

# مدل‌سازی و شبیه‌سازی راکتورهای جریان شعاعی هیدروژن‌زدایی پروپان و بررسی اثر تشکیل کک

امیرحسین عودی<sup>۱</sup>، مجید حاجتی‌پور<sup>۲\*</sup> و شیوا یارمحمدیان<sup>۳</sup>

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، ایران

۲- گروه مهندسی کنترل، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه کاشان، ایران

۳- مهندسی شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۲۲

## چکیده

به دلیل تقاضای زیاد در صنایع پتروشیمی، در سال‌های اخیر، هیدروژن‌زدایی کاتالیستی از پارافین‌ها مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. مدل‌سازی و شبیه‌سازی راکتورهای جریان شعاعی هیدروژن‌زدایی پروپان در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفته است. این فرآیند در ۴ راکتور آدیاباتیک جریان شعاعی با بستر متحرک انجام می‌گیرد و از گرم‌کن‌های میانی، جهت تأمین گرمای واکنش، و یک مبدل حرارتی خوراک استفاده می‌شود. معادلات جرم و انرژی به همراه معادلات سینتیکی واکنش‌ها همزمان حل شد و نتایج حاصل از شبیه‌سازی راکتورها در نرم‌افزار Polymath.v6 با میانگین خطای نسبی ۰/۷۲٪ تطابق خوبی با داده‌های صنعتی دارد. همچنین میزان انتخاب‌پذیری پروپیلن نسبت به پروپان در راکتور چهارم ۵۳٪ بدست آمد. با مدل‌سازی و شبیه‌سازی راکتورها مشخص شد که به دلیل ایجاد کک روی کاتالیست‌ها و افت فعالیت کاتالیست‌ها در هر راکتور، به تدریج میزان تبدیل و افت دما در هر راکتور کاهش یافته و میزان تبدیل پروپان در راکتور اول ۶۱٪، در راکتور دوم ۱۵٪، در راکتور سوم ۱۱٪ و در راکتور چهارم ۵٪ کاهش می‌یابد.

**کلمات کلیدی:** هیدروژن‌زدایی پروپان، مدل‌سازی و شبیه‌سازی، فعالیت کاتالیست، میزان تبدیل، راکتورهای جریان شعاعی.

## مقدمه

هیدروژن‌زدایی از پارافین‌ها به دو روش کاتالیستی و اکسایشی صورت می‌گیرد. هیدروژن‌زدایی کاتالیستی، واکنشی گرماگیر و هیدروژن‌زدایی اکسایشی، واکنشی گرمازا همراه با تولید آب است. هیدروژن‌زدایی کاتالیستی پارافین‌ها برای تولید الفین‌ها، به صورت تجاری از اواخر سال ۱۹۳۰ به‌کار گرفته شد، در حالی که هیدروژن‌زدایی

هیدروژن‌زدایی هیدروکربن‌ها یک فرآیند تجاری مهم به شمار می‌آید، زیرا تقاضاهای زیادی برای هیدروکربن‌های هیدروژن‌دار شده در ساخت محصولات شیمیایی گوناگون وجود دارد.

\*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: [hajatipour@kashanu.ac.ir](mailto:hajatipour@kashanu.ac.ir)  
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/PR.2022.4697.3109)

