

مدل‌سازی تشکیل کک و اثر آن بر غیرفعال شدن کاتالیزور مونومر استاتیرن

طاهره عسگری (کارشناس ارشد)

مجتبی صدرعاملی (استاد)

جعفر توفیقی (استاد)

دانشکده‌ی فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

مونومر استاتیرن، یکی از مهم‌ترین مونومرهای (تکپارهای) آروماتیک غیراشباع است. تکپار استاتیرن کاربردهای زیادی در تولید مواد بسیاری دارد. مهم‌ترین روش تولید استاتیرن در صنعت، هیدروژن‌گیری کاتالیستی آدیباتیک از اتیل‌بنزن است. غیرفعال شدن کاتالیزور و کاهش زمان عمر کاتالیست، مشکل اساسی این فرایند است. غیرفعال شدن کاتالیزور، طی چندین سازوکار رخ می‌دهد. تشکیل کک از عوامل مهم و مؤثر بر غیرفعال شدن کاتالیزور استاتیرن است. با استفاده از واکنش گازی شدن برای احیاء، و با مدل‌سازی و تعیین پارامترهای سینتیکی و بهینه‌سازی در فرایند، می‌توان میزان تبدیل نهایی را بهبود بخشید و غیرفعال شدن کاتالیست را به تعویق انداخت.

در این تحقیق، از میان سطوح مختلف مدل‌سازی تشکیل کک، سطح دانه‌ی کاتالیست انتخاب شده است که در این سطح، چهار مدل برای سرعت اولیه‌ی گازی شدن و چهار مدل برای تابع غیرفعال شدن ارائه شده است، که با تلفیق دو مورد، در کل ۱۶ مدل به دست آمده است. مدل‌ها مورد تجزیه و تحلیل آماری با SPSS قرار گرفته و برای تحلیل، از روش واریانس یک طرفه استفاده شده است. مدل با بالاترین ضریب F به عنوان مدل مرجع پذیرفته شده، و در انتها نیز مقادیر پارامترهای سینتیکی برای مدل مرجع محاسبه شده است. براساس متحنی‌های مدل مرجع و داده‌های آزمایشگاهی، مشاهده می‌شود که مدل پیش‌بینی شده با داده‌های آزمایشگاهی کاملاً توافق داشته، و از پایایی و اعتبار لازم و کافی برخوردار است. مدل مرجع پذیرفته با مدل ارائه شده توسط [۱] فرامنت مقایسه شده است. مدل مرجع دارای خطای قابل قبول کم‌تر از ۱/۸٪ در دامنه‌ی داده‌های آزمایشگاهی بوده و سادگی بالایی دارد.

مقدار کک کاتالیزور، سرعت تشکیل کک، سرعت گازی شدن و سرعت خالص تشکیل کک در دما و فشار هیدروژن، بخار آب و آروماتیک‌ها بر حسب زمان فرایند و سایر متغیرها بررسی شده است. نتایج به دست آمده با اطلاعات علمی موجود مطابقت کامل دارد.

مقدمه

به فعالیت کاتالیزور کمک می‌کند، اما نسبت به کلریدها و سولفیدها حساس بوده و مسموم می‌شود. همچنین در اکثر کاتالیزورهای استاتیرن از مقدار کمی اکسید کروم به عنوان تثبیت‌کننده‌ی ساختمانی استفاده می‌شود. [۳]

فعالیت کاتالیزور استاتیرن به آرامی کاهش می‌یابد و هر ۱ تا ۲ سال باید تعویض شود. در ظرفیت‌های بالا این عمل هزینه‌بر است. تلاش‌های زیادی برای شناخت سازوکار غیرفعال شدن کاتالیزور استاتیرن انجام شده است. [۴، ۵] عمدتاً چهار دلیل اساسی برای پدیده‌ی غیرفعال شدن کاتالیزور استاتیرن وجود دارد: تشکیل کک، کاهش یا آرایش مجدد پیش‌برنده‌ها، تغییر و تبدیل در حالت اکسیداسیون جامد، و تخریب فیزیکی کاتالیزور استاتیرن. چندین سازوکار غیرفعال شدن به یکدیگر مرتبط بوده و به طور همزمان رخ می‌دهند. [۶] شاید یک برتری جالب، برگشت‌پذیری غیرفعال شدن باشد که بتوان با مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند آن را به تعویق انداخت یا متوقف کرد.

غیرفعال شدن کاتالیزور، کاهش زمان عمر، فعالیت و یا انتخاب‌پذیری، مشکل اساسی فرایندهای کاتالیستی صنعتی است. هزینه تعویض کاتالیزور در صنعت و توقف واحد، چندین بیلیون دلار در سال است. [۲] مهم‌ترین روش تجاری تولید استاتیرن، هیدروژن‌زدایی کاتالیستی از اتیل‌بنزن است. در این فرایند، کاتالیزور اکسید آهن همراه با پیش‌برنده‌ی پتاسیم به کار می‌رود. بیشتر از ۷۰٪ استاتیرن تولیدی در صنعت از روش هیدروژن‌زدایی از اتیل‌بنزن، و در حضور کاتالیست اکسید آهن با پیش‌برنده‌ی پتاسیم، تهیه می‌شود. واکنش‌گرها می‌توانند از بستر کاتالیستی به صورت جریان شعاعی یا محوری عبور داده شوند. بخار ورودی همراه با خوراک، از طریق انتقال آب - گاز واکنش داده و سطح کاتالیزور را آماده‌ی هیدروژن‌زدایی می‌کند و اکسید آهن را در حالت اکسایش مناسب قرار می‌دهد. همه‌ی کاتالیزورهای مورد استفاده در صنعت از اکسید آهن و پیش‌برنده‌ی پتاسیم و سایر پیش‌برنده‌ها ساخته می‌شوند. اکسید پتاسیم از طریق دفع کک از سطح کاتالیزور،

مروری بر کارهای انجام شده

رابطه‌ی که [۱] فرامنت برای مدل تشکیل کک ارائه داده است، شامل معادلات سرعت اولیه‌ی تشکیل پیشگام کک و رشد کک است که در ادامه آورده شده است:

$$r_C = k_{C,St}^* C_t K_{St} P_{St} \Phi_C / (\lambda + K_{EB} P_{EB} + K_{ST} P_{ST}) \quad (5)$$

در مجموع، معادله‌ی سرعت را می‌توان به صورت رابطه‌ی ۷ نوشت:

$$dC_C/dt = r_C^*(P_j, T) \Phi_C(C_C) \quad (6)$$

$$(dC_C/dt)_{net} = r_C^*(P_j, T) \Phi_C(C_C) - r_G(p_j, T, C_C) \quad (7)$$

بنابراین، سرعت کک‌گرفتگی را می‌توان در دو عبارت نوشت: عبارت اول وابستگی سرعت اولیه‌ی کک‌گرفتگی (r_C^*) را به دما و فشارهای جزئی نشان می‌دهد و عبارت دوم نشان‌گر وابستگی تابع غیرفعال شدن کک فقط به مقدار کک روی کاتالیزور است. انواع مختلف این تابع در جدول ۱ ارائه شده است. [۸]

با ادغام C_t در ثابت سرعت، سرعت اولیه‌ی کک‌گرفتگی را برای واکنش‌های سری و موازی می‌توان به صورت رابطه‌های ۸ و ۹ نوشت:

$$r_C^* = k_{EB} K_{EB} P_{EB} / (\lambda + K_{EB} P_{EB} + K_{ST} P_{ST}) \quad (8)$$

$$r_C^* = k_{St} K_{St} P_{St} / (\lambda + K_{EB} P_{EB} + K_{ST} P_{ST}) \quad (9)$$

و اگر دو واکنش سری و موازی به طور همزمان رخ دهد، معادله‌ی سرعت اولیه‌ی کک‌گرفتگی به صورت رابطه‌ی ۱۰ خواهد بود:

$$r_C^* = (k_{St} K_{St} P_{St} + k_{EB} K_{EB} P_{EB}) / (\lambda + K_{EB} P_{EB} + K_{ST} P_{ST}) \quad (10)$$

این نوع مدل کاهش هماهنگ سرعت واقعی تشکیل کک را بر اثر افزایش مقدار کک کاتالیست نشان می‌دهد.

