

مدل سازی و بهینه سازی راکتور بستر سیال اکسی کلریناسیون اتیلن در پتروشیمی اروند

محمد فارسی*، مهرداد سلیمی

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز

چکیده: هدف از این پژوهش مدل سازی و بهینه سازی راکتور بستر سیال اکسی کلریناسیون اتیلن در پتروشیمی اروند می باشد. در این فرایند اتیلن در طی واکنش اکسی کلریناسیون و در حضور کاتالیست ناهمگن مس کلرید بر پایه گاما آلومینا به ۱،۲-دی کلرو اتان تبدیل می شود. عملیات اکسی کلریناسیون اتیلن در یک راکتور بستر سیال تجهیز شده با یک کویل خنک کننده به منظور کنترل دمای واکنش انجام می شود. در پتروشیمی اروند این فرایند به صورت موازی با فرایند کلریناسیون مستقیم اتیلن قرار داشته و هیدروژن کلرید تولیدی در بخش های کلریناسیون مستقیم و شکست گرمایی دی کلرو اتان در آن مصرف می شود. در این پژوهش راکتور بستر سیال اکسی کلریناسیون اتیلن بر اساس معادله های بقای جرم و انرژی و در حالت پایا مدل سازی می شود. با توجه به مشخصه های سیال و رژیم جریان در شبیه سازی راکتور از یک مدل دوفازی شامل فاز حباب با جریان قالبی و فاز امولسیون با جریان هم خورده همراه با تبادل جرم و انرژی بین فازها استفاده شد. برای بررسی درستی و دقت مدل، نتیجه های به دست آمده از شبیه سازی با داده های واحد صنعتی مورد مقایسه قرار گرفت. سپس با برنامه ریزی یک مسئله بهینه سازی و با در نظر گرفتن قیدهای طراحی و عملیاتی واحد، مقادیرهای بهینه دمای خوراک، دمای سیال خنک کننده، فشار عملیاتی راکتور و شدت جریان جرمی هیدروژن کلرید و اکسیژن در خوراک ورودی برای بیشینه شدن میزان تولید دی کلرواتان با استفاده از ژنتیک الگوریتم تعیین شد. نتیجه ها نشان داد اعمال شرایط بهینه بر روی راکتور صنعتی موجب افزایش ظرفیت تولید دی کلرواتان از ۱۲۸۷ مول بر ثانیه به ۱۴۱۳ مول بر ثانیه می شود.

واژگان کلیدی: اکسی کلریناسیون اتیلن، راکتور بستر سیال، مدل سازی فرایند، بهینه سازی.

KEYWORDS: Oxychlorination of ethylene, Fluidized bed reactor, Process modeling, Optimization

مقدمه

تبدیل شده است. با رشد این صنعت و افزایش رقابت در عرضه فراورده های متنوع، یافتن فناوری های جدید و بهینه سازی واحدهای موجود با هدف کاهش مصرف انرژی و افزایش تولید امری ضروری شده است. در بین فراورده های تولیدی، پلی وینیل کلرید یکی از ارزشمندترین فراورده های این صنعت بوده و در سال های اخیر این ماده جایگزین مواد ساختمان سازی

صنعت پتروشیمی به عنوان یک صنعت مادر، در اوایل دهه ۱۹۲۰ میلادی متولد شد و با شکوفایی بین سال های ۱۹۴۰ تا ۱۹۶۰ میلادی به یکی از بزرگترین زیرساخت های اقتصادی در جهان تبدیل شد. با توجه به نقش حیاتی این صنعت در تأمین نیازهای بشر، پیشرفت آن از رشد بسیار بالایی برخوردار بوده و به یکی از شاخص های توسعه

* عهده دار مکاتبات

+E-mail: farsi@shirazu.ac.ir

کاروبا^۱ و اسپنسر^{۱۰} سینتیک واکنش اکسی کلریناسیون اتیلن را در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار دادند [۵]. نتیجه‌ها نشان داد سرعت واکنش با افزایش فشار جزئی اتیلن و اکسیژن افزایش یافته و مستقل از فشار جزئی هیدروژن کلرید می‌باشد. بررسی‌های انجام شده بر روی انتخاب‌پذیری تولید کلروکربن‌ها نشان داد کاهش فشار جزئی هیدروژن کلرید موجب کاهش سرعت واکنش‌های جانبی می‌شود. به‌تازگی *مونتابلی*^{۱۱} و *همکاران* به بررسی سینتیک واکنش اکسی کلریناسیون اتیلن پرداختند و سینتیک دقیقی برای پیش‌بینی سرعت واکنش‌های اصلی و جانبی این فرایند ارائه کردند [۶]. مدل سینتیکی ارائه شده توسط آن‌ها شامل ۹ واکنش مستقل و ۱۲ گونه مولکولی بود. آن‌ها اثر دما، فشار و غلظت خوراک را بر روی سرعت واکنش بررسی کرده و یک مدل ریاضی برای پیش‌بینی رفتار سامانه ارائه کردند. نتیجه‌ها نشان داد مدل جریان قالبی نتیجه‌های دقیق‌تری نسبت به مدل دو فاز می‌تواند ارائه می‌کند. *الزهرانی*^{۱۲} و *همکاران* فرایند اکسی کلریناسیون اتیلن را بر اساس مدل دو فاز و در حالت پایا مدل‌سازی کردند [۷]. نتیجه‌های بررسی نشان داد قطر حباب، زمان ماند، ارتفاع سیالیت و نسبت مولی خوراک مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر میزان تولید در این راکتور می‌باشند. *موریرا*^{۱۳} و *پیرس*^{۱۴} به بررسی عملکرد راکتور بستر سیال اکسی کلریناسیون اتیلن پرداختند [۸]. نتیجه‌ها نشان داد مقاومت انتقال جرم محدودکننده نرخ تولید در راکتور اکسی کلریناسیون اتیلن بوده و تغییر در قطر حباب، زمان ماند، ارتفاع بستر و دمای فاز امولسیون می‌تواند موجب بهبود در عملکرد سامانه شود. آن‌ها نشان دادند تغییر در قطر توزیع‌کننده می‌تواند منجر به تغییر در قطر حباب‌ها شده و با افزایش سطح ویژه حباب‌ها در بستر نرخ انتقال جرم بین دو فاز حباب و امولسیون را افزایش دهد. *گو*^{۱۵} و *همکاران* به بررسی واکنش اکسی کلریناسیون اتیلن در راکتور بستر سیال پرداختند [۹]. نتیجه‌ها نشان داد افزایش زمان تماس سیال و کاتالیست در راکتور موجب افزایش تبدیل اتیلن و کاهش انتخاب‌پذیری تولید دی‌کلرواتان خواهد شد. *فقیهی* و *کیانفر* فرایند اکسی کلریناسیون اتیلن را در پالایشگاه آبادان بر اساس یک مدل سه فاز شامل فازهای حباب، ابر و امولسیون شبیه‌سازی کردند [۱۰]. آن‌ها نشان دادند واکنش اکسی کلریناسیون اتیلن در طی دو مرحله کلریناسیون اتیلن با کاهش

