیدی برای کنترل سرعت واکنش و ارتقای گزینش‌پذیری کاتالیست، استفاده از بازدارنده‌هایی مانند اتیلن دی‌کلراید (EDC) در غلظت‌های بسیار پایین (ppm) است [۱]. افزودن EDC^۱ موجب مهار مؤثر واکنش اکسیداسیون کامل اتیلن می‌شود. در نتیجه، تولید محصولات جانبی ناخواسته کاهش می‌یابد، درحالی‌که واکنش اکسیداسیون جزئی کمتر تحت تأثیر قرار می‌گیرد و گزینش‌پذیری به سمت تولید اتیلن اکساید 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 [۹]؛ 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 به عنوان 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

1. 1,2-Dichloroethane

2. Artificial Neural Network

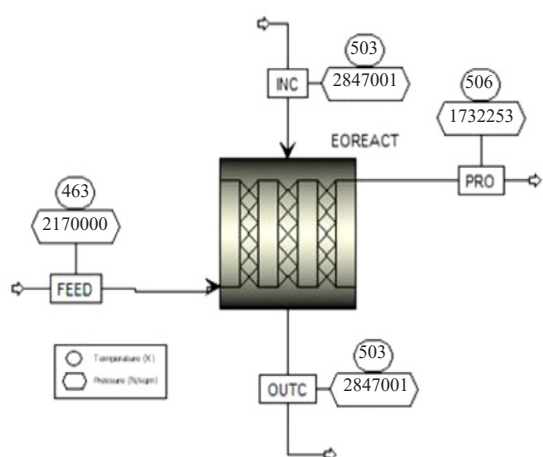
3. Ethylene Oxide

4. Differential Evolution

و بهینه سازی بهره برداری و نگهداری راکتورهای صنعتی ارائه دهد و مسیر توسعه مدل های دقیق تر 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 می شود. شماتیک این راکتور در **شکل ۱** نشان داده شده است و عملکردی مشابه یک مبدل حرارتی دارد. در این سیستم، لوله ها با کاتالیست نقره (Ag) پر شده اند (کاتالیست موجود در راکتور واحد صنعتی). در سمت پوسته، آب جوشان در گردش است تا گرمای حاصل از واکنش های گرمازا حذف شود و دمای ثابت اطراف لوله ها حفظ گردد. گرمای تولید شده طی واکنش به آب منتقل می شود و در نهایت به تولید بخار آب منجر می گردد. واکنش اصلی اکسیداسیون اتیلن بر سطح کاتالیست نقره انجام می شود. با توجه به ماهیت گرمازای این واکنش، سیستم خنک کننده نقش حیاتی در تثبیت شرایط دمایی راکتور ایفا می کند. در این پژوهش، مشخصات فرآیندی شامل نرخ جریان خوراک، ترکیب اجزای خوراک، نوع کاتالیست و ویژگی های هندسی راکتور از منابع معتبر استخراج شده و به عنوان مطالعه موردی مورد استفاده قرار گرفته اند. جزئیات این داده ها در **جداول ۱ و ۲** ارائه شده است.



شکل ۱ راکتور اتیلن اکساید در نرم افزار Aspen plus
Fig. 1 Ethylene oxide reactor simulated in Aspen Plus

غفاری و شاهرخی با بهره گیری از مدل شبه همگن یک بعدی، رفتار دینامیکی راکتور بستر ثابت تولید اتیلن اکساید را شبیه سازی کردند و با طراحی کنترلر پیش بین تعمیم یافته، کارایی بهتری نسبت به کنترلر تناسبی-انتگرالی ارائه دادند [۱۲]. رحیم پور و همکاران نیز با معرفی رویکردهای مبتنی بر یادگیری ماشین به ویژه شبکه های عصبی مصنوعی (ANN) افق جدیدی برای مدل سازی دقیق، سریع و داده محور فرآیندهای پیچیده ای مانند اپوکسیداسیون اتیلن گشودند. این روش ها، به ویژه هنگامی که داده های صنعتی در دسترس باشند، می توانند جایگزینی توانمند برای مدل های مکانیکی باشند [۱]. با وجود مطالعات گسترده در زمینه طراحی و مدل سازی راکتورهای تولید اتیلن اکساید (EO)، بررسی جامع رفتار فرآیند در حالت پایدار همراه با ترکیب دقیق اجزا، مدل های ترمودینامیکی مناسب و واکنش های جانبی همچنان در بسیاری از منابع محدود است و همچنین ما با توجه به پژوهش آقای رحیم پور 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 و ۹]. هدف این پژوهش، شبیه سازی و بهینه سازی دقیق فرآیند تولید EO در یک راکتور بستر ثابت با استفاده از نرم افزارهای Aspen Plus و MATLAB است. در گام نخست، عملکرد راکتور در شرایط پایدار در نرم افزار Aspen Plus تحلیل می شود، و در نهایت با توجه به اینکه نرم افزار MATLAB فضای بازتر و بهینه تری نسبت به Aspen Plus برای بهینه یابی دارد برای بهینه سازی این پژوهش از این نرم افزار استفاده کرده ایم. سپس، با تعریف تابع کاهش فعالیت کاتالیست در بازه زمانی ۱۱۰۰ روز، رفتار دینامیکی سیستم شبیه سازی خواهد شد. علاوه بر این، اثر حضور اتیلن دی کلراید (EDC) به عنوان بازدارنده در افزایش گزینش پذیری تولید EO بررسی می شود. این رویکرد ترکیبی می تواند دیدگاه ارزشمندی در زمینه طراحی، شبیه سازی

جدول ۱ اطلاعات خوراک ورودی به راکتور [۱]

Table 1 Ethylene oxide reactor feed inlet condition [1]

value	Unit	Parameter
Feed composition (mole fraction)		
0.25	—	C ₂ H ₄
0.08	—	O ₂
0.0001	—	C ₂ H ₄ O
0.0025	—	H ₂ O
0.07	—	CO ₂
0.1271	—	N ₂
0.4703	—	CH ₄
0.89	mol/s	Total molar flow rate
21.7	Bar	Inlet pressure
463	K	Inlet Feed temperature
503	K	Coolant water temperature