۲. در مرحله‌ی دوم فرض می‌شود که کک طی یک سازوکار دو مرحله‌ی حاصل می‌شود که مرحله‌ی اول شامل تشکیل پیشگام کک روی مراکز فعال است، و در مرحله‌ی دوم نیز با رشد کک دنبال

جدول ۱. مدل‌های تابع غیرفعال شدن. [۸]

$\Phi_C(C_C) = 1 - \alpha_C C_C$	$\Phi_C = 1 - \alpha t$
$\Phi_C(C_C) = \exp(-\alpha_C C_C)$	$\Phi_C = \exp(-\alpha t)$
$\Phi_C(C_C) = 1 / (1 + \alpha_C C_C)$	$\Phi_C = 1 / (1 + \alpha t)$
$\Phi_C(C_C) = 1 / (1 + \alpha_C C_C)^2$	$\Phi_C = \alpha t^{-1/2}$
$\Phi_C(C_C) = 1 / (1 + \alpha_C C_C)^n$	$\Phi_C = (1 + \alpha t)^{-N}$

$$r_p^*(P_j, T) = (k_{P,EB} K_{P,EB} P_{EB} + k_{p,St} K_{p,St} P_{St}) / (\lambda + K_{EB} P_{EB} + K_{ST} P_{ST}) \quad (1)$$

$$r_g^*(P_j, T) = (k_{g,EB} P_{EB}^{n_{EB}} + k_{p,St} P_{St}^{n_{St}}) / (\lambda + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2} + K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}})^{n_{gr}} \quad (2)$$

برای مدل‌سازی شدن نیز [۱] فرامنت شمایی کلی در نظر گرفته که شامل تمامی واسطه‌های امکان‌پذیر بین کربن، بخار و هیدروژن و تشکیل منواکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن و متان است. معادله‌ی ارائه شده توسط او، عبارت است از:

$$r_G = k_2 P_{H_2O} C_{tG} / ((\lambda + K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}}) (P_{H_2} / K_{H_2O} + k_1 / k_2) + P_{H_2O}) \quad (3)$$

این معادله شامل تعدادی مراکز فعال‌گازی شدن، C_{tG} است. در آزمایش‌های فرامنت مقدار n_G برابر با $\frac{1}{3}$ به دست آمده است.

مدل‌سازی و سینتیک تشکیل کک روی کاتالیزور

استایرن

سینتیک تشکیل کک روی کاتالیزور تک‌پار استایرن را می‌توان در چند مورد بررسی کرد. در کلیه‌ی موارد فرض می‌شود که واکنش‌های جانبی روی سطح کاتالیزور قابل صرف‌نظر بوده و کک فقط از استایرن (محصول واکنش) و اتیل بنزن (واکنش‌گر) حاصل می‌شود.

۱. در مرحله‌ی اول فرض می‌شود که کک مستقیماً از استایرن و اتیل بنزن در یک مرحله حاصل می‌شود:



برای واکنش کک‌گرفتگی موازی (واکنش اول)، سرعت کک‌گرفتگی برپایه‌ی مدل [۶] Langmuir-Hinshelwood و سازوکار ارائه شده در بالا، به صورت رابطه‌ی ۴ است:

$$r_C = k_{C,EB}^* C_t K_{EB} P_{EB} \Phi_C / (\lambda + K_{EB} P_{EB} + K_{ST} P_{ST}) \quad (4)$$

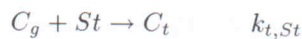
سرعت واقعی تشکیل پیشگام کک از دو عبارت، سرعت اولیهی تشکیل پیشگام کک یا سرعت اولیهی پوشش $(r_p^*(p_j, T))$ که تأثیر شرایط عملیات را نشان می‌دهد و تابع غیر فعال شدن تشکیل پیشگام کک $(\Phi_{Cp}(C_{Cp}))$ تشکیل شده است. [۱۱] چون این فاز فقط به مراکز فعال وابسته است، تابع غیرفعال شدن فقط می‌تواند از نوع خطی باشد که n_s بیانگر تعداد مراکز فعال یا غیرفعال شده، با تشکیل پیشگام کک است: [۱]

$$r_p(p_j, T, C_{Cp}) = \delta r_p^*(p_j, T)(1 - \alpha_s C_{Cp})^{n_s} \quad (24)$$

که در آن δ ثابت تبدیل است. پیشگام کک هیدروژن زدا و مراکز فعال رشد کک تشکیل می‌شوند. به موازات رشد کک، مراکز فعال رشد کک با کک پوشانیده می‌شوند. بنابراین سرعت واقعی رشد کک حاصل موارد زیر است: سرعت اولیهی واقعی رشد مراکز، $r_g^*(p_j, T)$ (انعکاس تأثیر شرایط عملیاتی)، کل تعداد مراکز فعال در رشد کک C_{tg} و تابع غیرفعال شدن رشد کک $\Phi_g(C_{Cg})$ که فقط به مقدار کک تشکیل شده در فاز رشدی وابسته است:

$$r_g(p_j, T, C_{Cgr}) = r_g^*(p_j, T)C_{tg}\Phi(C_{Cgr}) \quad (25)$$

۳. در حالت سوم سازوکار سه مرحله‌یی در نظر گرفته می‌شود که مرحله‌ی اول آن شامل تشکیل پیشگام کک روی مراکز فعال است؛ مرحله‌ی دوم آن شامل رشد کک است، و مرحله‌ی سوم شامل تشکیل کک پایانی یعنی تشکیل کک غیر فعال (C_t) است. [۱۳] واکنش‌های این مرحله شامل واکنش‌های حالت دوم در قسمت قبل و واکنش‌های زیر است:



$$C_{Cl,acc} = C_{Cp} + C_{Cg} + C_{Ct}$$

$$r_{tEB} = k_{tEB}C_{Cg}P_{EB} \quad (26)$$

$$r_{tSt} = k_{t,St}C_{Cg}P_{St} \quad (27)$$

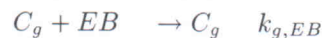
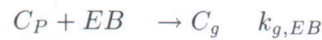
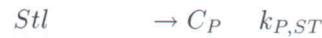
$$dC_{Cp}/dt = r_{P,EB} + r_{P,St} - r_{pg,EB} - r_{pg,St} \quad (28)$$

$$dC_{Cg}/dt = r_{pg,EB} + r_{pg,St} - r_{t,EB} - r_{t,St} \quad (29)$$

$$dC_C/dt = (r_{P,EB} + r_{pg,EB} + r_{g,EB} + r_{t,EB}) + (r_{P,St} + r_{pg,St} + r_{g,St} + r_{t,St}) \quad (30)$$

$$(dC_C/dt)_{net} = (r_{P,EB} + r_{pg,EB} + r_{g,EB} + r_{t,EB}) + (r_{P,St} + r_{pg,St} + r_{g,St} + r_{t,St}) - r_G(p_j, T, C_C) \quad (31)$$

می‌شود. [۹] واکنش‌های این مرحله عبارت است از:



و معادلات سرعت واکنش‌های بالا به ترتیب عبارت‌اند از:

$$r_{P,EB} = k_{p,EB}K_{EB}P_{EB}C_t(1 - C_C/C_t)/(1 + K_{EB}P_{EB} + K_{St}P_{St}) \quad (11)$$

$$r_{P,St} = k_{p,St}K_{St}P_{St}C_t(1 - C_C/C_t)/(1 + K_{EB}P_{EB} + K_{St}P_{St}) \quad (12)$$

$$r_{pg,EB} = k_{g,EB}C_{Cp}P_{EB} \quad (13)$$

$$r_{pg,St} = k_{g,St}C_{Cp}P_{St} \quad (14)$$

$$r_{g,EB} = k_{g,EB}C_{Cg}P_{EB} \quad (15)$$

$$r_{g,St} = k_{g,St}C_{Cg}P_{St} \quad (16)$$

$$C_{Cl} = C_{Cp} + C_{Cg} \quad (17)$$

$$dC_{Cp}/dt = r_{P,EB} + r_{P,St} - r_{pg,EB} - r_{pg,St} \quad (18)$$

$$dC_{Cg}/dt = r_{pg,EB} + r_{pg,St} \quad (19)$$

$$dC_C/dt = (r_{P,EB} + r_{pg,EB} + r_{g,EB}) + r_{P,St} + r_{pg,St} + r_{g,St} \quad (20)$$