سستی مانند چوب، سیمان و سفال شده است. پلی‌وینیل کلرید در دو نوع سخت و نرم تولید می‌شود. پلی‌وینیل کلرید سخت در ساخت درب و پنجره، لوله‌ها، بطری‌ها، بسته‌بندی‌های غیرغذایی و کارت‌ها و پلی‌وینیل کلرید نرم در ساخت چرم مصنوعی، لوله‌کشی، عایق کابل برق و کف پوش‌ها استفاده می‌شوند. در حال حاضر شرکت‌هایی مانند داو^۱، توپو سودا^۲، مونساتو^۳، رون - پولنس^۴، اتیل^۵ و فرونتیر^۶ در زمینه تولید دی‌کلرواتان فعال بوده و صاحب فناوری می‌باشند [۱]. در مقیاس صنعتی این ماده از مسیر پلیمریزاسیون سوسپانسیونی و یا امولسیونی وینیل کلرید تولید می‌شود. وینیل کلرید مصرفی در این فرایند در فرایند شکست گرمایی دی‌کلرواتان در یک کوره شکست تولید می‌شود. دی‌کلرواتان نیز از دو مسیر کلریناسیون مستقیم اتیلن در حضور کاتالیست آهن کلرید و اکسی کلریناسیون اتیلن در حضور کاتالیست آلومینای تلقیح شده با مس کلرید سنتز می‌شود [۱، ۲]. اگر چه این دو مسیر می‌توانند به تنهایی مورد استفاده قرار گیرند ولی فرایند اکسی کلریناسیون اتیلن به صورت موازی با فرایند کلریناسیون مستقیم قرار داشته و هیدروژن کلرید تولیدی در بخش کلریناسیون مستقیم در بخش اکسی کلریناسیون مصرف می‌شود. در فرایندهای صنعتی عملیات اکسی کلریناسیون اتیلن در راکتورهای بستر سیال روی می‌دهد، ولی بررسی‌ها نشان داده است سرعت این واکنش در حضور کاتالیست آلومینای تلقیح شده با مس کلرید در میکرو راکتورها در حدود ۴/۵ برابر راکتورهای مرسوم می‌باشد [۳]. در این بخش به بررسی پژوهش‌های صورت گرفته بر روی شبیه سازی و بهینه‌سازی فرایند اکسی کلریناسیون اتیلن پرداخته می‌شود. اولین گام در شبیه‌سازی واحدهای شیمیایی شناسایی مکانیسم، سینتیک و سرعت انجام واکنش است. در این راستا *واجی*^۷ و *آسای*^۸ نشان دادند واکنش کاتالیستی اکسی کلریناسیون اتیلن در طی دو مرحله متوالی کلریناسیون اتیلن با کاهش مس کلرید و اکسایش دوباره آن توسط هیدروژن کلرید و اکسیژن انجام می‌شود [۴]. نتیجه‌ها نشان داد کاتالیست مس ۵٪ تلقیح شده بر پایه آلومینا بالاترین بازده را در عملیات اکسی کلریناسیون اتیلن دارد. آن‌ها بر اساس نظریه لانگمویر - هینشلوود یک معادله سرعت برای واکنش اکسی کلریناسیون اتیلن ارائه داده و ثابت معادله سرعت را با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی به دست آوردند.

(۱) Dow

(۳) Monsato

(۵) Ethyl

(۷) Wachi

(۹) Carrubba

(۱۱) Montebelli

(۱۳) Moreira

(۱۵) Go

(۲) Toyo Soda

(۴) Rhone-Poulence

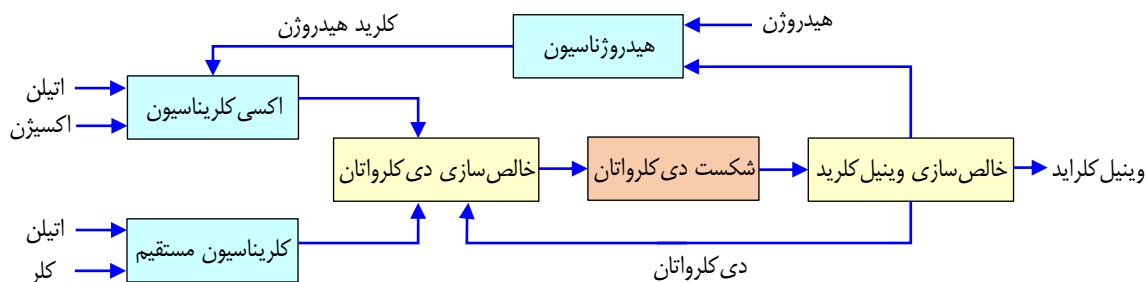
(۶) Frontier Chemical

(۸) Asai

(۱۰) Spencer

(۱۲) Al-Zahrani,

(۱۴) Pires



شکل ۱- نمای فرایند تولید مونومر وینیل کلرید در پتروشیمی اروند

شرکت وینولیت آلمان است ترکیبی موازی از دو فرایند اکسی کلریناسیون و کلریناسیون مستقیم اتیلن می‌باشد. عملیات اکسی کلریناسیون اتیلن در حضور کاتالیست ناهمگن مس کلرید با پایه گاما آلومینا و در یک راکتور بستر سیال روی می‌دهد. خوراک که شامل اتیلن، هوا و هیدروژن کلرید است به همراه کربن دی‌اکسید به عنوان عامل سیالیت از پایین وارد راکتور می‌شوند. هیدروژن کلرید مورد نیاز در این واحد از بخش کلریناسیون مستقیم تأمین می‌شود. از آنجا که هیدروژن کلرید گازی بسیار سمی و خورنده بوده و انتشار مقدار کم آن در محیط موجب مرگ موجود زنده می‌شود، بنابراین برای تبدیل کامل هیدروژن کلرید در فرایند، اتیلن و اکسیژن به مقدار فزونی به راکتور تزریق می‌شوند [۷]. در راکتور بستر سیال اکسی کلریناسیون، اتیلن در حضور کاتالیست با هیدروژن کلرید و اکسیژن واکنش داده و دی کلرواتان تولید می‌شود. جریان خروجی از بالای راکتور که شامل دی کلرواتان و خوراک واکنش نداده است به درون سیکلون‌های تعبیه شده در بالای راکتور ارسال شده و پس از جداسازی کاتالیست، فراورده‌ها به همراه ترکیب‌های واکنش نداده به بخش بازیابی ارسال می‌شوند. در بخش بازیابی، گازهای خروجی از راکتور وارد برج خنک کننده شده و با آب در تماس داده می‌شوند. آب موجب جذب هیدروکلریک اسید، دی کلرواتان و بخشی از فراورده‌های جانبی قابل حل در آن می‌شود. جریان خروجی از بالای برج جذب که دارای اکسیژن و اتیلن واکنش نداده، کربن دی‌اکسید، کربن مونواکسید، متان، اتان، هیدروژن و مقدار کمی دی کلرواتان است به عنوان گاز برگشتی دوباره به راکتور تزریق می‌شود. در جدول ۱ مشخصات فیزیکی راکتور و شرایط عملیاتی آن نشان داده شده است.

سینتیک واکنش‌های فرایند

اگر چه سینتیک‌های متفاوتی برای اکسی کلریناسیون اتیلن ارایه شده است، ولی مهم‌ترین نقطه ضعف این پژوهش‌ها چشم‌پوشی از واکنش‌های جانبی می‌باشد. در این پژوهش از سینتیک ارایه شده

مس کلرید و اکسایش دوباره مس کلرید با اکسیژن و هیدروژن کلرید انجام می‌شود. نتیجه‌های شبیه‌سازی نشان داد افزایش دما و کاهش سرعت حرکت سیال درون راکتور موجب افزایش تبدیل اتیلن به دی کلرواتان خواهد شد. خادمی و تقوی عملکرد یک راکتور بستر سیال اکسی کلریناسیون اتیلن را بدون در نظر گرفتن واکنش‌های جانبی در حالت پایا بهینه‌سازی کردند. بر اساس نتیجه‌ها ارایه شده نسبت مولی هیدروژن کلرید به اتیلن برابر با ۲، نسبت اکسیژن به اتیلن برابر با ۰/۵۵، دمای خوراک برابر با ۴۴۰ درجه کلوین، دمای سیال خنک‌کننده برابر با ۳۶۰ درجه کلوین و فشار ۳/۶۷ بار شرایط عملیاتی بهینه سامانه می‌باشند [۱۱].

هدف از این پژوهش مدل‌سازی و بهینه‌سازی راکتور اکسی کلریناسیون اتیلن واحد تولید وینیل کلرید پتروشیمی بندر امام بر اساس معادل‌های بقای جرم و انرژی و با در نظر گرفتن واکنش‌های اصلی و جانبی می‌باشد. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد تاکنون پژوهشی بر روی بهینه‌سازی این فرایند با در نظر گرفتن واکنش‌های جانبی صورت نگرفته است. در بخش اول مقاله، مقدمه‌ای در زمینه عملیات اکسی کلریناسیون اتیلن و پژوهش‌های انجام شده در مورد این عملیات ارایه و بررسی می‌شود. پس از آن، سینتیک واکنش‌ها و مدل استفاده شده برای شبیه‌سازی این فرایند ارایه شده و سپس روش عددی مورد استفاده برای حل مدل ریاضی به صورت خلاصه بیان شده و با در نظر گرفتن قیدهای طراحی و عملیاتی واحد یک مسئله بهینه‌سازی برای افزایش تولید دی کلرواتان برنامه‌ریزی شده است. پس از آن نتیجه‌های شبیه‌سازی ارایه و تحلیل می‌شود.