جدول ۲ مشخصات کاتالیست و راکتور [۱]

Table 2 Catalyst and reactor specifications [1]

Value	Unit	Parameter
7.74×10^{-3}	m	Particle diameter
1	kJ/(kg.K)	Heat capacity
387.59	m ² /m ³	Specific surface area
0.5	—	Bed void fraction
5523	—	Number of tubes (Reaction side)
8.7	m	Length of reactor

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 به صورت 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 به صورت 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 غیرایده‌آل و مطابق با رابطه حالت SRK^۱ رفتار می‌کند.
- اتلاف حرارتی به محیط اطراف در نظر گرفته نشده است.
- فعالیت کاتالیست به عنوان تابعی از زمان در نظر گرفته شده است.
- دمای آب خنک‌کننده در طول فرآیند ثابت فرض شده است.

1. Soave-Redlich-Kwong

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 پر شده، رابطه ارگان (Ergun) به‌عنوان مدل مرجع و پرکاربرد مورد استفاده قرار می‌گیرد. این رابطه ترکیبی از اثرات جریان لزج^۱ و جریان آشفته^۲ است و به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{dP}{dz} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \mu u_g}{\varepsilon^3 d_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon) \mu u_g^2 \rho}{\varepsilon^3 d_p} \quad (3)$$

سینتیک واکنش

سینتیک واکنش اکسیداسیون اتیلن به‌طور گسترده‌ای توسط پژوهشگران مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۹، ۱۱ و ۱۵] براساس داده‌ها و روابط موجود در منابع معتبر، در این مطالعه روابط سینتیکی گزارش شده بازینی شده و سپس متناسب با ساختار ورودی بخش واکنش‌ها در نرم‌افزار As-Plus تغییر شکل یافته و تعمیم داده شده‌اند. روابط سینتیکی نهایی که در شبیه‌سازی این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته‌اند، به‌صورت زیر ارائه می‌شوند:

$$r_{EO}^0 = \frac{\exp(-17.4485 - \frac{8358.5}{T}) P_{ET} P_{O_2}^{0.75}}{D_n} \quad (4)$$

$$r_{CO_2}^0 = \frac{\exp(-18.0868 - \frac{9835.2}{T}) P_{ET} P_{O_2}}{D_n} \quad (5)$$

در روابط بالا پارامتر D_n به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$D_n = 1 + \exp(\frac{9835.2}{T} - 33.8) P_{CO_2} + \exp(\frac{9835.2}{T} - 52.5) P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2O} \quad (6)$$

غیر فعال شدن کاتالیست

غیرفعال شدن کاتالیست پدیده‌ای تدریجی است که موجب کاهش فعالیت سطحی آن در طول زمان می‌شود.

• شبیه‌سازی دینامیکی به‌صورت شبه‌پیوسته و با گام‌های زمانی مشخص انجام گرفته است.

• ضریب اتا (Effectiveness Factor) به‌صورت رابطه در نظر گرفته نشده و با توجه به روابط و پیش فرض نرم‌افزار Aspen، این ضریب محاسبه شده ولی به نمایش گذاشته نمی‌شود. در این مدل، تداخل 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 به‌شدت 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 [۱۳]. در این پژوهش، برای مدل‌سازی رفتار ترمودینامیکی جریان گاز از رابطه حالت Soave-Redlich-Kwong استفاده شده است. این مدل، نسخه اصلاح شده رابطه کلاسیک Redlich-Kwong است که توسط Soave معرفی شد. در این اصلاح، پارامتر a به‌عنوان تابعی از دما تعریف شده و وابستگی آن از طریق ضریب نامتقارن مولکولی لحاظ گردیده است. این تغییر دقت رابطه 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. براساس نتایج گزارش شده در پایان‌نامه پازرون، 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.

[۱۴]

1. Laminar

2. Turbulent

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:

$$U_{\text{shell}} = \frac{1}{\frac{D_i \log\left(\frac{D_o}{D_i}\right)}{A_i} + \frac{1}{h_w} + \frac{A_i}{(2\pi L K_w)} + \frac{A_o}{A_o} \frac{1}{h_o}} \quad (9)$$

$$h_w = \left(\frac{0.458c_p \rho u}{a}\right) \left(\frac{D_i u \rho}{\mu}\right)^{-0.407} \left(\frac{c_p u}{K}\right)^{-2/3} \quad (10)$$

$$h_o = 7.96(T_{\text{sat}} - T)^3 \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_o}\right)^{0.4} \quad (11)$$

تحلیل داده‌ها

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. همچنین، شکل ۲، مقایسه نرخ تولید واقعی کارخانه با نرخ تولید برآوردشده توسط مدل ناهمگن را نشان می‌دهد.

این فرآیند معمولاً از سه سازوکار اصلی ناشی می‌شود:

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

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

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

به‌طور کلی، فرآیند غیرفعال شدن کاتالیست شامل کلوخه شدن (یا زینترینگ)، مسمومیت و سایش مکانیکی است که در **جدول ۳**، پارامترهای غیرفعال شدن کاتالیست و مقادیر هر یک از پارامترهای غیر فعال شدن کاتالیست ذکر شده اند. علاوه بر این، در میان این مکانیسم‌ها، کلوخه شدن یا زینترینگ به‌عنوان غالب‌ترین مکانیسم غیرفعال‌سازی کاتالیست نقره (Ag) در فرآیندهای صنعتی شناخته می‌شود [۱۴ و ۱۶]. این پدیده اغلب به دلیل همجوشی حرارتی ذرات فلزی در دماهای بالا رخ می‌دهد و به وسیله مدل‌های سینتیکی مبتنی بر قانون توان تعمیم‌یافته قابل توصیف و مدل‌سازی است [۱۷].