با جای‌گذاری مقادیر مختلف سرعت در دو معادله‌ی ۱۸ و ۱۹، رابطه‌ی C_{Cg} و C_{Cp} به دست می‌آید:

$$dC_{Cg}/dC_{Cp} = C_{Cp}/(M(1 - \alpha_s C_{Cp}) - C_{Cp}) \quad (21)$$

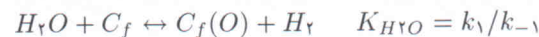
$$M = (k_{p,EB}K_{p,EB}P_{EB} + k_{p,St}K_{p,St}P_{St})/((1 + K_{EB}P_{EB} + k_{St}K_{St}P_{St})(k_{g,EB}P_{EB} + k_{p,St}P_{St}))$$

$$C_{Cg} = M/(M\alpha_s + 1) \ln(M - (M\alpha_s + 1)C_{Cp}) - C_{Cp}/(M\alpha_s + 1) \quad (22)$$

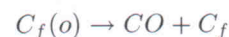
$$C_{Cl} = C_{Cp} + M/(M\alpha_s + 1) \ln(M - (M\alpha_s + 1)C_{Cp}) - C_{Cp}/(M\alpha_s + 1) \quad (23)$$

مدلسازی و سازوکار گازی شدن در هیدروژن زدایی از اتیل بنزن

اولین مرحله‌ی سازوکار گازی شدن شامل اکسایش اتم کربن با اربیتال آزاد sp^x (C_f) است و باید در حالت تعادل در نظر گرفته شود: [1]



در ادامه‌ی این مرحله، سطح کمپلکس اکسید شده و به طور برگشت ناپذیر به CO و اتم‌های کربن با اربیتال آزاد sp^x تجزیه می‌شود:



در مدل اول (GI) اگر سرعت تعیین‌کننده‌ی، تجزیه‌ی کمپلکس سطحی باشد، معادله‌ی سرعت گازی شدن چنین خواهد بود:

$$C_{tG} = C_{C_f(O)} + C_{C_f} = C_{C_f}(\lambda + K_{H_2O}P_{H_2O} / P_{H_2}) \quad (32)$$

$$C_{C_f} = C_{tG} / (\lambda + K_{H_2O}P_{H_2O} / P_{H_2}) \quad (33)$$

$$r_G = r_{C_f(O)} = k_2 C_{C_f(O)} \quad (34)$$

$$C_{tG} = C_{C_f(O)}(\lambda + K_{H_2O}P_{H_2O} / P_{H_2}) \quad (35)$$

$$r_G = k_2 C_{tG} / (\lambda + K_{H_2O}P_{H_2O} / P_{H_2}) \quad (36)$$

مدل دوم (GII) برپایه‌ی فرضیه‌ی شبه پایدار برای کل سطوح واسطه است. تحت شرایط مناسب عملیاتی هیدروژن زدایی اتیل بنزن، از تشکیل مستقیم دی اکسید کربن، گازی شدن توسط هیدروژن، و جذب مولکولی هیدروژن می‌توان صرف‌نظر کرد. واکنش با جذب قابل تفکیک هیدروژن همراه است و معادله‌ی سرعت چنین خواهد بود:

$$k_1 C_{C_f} P_{H_2O} - k_{-1} C_{C_f(O)} P_{H_2} = k_2 C_{C_f(O)} \quad (37)$$

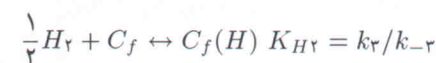
$$C_f = C_{tG} (k_2 + k_{-1} P_{H_2}) / (k_2 + k_{-1} P_{H_2} + k_1 P_{H_2O}) \quad (38)$$

$$C_{C_f(O)} = k_1 P_{H_2O} C_{tG} / (k_2 + k_{-1} P_{H_2} + k_1 P_{H_2O}) \quad (39)$$

$$r_G = r_{C_f(O)} = k_2 C_{C_f(O)} \quad (40)$$

$$r_G = k_1 P_{H_2O} C_{tG} / (\lambda + k_{-1} / k_2 P_{H_2} + k_1 / k_2 P_{H_2O}) \quad (41)$$

Walker و Giberson [1] کاهش بسیار زیاد سرعت گازی شدن را در نتیجه‌ی جذب رقابتی قابل تفکیک هیدروژن روی مراکز فعال در نظر می‌گیرند:



در مدل سوم (GIII) تشکیل سطوح واسطه‌ی اکسید شده را برگشت ناپذیر در نظر می‌گیرند و فرضیه‌ی حالت شبه پایدار برای تمام سطوح واسطه را با در نظر گرفتن واکنش سوم به کار می‌برند:

$$K_2 C_{C_f(O)} = k_1 P_{H_2O} C_{C_f} \quad (42)$$

$$C_{tG} = C_{C_f(H)} + C_{C_f(O)} + C_{C_f} \quad (43)$$

$$C_{C_f} = C_{tG} / (\lambda + k_1 / k_2 P_{H_2O} + K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}}) \quad (44)$$

$$r_G = k_1 C_{C_f} P_{H_2O} = k_1 P_{H_2O} C_{tG} / (\lambda + k_1 / k_2 P_{H_2O} + K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}}) \quad (45)$$

Lietzke و Huttinger [1] شمایی کلی برای گازی شدن در نظر گرفتند که شامل تمامی واسطه‌های امکان‌پذیر بین کربن، بخار و هیدروژن و تشکیل مونواکسید کربن و دی اکسید کربن و متان می‌شود. با به‌کارگیری فرضیه‌ی حالت شبه پایدار برای تمامی سطوح واسطه‌ی امکان‌پذیر، مدل GIV چنین خواهد بود:

$$r_G = k_2 P_{H_2O} C_{tG} / ((\lambda + K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}})(P_{H_2} / K_{H_2O} + k_1 / k_2) + P_{H_2O}) \quad (46)$$

تمامی سرعت واکنش‌ها در چهار مدل ذکر شده، شامل تعدادی مراکز فعال گازی شدن، C_{tG} ، را شامل می‌شوند. در شرایط پایدار، تعداد مراکز فعال ثابت است و در ثابت سرعت جمع می‌شوند. کاهش در گازی شدن عمدتاً در لبه‌های کربن رخ می‌دهد. در مقادیر بسیار پایین کک، تعداد لبه‌های اتم‌های کربن به شدت کاهش می‌یابد. وابستگی تعداد مراکز فعال گازی شدن به مقدار کک، به صورت رابطه‌ی نیمه صریح زیر بیان می‌شود:

$$C_{tG} = C_G^n \quad (47)$$

معمولاً مقدار n_G ، همراه با مقدار ثابت‌های سینتیک و جذب تخمین زده می‌شود.

روش کار

برای مدل‌سازی، از مدل سینتیکی براساس سازوکار نوع اول استفاده می‌شود. با فرض داشتن خوراک بدون ناخالصی (تقریباً قابل قبول) موارد زیر در نظر گرفته می‌شوند:

- کک مستقیماً در یک سازوکار تک مرحله‌ی روی سطح کاتالیزور تشکیل می‌شود.
- از کلیه‌ی واکنش‌های جانبی در سطح کاتالیزور صرف‌نظر می‌شود.
- واکنش هیدروژن زدایی از اتیل بنزن، در حضور بخار آب و کاتالیزور اکسید آهن انجام می‌گیرد.

جدول ۲. مدل‌های ارائه شده برای سرعت تشکیل کک.