مقایسه نتایج مدل و داده‌های صنعتی نشان داد که مدل ارائه شده به خوبی نتایج صنعتی را تأیید می‌کند. بیژنی و همکارش [۵] نیز یک مدل ساده برای عملکرد یک راکتور بستر متحرک با جریان شعاعی توسعه داده شده، ارائه دادند. مطالعه آن‌ها تأثیر پارامترهای عملیاتی مهم بر عملکرد یک راکتور بستر متحرک در هیدروژن‌زدایی آلکان‌های سبک را نشان داد. هیدروژن‌زدایی کاتالیستی پروپان، واکنشی گرماگیر است و در حضور کاتالیست فلزهای نجیب یا سنگین مانند پلاتین و یا کرومیا انجام می‌شود. برای حصول درصد تبدیل بیشتر بایستی دما بالا و فشار کم باشد. در صنعت استفاده از دماهای خیلی بالا به دلیل افزایش واکنش‌های جانبی که می‌تواند منجر به تولید محصولات جانبی ناخواسته و تشکیل کک بیش از حد مجاز شوند، محدود می‌شود. شرایط واکنش برای یک واحد صنعتی °C ۵۰۰-۶۸۰ و ۱۵ psia تخمین زده می‌شود. مسئله مهم دیگر تشکیل کک و غیرفعال شدن کاتالیست است که احیاء سریع و متناوب بستر کاتالیست همراه با سوزاندن کک را الزامی می‌کند [۶]. چاین و همکاران [۷] فرآیند هیدروژن‌زدایی پروپان را در یک راکتور بستر متحرک شعاعی به صورت سینتیکی مدل کردند. آن‌ها نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی را با داده‌های صنعتی مقایسه کردند. این نتایج نشان داد که درصد تبدیل خروجی از راکتور اول تا چهارم به ترتیب ۳/۷۲٪، ۱/۵۸٪، ۰/۸۳۴٪ و ۳/۵۹۵٪ از داده‌های صنعتی انحراف دارند. میرابوبالبی و همکاران [۸] یک مدل برای هیدروژن‌زدایی پروپان به پروپیلن در یک راکتور جریان شعاعی با کاتالیزور Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مورد بررسی قرار دادند. مدل نشان داد که فعالیت کاتالیزور بسیار وابسته به زمان است. فرجو و همکاران [۹] تأثیر دما و زمان ماند را بر درصد تبدیل پروپان مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که دمای راکتور تأثیر بسزایی در درصد تبدیل پروپان دارد، به طوری که با افزایش دمای راکتور به

اکسایشی پارافین‌ها هنوز تجاری نشده است. در طول جنگ جهانی دوم، هیدروژن‌زدایی کاتالیستی بوتان بر روی کاتالیست‌های کروم بر پایه‌ی آلومینا برای تولید بوتن، سپس دیمریزه شده به اکتان و در نهایت هیدروژن‌دار شدن به اکتان برای تولید سوخت هواپیما با عدد اکتان بالا به کار رفته است [۸].

در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی بر روی مدل‌سازی، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی راکتورهای هیدروژن‌زدایی پارافین‌ها انجام شده است. وفاجو و همکاران [۲] یک مدل راکتور برای هیدروژن‌زدایی پارافین‌های سنگین برای یک واحد صنعتی ارائه دادند، اما به دلیل اینکه اطلاعات دقیق برای ثابت‌های سرعت مراحل مختلف واکنش در سازوکار کلی وجود نداشت، آن‌ها برای بدست آوردن پارامترهای بهینه با استفاده از داده‌های واحد، از روش نلد-مید (سیمپلکس سرایشی) استفاده کردند. پارامترهای بهینه شده مدل آن‌ها، با اطلاعاتی که برای یک کاتالیزور مشابه در مقالات گزارش شده بود، مطابقت خوبی داشت و عملکرد مدل رضایت‌بخش بود. در فرآیند هیدروژن‌زدایی از آلکان‌ها معمولاً از راکتورهای جریان شعاعی استفاده شده است که در این پژوهش‌ها سازوکار واکنش‌ها، تأثیرات پارامترهایی مثل دما، زمان ماند و انتخاب‌پذیری محصول مورد نظر به صورت آزمایشگاهی و مدل‌سازی مورد بررسی قرار گرفته است. فارسی و همکاران [۳] تولید ایزوبوتان در راکتورهای جریان شعاعی تحت شرایط حالت پایدار را مدل‌سازی و بهینه‌سازی کردند. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه درصد تبدیل ایزوبوتان خروجی از راکتور سوم در حدود ۴۰/۱٪ است، که در مقایسه با شرایط معمولی ۴/۶۴٪ بهبود یافته است. فارسی [۴] فرآیند هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان را با در نظر گرفتن کاهش فعالیت کاتالیست به صورت دینامیکی مدل کرد. نتایج مدل نشان داد که دما و ترکیب خوراک ورودی، مهم‌ترین عوامل اغتشاش در راکتور می‌باشند.