بخش نظری

شرح فرایند

در شکل ۱ نمای فرایند تولید وینیل کلرید در پتروشیمی اروند نشان داده شده است. این فرایند از دو بخش کلریناسیون اتیلن و شکست دی کلرواتان تشکیل شده است. بخش سنتز دی کلرواتان که با لیسانس

جدول ۱- مشخصه‌های طراحی راکتور بستر سیال اکسی کلریناسیون اتیلن و خوراک ورودی به آن

مشخصه	مقدار
قطر میانگین کاتالیست (میکرومتر)	۵۵
طول راکتور (متر)	۲۶/۹۵
قطر راکتور (متر)	۵/۲
ارتفاع بستر (متر)	۱۴/۹
قطر لوله‌های خنک کننده (متر)	۰/۰۸۹
طول لوله های خنک کننده (متر)	۱۲
دمای خوراک ورودی (درجه سلسیوس)	۱۶۷/۷
دمای سیال خنک کننده (درجه سلسیوس)	۱۸۶
فشار عملیاتی (بار مطلق)	۴/۲
شدت جریان خوراک (کیلوگرم بر ساعت)	
اکسیژن	۷۶۷۷/۷
کلرید هیدروژن	۳۱۸۰۸/۲
اتیلن	۱۳۳۱۹/۱
دی اکسید کربن	۲۱۴۱۹/۳

جدول ۲- واکنش‌های فرایند اکسی کلریناسیون اتیلن [۴، ۸]

شماره واکنش	معادله استوکیومتری واکنش	سرعت واکنش
۱	$C_2H_4 + 2HCl + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O$	$r_1 = \frac{1.69 \times 10^5 e^{-\frac{37.8 \times 10^3}{RT}} C_{C_2H_4}}{1 + 0.63 \times 10^3 C_{C_2H_4}}$
۲	$C_2H_4Cl_2 + HCl + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_3Cl_3 + H_2O$	$r_2 = 1.4 \times 10^5 e^{-\frac{128.04 \times 10^3}{RT}} P_{C_2H_4Cl_2} P_{O_2}^{0.5}$
۳	$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	$r_3 = 5.2 \times 10^2 e^{-\frac{112.04 \times 10^3}{RT}} P_{C_2H_4} P_{O_2}^{1.5}$
۴	$4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$	$r_4 = 2.8 \times 10^{-1} e^{11.73 - \frac{145.94 \times 10^2}{RT}} P_{O_2}$
۵	$C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$	$r_5 = 4.5 \times 10^2 e^{-\frac{111.6 \times 10^3}{RT}} P_{C_2H_4} P_{O_2}^{1.5}$

توسط موریر/ و همکاران برای پیش‌بینی سرعت واکنش‌های اصلی و جانبی استفاده شده است [۸]. در جدول ۲ واکنش‌های مستقل مورد استفاده در این پژوهش و سرعت هر واکنش نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود تری کلرواتان، کربن دی‌اکسید و کربن مونوکسید و مهم‌ترین فرآورده‌های جانبی این فرایند می‌باشند که در طی واکنش‌های اکسی کلریناسیون دی کلرواتان و اکسیداسیون اتیلن تولید می‌شوند.

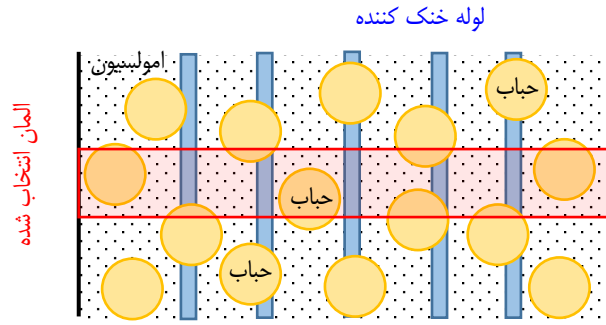
مدل‌سازی فرایند

مدل‌سازی یک فعالیت بنیادی در زمینه‌ی علوم و مهندسی بوده و نقش تبدیل واقعیت‌های فیزیکی به زبان ریاضی را دارد. از مدل‌های ریاضی برای طراحی، عیب‌یابی، کنترل، بهینه‌سازی، و حل بسیاری از

مسئله‌ها بدون نیاز به انجام آزمایش‌های پرهزینه استفاده می‌شود.

فرضیه‌های اعمال شده در مدل‌سازی این فرایند برای بررسی رفتار راکتور اکسی کلریناسیون اتیلن عبارتند از:

- راکتور در حالت پایا مدل‌سازی شد.
- کاتالیست به‌طور کامل فعال در نظر گرفته شد.
- با توجه به مشخصات سیال و رژیم جریان ورودی از یک مدل دو فاز شامل فاز حباب با جریان قالبی و فاز امولسیون با جریان هم‌خورده همراه با تبادل جرم و انرژی بین فازها استفاده شد [۱۲].
- به دلیل بالا بودن دما و پایین بودن فشار عملیاتی مخلوط گاز در شرایط ایده آل قرار دارد. صحت این فرض با شبیه‌سازی شرایط سیال تأیید شد.



شکل ۲- نمای المان دیفرانسیلی از راکتور بستر سیال اکسی کلریناسیون اتیلن

تخلخل بستر و سرعت سیال در نقطه کم‌ترین سیالیت از رابطه‌های زیر قابل محاسبه است [۱۵]:

$$\varepsilon_{mf} = 0.586 \left(\frac{\mu_g^2}{\rho_g D_p^3 g (\rho_p - \rho_g)} \right)^{0.029} \left(\frac{\rho_g}{\rho_p} \right)^{0.021} \quad (6)$$

$$u_{mf} = \frac{1}{1650} \frac{D_p^2 (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g} \quad (7)$$

قطر حباب‌ها در ورودی راکتور، بیشینه قطر حباب‌ها و قطر متوسط آن‌ها در طول بستر از روابط زیر قابل محاسبه‌اند [۱۶]:

$$D_B^0 = 1.38 \frac{S(u_o - u_{mf})^{0.4}}{g^{0.2}} \quad (8)$$

$$D_{BM} = S(u_o - u_{mf})^{0.4} \quad (9)$$

$$\bar{D}_B = D_{BM} - (D_{BM} - D_B^0) e^{-\frac{L}{D_R z}} \quad (10)$$

سرعت حرکت حباب‌ها بر اساس سرعت گاز در ورودی، کم‌ترین سرعت سیالیت و قطر حباب به صورت زیر قابل محاسبه است [۱۶].

$$u_B = 0.8(u_o - u_{mf}) + 2.272 \sqrt{g D_B} \quad (11)$$

ضریب‌های انتقال جرم بین فازهای حباب و امولسیون از رابطه‌های زیر محاسبه شده‌اند [۱۶].

$$\frac{1}{K_{BE}^i} = \frac{1}{k_B^i} + \frac{1}{k_E^i} \quad (12)$$

$$k_B^i = 4.5 \left(\frac{u_{mf}}{D_B} \right) + 5.85 \left(\frac{D_{im}^{1/2} g^{1/4}}{D_B^{5/4}} \right) \quad (13)$$

$$k_E^i = 6.78 \left(\frac{\varepsilon_{mf} D_{im} u_b}{D_B^3} \right)^{1/2} \quad (14)$$

• با توجه بزرگ بودن عدد پکلت از نفوذ محوری جرم و انرژی چشم‌پوشی شد.

• با توجه به کوچک بودن قطر کاتالیست و بزرگ بودن ضریب انتقال جرم، عدد وایتس - پراتز بسیار کوچک‌تر از یک بوده و از گردیدان غلظت درون کاتالیست چشم‌پوشی شد. به عبارت دیگر مقدار ضریب تأثیر کاتالیست برای واکنش‌ها برابر با یک فرض شد.

• در محاسبه‌ها از میانگین قطر حباب استفاده شد. به عبارت دیگر از تغییر قطر حباب به دلیل تغییر در دما و فشار عملیاتی و انتقال جرم چشم‌پوشی شد. [۱۳].