$(dC_C/dt)_{net} = \exp(-\alpha_C C_C)(k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_r C_C^{1/2} / (\lambda + K_{H_2O} / P_{H_2})$	مدل اول (M۱)
$(dC_C/dt)_{net} = (\lambda - \alpha_C C_C)(k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_r C_C^{1/2} / (\lambda + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2})$	مدل دوم (M۲)
$(dC_C/dt)_{net} = \lambda / (\lambda + \alpha_C C_C) \cdot (k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_r C_C^{1/2} / (\lambda + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2})$	مدل سوم (M۳)
$(dC_C/dt)_{net} = \lambda / (\lambda + \alpha_C C_C) \cdot (k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_r C_C^{1/2} / (\lambda + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2})$	مدل چهارم (M۴)
$(dC_C/dt)_{net} = \exp(-\alpha_C C_C)(k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_1 C_C^{1/2} P_{H_2O} / (\lambda + k_{-1} / k_2 P_{H_2} + k_1 / k_2 P_{H_2O})$	مدل پنجم (M۵)
$(dC_C/dt)_{net} = (\lambda - \alpha_C C_C)(k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_1 C_C^{1/2} P_{H_2O} / (\lambda + k_{-1} / k_2 P_{H_2} + k_1 / k_2 P_{H_2O})$	مدل ششم (M۶)
$(dC_C/dt)_{net} = \lambda / (\lambda + \alpha_C C_C) \cdot (k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_1 C_C^{1/2} P_{H_2O} / (\lambda + k_{-1} / k_2 P_{H_2} + k_1 / k_2 P_{H_2O})$	مدل هفتم (M۷)
$(dC_C/dt)_{net} = \lambda / (\lambda + \alpha_C C_C) \cdot (k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_1 C_C^{1/2} P_{H_2O} / (\lambda + k_{-1} / k_2 P_{H_2} + k_1 / k_2 P_{H_2O})$	مدل هشتم (M۸)
$(dC_C/dt)_{net} = \exp(-\alpha_C C_C)(k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_1 C_C^{1/2} P_{H_2O} / (\lambda + k_1 / k_2 P_{H_2O} + K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}})$	مدل نهم (M۹)
$(dC_C/dt)_{net} = (\lambda - \alpha_C C_C)(k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_1 C_C^{1/2} P_{H_2O} / (\lambda + k_1 / k_2 P_{H_2O} + K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}})$	مدل دهم (M۱۰)
$(dC_C/dt)_{net} = \lambda / (\lambda + \alpha_C C_C) \cdot (k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_1 C_C^{1/2} P_{H_2O} / (\lambda + k_1 / k_2 P_{H_2O} + K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}})$	مدل یازدهم (M۱۱)
$(dC_C/dt)_{net} = \lambda / (\lambda + \alpha_C C_C) \cdot (k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_1 C_C^{1/2} P_{H_2O} / (\lambda + k_1 / k_2 P_{H_2O} + K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}})$	مدل دوازدهم (M۱۲)
$(dC_C/dt)_{net} = \exp(-\alpha_C C_C)(k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_2 P_{H_2O} C_C^{1/2} / ((\lambda + K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}}) \cdot (P_{H_2} / K_{H_2O} + k_1 / k_2) + P_{H_2O})$	مدل سیزدهم (M۱۳)
$(dC_C/dt)_{net} = (\lambda - \alpha_C C_C)(k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_2 P_{H_2O} C_C^{1/2} / ((\lambda + K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}}) \cdot (P_{H_2} / K_{H_2O} + k_1 / k_2) + P_{H_2O})$	مدل چهاردهم (M۱۴)
$(dC_C/dt)_{net} = \lambda / (\lambda + \alpha_C C_C) \cdot (k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_2 P_{H_2O} C_C^{1/2} / ((\lambda + K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}}) \cdot (P_{H_2} / K_{H_2O} + k_1 / k_2) + P_{H_2O})$	مدل پانزدهم (M۱۵)
$(dC_C/dt)_{net} = \lambda / (\lambda + \alpha_C C_C) \cdot (k_{St}K_{St} (P_{St} + P_{EB})) / (\lambda + (P_{EB} + P_{St})K_{St}) - k_2 P_{H_2O} C_C^{1/2} / ((\lambda + K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}}) \cdot (P_{H_2} / K_{H_2O} + k_1 / k_2) + P_{H_2O})$	مدل شانزدهم (M۱۶)

پایایی و اعتبار مدل‌ها براساس داده‌های مقادیر کک در تعادل دینامیکی برحسب زمان فرایند به دست می‌آید. برای محاسبه‌ی پایایی مدل‌ها از روش تحلیل واریانس یک طرفه و رگرسیون استفاده شده است. در این روش مقادیر F واریانس یک طرفه و ضرایب همبستگی و رگرسیون محاسبه می‌شود. برای این امر، مدل‌ها به فرم خطی نوشته شده و مقادیر متغیرها در معادله براساس داده‌های فشارهای جزئی محاسبه می‌شوند. تحلیل با SPSS و تحلیل مدل‌ها و نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که مدل پنجم دارای بالاترین مقدار F بوده و بنابراین این مدل به‌عنوان مدل مرجع در نظر گرفته می‌شود. در ضمن این مدل دارای ضریب همبستگی و رگرسیون یک بوده و از پایایی لازم و کافی

۴. از سایر سازوکارهای غیرفعال شدن کاتالیزور، از جمله مسموم شدن و... صرف‌نظر می‌شود.

۵. واکنش تشکیل کک به‌طور سری و موازی در نظر گرفته می‌شود.

۶. توان n_G برابر با $\frac{1}{3}$ در نظر گرفته می‌شود.

۷. به‌دلیل تشابه اتیل بنزن و استایرن، ثابت‌های جذب و سینتیک آنها برابر در نظر گرفته می‌شوند: $K_{St} = K_{EB}$, $k_{St} = k_{EB}$ برای به دست آوردن مقدار کک کاتالیست (C_C) برحسب زمان (t) از روش Runge - Kutta استفاده شده است. مدل‌ها در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

جدول ۴. تحلیل واریانس یک طرفه برای مدل ۱۶.

مدل	مجموع مربعات (کلی)	درجه آزادی (کلی)	متوسط مجذورها	F ضریب	درصد خطا
۱	۱۷,۴۱۴	۲۲۳	۲,۴۸۴	۱۹۲۶۵,۷۳۹	۰,۰۰۰
۲	۱۵,۵۵۶	۱۶۷	۳,۱۰۶	۱۸۰۶۴,۲۰۷	۰,۰۰۰
۳	۱۵,۶۰۰	۱۶۷	۳,۱۱۴	۱۸۱۲۷,۷۷۲	۰,۰۰۰
۴	۱۷,۴۵۰	۲۲۳	۲,۴۸۹	۱۹۳۱۵,۴۳۳	۰,۰۰۰
*۵	۱۸,۴۸۴	۲۷۹	۲,۰۵۱	۱۹۸۴۹,۴۲۴	۰,۰۰۰
۶	۱۶,۵۴۸	۱۹۵	۲,۷۵۳	۱۸۶۵۶,۱۰۴	۰,۰۰۰
۷	۱۵,۶۰۰	۱۶۷	۳,۱۱۴	۱۸۱۲۷,۷۷۲	۰,۰۰۰
۸	۱۷,۴۵۰	۲۲۳	۲,۴۸۹	۱۹۳۱۵,۴۳۳	۰,۰۰۰
۹	۱,۲۰۲	۱۹۵	۰,۱۹۸	۳۲۳۲,۷۱۶	۰,۰۰۰
۱۰	۱,۳۴۶	۲۵۱	۰,۱۶۷	۳۴۹۸,۲۱۲	۰,۰۰۰
۱۱	۱۴,۷۴۳	۱۶۷	۲,۹۲۸	۴۵۹۵,۵۸۳	۰,۰۰۰
۱۲	۱۷,۰۰۲	۲۲۳	۲,۴۱۴	۵۰۵۲,۰۰۹	۰,۰۰۰
۱۳	۱۸,۹۲۹	۳۰۷	۱,۸۹۰	۱۹۳۳۴,۵۹۲	۰,۰۰۰
۱۴	۱۷,۹۴۰	۲۵۱	۲,۲۳۹	۱۹۲۰,۱۶۸۶	۰,۰۰۰
۱۵	۱۶,۶۰۳	۱۹۵	۲,۷۶۲	۱۸۴۶۶,۶۲۷	۰,۰۰۰
۱۶	۱۸,۰۲۴	۲۵۱	۲,۲۵۰	۱۹۳۳۴,۵۹۲	۰,۰۰۰

* مدل مرجع

جدول ۵. پارامترهای سینتیکی محاسبه شده براساس داده‌های آزمایشگاهی.