برای اثبات مدل و فرضیات در نظر گرفته شده نتایج شبیه سازی با اطلاعات صنعتی [۸ و ۷] مقایسه شد، و همچنین نمودارهای مربوط به تغییرات میزان تبدیل پروپان و دما در جهت شعاع راکتور، انتخاب پذیری پروپیلن بر اساس پروپان و اثر تشکیل کک بر عملکرد راکتور مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

## تئوری

### سینتیک واکنش

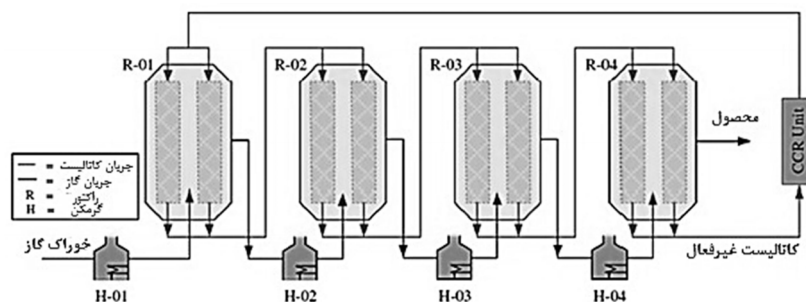
سه واکنش اصلی در راکتورهای هیدروژن زدایی پروپان در حضور کاتالیست پلاتین بر پایه آلومینا، عبارتند از هیدروژن زدایی پروپان (واکنش ۱)، کراکینگ پروپان (واکنش ۲) و هیدروژن دار شدن اتیلن (واکنش ۳) [۱۱].



روابط مربوط به سینتیک واکنشها در جدول ۱ آورده شده است. همچنین به ترتیب، اطلاعات مربوط به واکنشها در جدول ۲، اطلاعات مربوط به سینتیک واکنشها در جدول ۳ و اطلاعات مربوط به فعالیت کاتالیست در جدول ۴ آورده شده است. لازم به ذکر است که در روابط به ترتیب،  $a$  فعالیت کاتالیست،  $P_i$  فشار جزئی هر یک از اجزاء  $T$ ،  $(kPa)$  دمای راکتور  $(K)$ ،  $k$  ثابت سرعت واکنشها  $(kPa^{-1} \cdot kmol \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1})$ ، انرژی فعال سازی  $(kJ \cdot mol^{-1})$ ،  $C_m$  کک تک لایه  $(mg \text{ Cat})^{-1} \cdot (mg \text{ Coke})$ ،  $C_M$  کک چند لایه  $(mg \text{ Coke} \cdot (mg \text{ Cat})^{-1})$ ، بیشینه مقدار غلظت کک تک لایه  $(mg \text{ Coke} \cdot (mg \text{ Cat})^{-1})$  و  $t$  زمان  $(h)$  می باشد.

اندازه ی  $40 \text{ K}$  درصد تبدیل پروپان به اندازه  $10$  درصد افزایش یافت. درویشی و همکاران [۱۰] قابلیت انجام هیدروژن زدایی کاتالیزوری پروپان به پروپیلن در مقیاس بزرگ را مورد تجزیه و تحلیل قرار دادند. نتایج نشان داد که عملیات راکتور قابل پیش بینی است به شرط آن که نقاط دارای انتقال حرارت بالا در واحد حجم راکتور و فشارهای جزئی اکسیژن از میزان کم تا متوسط حفظ شود. در حال حاضر، چندین فرآیند هیدروژن زدایی پروپان تجاری شده است، از جمله الفلکس، Catofin و ASTR. این فرآیندهای تجاری به طور گسترده در سراسر جهان مورد استفاده قرار گرفته اند و سالانه میلیون ها تن پروپیلن تولید می کنند. با این حال، این فرآیندها هنوز می توانند در برخی جنبه ها تا حد زیادی بهبود یابند. فرآیند الفلکس متعلق به شرکت UOP، پارافین های سه الی چهار کربنه را روی کاتالیست پلاتین در حضور هیدروژن، با استفاده از راکتورهای آدیاباتیک بستر متحرک همراه با سیستم احیاء جداگانه هیدروژن زدایی می کند. بخش واکنش این فرآیند (شکل ۱)، از چهار راکتور بستر متحرک با جریان شعاعی، که از نظر خوراک سری هستند، و گرمکن های میانی، جهت تأمین گرمای واکنش، و یک مبدل حرارتی خوراک تشکیل شده است. هیدروژن زدایی در فاز گاز بر روی کاتالیست پلاتین در دمای  $525-700 \text{ }^\circ\text{C}$  و در فشار اندکی بالاتر از اتمسفر انجام می شود [۱۱].

در این پژوهش مدل سازی و شبیه سازی فرآیند هیدروژن زدایی پروپان بر اساس قوانین جرم و انرژی و برپایه روابط سینتیکی اصلی واکنش انجام شد و سپس تأثیر ایجاد کک بر روی عملکرد راکتورها بررسی شد.