$$-\frac{da}{dt} = k_d (a - a_\infty)^2 \quad (7)$$

k_d تابعی از دما می‌باشد که این تغییرات این پارامتر ساس دما به صورت زیر تعریف می‌شود:

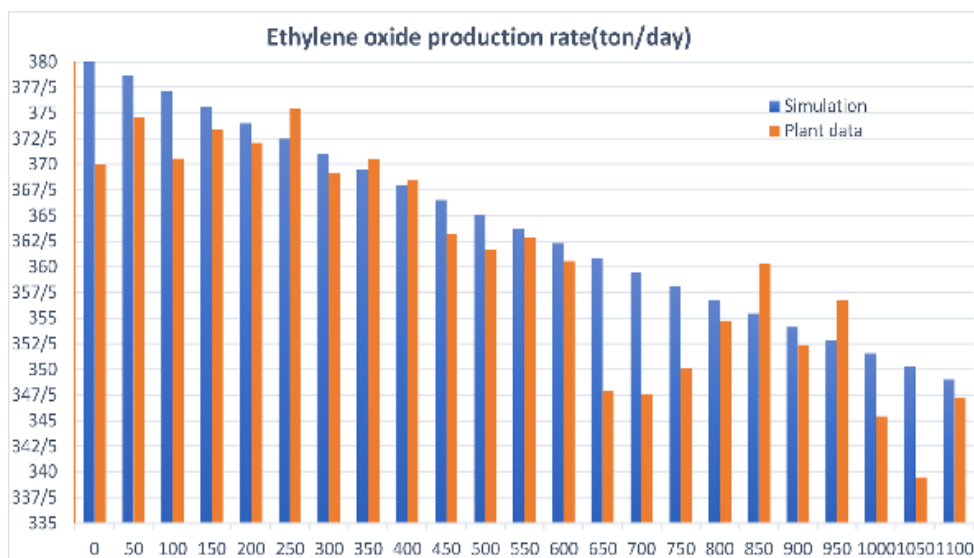
$$k_d = k_{d0} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (8)$$

جدول ۳ پارامترهای غیرفعال شدن کاتالیست [۱]

Table 3 Catalytic Deactivation Parameters [1]

k_{d0}	E_d	a_∞
4×10^{11}	120	0.3
2.806×10^7	80	0.3
2×10^3	40	0.3

1. Sintering
2. Poisoning
3. Mechanical Attrition

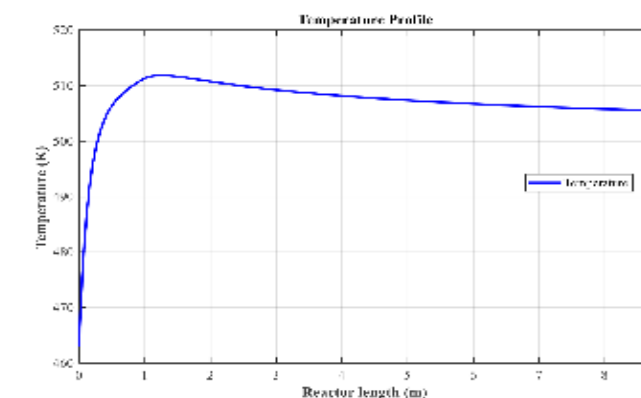


شکل ۲ مقایسه نرخ تولید واقعی کارخانه با نرخ تولید برآورد شده توسط مدل ناهمگن
 Fig. 2 Comparison of the actual plant production rate with the production rate estimated by the heterogeneous model

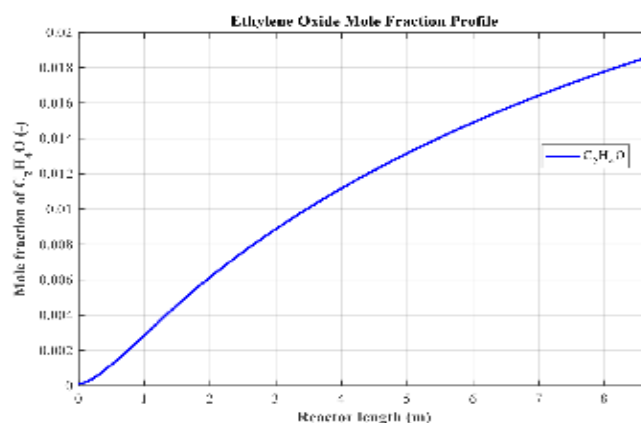
راکتور و نزدیک شدن دمای سیستم به دمای سیال خنک کننده است. برای ارزیابی دقت مدل دینامیکی ناهمگن توسعه یافته، نتایج شبیه سازی با داده های عملیاتی واقعی یک واحد صنعتی که با ظرفیت تولید اتیلن اکساید ۱۱۳۰۰۰ تن در سال دارد، در بازه زمانی ۱۱۰۰ روزه مقایسه شد. در راکتور این واحد از کاتالیست استفاده شده در این 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 بازه زمانی صحیح دینامیک عملکرد راکتور تحت شرایط صنعتی نشان می دهد. با وجود این، اختلاف های جزئی میان نتایج شبیه سازی و داده های واقعی مشاهده شد. این اختلاف ها می تواند ناشی از چند عامل باشد، از جمله:

- استفاده از روابط سینتیکی متفاوت برای واکنش های تولید EO که دقت کافی در تخمین نرخ واقعی واکنش ها نداشته اند.