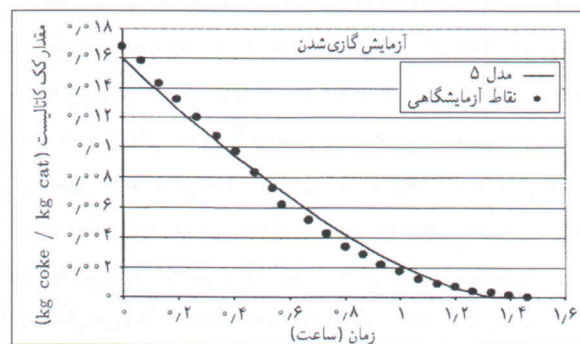
k_1 ($kmol/kg_{cat}/hr$)	k_{-1} ($kmol/kg_{cat}/hr$)	k_2 ($kmol/kg_{cat}/hr$)
$7,0839 \times 10^{13}$	$1/240.18 \times 10^{-86}$	$2/98157 \times 10^{-27}$
$\exp(-27063/94/T)$	$\exp(179475/199/T)$	$\exp(56958/788/T)$
$a_C(kg_{cat}/kg_{coke})$	$k_{St}(kmol/kg_{cat}/hr)$	$K_{St}(1/atm)$
۱۱۷,۶۳۸	$2/0.31343 \times 10^{11}$	$3/40.56 \times 10^{-1}$
	$\exp(-26150/603/T)$	$\exp(3066/69/T)$

$904^\circ K$ نشان داده شده‌اند. در ضمن مقدار کک کاتالیست برحسب زمان محاسبه شده است. چنان که از منحنی‌ها پیداست، و نیز براساس تحلیل‌های آماری که از پایایی و اعتبار کافی با خطای کم‌تر از ۱٪ برخوردار است، مدل پیش‌بینی شده با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت کامل دارد. و در شکل ۱ در منحنی گازی شدن، دو ناحیه قابل بحث است: منطقه‌ی که در آن سرعت گازی شدن ثابت است و کاهش خطی مقدار کک کاتالیست را با زمان نشان می‌دهد، و منطقه‌ی دوم که کاهش سرعت گازی شدن را برای مقادیر پایین کک نشان می‌دهد. سرعت گازی شدن با افزایش فشار جزئی بخار و دما افزایش می‌یابد، در حالی که با افزایش فشار جزئی هیدروژن نسبتاً کاهش می‌یابد.

برخوردار است. نتیجه‌گیری کلی و مقایسه‌ی ضرایب رگرسیون و تحلیل واریانس یک طرفه ۱۶ مدل به ترتیب در جدول‌های ۳ و ۴ آورده شده است. در مدل مرجع پنج پارامتر سینتیکی ($k_{St}, K_{St}, k_1, k_{-1}, k_2$) وجود دارند که تابعی از دما هستند و مقادیر آنها در جدول ۵ آورده شده است. در شکل ۱ نقاط آزمایشگاهی گازی شدن و منحنی بر اساس مدل مرجع و پارامترهای محاسبه شده نشان داده شده‌اند و در شکل‌های ۲ و ۳ نقاط آزمایشگاهی تشکیل کک و منحنی محاسبه شده براساس مدل مرجع و پارامترهای محاسبه شده در دو دمای $873^\circ K$ و

جدول ۳. مقادیر تحلیل رگرسیون برای مدل ۱۶.

مدل	ضریب رگرسیون R	ضریب رگرسیون Square R	ضریب رگرسیون Adjusted Square R	خطای استاندارد
۱	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۰۴۵۴۲۰۵۲
۲	۱,۰۰۰	۰,۹۹۹	۰,۹۹۹	۰,۰۰۰۰۰۶۹۴۹۸۳۸۷
۳	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۰,۰۰۰۰۱۰۹۸۸۷۱۲
۴	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۹۱۷۸۶۴۲
۵	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۰۱۸۲۱۹۹
۶	۱,۰۰۰	۰,۹۹۹	۰,۹۹۹	۰,۰۰۰۰۰۴۳۱۸۴۷۰
۷	۰,۹۹۴	۰,۹۸۹	۰,۹۸۷	۰,۰۰۰۱۸۴۳۱۹۰۰۷
۸	۰,۹۹۷	۰,۹۹۴	۰,۹۹۳	۰,۰۰۰۱۳۶۰۶۹۳۹۳
۹	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۰۵۲۷۶۴۴
۱۰	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۰۱۷۰۶۵۳
۱۱	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۰,۰۰۰۰۱۷۸۷۹۵۲۲
۱۲	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۰,۰۰۰۰۱۳۹۱۹۵۶۴
۱۳	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۵۶۰۰۶۸۸
۱۴	۱,۰۰۰	۰,۹۹۹	۰,۹۹۹	۰,۰۰۰۰۷۱۱۱۲۳۵۰
۱۵	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۶۳۸۶۶۴۴
۱۶	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۱,۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۶۳۹۴۹۰۳

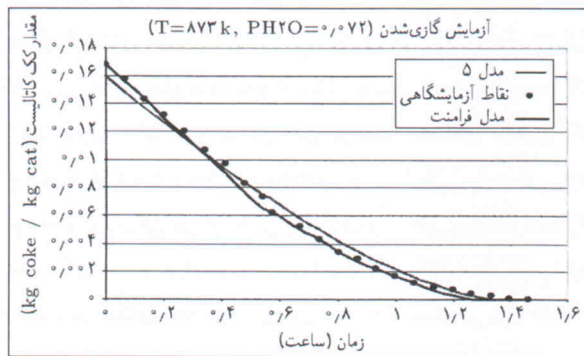


شکل ۱. نقاط آزمایشی و منحنی محاسبه شده مقدار کک کاتالیست برحسب زمان در گازی شدن براساس مدل پنجم.

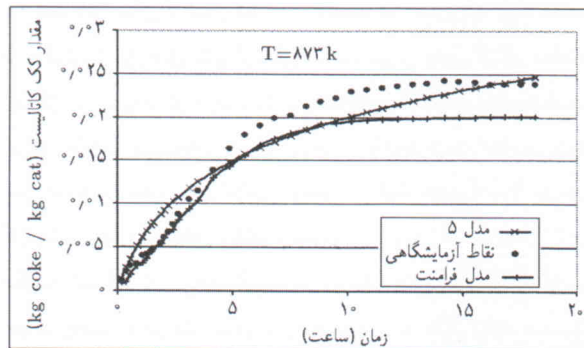
در ضمن برای امتحان مقدار $\frac{1}{3}$ برای n_G ضرایب رگرسیون مقادیر مختلف n_G را محاسبه شده و بر اساس آنچه که در جدول ۶ مشخص است، ضریب رگرسیون برای مقدار $\frac{1}{3}$ دارای بالاترین مقدار بوده و اعتبار لازم و کافی دارد.