• به دلیل شدت جریان حجمی بالای خوراک و کوچک بودن ذره‌های کاتالیست از میزان واکنش در ابر اطراف کاتالیست چشم‌پوشی شده و فرض شده است که واکنش تنها روی سطح کاتالیست رخ می‌دهد [۱۴]. برای مدل‌سازی این فرایند، یک المان دیفرانسیلی از راکتور انتخاب شده و معادله‌های بقای جرم و انرژی بر روی فاز حباب المان نوشته شد. در شکل ۲ المان در نظر گرفته شده برای مدل‌سازی راکتور بستر سیال اکسی کلریناسیون اتیلن نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود دو فاز حباب و امولسیون در حال تبادل جرم و انرژی می‌باشند. همچنین این دو فاز در حال انتقال گرما با سطح کویل خنک‌کننده می‌باشند.

طبق فرضیه‌های اعمال شده، موازنه جرم برای جزء i ام در فازهای حباب و امولسیون به شکل زیر می‌باشد:

$$\frac{dN_i^B}{dz} = K_{BE}^i \left(\frac{N_i^E}{Q^E} - \frac{N_i^B}{Q^B} \right) A_B \quad (1)$$

$$N_i^E = N_i^{EF} + \int_0^H K_{BE}^i \left(\frac{N_i^E}{Q^E} - \frac{N_i^B}{Q^B} \right) A_B dz + V(1-\delta)(1-\varepsilon_{mf}) \sum_{i=1}^N r_i \quad (2)$$

موازنه انرژی در فازهای حباب و امولسیون به شکل زیر می‌باشند:

$$\frac{dT_B}{dz} = - \left(\frac{1}{Q_B \rho_g C_p} \right) (H_{BE} (T_B - T_E) A_B + \delta U_{PC} (T_C - T_D)) \quad (2)$$

$$Q_{EF} \rho_F C_p (T_F - T_R) - Q_E \rho_D C_p (T_E - T_R) + (1-\delta) U_{PC} (T_C - T_E) + \int_0^H H_{BE} (T_B - T_E) A_B dz + V(1-\delta)(1-\varepsilon_{mf}) \sum_{i=1}^N r_i (-\Delta H_i) = 0 \quad (3)$$

با توجه به سیال بودن بستر، افت فشار در بستر سیال از رابطه زیر محاسبه شده است.

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = \frac{150 \mu_g u_{mf} (1-\varepsilon_{mf})^2}{D_p^2 \varepsilon_{mf}^3} + \frac{1.75 \rho_g u_{mf}^2 (1-\varepsilon_{mf})}{D_p \varepsilon_{mf}^3} \quad (4)$$

جدول ۳- معادله‌های کمکی مورد استفاده در شبیه‌سازی [۱۸]

معادله	پارامتر
$D_{ij} = \frac{T^{3/2} \sqrt{1/Mw_i + 1/Mw_j}}{P(v_{ci}^{3/2} + v_{cj}^{3/2})^2}$	ضریب نفوذ ملکولی دو جزئی
$D_{im} = \frac{1 - y_i}{\sum_{i \neq j} \frac{y_j}{D_{ij}}}$	ضریب نفوذ ملکولی در مخلوط
$\lambda_i = \frac{A_i T^{B_i}}{1 + \frac{C_i}{T} + \frac{D_i}{T^2}}$	ضریب هدایت گرمایی اجزا
$\lambda_m = \sum_{i=1}^6 y_i \lambda_i$	ضریب هدایت گرمایی مخلوط
$\mu_i = 2.6693 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{Mw_i T}{\sigma^2 \Omega_\mu}}$	ویسکوزیته اجزا
$\mu_m = \frac{\sum_{i=1}^N y_i \mu_i}{\sum y_j A_{ij}}$	ویسکوزیته مخلوط
$A_{ij} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_j}\right)^{1/4}\right)^2}{\left(8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)\right)^{1/2}}$	ضریب معادله گرانشی مخلوط

برای اجزا در فاز امولسیون سرعت واکنش‌های اصلی و جانبی محاسبه شده و معادله‌های بقای جرم و انرژی مربوط به فاز امولسیون حل می‌شوند. بر اساس اصل بقای جرم و با توجه به این که واکنش در فاز امولسیون روی می‌دهد، بنابراین لازم است میزان اختلاف شدت جریان مولی اتیلن، هیدروژن کلرید و اکسیژن در ورودی و خروجی راکتور با میزان مصرف این ترکیب‌های در فاز امولسیون برابر باشد. بر این اساس غلظت حدس زده شده برای اجزا در فاز امولسیون اصلاح شده و محاسبه‌ها تا رسیدن به جواب قابل پذیرش تکرار می‌شود.

بهینه‌سازی فرایند

بهینه‌سازی هنر یافتن بهترین جواب بر اساس یک یا چندین هدف مشخص با توجه به محدودیت‌ها، قیدها و نیازهای مسئله است. هدف از مسئله برنامه‌ریزی شده بهینه کردن ظرفیت تولید دی‌کلرواتان با انتخاب دمای ورودی به راکتور، دمای سیال خنک‌کننده، فشار عملیاتی راکتور، شدت جریان هیدروژن کلرید و اکسیژن ورودی به عنوان متغیرهای تصمیم‌گیری انجام شد. به طور کلی دما مهم‌ترین پارامتر عملیاتی در فرایندهای شیمیایی است که بر میزان تبدیل مواد اولیه و انتخاب‌پذیری تولید فرآورده دلخواه اثر مستقیم دارد.

همچنین ضریب‌های انتقال گرما بین فازهای حباب و امولسیون از رابطه‌های زیر محاسبه شده‌اند [۱۶].

$$\frac{1}{H_{BE}} = \frac{1}{h_B} + \frac{1}{h_E} \quad (15)$$

$$h_B = 4.5 \left(\frac{u_{mf} \rho C_p}{D_B} \right) + 5.85 \left(\frac{(\lambda \rho C_p)^{1/2} g^{1/4}}{D_B^{5/4}} \right) \quad (16)$$

$$h_E = 6.78 (\lambda \rho C_p)^{0.5} \left(\frac{\varepsilon_{mf} u_B}{D_B^3} \right)^{0.5} \quad (17)$$

برای محاسبه ضریب کلی انتقال گرما هر یک از فازهای حباب و امولسیون با سطح کویل خنک‌کننده نیز از روابط زیر استفاده شده است [۱۷]. در این رابطه‌ها اندیس i بیانگر هر یک از فازهای حباب و امولسیون می‌باشد.

$$\frac{1}{U_i} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_c} \quad (18)$$

$$h_c = \left(\frac{k_g}{D_p} \right) (0.023 \text{Pr}^{1/3} \text{Re}^{0.8}) \quad (19)$$

$$h_i = \left(\frac{k_g}{D_c} \right) 0.27 \text{Re}^{0.63} \text{Pr}^{1/4} \quad (20)$$

معادله‌های کمکی

برای محاسبه پارامترهای مورد استفاده در معادله‌های موازنه جرم و انرژی شامل ویژگی‌های فیزیکی و گرمایی سیال از معادله‌های کمکی استفاده شده است. در جدول ۳ معادله‌های کمکی مورد استفاده برای محاسبه ضریب نفوذ ملکولی، هدایت گرمایی و گرانشی اجزا و مخلوط نشان داده شده است.

حل عددی مدل

با توجه به این که راکتور اکسی‌کلریناسیون اتیلن ترکیبی از مفاهیم جریان هم‌خورده و قالبی می‌باشد، برای حل دستگاه معادله‌های جبری و دیفرانسیل به دست آمده از مدل‌سازی از روش سعی و خطا استفاده شده است. نخست مقدار غلظت همه اجزا در فاز امولسیون حدس زده می‌شود. در گام دوم معادله‌های بقای جرم و انرژی مربوط به فاز حباب به روش رانگ کوتا مرتبه چهار حل شده و غلظت و دما در خروجی راکتور محاسبه می‌شوند [۱۹]. با توجه به این که فاز امولسیون به صورت هم‌زده فرض شده است، در گام سوم بر اساس غلظت حدس زده شده

جدول ۴- مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از مدل ریاضی با داده‌های واحد صنعتی در شرایط ورودی یکسان

قدر مطلق	داده واحد صنعتی	نتایج شبیه‌سازی	تبدیل مولی اتیلن
۰٫۳۲	۹۲٫۰	۹۲٫۳	تبدیل مولی اتیلن
۰٫۲۰	۹۷٫۳	۹۷٫۱	تبدیل مولی اکسیژن
۰	۹۹٫۶	۹۹٫۶	تبدیل مولی کلرید
۰٫۴۲	۱۳۰٫۸۰	۱۲۸٫۶۶	دی‌کلرواتان (مول بر ثانیه)
۲٫۱۱	۱۳۸٫۱۰	۱۳۵٫۲	دی‌اکسیدکربن (مول بر ثانیه)
۱٫۰۱	۳٫۹۸	۳٫۹۴	مونواکسیدکربن (مول بر ثانیه)
۱٫۲۶	۲۱۵٫۰۴	۲۱۲٫۳۴	دمای خروجی (کلوین)