شکل ۱ شماتیک بخش واکنش فرآیند الفلکس [۷]

جدول ۱ سینتیک واکنش‌ها

شماره واکنش	رابطه تجربی	شماره معادله	مرجع
(۱)	$-r_1 = \frac{ak_1 \left( P_{C_3H_6} - \frac{P_{C_3H_6} P_{H_2}}{K_{eq}} \right)}{1 + \left( \frac{P_{C_3H_6}}{k_{C_3H_6}} \right)}$	(۴)	[۱۲]
(۱)	$K_{eq} = \exp(20.5596 - 14.278/T)$	(۵)	[۷]
(۱)	$k_1 = k_{01} \exp\left(\frac{-E_1}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)\right)$	(۶)	[۱۲]
(۱)	$k_{C_3H_6} = k_{0C_3H_6} \exp\left(\frac{-\Delta H_{C_3H_6}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)\right)$	(۷)	[۱۲]
(۱)	$a = (1 - \gamma_1 C_m) + \gamma_2 C_m \exp\left(-\gamma_3 \left( \frac{C_m}{C_m} \right)\right)$	(۸)	[۱۳]
(۱)	$\gamma_1 = \gamma_{01} \exp\left(\frac{-E_{\gamma_1}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)\right)$	(۹)	[۱۳]
(۱)	$C_m = C_{max}^2 \left( \frac{k_{1c} t}{1 + C_{max} k_{1c} t} \right)$	(۱۰)	[۱۳]
(۱)	$C_M = k_{2c} t$	(۱۱)	[۱۳]
(۱)	$k_{1c} = k_{01c} \exp\left(\frac{-E_{1c}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)\right)$	(۱۲)	[۱۳]
(۱)	$k_{2c} = k_{02c} \exp\left(\frac{-E_{2c}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)\right)$	(۱۳)	[۱۳]
(۲)	$-r_2 = k_2 P_{C_3H_8}$	(۱۴)	[۱۲]
(۲)	$k_2 = k_{02} \exp\left(\frac{-E_2}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)\right)$	(۱۵)	[۱۲]
(۳)	$-r_3 = k_3 P_{C_2H_4} P_{H_2}$	(۱۶)	[۱۲]
(۳)	$k_3 = k_{03} \exp\left(\frac{-E_3}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)\right)$	(۱۷)	[۱۲]

جدول ۲ اطلاعات مربوط به راکتورها [۱۱]

اطلاعات	نماد	مقدار	واحد
طول راکتور	$L$	۵	m
شعاع داخلی راکتور	$r_0$	۰/۵۷۱	m
شعاع خارجی راکتور	$r$	۰/۸۷۱	m
چگالی کاتالیست	$\rho_B$	۸۰۰	kg/m <sup>3</sup>

جدول ۳ اطلاعات سینتیکی واکنش‌ها [۱۲]

اطلاعات	مقدار	واحد
$k_{01}$	$2/20.32 \times 10^{-3}$	$\frac{kmol}{kg \cdot h \cdot kPa}$
$E_1$	۳۴۵۷۰	$\frac{kJ}{kmol}$
$k_{0C_3H_6}$	۳۴۶	$kPa$
$\Delta H_{C_3H_6}$	-۸۵۸۱۷	$\frac{kJ}{kmol}$
$k_{02}$	$4/7412 \times 10^{-6}$	$\frac{kmol}{kg \cdot h \cdot kPa}$
$E_2$	۱۳۷۳۱۰	$\frac{kJ}{kmol}$
$k_{03}$	۰/۰۸۴۸۸۸	$\frac{kmol}{kg \cdot h \cdot kPa}$
$E_3$	۱۵۴۵۴۰	$\frac{kJ}{kmol}$
R	۸/۳۱۴	$\frac{kJ}{kmol \cdot k}$
$T_m$	۱۲۰۰	K

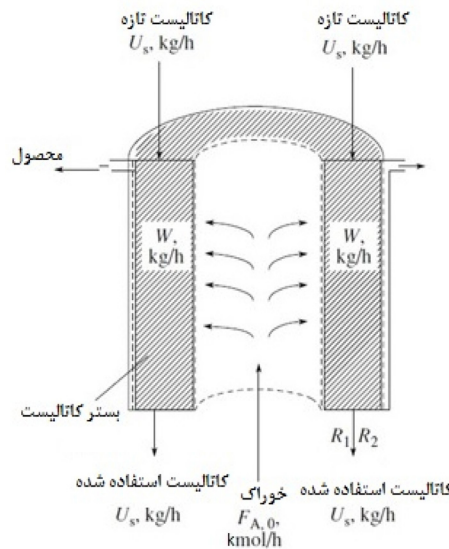
جدول ۴ اطلاعات فعالیت کاتالیست [۱۳]