بحث و نتیجه‌گیری

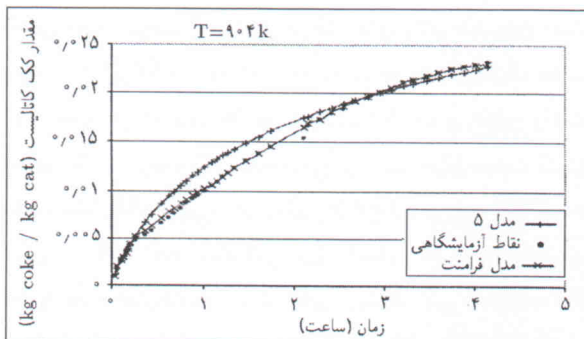
چنان که ذکر شد،^[۱] فرامنت برای مدل تشکیل کک روی کاتالیزور استایرن و مدل گازی شدن، معادلات ۱ تا ۳ را ارائه کرده است که با مدل پنجم در آزمایش گازی شدن و تشکیل کک قابل مقایسه است. این مقایسه در شکل‌های ۴ و ۵ و ۶ نشان داده شده است.



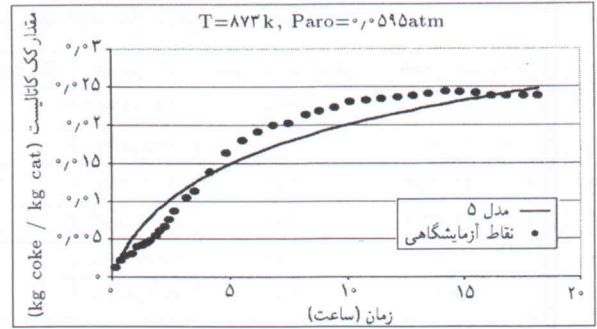
شکل ۴. مقایسه‌ی مدل پنجم با مدل فرامنت در آزمایش گازی شدن.



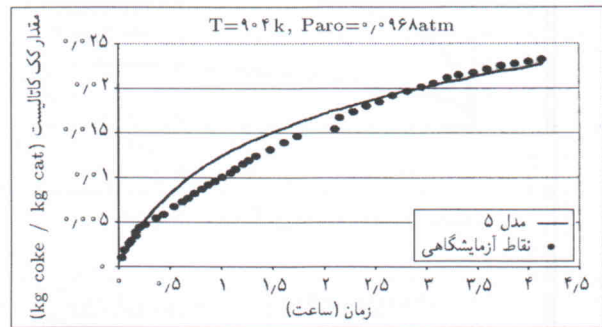
شکل ۵. مقایسه‌ی مدل پنجم با مدل فرامنت در آزمایش تشکیل کک.



شکل ۶. مقایسه‌ی مدل پنجم با مدل فرامنت در آزمایش تشکیل کک.



شکل ۲. نقاط آزمایشی و منحنی محاسبه شده مقدار کک کاتالیست بر حسب زمان بر اساس مدل پنجم در آزمایش تشکیل کک، بدون حضور گازی شدن در دمای $873^{\circ}K$.



شکل ۳. نقاط آزمایشی و منحنی محاسبه شده مقدار کک کاتالیست بر حسب زمان بر اساس مدل پنجم در آزمایش تشکیل کک، بدون حضور گازی شدن در دمای $904^{\circ}K$.

جدول ۶. ضرایب رگرسیون مقادیر مختلف n_G .

$\frac{1}{n_G}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$ *	$\frac{1}{2}$	n_G
0.872	0.981	0.936	0.987	0.993	0.948	R
0.5	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	n_G
0.904	0.989	0.989	0.786	0.812	0.978	R
$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$ *	$\frac{1}{2}$	n_G

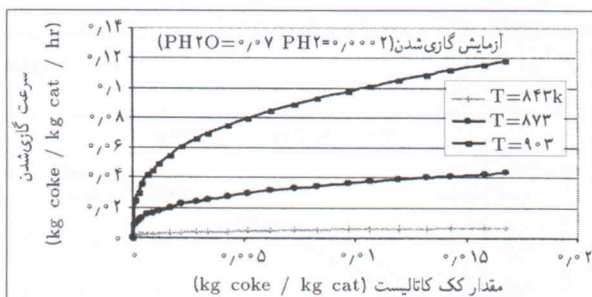
تذکر: ضریب R مربوط به فرمول $(1-n_G)C_C = -r_G^*(1-n_G)*t + A$ است.

• مقدار $n_G = \frac{1}{3}$ بالاترین مقدار ضریب رگرسیون را دارد.

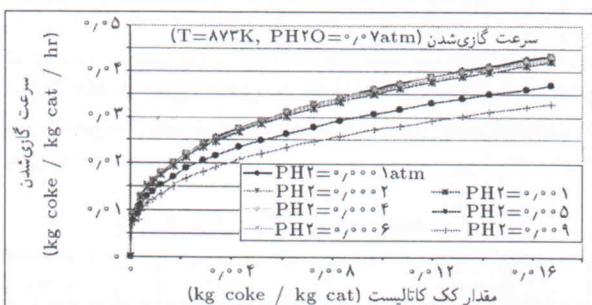
در حالتی که تشکیل کک و گازی شدن به طور همزمان رخ می‌دهد، سرعت خالص تشکیل کک به طور ناهم‌بند با مقدار کک تغییر می‌کند. برای مقادیر کافی کک، سرعت خالص تشکیل به سمت مقدار صفر میل می‌کند و بین تشکیل کک و گازی شدن تعادل دینامیکی به وجود می‌آید. سرعت خالص تشکیل با افزایش دما و فشار جزئی آروماتیک‌ها افزایش می‌یابد، اما سرعت خالص تشکیل کک با افزایش مقدار استایرن در خوراک به شدت افزایش می‌یابد و با افزایش فشار جزئی هیدروژن به شدت کاهش می‌یابد.

جدول ۷. ضرایب همبستگی و تحلیل واریانس یک طرفه مدل مرجع و مدل فرامنت.

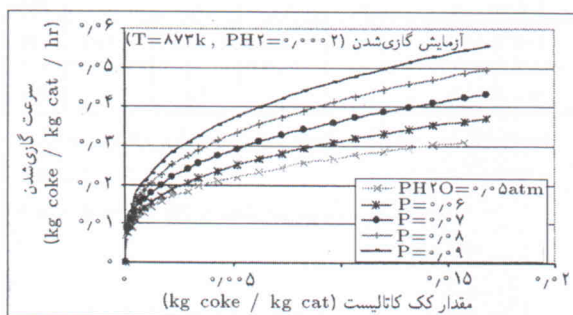
مدل	ضریب رگرسیون R	ضریب رگرسیون R Square	ضریب F	ضریب همبستگی	خطای استاندارد
مرجع (شکل ۳-۴)	۰٫۹۹۰	۰٫۹۸۰	۹۳۱٫۴۶۸	۰٫۹۹۰	۰٫۰۵۹۸۳۹۹
فرامنت (شکل ۳-۴)	۰٫۹۶۶	۰٫۹۳۲	۲۸۹٫۹۳۹	۰٫۹۶۶	۰٫۱۲۰۰۱۳
مرجع (شکل ۴-۴)	۰٫۹۸۱	۰٫۹۶۳	۹۰۹٫۲۸۸	۰٫۹۸۱	۰٫۰۰۱۶۸۶۵۶
فرامنت (شکل ۴-۴)	۰٫۹۹۷	۰٫۹۹۴	۶۰۶۹٫۶۷۴	۰٫۹۹۷	۰٫۰۰۰۶۶۳۳۲
مرجع (شکل ۴-۵)	۰٫۹۸۸	۰٫۹۷۶	۱۶۶۷٫۰۶۱	۰٫۹۸۶	۰٫۰۰۰۱۱
فرامنت (شکل ۴-۵)	۰٫۹۹۹	۰٫۹۹۹	۳۳۳۵۷٫۲۱	۰٫۹۹۹	۰٫۰۰۰۲۴۸۷



شکل ۷. سرعت گازی شدن در دماهای مختلف.



شکل ۸. سرعت گازی شدن در فشارهای مختلف هیدروژن.