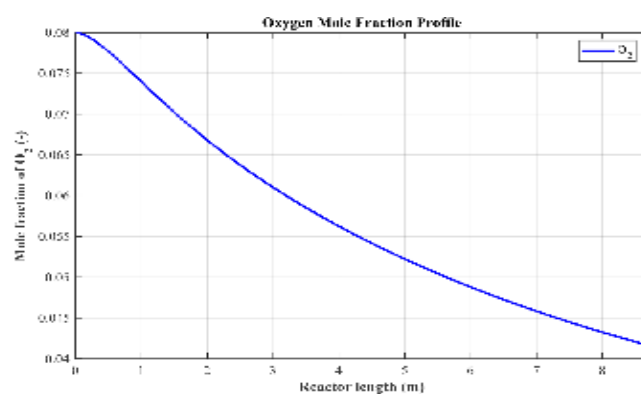
علاوه بر این، براساس پروفایل دمایی شکل ۳-ا، دما در ابتدای راکتور از مقدار اولیه ۴۶۳ K به سرعت افزایش می یابد و در فاصله حدود ۱ m متر از ورودی راکتور به نقطه اوج (Hot Spot) در حدود ۵۱۲ K می رسد. سپس دما به صورت تدریجی کاهش یافته و در انتهای راکتور به حدود ۵۰۶ K نزدیک می شود. این رفتار، یکی از اصول طراحی صنعتی راکتورهای تولید اتیلن اکساید (EO) را تأیید می کند. براساس 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. همچنین، جدول ۴، مقایسه بین نرخ های پیش بینی شده تولید اتیلن اکساید توسط مدل ناهمگن با داده های واقعی کارخانه را در طی زمان صفر روز تا ۱۱۰۰ روز با بازه زمانی ۱۰۰ روز نشان می دهد. براساس پروفایل کسر مولی EO (شکل ۳-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 ابتدای 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



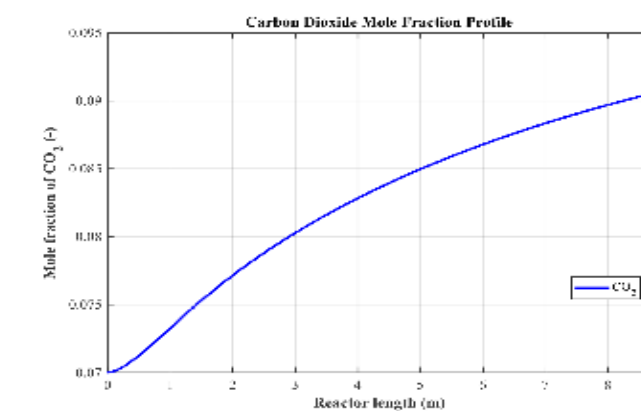
(a)



(b)



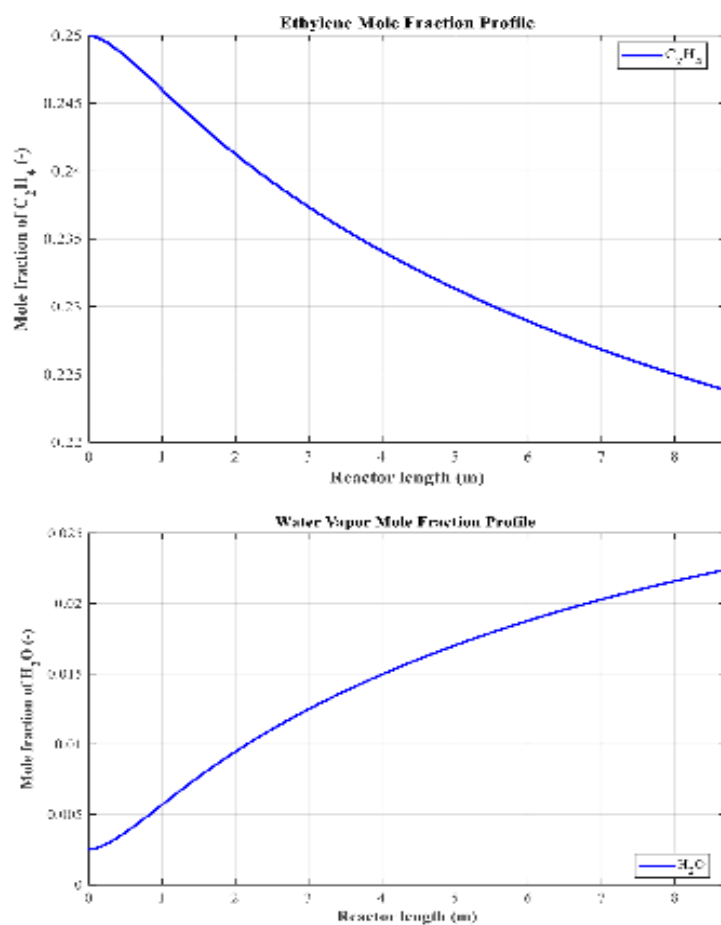
(c)



(d)

شکل ۳ (a) نمودارهای دمایی در راستای محور راکتور تحت شرایط پایدار ، (b) کسر مولی اتیلن اکساید ، (c) کسر مولی اکسیژن ، (d) کسر مولی کربن دی اکسید ، (e) کسر مولی اتیلن (f) کسر مولی بخار آب

Fig. 3 Axial profiles of (a) reactor temperature under steady-state conditions, (b) ethylene oxide mole fraction, (c) oxygen mole fraction, (d) carbon dioxide mole fraction, (e) ethylene mole fraction, and (f) water vapor mole fraction



ادامه شکل ۳

جدول ۴ مقایسه بین نرخ‌های پیش‌بینی شده تولید اتیلن اکسید توسط مدل ناهمگن با داده‌های واقعی کارخانه

Table 4 Comparison of heterogeneous model-predicted ethylene oxide production rates with actual plant data

%Error	Simulation (t/day)	Plant (t/day)	Time (day)
1.3	380.32	370	0
0.87	377.13	370.6	100
0.25	374.008	372.10	200
0.24	370.96	369.12	300
0.068	367.99	368.5	400
0.46	365.10	361.69	500
0.23	362.26	360.58	600
1.68	359.50	347.61	700
0.28	356.79	354.74	800
0.24	354.15	352.39	900
0.87	351.56	345.43	1000
0.26	349.03	347.20	1100

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 ۵ از منابع معتبر استخراج و مورد استفاده قرار گرفته شده‌اند. 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٪) و اعتبارسنجی (۲۰٪) تقسیم شدند. داده‌ها شامل غلظت EDC، روز و انرژی ورودی برای هر مرحله از فرآیند بودند و شبکه براساس این ورودی‌ها پیش‌بینی‌هایی برای انتخاب‌پذیری و میزان تولید EO ارائه داد. به‌منظور بهینه‌سازی روند یادگیری، داده‌ها پیش از وارد شدن به شبکه نرمال‌سازی شدند تا اثرات غیرضروری از بین بروند و ویژگی‌ها مقیاس مشابهی داشته باشند.