اطلاعات	مقدار	واحد
$\gamma_{01}$	۹۴۸/۹۲	$(g \text{ cat}) (g \text{ coke})^{-1}$
$E_{\gamma_1}$	۹۶۱۰	$\frac{kJ}{kmol}$
$C_{max}$	$1/0.4 \times 10^{-3}$	$(mg \text{ Coke}) (mg \text{ cat})^{-1}$
$k_{01c}$	۱۴۰۴۰	$(mg \text{ Coke}) (mg \text{ cat})^{-1} h^{-1}$
$\gamma_2$	۳۹۹	$(g \text{ cat}) (g \text{ coke})^{-1}$
$E_{1c}$	۳۸۴۳۰	$\frac{kJ}{kmol}$
$k_{02c}$	$8/7 \times 10^{-5}$	$(mg \text{ Coke}) (mg \text{ cat})^{-1} h^{-1}$
$E_{2c}$	۱۲۵۵۱۰	$\frac{kJ}{kmol}$
$\gamma_3$	۴۰/۰۷	-

### مدل سازی و شبیه سازی

شماتیک یک راکتور جریان شعاعی در شکل ۲ نشان داده شده است. راکتور شامل دو استوانه هم محور است که کاتالیزور بین آنها تحت تأثیر گرانش به آرامی به سمت پایین حرکت می کند. خوراک

گازی شامل مخلوطی از آلکان و هیدروژن از پایین وارد شده و از بستر کاتالیست عبور می کند و محصولات از طرف دیگر، راکتور را ترک می کنند. جریان شعاعی افت فشار را کاهش می دهد. همچنین، راکتورها به صورت آدیاباتیک عمل می کنند [۱۵].



شکل ۲ شماتیک راکتورهای جریان شعاعی [۵]

۸- از افت فشار راکتور صرف نظر شده است. با اعمال فرض های در نظر گرفته شده، معادله جرم کلی به صورت معادله ۱۸ است [۱۱]:

$$\frac{dn_i}{dV_R} = \rho_B r_i \quad (18)$$

$n_i$  مقدار جریان مولی جزء  $i$  ( $\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ )،  $V_R$  حجم بستر کاتالیزور ( $\text{m}^3$ ) در راکتور،  $\rho_B$  دانسیته بستر راکتور ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) و  $r_i$  سرعت واکنش جزء  $i$  است. برای یک راکتور بستر متحرک استوانه‌ای معادله ۱۸ را می‌توان به معادله ۱۹ به صورت زیر تغییر داد [۱۱]:

$$\frac{dy_i}{dr} = \frac{2\pi r l}{n_i} \rho_B r_i \quad (19)$$

در معادله ۱۹،  $r$  موقعیت شعاعی راکتور (m) و  $L$  طول راکتور (m) است.

با در نظر گرفتن  $\text{CH}_4$ ،  $\text{C}_3\text{H}_6$  و  $\text{C}_2\text{H}_6$  به عنوان اجزای اصلی، معادلات جرم آن‌ها عبارتند از [۱۱]:

$$\frac{dy_{\text{C}_3\text{H}_6}}{dr} = \frac{2\pi r l \rho_B}{n_i} \left[ (1 - y_{\text{C}_3\text{H}_6}) r_1 - y_{\text{C}_3\text{H}_6} r_2 + (2 - y_{\text{C}_3\text{H}_6}) r_3 \right] \quad (20)$$

$$\frac{dy_{\text{CH}_4}}{dr} = \frac{2\pi r l \rho_B}{n_i} \left[ -y_{\text{CH}_4} r_1 + (1 - y_{\text{CH}_4}) r_2 - y_{\text{CH}_4} r_3 \right] \quad (21)$$

$$\frac{dy_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dr} = \frac{2\pi r l \rho_B}{n_i} \left[ -y_{\text{C}_2\text{H}_6} r_1 - y_{\text{C}_2\text{H}_6} r_2 + (1 - y_{\text{C}_2\text{H}_6}) r_3 \right] \quad (22)$$

معادلات جرم برای اجزاء  $\text{H}_2$ ،  $\text{C}_3\text{H}_8$  و  $\text{C}_2\text{H}_4$  با توجه به روابط

فرضیات زیر برای توصیف جریان گاز و فرآیندهای واکنش در این راکتور در نظر گرفته شده است [۱۱].