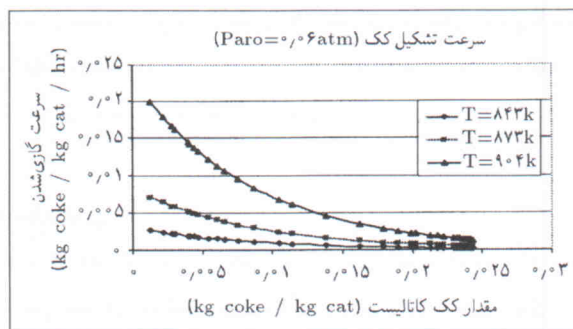
شکل ۹. سرعت گازی شدن در فشارهای مختلف بخار آب.

در مدل فرامنت، ثابت‌های جذب هیدروژن و بخار آب در معادله وجود دارند که باعث پیچیدگی معادله می‌شود. در مدل گازی شدن، مدل پنجم دارای سادگی بالا است و براساس تحلیل همبستگی مطابق جدول ۷ دارای ضریب همبستگی بالاتری است. در مدل تشکیل کک نیز، مطابق شکل‌های ۵ و ۶، مدل فرامنت در دو دمای مختلف نتایج بهتری نشان می‌دهد. در مدل فرامنت، معادله‌ی تشکیل کک چند متغیری است و حل این معادلات را با مشکل مواجه می‌سازد. ثابت‌های سینتیکی در دو بخش رشد کک و تشکیل پیشگام کک ارائه شده و گروه جذب دارای توان کسری است. در مقابل، مدل پنجم ساده است و نیز خطای محاسبه‌ی آن کمتر از ۰٫۱٪ است. می‌توان گفت که این مدل کارایی بهتری دارد.

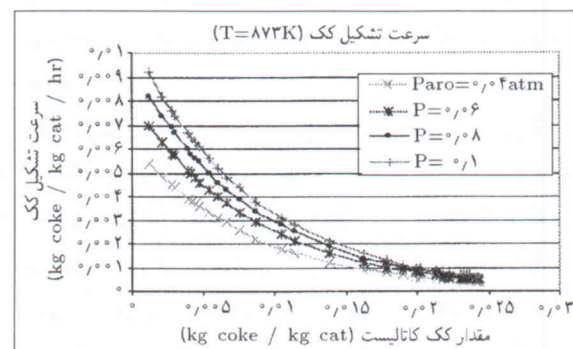
واضح است که در دماهای بالا، سرعت گازی شدن افزایش می‌یابد. این پدیده در شکل ۷ نشان داده شده است. در ضمن باید توجه داشت که واکنش تبدیل اتیل بنزن گرمایر است و میزان تبدیل آن در دماهای بالا افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، در دماهای بالا واکنش‌های شکست سریع‌تر تشکیل می‌شوند و نیز طراحی راکتور با محدودیت انجام می‌شود. پس انتخاب دمای بهینه الزامی است. در شکل‌های ۸ و ۹ سرعت گازی شدن در فشارهای مختلف هیدروژن، و بخار آب در دمای ثابت مقایسه شده است. سرعت گازی شدن در فشارهای بالای بخار، افزایش خواهد یافت، و در فشارهای پایین هیدروژن، به دلیل تولید هیدروژن طی واکنش گازی شدن، این سرعت کاهش خواهد یافت. این نتایج در شکل‌های ۸ و ۹ ثابت شده است. نتیجه‌ی دیگر حاصل از شکل ۸، کاهش شدید سرعت گازی شدن در فشارهای بالای هیدروژن، است. سرعت تشکیل کک نیز در دما و فشارهای مختلف آروماتیک مقایسه شده است. در دماهای بالا، واکنش‌های شکست و بنابراین واکنش تشکیل کک با سرعت بالاتری انجام می‌گیرند؛ پس میزان سرعت تشکیل کک و مقدار کک کاتالیزور در دمای بالا افزایش می‌یابد. این نکته در شکل ۱۰ ثابت شده است. اتیل بنزن و استایرن در نقش واکنش‌گر و حد واسط واکنش‌های شکست ظاهر می‌شوند. پس فشارهای بالای آروماتیک نیز باعث افزایش سرعت تشکیل کک خواهد شد که این مطلب نیز در شکل ۱۱ ثابت شده است. یکی از فرضیات مدل پنجم،

برابری ثابت‌های جذب استایرن و اتیل بنزن است. بنابراین در مقادیر مختلف میزان تبدیل اتیل بنزن، سرعت تشکیل کک باید برابر باشد. در شکل ۱۲ سرعت تشکیل کک برحسب زمان ارائه شده، و در شکل ۱۳ نیز مقدار آن در مقادیر مختلف میزان تبدیل محاسبه شده است. پیداست که سرعت تشکیل کک و مقدار آن در مقادیر مختلف میزان

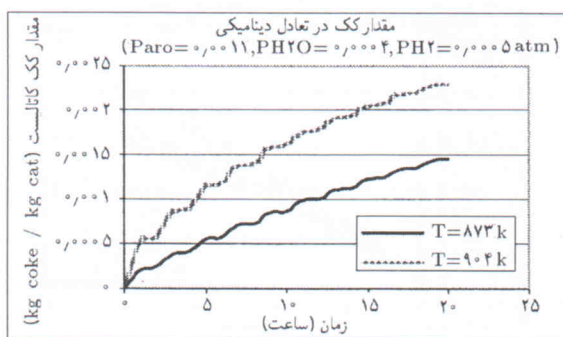
تبدیل، مقدار نسبتاً ثابتی دارد. از دیگر موارد مهم، تعیین مقدار کک در تعادل دینامیکی و تعیین سرعت خالص تشکیل کک است. نمونه‌یی از مقدار کک متعادل دینامیکی و سرعت خالص تشکیل کک در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ در دو دمای مختلف نشان داده شده است. آنچه که از منحنی‌ها بر می‌آید، این است که مقدار کک در تعادل دینامیکی به طور نامنظم با زمان تغییر می‌کند و در دماهای بالاتر، این مقدار بیشتر است. سرعت خالص تشکیل کک نیز به طور نامنظم با زمان تغییر می‌کند و در جایی که سرعت گازی شدن با سرعت تشکیل کک برابر می‌شود، این سرعت به سمت صفر میل می‌کند. در شکل ۱۶ مقدار کک متعادل دینامیکی برحسب زمان در فشارهای مختلف بخار آب، و



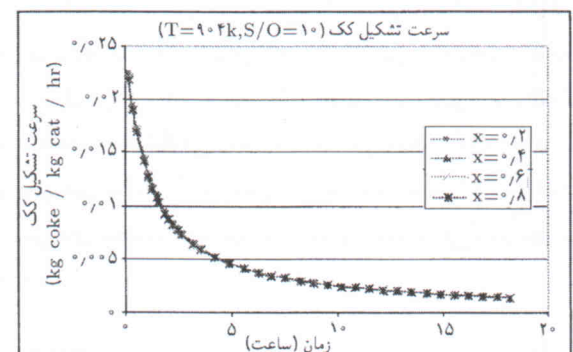
شکل ۱۰. سرعت تشکیل کک در دماهای مختلف.



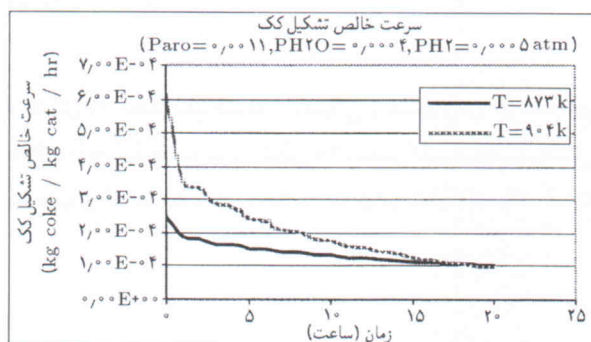
شکل ۱۱. سرعت تشکیل کک در فشارهای مختلف آروماتیک.