• 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 دی‌اکسیدکربن 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 به‌سمت تولید EO افزایش یافته و تولید CO₂ 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:

$$r_{EO}^0 = \frac{r_{EO}^0}{1 + \theta_1 C_{EDC}} \quad (12)$$

$$r_{CO_2}^0 = \frac{r_{CO_2}^0}{1 + \theta_2 C_{EDC}} \quad (13)$$

این روابط نشان‌دهنده تأثیر غیرخطی غلظت EDC بر تولید EO و CO₂ هستند. افزایش غلظت EDC منجر به کاهش سرعت تولید CO₂ و افزایش انتخاب‌پذیری به‌سمت 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:

جدول ۵ مقایسه بین نرخ های پیش بینی شده تولید

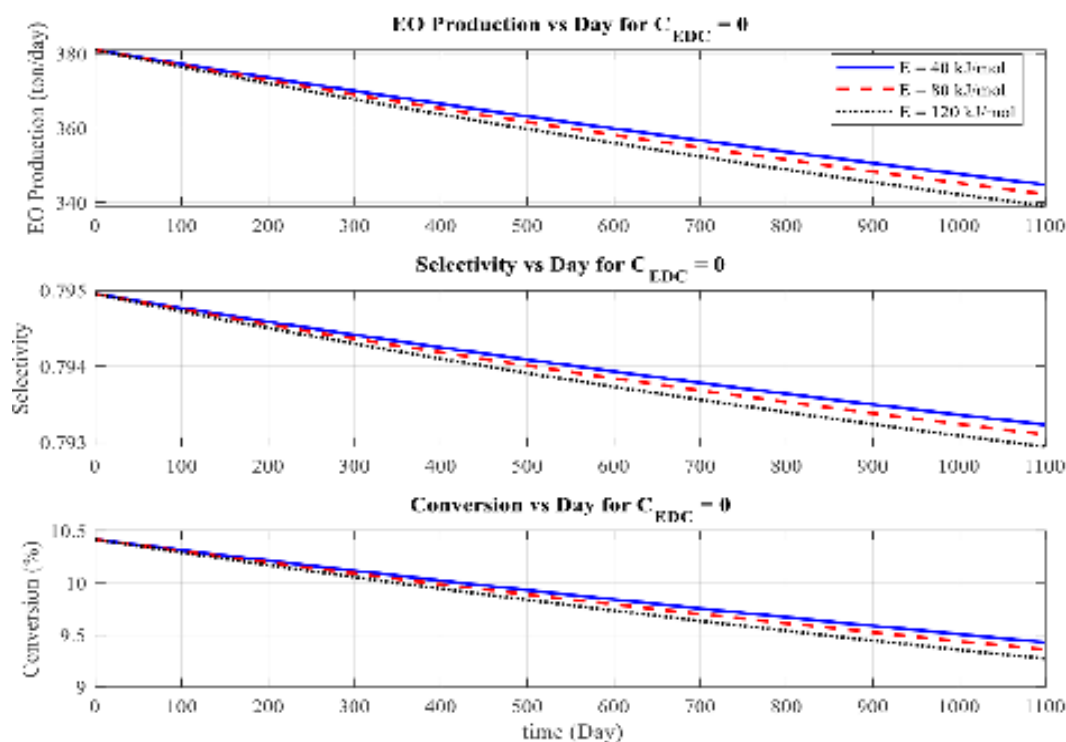
Table 5 Comparison between the predicted production rates

Maximum value	Minimum value	Parameter
0.9	0	EDC(ppm)
120000	40000	E_d (J/mol)

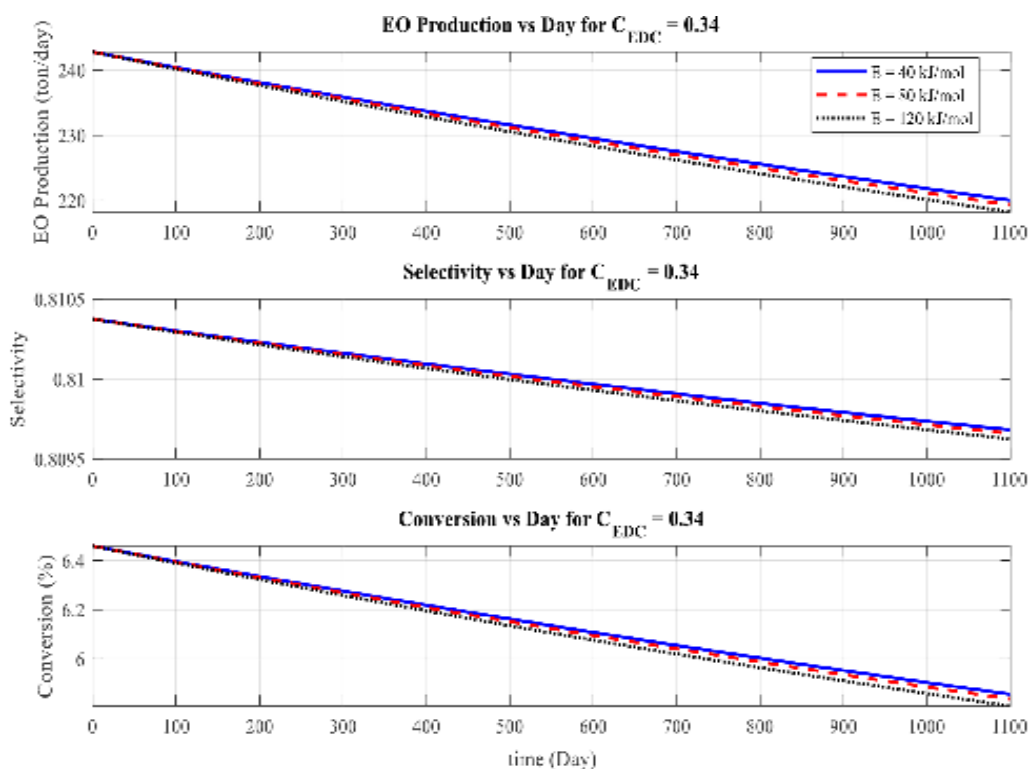
با ۰/۳۳۶ مشخص شد. انتخاب پذیری با افزایش EDC به طور پیوسته افزایش می یابد، اما تولید EO همچنان کاهش می یابد. محدودیت تولید همچنان در سطح بهینه باقی می ماند. نتایج حاصل از این شبیه سازی ها و بهینه سازی نشان می دهند که غلظت EDC تأثیر زیادی بر انتخاب پذیری و تولید EO دارد. بهترین بازه برای غلظت EDC در راکتور در حدود ۰/۳۳۳ ppm تا ۰/۳۴ 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 CO_2 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.