آغاز می‌شود. به این مجموعه جواب، جمعیت اولیه^۲ گفته می‌شود. در این روش مقدار تابع هدف بر اساس جمعیت اولیه محاسبه شده و جمعیت بعدی بر اساس جمعیت اولیه تولید می‌شود. سه عملگر بسیار مهم و پایه‌ای در تولید جمعیت جدید عملگرهای انتخاب^۳، ترکیب^۴ و جهش^۵ می‌باشند که برای انتقال برخی از والدین به مرحله‌های بعدی و ترکیب والدان به منظور تولید فرزندان تازه از آن‌ها استفاده می‌شوند [۲۰]. در طی عملیات ترکیب، بر اساس عملیات جابجایی و ترکیب ژن‌ها در والدان، فرزندان یا همان جمعیت تازه متولد می‌شوند. این روند تا برقراری شرطی از پیش تعیین شده و یافتن یک پاسخ بهینه ادامه پیدا می‌یابد. در این پژوهش برای حل مسئله بهینه‌سازی برنامه‌ریزی شده، از ژنتیک الگوریتم استفاده می‌شود. برای اطمینان از درست نتیجه‌های بهینه‌سازی، تعداد جمعیت اولیه و نسل به ترتیب ۳۰۰ و ۵۰۰ انتخاب شدند. همچنین نرخ جهش و کسر تقاطع در مسئله بهینه‌سازی برنامه‌ریزی شده به ترتیب ۰٫۰۱ و جمعیت اولیه و ۰٫۸ انتخاب شد. معیارهای توقف الگوریتم نیز پایان تعداد نسل تعیین شده و نبود بهبود در بهترین شایستگی به میزان بیشتر از 10^{-6} در طی ۲۰۰ نسل متوالی انتخاب شدند. تکرار عملیات بهینه‌سازی نشان داد معیارهای انتخاب شده مناسب بوده و تغییری در پاسخ پایانی دیده نشد.

نتیجه‌ها و بحث

در این بخش نتیجه‌های شبیه‌سازی راکتور اکسی کلریناسیون اتیلن در حالت پایا ارائه می‌شود. با توجه به این که مدل ریاضی در بخش بهینه‌سازی مورد استفاده قرار خواهد گرفت بنابراین لازم است درستی و دقت مدل در پیش‌بینی رفتار سامانه مورد ارزیابی قرار گیرد. در جدول ۴

در فرایند اکسی کلریناسیون اتیلن، امکان تغییر دمای محیط واکنش با تغییر دمای خوراک و دمای سیال خنک کننده وجود دارد. همچنین با توجه به وابستگی واکنش‌های اصلی و جانبی در شبکه واکنش اکسی کلریناسیون اتیلن به غلظت اکسیژن و هیدروژن کلرید، تغییر در غلظت این ترکیب‌ها می‌تواند موجب کاهش سرعت واکنش‌های جانبی و افزایش انتخاب‌پذیری تولید فرآورده شود. با توجه به شرایط عملیاتی و طراحی سازه سامانه، با متغیرهای تصمیم‌گیری به صورت زیر خواهد بود.

$$137 \leq T_{Feed} \leq 207^{\circ}C \quad (28)$$

$$140 \leq T_{Coolant} \leq 200^{\circ}C \quad (29)$$

$$2 \leq P \leq 4,8 \text{ atm} \quad (30)$$

$$7580 \leq N_{O_2} \leq 7800 \text{ kg h}^{-1} \quad (31)$$

$$0 \leq N_{HCl} \leq 34580 \text{ kg h}^{-1} \quad (32)$$

الگوریتم ژنتیک

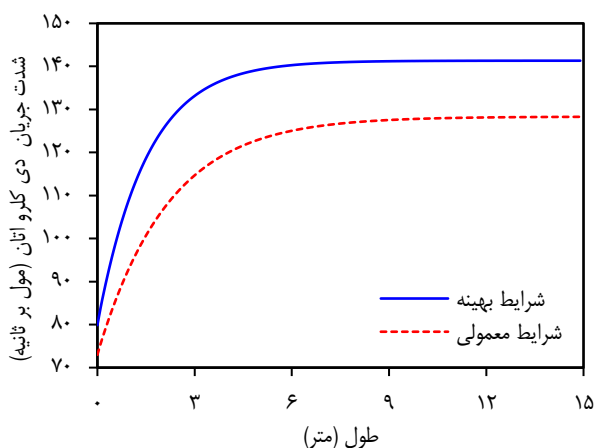
روش‌های بهینه‌سازی را می‌توان به دو دسته روش‌های مبتنی بر گرادیان و جستجو تقسیم کرد. در روش اول گرادیان تابع هدف نسبت به متغیرهای تصمیم‌گیری محاسبه شده و بر اساس روش‌های ریاضی ریشه‌های معادله‌های به دست آمده محاسبه می‌شوند. اگر چه روش‌های مبتنی بر گرادیان کاربرد زیادی در بهینه‌سازی تابع‌های ساده و پیوسته دارند ولی پیاده‌سازی نکردن این روش‌ها بر روی تابع‌های ناپیوسته و به دام افتادن در نقاط بهینه محلی موجب رشد روز افزون روش‌های جستجوی ابتکاری شده است. در روش‌های جستجو هیچ اطلاعاتی از گرادیان تابع هدف مورد استفاده قرار نگرفته و جستجو برای یافتن شرایط بهینه با مقایسه مقدارهای تابع هدف صورت می‌گیرد. الگوریتم ژنتیک به عنوان یک روش جستجوی ابتکاری و جامع در مدل‌سازی و بهینه‌سازی سامانه‌ها، بخشی از محاسبات تکاملی است که خود بخشی از هوش مصنوعی محسوب می‌شود. اگر چه این روش در بهینه‌سازی تابع‌های خطی و غیرخطی پیچیده همراه با قید بسیار موفق عمل کرده است، ولی کاربرد اصلی این روش در حل مسئله‌های گسسته و غیرخطی است. ایده اولیه این الگوریتم از نظریه تکاملی داروین^۱ الهام گرفته شده است و عملکرد آن بر پایه ژنتیک طبیعی و اصلاح جمعیت در طی زمان استوار است. الگوریتم ژنتیک با مجموعه‌ای از جواب‌ها که از طریق کروموزوم‌ها نمایش داده می‌شوند،

(۱) Darwin
(۳) Selection
(۵) Mutation

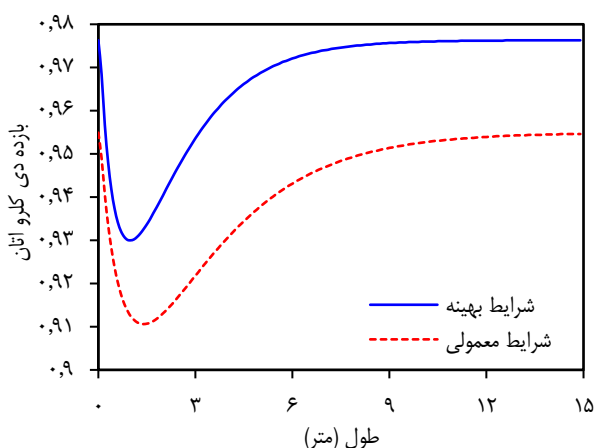
(۲) Initial population
(۴) Crossover

جدول ۵- شرایط عملیاتی بهینه راکتور اکسی کلریناسیون اتیلن

مقدار	مشخصه
۱۵۹٫۸	دمای خوراک ورودی (درجه سلسیوس)
۱۴۷٫۶	دمای سیال خنک‌کننده (درجه سلسیوس)
۲	فشار عملیاتی (بار مطلق)
۷۵۹۵	شدت جریان اکسیژن ورودی (کیلوگرم بر
۳۴۵۸۰	شدت جریان کلرید هیدروژن ورودی