۱- به دلیل سرعت بالای گاز و بزرگ بودن عدد رینولدز می‌توان از نفوذ شعاعی جرم و انرژی نسبت به حرکت توده‌ای سیال در این جهت صرف نظر کرد.

۲- به دلیل کوچکی کاتالیست می‌توان از گرادیان دما در داخل کاتالیست صرف نظر کرد.

۳- به علت کوچکی ذرات کاتالیزور از مقاومت‌های نفوذ دانه صرف نظر می‌شود، یعنی غلظت ماده واکنش‌دهنده در حفرات داخل دانه‌های کاتالیزور یکنواخت بوده و معادل غلظت در سیال بستر می‌باشد.

۴- با توجه به دمای بالا و فشار پایین در راستای راکتورها، می‌توان فرض گاز ایده‌ال را صادق دانست.

۵- توزیع کاتالیست در راکتورها کاملاً یکسان و همگن می‌باشد و حرکت محوری آن‌ها کاملاً یکنواخت است.

۶- کک تنها بر روی سطح خارجی کاتالیست تشکیل می‌شود.

۷- سیستم کاملاً عایق بوده و هیچ‌گونه انتقال حرارت با محیط اطراف ندارد.

$\Delta H_1$ ،  $\Delta H_2$  و  $\Delta H_3$  در معادله ۲۷ مربوط به آنتالپی واکنش هیدروژن زدایی پروپان و وابسته به دما هستند که از طریق معادله ۲۹ محاسبه می شوند [۱۱]:

$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_{298K}} + \Delta\alpha(T-298) + \frac{\Delta\beta}{2}(T^2-298^2) + \frac{\Delta\gamma}{3}(T^3-298^3) \quad (29)$$

در معادله ۲۹،  $\Delta\alpha$ ،  $\Delta\beta$  و  $\Delta\gamma$  مربوط به گرمای واکنش در حالت استاندارد هستند که از روابط زیر محاسبه می شوند:

$$\Delta\alpha = \sum \vartheta_i \alpha_i \quad (30)$$

$$\Delta\beta = \sum \vartheta_i \beta_i \quad (31)$$

در معادلات  $\vartheta_i$  عدد استوکیومتری جزء  $i$  است. همچنین شرایط اولیه برای این راکتور به صورت زیر در نظر گرفته شده است:

$$r = r_0 \rightarrow y_i = y_{i_0} \text{ and } T_g = T_0 \quad (33)$$

با اعمال فرضیات و شرایط اولیه گفته شده و همچنین با استفاده از اطلاعات جدول های ۵ و ۶، معادلات جرم و انرژی به همراه سینتیک واکنش ها، در نرم افزار Polymath.v6 و با روش رانگ-کاتا مرتبه ۴ قابل حل می باشند [۱۴].

استوکیومتری به صورت زیر به دست می آید [۱۱]:

$$y_{C_3H_8} = \frac{(y_{C_3H_{8in}} + y_{C_3H_{6in}} + y_{CH_{4in}})n_{in}}{n_t} - y_{C_3H_6} - y_{CH_4} \quad (23)$$

$$y_{H_2} = \frac{(y_{H_{2in}} - y_{C_3H_{6in}} + y_{C_2H_{6in}})n_{in}}{n_t} + y_{C_3H_6} - y_{C_2H_6} \quad (24)$$

$$y_{C_2H_4} = \frac{(y_{C_2H_{4in}} - y_{CH_{4in}} + y_{C_2H_{6in}})n_{in}}{n_t} + y_{CH_4} - y_{C_2H_6} \quad (25)$$

معادله جرم کلی ( $n_t$ ) توسط معادله ۲۶ محاسبه می شود [۱۱]:

$$n_t = \frac{(y_{C_3H_{8in}} + y_{H_{2in}} + 2y_{C_3H_{6in}} + y_{C_2H_{4in}})n_{in}}{1 - y_{C_3H_6} - y_{CH_4} + y_{C_2H_6}} \quad (26)$$

معادله انرژی برای راکتور برابر است با [۱۱]:

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{2\pi r L \rho_B}{n_t C_{Pmix}} [(\Delta H_1 r_1) + (\Delta H_2 r_2) + (\Delta H_3 r_3)] \quad (27)$$

در معادله ۲۷،  $T$  دما (K) و  $C_{Pmix}$  ظرفیت حرارتی مخلوط گاز ( $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) است.