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 (J/mol) ۱۲۰۰۰۰، ۴۰۰۰۰ و ۸۰۰۰۰ 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 (۴-ع) که مربوط به انرژی J/mol ۴۰۰۰۰ است، افزایش غلظت EDC از ۰ تا ۰/۳۴ 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 (۲۲۰ تن در روز) مشخص شده است. در شکل (۴-ع) برای انرژی J/mol ۱۲۰۰۰۰، بهترین غلظت EDC برابر با ۰/۳۳۳ 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 (۴-د) برای انرژی J/mol ۸۰۰۰۰، بهترین غلظت EDC برابر



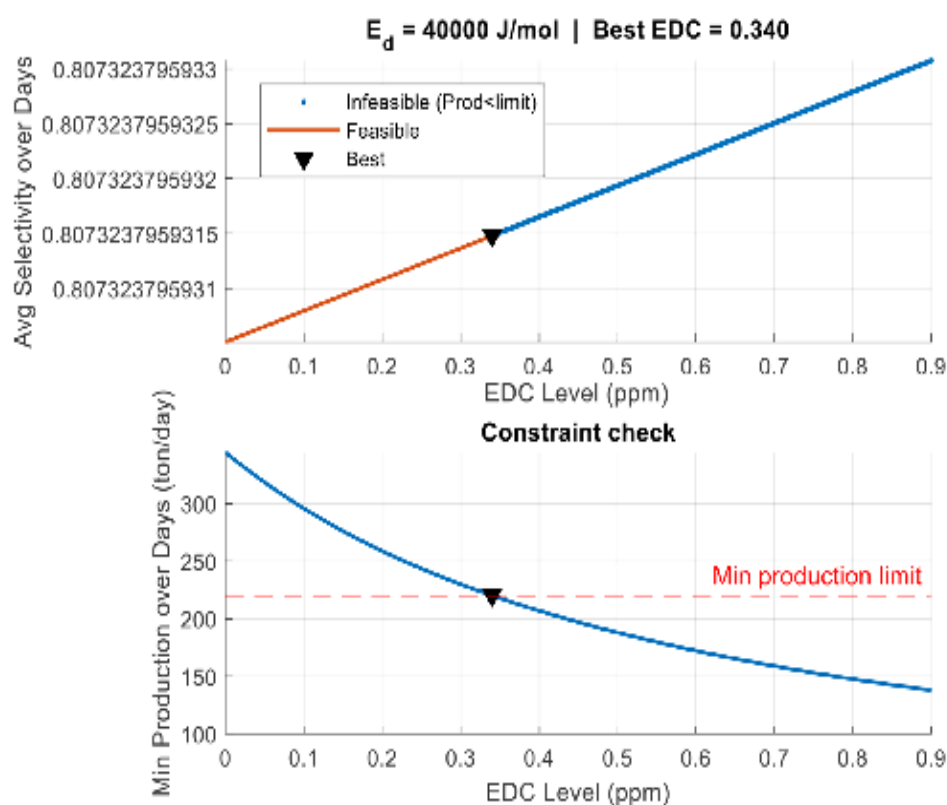
(a)



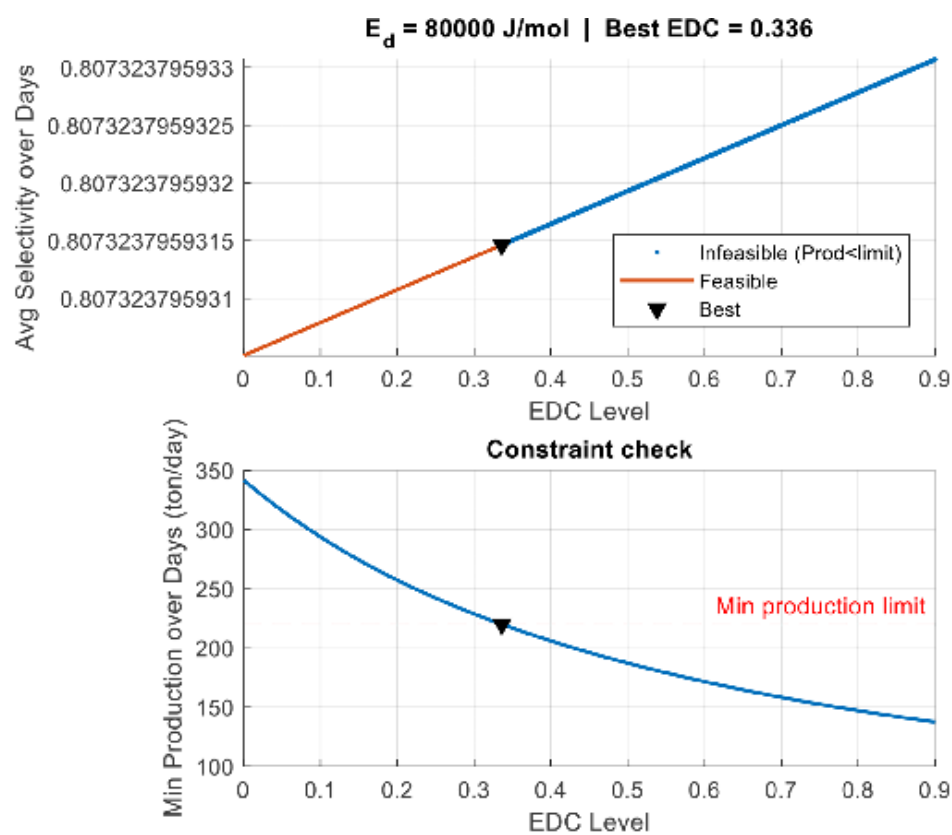
(b)