شکل ۳- شدت جریان مولی دی کلرواتان در طول راکتور در شرایط عملیاتی معمولی و بهینه



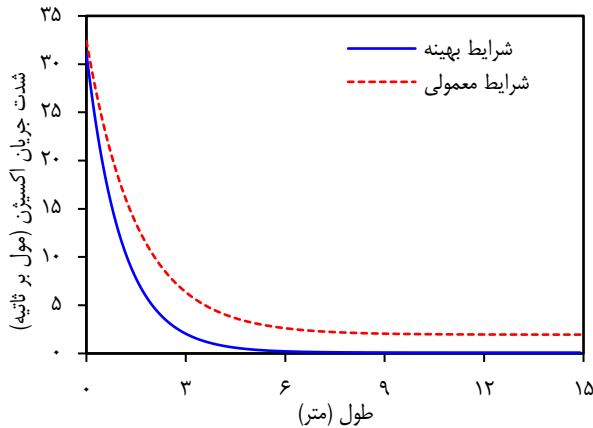
شکل ۴- بازده تولید دی کلرواتان در طول راکتور در شرایط عملیاتی معمولی و بهینه

مجموع شدت جریان مولی هر دو فاز حباب و امولسیون رسم شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با پیشرفت واکنش اکسی کلریناسیون غلظت دی کلرواتان در طول راکتور افزایش می‌یابد. با توجه به سرعت بالای واکنش اکسی کلریناسیون اتیلن، واکنش در بخش نخستین راکتور کامل شده است. بر اساس سینتیک ارایه شده، اکسی کلریناسیون

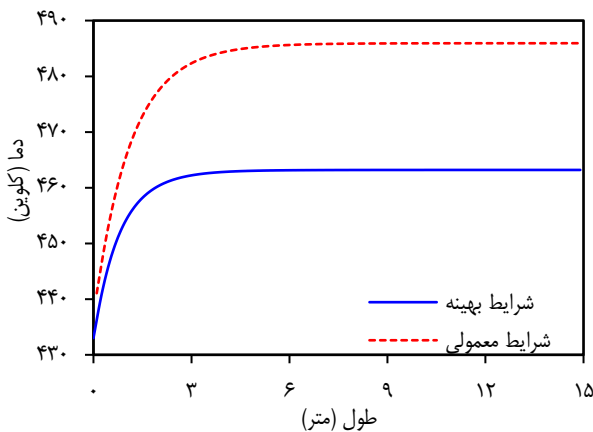
نتیجه‌های به‌دست‌آمده از مدل ریاضی با داده‌های واحد صنعتی در شرایط ورودی یکسان مورد مقایسه قرار گرفته است. همان‌گونه که دیده می‌شود مدل مورد استفاده از دقت بالایی در پیش بینی شرایط خروجی از راکتور برخوردار است.

در جدول ۵ شرایط عملیاتی بهینه راکتور اکسی کلریناسیون اتیلن با در نظر گرفتن قیدهای عملیاتی و طراحی آورده شده است. از آنجا که واکنش اکسی کلریناسیون اتیلن یک واکنش یک طرفه است استفاده از خوراک با دمای بالاتر موجب افزایش سرعت و تبدیل واکنش اصلی خواهد شد. ملی از سوی دیگر بر سرعت واکنش‌های جانبی را نیز تأثیر گذاشته و موجب کاهش انتخاب‌پذیری تولید می‌شود. بنابراین اگر چه کاهش دمای خوراک موجب کاهش سرعت واکنش‌های اصلی و جانبی خواهد شد، ولی با توجه به مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش‌ها میزان تأثیر دما بر سرعت هر واکنش متفاوت می‌باشد. همچنین به دلیل تفاوت در درجه سرعت واکنش‌های اکسی کلریناسیون اتیلن، دی کلرواتان و اکسایش اتیلن نسبت به اکسیژن، کاهش غلظت اکسیژن و هیدروژن کلرید می‌تواند موجب کاهش بیش‌تر سرعت واکنش‌های جانبی و افزایش انتخاب‌پذیری تولید فرآورده شود. بر اساس نتیجه‌های شبیه‌سازی با توجه به انجام فرایند در دمای پایین، سرعت واکنش‌های اکسیداسیون اتیلن پایین بوده و اکسی کلریناسیون دی کلرواتان مهم‌ترین واکنش جانبی در این فرایند خواهد بود. در شرایط معمول، اکسیژن و اتیلن به مقداری بیش‌تر از نسبت استوکیومتری به راکتور وارد شده و این تزریق نامتوازن موجب پیشرفت واکنش اکسی کلریناسیون دی کلرواتان و اکسیداسیون اتیلن خواهد شد. همان‌گونه که دیده می‌شود در شرایط بهینه اکسیژن و هیدروژن کلرید نزدیک به نسبت استوکیومتری به راکتور تزریق می‌شوند. اگرچه تغییر در شدت جریان خوراک ورودی به راکتور اکسی کلریناسیون موجب تغییر در قطر حباب‌ها و مشخصه‌های هیدرودینامیک راکتور خواهد شد، ولی به دلیل تغییر کم شدت جریان حجمی کل، این تغییرها ناچیز می‌باشد. بر اساس نتیجه‌های شبیه‌سازی، اعمال شرایط بهینه بر روی راکتور صنعتی موجب افزایش ظرفیت تولید دی کلرواتان از ۱۲۸۷ مول بر ثانیه به ۱۴۱۳ مول بر ثانیه خواهد شد. لازم به ذکر است در این پژوهش شدت جریان مولی اتیلن در شرایط بهینه و معمول یکسان در نظر گرفته شده است.

در شکل‌های ۳ و ۴ شدت جریان مولی دی کلرواتان و بازده تولید آن در طول راکتور و در شرایط عملیاتی معمول و بهینه نشان داده شده است. بازده تولید دی کلرواتان به صورت نسبت دی کلرواتان تولیدی به اتیلن مصرفی تعریف شده است. همچنین با توجه به این که در این شبیه‌سازی از مدل دو فازی استفاده شده است، در شکل‌های ارایه شده



شکل ۵- شدت جریان مولی اکسیژن در طول راکتور و در شرایط عملیاتی معمول و بهینه

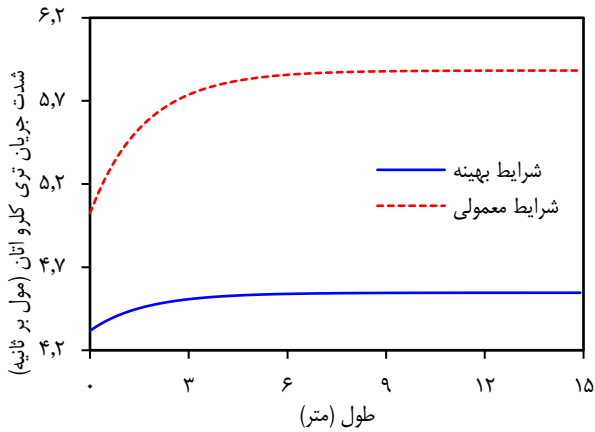


شکل ۶- دمای فاز حباب در طول راکتور در شرایط عملیاتی معمولی و بهینه

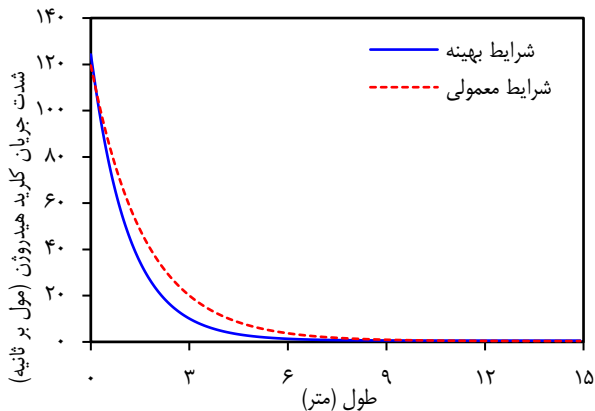
ثابت نزدیک خواهد شد. کاهش دمای خوراک و سیال خنک‌کننده موجب کاهش دمای فاز حباب و امولسیون در شرایط بهینه خواهد شد. همان‌گونه که ذکر شد کاهش دما بر سرعت واکنش‌های جانبی تاثیر گذاشته و موجب افزایش بازده تولید دی‌کلرواتان می‌شود. بنابراین به طور کلی عملیات در دمای پایین یکی از مهمترین برتری‌های اعمال شرایط بهینه بر روی سیستم می‌باشد. شکل ۷ شدت جریان مولی تری کلرواتان را در طول راکتور و در شرایط عملیاتی معمول و بهینه نشان می‌دهد. همان‌گونه که بیان شد واکنش اکسی‌کلریناسیون دی‌کلرواتان مهمترین واکنش جانبی در این فرایند است. بر اساس نتیجه‌های شبیه سازی دبی مولی تری کلرواتان به عنوان فرآورده واکنش اکسی‌کلریناسیون دی‌کلرواتان در خروجی راکتور در شرایط معمولی ۵/۸۸ مول بر ثانیه و در شرایط بهینه ۴/۵۵ مول بر ثانیه می‌باشد. همان‌گونه که دیده می‌شود اعمال شرایط عملیاتی بهینه بر روی سامانه موجب کاهش تولید فرآورده‌های جانبی در راکتور خواهد شد.