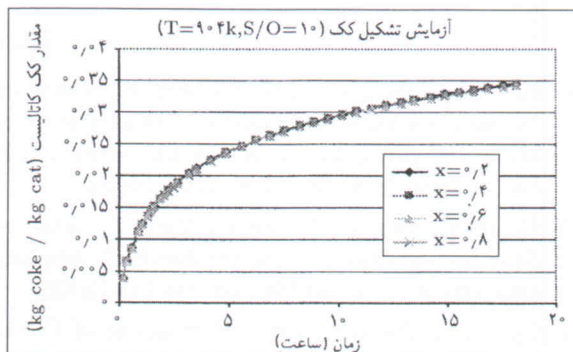
شکل ۱۴. مقدار کک متعادل دینامیکی برحسب زمان در دو دمای مختلف.



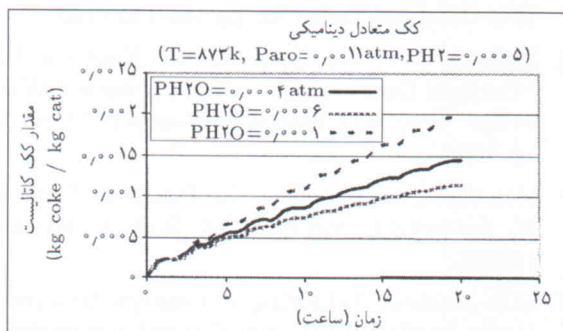
شکل ۱۲. سرعت تشکیل کک در مقادیر مختلف میزان تبدیل اتیل بنزن برحسب زمان.



شکل ۱۵. سرعت خالص تشکیل کک برحسب زمان در دو دمای مختلف.



شکل ۱۳. مقدار کک کاتالیست در مقادیر مختلف میزان تبدیل اتیل بنزن برحسب زمان.



شکل ۱۶. مقدار کک متعادل دینامیکی برحسب زمان در فشار مختلف بخار آب.

براساس مطالب ذکر شده، مقدار کک متعادل دینامیکی به‌طور نامنظم با افزایش فشار بخار آب کاهش می‌یابد و با افزایش فشار آروماتیک‌ها و هیدروژن بطور نسبتاً نوسانی افزایش می‌یابد.

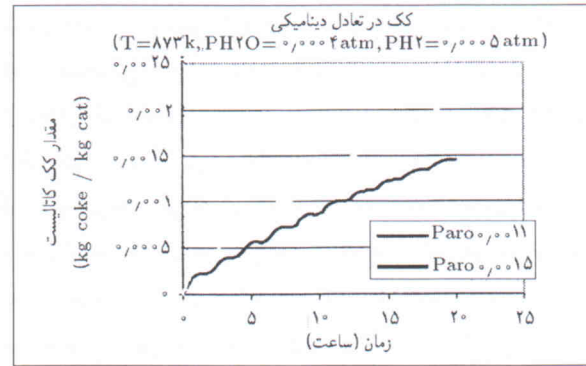
جمع‌بندی

چنان‌که ذکر شد، تشکیل کک روی کاتالیزور تک‌پار استاین از جمله عوامل مهم در غیرفعال شدن کاتالیزور است. برای تعیین میزان کک تشکیل شده و پارامترهای سینتیکی، مشخص شدن زمان غیرفعال شدن، و تعیین میزان تأثیر‌گذاری شدن بر تشکیل کک و زمان غیرفعال شدن و تأثیر روی میزان تبدیل، مدل‌سازی تشکیل کک و گازی شدن انجام شد.

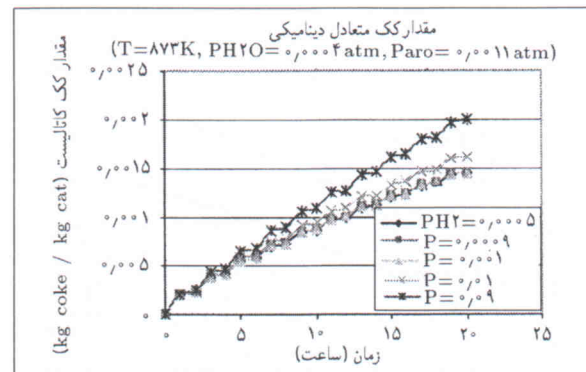
در مدل‌سازی این پدیده، از سازوکار تک‌مرحله‌ای تشکیل کک در دانه‌ی کاتالیزور استفاده شد و برای هر کدام از توابع سرعت اولیه‌ی گازی شدن و غیرفعال شدن کاتالیزور، چهار تابع در نظر گرفته شد. با تلفیق مدل گازی شدن و مدل تشکیل کک، ۱۶ مدل به‌دست آمد که با تحلیل آماری و با استفاده از روش واریانس یک طرفه، مدل بالاترین ضریب F ، به عنوان مدل مرجع انتخاب شد. در مدل مرجع، تابع نمایی برای تابع غیرفعال شدن به‌دست آمد. پیداست که فرضیه‌ی حالت شبه پایدار برای کل سطوح واسطه برای واکنش گازی شدن دارای سازگاری است. براساس داده‌های تعادلی، پارامترهای سینتیکی برای مدل مرجع محاسبه شد. برای اطمینان از تطبیق مدل انتخابی با داده‌های آزمایشگاهی، مقایسه‌ی واکنش تشکیل کک در دو دما و مقایسه‌ی واکنش گازی شدن در یک دما انجام شد که براساس منحنی‌های به‌دست آمده، مدل با داده‌های آزمایشگاهی کاملاً مطابقت دارد.

منابع

1. Kris R., Devoldere and Gilbert F., Froment "Coke Formation and Gasification in The Catalytic Dehydrogenation of Ethyl benzene", Ind. Eng. Chem. Rex. 38, 2626-2633 (1999).
2. Garry R., Meimo, P., Govind Mnon, "Catalyst deactivation phenomenon production", Applied catalysis A: General 198, pp.103-114 (2000).
3. Calvin H. Barholomew, "Mechanism of Catalyst Dectivation" Applied catalysis A: General 212, pp.17-60 (2001).
4. Pio Forzatti, Luda Lieti, "Catalyst Deactiva-



شکل ۱۷. مقدار کک متعادل دینامیکی برحسب زمان در فشار مختلف آروماتیک.



شکل ۱۸. مقدار کک متعادل دینامیکی برحسب زمان در فشار مختلف هیدروژن.

در شکل ۱۷ مقدار کک متعادل دینامیکی برحسب زمان در فشارهای مختلف آروماتیک‌ها، و نیز در شکل ۱۸، مقدار کک متعادل دینامیکی برحسب زمان در فشارهای مختلف هیدروژن نشان داده شده است.

tion Catalysis Today 52, pp.165-181 (1999).

5. Moulijn, J.A., Van Diepen, A.E., Kapteijn, F., "Catalyst Deactivation: is it predictable? What to do?" Applied Catalyst A: General 212, pp.3-16 (2001).
6. Heterogenous Catalysis In Practice, Charles N. Satterfield, McGraw-Hill Book Company, (1980).
7. G.F. Froment, "Modeling of Catalyst Deactivation", Applied Catalyst A: General 212, pp.117-128 (2001).
8. Chemical Reactor Analysis and Designe, G.F.

- Froment and Kenneth B. Bischoff, John Wiley & Sons, pp. 284-300 (1997).
9. A.O.E. Beyne and G.f. froment, "A Percolation approach for the modeling of deactivation of zeolite catalysis by coke formation", *Chemical Engineering Science* **45**, (3), pp.2089 (1990).
 10. A.O.E. Beyne and G.f. froment, "A Percolation approach for the modeling of deactivation of zeolite catalysis by coke formation :Diffusional limitations and finite rate of coke growth", *Chemical Engineering Science* **48**, (3), pp. 503-511 (1993).
 11. G.f. froment, "A Quantitative approach of catalyst deactivation by coke formation", B.Delmone and G.f. froment (Editors), *Catalyst Deactivation*, 1980 Elsevier Scientific Publishing Company.
 12. Antoon O.E. Beyne, Gilbert F. Froment, "The effect of pore blockage on the diffusivity in ZSM5: a percolation approach", *Chemical Engineering Journal* **82** pp. 281-290 (2001).
 13. F.Cavani, F.Trifiro, "Alternative Process for Production of styrene", *Applied Catalysis A: General* **133**, pp. 219-239 (1995).