شکل ۴- (a) میزان تولید، انتخاب پذیری و میزان تبدیل در $EDC=0$ ؛ (b) میزان تولید، انتخاب پذیری و میزان تبدیل در $EDC=0.34$ ؛ (c) بهینه‌یابی برای مقدار EDC با انرژی غیر فعال شدن ۴۰۰۰۰، (d) بهینه‌یابی برای مقدار EDC با انرژی غیر فعال شدن ۸۰۰۰۰، (e) بهینه‌یابی برای مقدار EDC با انرژی غیر فعال شدن ۱۲۰۰۰۰

Fig. 4 (a) Production rate, selectivity, and conversion at $EDC = 0$; (b) production rate, selectivity, and conversion at $EDC = 0.34$; (c) optimization of the EDC value at a deactivation energy of 40,000 J/mol; (d) optimization of the EDC value at a deactivation energy of 80,000 J/mol; and (e) optimization of the EDC value at a deactivation energy of 120,000 J/mol.

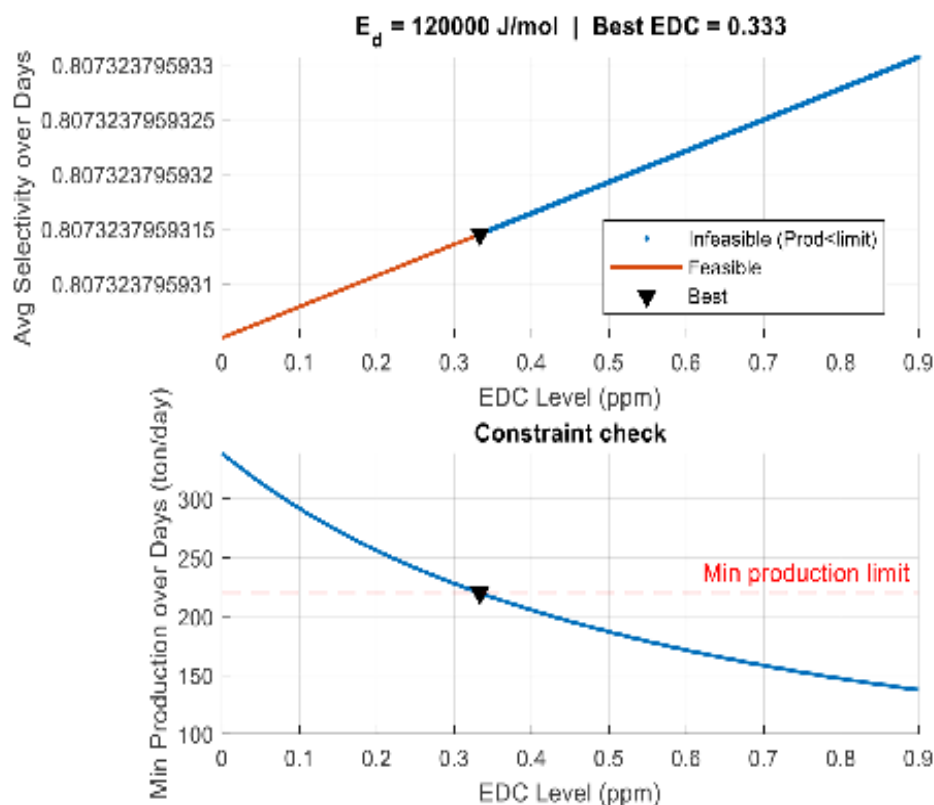


(c)



(d)

ادامه شکل ۴



(e)

ادامه شکل ۴

اکسیژن و افزایش محصولات واکنش انجام می‌شود. کاهش تدریجی تولید در طول زمان نیز بیانگر اثر غیرفعال شدن کاتالیست بر افت عملکرد راکتور است.

علائم و نشانه‌ها

ΔH_{298} : آنتالپی واکنش در ۲۹۸ کلوین (J/mol)

u_g : سرعت خطی فاز گاز (m/s)

D_p : قطر ذرات کاتالیست (m)

r : نرخ تولید واکنش (mol/kg.s)

E : انرژی فعال‌سازی (J/mol)

R : ثابت جهانی گازها (J/(mol.K))

T : دما (K)

P : فشار (bar)

a : فعالیت کاتالیست (J/mol)

k_d : ثابت سرعت غیرفعال شدن کاتالیست (1/s)

t : زمان (s)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرآیند تولید اتیلن اکساید در یک راکتور بستر ثابت با استفاده از نرم‌افزار Aspen Plus انجام شد و عملکرد راکتور در بازه زمانی ۱۱۰۰ روزه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مدل توسعه‌یافته توانایی مناسبی در پیش‌بینی رفتار دینامیکی راکتور داشته و مقایسه نتایج شبیه‌سازی با داده‌های صنعتی، انطباق قابل قبولی میان مدل و عملکرد واقعی واحد نشان می‌دهد.