دی‌کلرواتان موجب تبدیل بخشی از ماده مطلوب و خوراک ورودی به ترکیب‌های نامخواسته شده و از میزان تولید دی‌کلرواتان کاسته می‌شود. بر اساس نتیجه‌های شبیه سازی، اعمال شرایط بهینه بر روی راکتور صنعتی موجب بهبود ظرفیت تولید دی‌کلرواتان در حدود ۹/۸٪ خواهد شد. به طور کلی دی‌کلرواتان در طی واکنش اکسی‌کلریناسیون اتیلن در فاز امولسیون و بر روی سطح کاتالیست مس کلرید بر پایه آلومینا تولید می‌شود. با توجه به اختلاف غلظت دی‌کلرواتان در دو فاز امولسیون و حباب، بخشی از دی‌کلرواتان تولیدی از فاز امولسیون به فاز حباب منتقل می‌شود. از آنجا که جریان خروجی از بخش تبدیل به درون سیکلون‌های جداسازی ارسال می‌شود، کاتالیست در این بخش جدا شده و به درون راکتور بر می‌گردد. همچنین با توجه به این که در شرایط بهینه، خوراک با غلظتی نزدیک به نسبت استوکیومتری به درون راکتور تزریق می‌شود میزان بازده تولید دی‌کلرواتان از مقدار ۹۵/۵٪ به ۹۷/۶٪ افزایش یافته است. به طور کلی اعمال شرایط بهینه بر روی راکتور موجب بهبود بازده تولید دی‌کلرواتان پدیر حدود ۲/۱٪ خواهد شد. در شکل ۵ شدت جریان مولی اکسیژن در طول راکتور و در شرایط عملیاتی معمول و بهینه نشان داده شده است. بر اساس سینتیک ارایه شده، درجه واکنش‌های ارایه شده در جدول ۲ نسبت به اکسیژن متفاوت بوده و با توجه به مصرف اکسیژن در طی واکنش اکسی‌کلریناسیون اتیلن و کاهش غلظت اکسیژن در طول راکتور سرعت واکنش‌های جانبی کاهش می‌یابد. بنابراین بازده تولید دی‌کلرواتان در بخش نخستین راکتور به دلیل غلظت بالای اکسیژن و سرعت بالای واکنش‌های جانبی کاهش یافته و در ادامه با کاهش سرعت واکنش‌های جانبی به دلیل کاهش غلظت اکسیژن افزایش می‌یابد. همچنین کاهش غلظت اکسیژن در خوراک ورودی موجب افزایش تبدیل اکسیژن از ۹۷/۱٪ به ۹۹/۸٪ شده است.

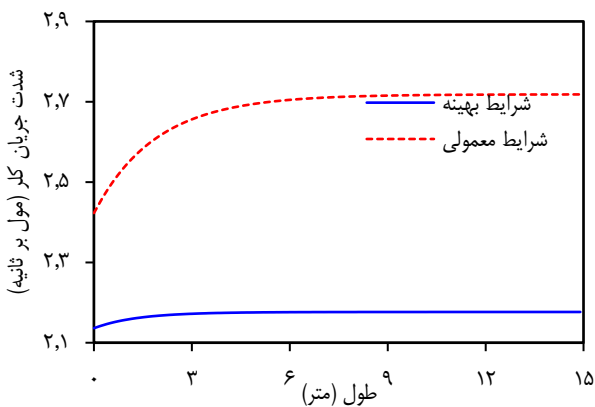
در شکل ۶ دمای فاز حباب درون بستر در طول راکتور نشان داده شده است. همان‌گونه که پیش‌تر اشاره شد راکتور اکسی‌کلریناسیون اتیلن بر اساس مدل دو فاز شبیه‌سازی شده است. در این راکتور لوله‌های خنک‌کننده به صورت عمودی در راکتور قرار داده شده‌اند و آب اشباع در آن‌ها در حال چرخش است. در این فرایند فازهای حباب، امولسیون و سیال خنک‌کننده در حال انتقال گرما بوده و با توجه به انجام واکنش در فاز امولسیون، گرمای واکنش در این فاز تولید می‌شود. همان‌گونه که دیده می‌شود دمای فاز حباب در طول راکتور افزایش یافته و به یک مقدار ثابت نزدیک می‌شود. از آنجا که هیدروژن کلرید به صورت محدود در محیط واکنش وجود داشته و سرعت واکنش‌های اکسیداسیون اتیلن بسیار پایین می‌باشد بنابراین با وجود مصرف نشدن همه اتیلن و اکسیژن در راکتور، در شرایط عملیاتی معمولی نیز دمای فاز امولسیون به یک مقدار



شکل ۷- شدت جریان مولی تری کلرواتان در طول راکتور و در شرایط عملیاتی معمول و بهینه



شکل ۸- شدت جریان مولی هیدروژن کلرید در طول راکتور و در شرایط عملیاتی بهینه



شکل ۹- شدت جریان مولی کلر در طول راکتور و در شرایط عملیاتی بهینه

۴/۵۵ مول بر ثانیه گزارش شد. بنابراین می توان نتیجه گرفت اعمال شرایط بهینه بر روی راکتور بستر سیال اکسی کلریناسیون اتیلن موجب بهبود عملکرد فرایند و افزایش ظرفیت تولید دی کلرواتان خواهد شد.

شکل های ۸ و ۹ شدت جریان مولی هیدروژن کلرید و کلر را در طول راکتور و در شرایط عملیاتی معمول و بهینه نشان می دهند. از آنجا که هیدروژن کلرید یک ترکیب سمی و خورنده می باشد یکی از مهم ترین محدودیت ها در فرایند اکسی کلریناسیون اتیلن تبدیل کامل هیدروژن کلرید به عنوان محدود کننده واکنش می باشد. از سوی دیگر وجود هیدروژن کلرید در راکتور موجب تبدیل بخشی از دی کلرواتان به تری کلرواتان خواهد شد. البته شایان ذکر است مقدار بسیار اندک هیدروژن کلرید واکنش نداده خروجی از راکتور پس از بازیابی در بخش جداسازی به درون راکتور بر می گردد بر اساس سینتیک ارایه شده بخشی از هیدروژن کلرید در طی واکنش اکسیداسیون هیدروژن کلرید به گاز کلر و بخار آب تبدیل می شود. شدت جریان مولی گاز کلر به عنوان فرآورده واکنش اکسیداسیون هیدروژن کلرید در خروجی راکتور در شرایط معمولی ۲/۷۲ مول بر ثانیه و در شرایط بهینه ۲/۱۸ مول بر ثانیه می باشد. نتیجه های شبیه سازی نشان می دهد در طی فرایند به تقریب همه هیدروژن کلرید مصرف شده و میزان تبدیل این ماده در شرایط معمولی و بهینه به ترتیب ۹۹/۶٪ و ۹۹/۸٪ است. به طور کلی می توان نتیجه گرفت اعمال شرایط بهینه بر روی راکتور موجب بهبود عملکرد سامانه خواهد شد.