ظرفیت حرارتی مخلوط گازها از معادله ۲۸ به دست می آید [۱۱]:

$$C_{Pmix} = \sum_i C_{P_i} y_i \quad (28)$$

$C_{P_i}$  ظرفیت حرارتی جزء  $i$  ( $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) و تابعی از دماست.

جدول ۵ گرمای واکنش ها در حالت استاندارد [۱۱].

واحد	مقدار	شماره واکنش
kJ/kmol	۱۲۴۰۰۰	(۱)
kJ/kmol	۸۱۰۰۰	(۲)
kJ/kmol	-۱۳۷۰۰۰	(۳)

جدول ۶ ثوابت مربوط به معادله انرژی [۴].

اجزاء	$\alpha$	$10^3 \beta \times$	$10^6 \gamma \times$
$C_3H_8$	۱/۲۱۳	۲۸/۷۸۵	-۸/۸۲۴
$C_3H_6$	۱/۶۳۷	۲۲/۷۰۶	-۶/۹۱۵
$H_2$	۳/۲۴۹	۰/۴۲۲	-
$CH_4$	۱/۷۰۲	۹/۰۸۱	-۲/۱۶۴
$C_2H_4$	۱/۴۲۴	۱۴/۳۹۴	-۴/۳۹۲
$C_2H_6$	۱/۱۳۱	۱۹/۲۲۵	-۵/۵۶۱

## نتایج مدل‌سازی و شبیه‌سازی راکتور

رسیدن به حداکثر میزان تبدیل تعادلی در راکتورهای بعدی می‌باشد.

### تغییرات دما با شعاع راکتور

**شکل ۴**، تغییرات دما با شعاع راکتورها را نشان می‌دهد. همان‌طور که گفته شد به دلیل ماهیت گرماگیر بودن واکنش هیدروژن‌زدایی پروپان، دما در راستای شعاع راکتورها کاهش می‌یابد.

### انتخاب‌پذیری پروپیلن نسبت به پروپان

مطابق با **شکل ۵**، حداکثر میزان انتخاب‌پذیری پروپیلن (محصول مطلوب) نسبت به پروپان ورودی ۵۳٪ می‌باشد که در راکتور چهارم اتفاق می‌افتد.

### اثر تشکیل کک روی عملکرد راکتور

همان‌طور که بیان شد، یکی از مشکلات موجود در راکتور هیدروژن‌زدایی پروپان، تشکیل کک روی کاتالیست می‌باشد، که سبب کاهش فعالیت کاتالیست و به تبع آن کاهش میزان تبدیل پروپان در هر راکتور می‌گردد.

نتایج حاصل از شبیه‌سازی راکتورهای هیدروژن‌زدایی پروپان در نرم‌افزار Polymath.v6 در **جدول ۷** آورده شده است. لازم به ذکر می‌باشد که  $T_{ref}$  برابر با دمای جریان ورودی به واحد می‌باشد.

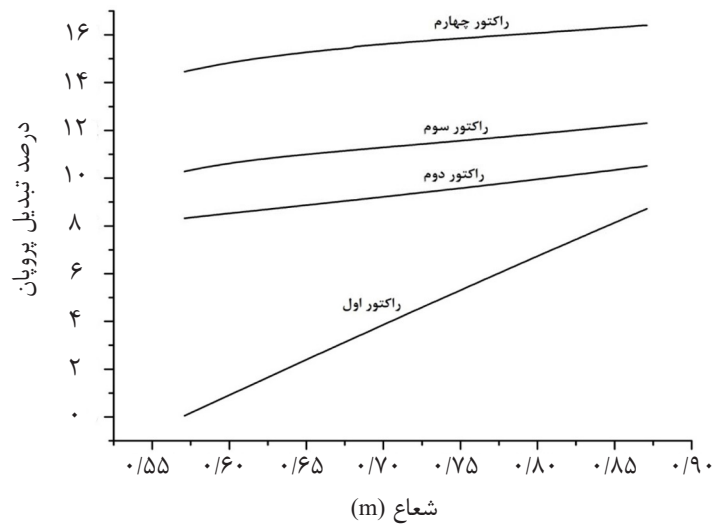
### تغییرات میزان تبدیل پروپان با شعاع راکتور