بررسی پروفایل دمایی راکتور نشان داد که به دلیل ماهیت گرمازای واکنش اکسیداسیون اتیلن، بیشترین افزایش دما در ناحیه ابتدایی راکتور رخ می‌دهد و تشکیل ناحیه داغ در این بخش نقش مهمی در عملکرد کلی سیستم دارد. همچنین، تغییرات کسر مولی اجزا در طول راکتور نشان داد که تولید اتیلن اکساید همراه با مصرف تدریجی اتیلن و

ε : تخلخل بستر (-)	h_w : ضریب انتقال حرارت بین سیال خنک کننده و دیوار راکتور (W/Km^2)
U_{Shell} : ضریب کلی انتقال حرارت بین سیال خنک کننده و محیط واکنش ($W/K m^2$)	C_p : ظرفیت گرمایی ویژه مخلوط گاز ($J/mol.K$)
A_i : سطح داخلی لوله (m^2)	ρ : چگالی مخلوط گاز (mol/m^3)
A_o : سطح خارجی هر لوله (m^2)	u : سرعت سطحی فاز سیال (m/s)
D_i : قطر داخلی لوله (m)	μ : ویسکوزیته
D_o : قطر خارجی لوله (m)	K : ضریب هدایت گاز (Wm/K)
K_w : ضریب هدایت دیواره (Wm/K)	h_o : ضریب انتقال حرارت بین سیال و دیوار لوله
L : طول لوله (m)	(W/Km^2)

مراجع

- [1]. Rahimpour, M. R., Shayanmehr, M., & Nazari, M. (2011). Modeling and simulation of an industrial ethylene oxide (EO) reactor using artificial neural networks (ANN). *Industrial & engineering chemistry research*, 50(10), 6044-6052. doi.org/10.1021/ie101319d.
- [2]. Bayat, M., Dehghani, Z., Hamidi, M., & Rahimpour, M. R. (2013). Dynamic mathematical modeling of a novel dual-type industrial ethylene oxide (EO) reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(6), 1123-1132. doi.org/10.1016/j.cherd.2012.12.003.
- [3]. Talati, A., Haghighi, M., & Rahmani, F. (2018). Conversion of Ethane to Ethylene in the Presence of Carbon Dioxide over Cr-K/TiO₂-ZrO₂ Nanocatalyst Synthesized via Coprecipitation and Impregnation Methods. *Journal of Petroleum Research*, 26(95-6), 174-187.
- [4]. Rahmani, F., & Haghighi, M. (2017). Influence of Various Types of Zeolitic Supports on Catalytic Properties and Performance of Cr-Based Nanocatalysts Used in C₂H₆/CO₂ Oxidative Dehydrogenation Process. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 36(1), 65-81..
- [5]. Delir, K. N. P., Haghighi, M., Jodeiri, N., & Rahmani, F. (2017). Comparative Synthesis of Ni/Z25M75 Nanocatalyst via Impregnation and Sol-Gel Methods Used in Conversion of Ethane to Ethylene in the Presence of CO₂ and O₂.
- [6]. Rahmani, F., & Haghighi, M. (2017). One-Pot Hydrothermal Synthesis of Nanostructured LaAPSO-34 Molecular Sieve and Sono-dispersion of Cr over it Used in Conversion of Ethane to Ethylene in the Presence of Carbon Dioxide. *Journal of Petroleum Research*, 26(95-5), 88-103.
- [7]. Mederos, F. S., Elizalde, I., & Ancheyta, J. (2009). Steady-state and dynamic reactor models for hydrotreatment of oil fractions: a review. *Catalysis Reviews*, 51(4), 485-607. doi.org/10.1080/01614940903048612.
- [8]. Quina, M. J., Almeida-Costa, A. C., & Quinta-Ferreira, R. M. (2007). Fixed-bed reactor modeling and simulation with e-learning tools. In *International Conference on Engineering Education*, Coimbra, Portugal.
- [9]. Gu, Y. L., Gao, Z., & Jin, J. Q. (2003). Kinetic models for ethylene oxidation to ethylene oxide. *Petrochem. Technol*, 32, 838-840.
- [10]. Bayat, M., Hamidi, M., Dehghani, Z., & Rahimpour, M. R. (2013). Dynamic optimal design of an industrial ethylene oxide (EO) reactor via differential evolution algorithm. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 12, 56-64. doi: 10.1016/j.jngse.2013.01.004.
- [11]. Zhou, X. G., & Yuan, W. K. (2005). Optimization of the fixed-bed reactor for ethylene epoxidation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(10), 1098-1107. doi.org/10.1016/j.cep.2005.03.008.
- [12]. S. Ghaffari, M. Shahrokhi, Modeling and Control of an Ethylene Oxide Reactor.
- [13]. Babanejadi, S. M., Najafi, M., Hamidi, A., & Sadeghvandi, F. (2023). Simulation of Polypropylene Production Loop Reactor. doi.org/10.22078/pr.2023.5166.3298.
- [14]. Montrasi, G. L., Tauszik, G. R., Solari, M., & Leofanti, G. (1983). Oxidation of ethylene to ethylene oxide: catalyst deactivation in an industrial run. *Applied Catalysis*, 5(3), 359-369. doi: 10.1016/0166-9834(83)80163-8.
- [15]. Perzon, H. (2015). A Simulation Model of a reactor for Ethylene Oxide production.
- [16]. Hoflund, G. B., & Minahan, D. M. (1996). Study of Cs-Promoted, α -Alumina-Supported Silver, Ethylene-Epoxidation Catalysts: II. Effects of Aging. *Journal of Catalysis*, 162(1), 48-53. doi.org/10.1006/jcat.1996.0258.
- [17]. Bartholomew, C. H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212(1-2), 17-60. doi:10.1016/S0926-860X(00)00843-7.