نتیجه گیری

هدف از این پژوهش مدل سازی راکتور بستر سیال اکسی کلریناسیون اتیلن بر اساس معادلات بقای جرم و انرژی و بهینه سازی این فرایند بود. در این راستا راکتور اکسی کلریناسیون بر اساس مدل دو فازی ناهمگن و با در نظر گرفتن فاز حباب به عنوان جریان قالبی و فاز امولسیون به عنوان راکتور هم خورده شبیه سازی شد. مقایسه نتیجه های شبیه سازی با داده های صنعتی در شرایط یکسان نشان داد مدل توسعه داده شده از دقت خوبی در پیش بینی رفتار سامانه برخوردار است. سپس با برنامه ریزی یک مسئله بهینه سازی شرایط عملیاتی بهینه فرایند برای بیشینه شدن میزان تولید دی کلرواتان با استفاده از الگوریتم ژنتیک تعیین شد. در این پژوهش دمای خوراک، دمای سیال خنک کننده، فشار عملیاتی راکتور، شدت جریان هیدروژن کلرید و شدت جریان مولی اکسیژن در خوراک به عنوان متغیرهای تصمیم گیری انتخاب شدند. نتیجه های شبیه سازی نشان داد اعمال شرایط بهینه بر روی راکتور صنعتی موجب افزایش ظرفیت تولید دی کلرواتان به میزان ۹/۸٪ خواهد شد. با توجه به این که در شرایط بهینه خوراک با غلظتی نزدیک به نسبت استوکیومتری به درون راکتور تزریق شد بنابراین در این شرایط میزان بازده تولید دی کلرواتان افزایش یافته و از مقدار ۹۶/۹٪ به ۹۹/۸٪ افزایش یافت. همچنین شدت جریان مولی تری کلرو اتان به عنوان فرآورده واکنش اکسی کلریناسیون دی کلرواتان در خروجی راکتور در شرایط معمولی ۵/۸۸ مول بر ثانیه و در شرایط بهینه

فهرست نمادها

U	ضریب انتقال گرما بین فازها و کوپل خنک کننده		
u	سرعت (m/s)	A_C	مساحت لوله‌های خنک کننده (m^2)
u_{mf}	سرعت در کم‌ترین سیالیت بستر (m/s)	A_B	مساحت سطح مقطع فاز حباب (m^2)
V	حجم بستر (m^3)	C_i	غلظت جزء i ($mole/m^3$)
y_i	کسر مولی جزء i ام	C_p	ظرفیت گرمایی ویژه گاز ($J/(kg \cdot K)$)
z	محوری طولی راکتور (m)	D	قطر (m)
		D_{BM}	قطر بیشینه حباب ها (m)
		D_{ij}	ضریب نفوذ دو جزئی ($m^2 s$)
		D_{im}	ضریب نفوذ مخلوط ($m^2 s$)
		D_o	قطر حباب ها در دهانه توزیع کننده (m)
		g	ثابت گرانش زمین (m/s^2)
		h	ضریب انتقال گرما جابجایی فازهای حباب و امولسیون بر مبنای حجم فاز ($W/(m^3 K)$)
		h_w	ضریب انتقال گرما جابجایی مایع خنک کننده ($W/(m^2 K)$)
		H_{BE}	ضریب کلی انتقال گرما بین فاز حباب و امولسیون بر مبنای حجم ($W/(m^3 K)$)
		ΔH	گرمای واکنش ($kJ/mole$)
		k	ضریب انتقال جرم فاز های حباب و امولسیون بر مبنای حجم فاز (s^{-1})
		K_{BE}	ضریب کلی انتقال جرم بین فاز حباب و امولسیون بر مبنای حجم (s^{-1})
		L	طول بستر (m)
		M_W	وزن ملکولی ($g/mole$)
		N	شدت جریان مولی ($mole/s$)
		P	فشار (bar)
		P_c	محیط لوله خنک کننده (m)
		Pr	عدد پراتنل
		Q	شدت جریان حجمی (m^3/s)
		R	ثابت جهانی گازها ($J/(mole \cdot K)$)
		Re	عدد رینولدز
		r_i	سرعت واکنش ($mole/(kg \cdot s)$)
		S	سطح مقطع برج (m^2)
		T	دما (C°)

حروف یونانی

α	ضریب هدایت گرمایی ($W/(m \cdot K)$)
ρ	چگالی (kg/m^3)
ε_{mf}	تخلخل در حداقل سیالیت
λ	ضریب هدایت گرمایی گاز ($W/(m \cdot K)$)
δ	کسر حجمی حباب‌ها
μ	گرانروی ($Pa \cdot s$)
ν_c	حجم مولی (m^3/mol)

اندیس‌ها

B	فاز حباب
BF	بخش حباب خوراک
c	کوپل خنک کننده
DF	بخش امولسیون خوراک
E	فاز امولسیون
F	خوراک
g	گاز
i	جزء
p	ذره‌های کاتالیست
R	راکتور

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹، ۵، ۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹، ۸، ۲۷

مراجع

- [1] Magistro A.J., Cowfer, J.A., [Oxychlorination of Ethylene](#), *Journal of Chemical Education*, **63**: 1056-1058 (1986).
- [2] Arzani S., Esfeh H.K., Zadeh Y.G., Akbari V., [Parametric Studies of Ethylene Dichloride Purification Process](#). *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, **9**(9): 1184-1187 (2017).

- [3] Vajglová Z., Kumar N., Eränen K., Peurla M., Murzin D.Y., Salmi T., [Ethene Oxychlorination over CuCl₂/γ-Al₂O₃ Catalyst in Micro-and Millistructured Reactors](#), *Journal of Catalysis*, **364**: 34-344 (2018).
- [4] Wachi S., Asai Y., [Kinetics of 1, 2-Dichloroethane Formation from Ethylene and Cupric Chloride](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **33**(2): 259-264 (1994).
- [5] Carrubba R., Spencer J., [Kinetics of the Oxychlorination of Ethylene](#), *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **9**(3): 414-419 (1970).
- [6] Montebelli A., Tronconi E., Orsenigo C., Ballarini N., [Kinetic and Modeling Study of the Ethylene Oxychlorination to 1, 2-Dichloroethane in Fluidized-Bed Reactors](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **54**(39): 9513-9524 (2015).
- [7] Al-Zahrani S., Aljodai A., Wagialla K., [Modelling and Simulation of 1, 2-Dichloroethane Production by Ethylene Oxychlorination in Fluidized-Bed Reactor](#), *Chemical Engineering Science*, **56**(2): 621-626 (2001).
- [8] Moreira J., Pires C., [Modelling and Simulation of an Oxychlorination Reactor in a Fluidized Bed](#), *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **88**(3): p. 350-358 (2010).
- [9] Go K.S., Kim Y., Son S.R., Kim, S.D., [1,2-Dichloroethane Production by Two-Step Oxychlorination Reactions in a Fluidized Bed Reactor](#), *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 499-503 (2010)
- [10] Faghih S.M., Kianfar E., [Modeling of Fluid Bed Reactor of Ethylene Di Chloride Production in Abadan Petrochemical Based on Three-Phase Hydrodynamic Model](#), *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **16** (1018).
- [11] Khademi M., Taghavi S.A., [Optimization of Ethylene Oxychlorination Fluidized-Bed Reactor Using Differential Evolution \(DE\) Method](#), *Scientia Iranica. Transaction C, Chemistry, Chemical Engineering*, **24**(3): 1253-1263 (2017).
- [12] Mahecha-Botero A., Grace J.R., Elnashaie S.S.E.H., Lim C.J., [Advances in Modeling of Fluidized-Bed Catalytic Reactors: A Comprehensive Review](#), *Chemical Engineering Communications*, **196**(11): 1375-1405 (2009).
- [13] Fryer C., Potter O.E., [Bubble Size Variation in Two-Phase Models of Fluidized Bed Reactors](#), *Powder Technology*, **6**: 317-322 (1972).
- [14] Toor, F., P. Calderbank, "Modeling of Fluidized bed Reactors", *Proceedings of the Tripartite Chemical Engineering Conference*. (1968).
- [15] Holland F., Bragg R., "Fluid Flow for Chemical and Process Engineers", Elsevier, New York (1995).
- [16] Daizo K., Levenspiel O., "Fluidization Engineering", Butterworth-Heinemann, New York (2013).
- [17] Holman J., "Heat Transfer", McGraw-Hill, New York (2001).
- [18] Polling B.E., Prausnitz J. M., O'Connell J.P., "The Properties of Gases and Liquids", McGraw Hill, New York (2000).
- [19] Gilat A., Subramaniam V., "Numerical Methods for Engineers and Scientists: An Introduction with Applications Using MATLAB". John Wiley & Sons Inc., New Jersey (2008)
- [20] Coley, D.A., "An Introduction to Genetic Algorithms for Scientists and Engineers". World Scientific Publishing Company, Singapore (1999).