**شکل ۳**، میزان تبدیل پروپان در جهت شعاع برای هر راکتور را نشان می‌دهد. به دلیل ماهیت گرماگیر بودن واکنش‌ها، در ورودی هر راکتور یک مبدل حرارتی جهت پیش‌گرم کردن خوراک در نظر گرفته شده است. همان‌طور که مشخص است، در هر راکتور میزان تبدیل پروپان افزایش می‌یابد و راکتور چهارم بیشترین میزان تبدیل را دارا می‌باشد اما در راکتور اول شیب تغییرات پروفایل میزان تبدیل نسبت به بقیه راکتورها بیشینه است، که علت این موضوع

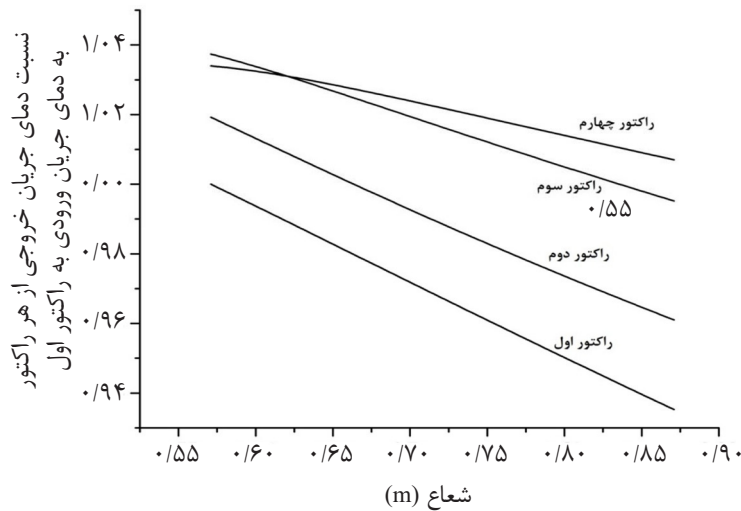
جدول ۷ اعتبارسنجی نتایج حاصل از شبیه‌سازی

اجزاء	مقدار صنعتی	مقدار شبیه‌سازی	درصد خطا
راکتور اول			
$T/T_{ref}$	۰/۹۴	۰/۹۴	۰
$C_3H_8/H_2$	۱/۵	۱/۵	۰
$C_3H_6/H_2$	۰/۱۴	۰/۱۶	۱۴/۳
راکتور دوم			
$T/T_{ref}$	۰/۹۶	۰/۹۶	۰
$C_3H_8/H_2$	۱/۲	۱/۲	۰
$C_3H_6/H_2$	۰/۲۲	۰/۲۶	۱۸/۲
راکتور سوم			
$T/T_{ref}$	۰/۹۷	۰/۹۹	۲/۱
$C_3H_8/H_2$	۰/۹۵	۰/۹۴	۱
$C_3H_6/H_2$	۰/۳۰	۰/۳۵	۱۶/۷
راکتور چهارم			
$T/T_{ref}$	۰/۹۷	۱	۳/۱
$C_3H_8/H_2$	۰/۷۴	۰/۷۰	۵/۴
$C_3H_6/H_2$	۰/۳۵	۰/۴۴	۲۵/۷

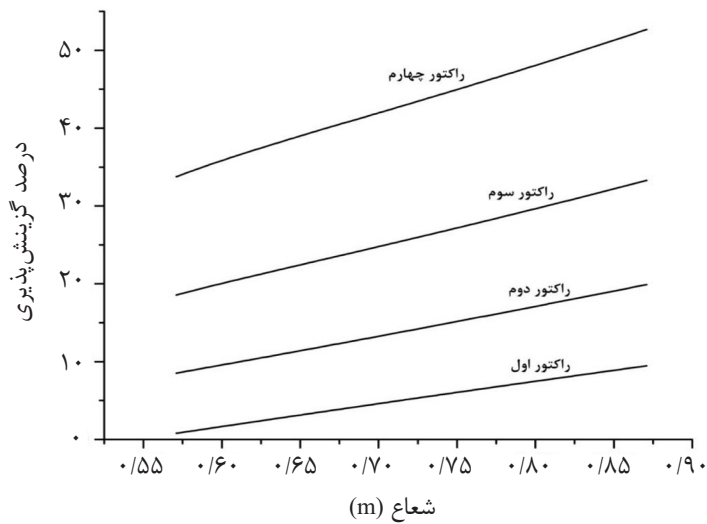




شکل ۳ تغییرات میزان تبدیل پروپان با شعاع راکتور



شکل ۴ تغییرات میزان دما با شعاع راکتور

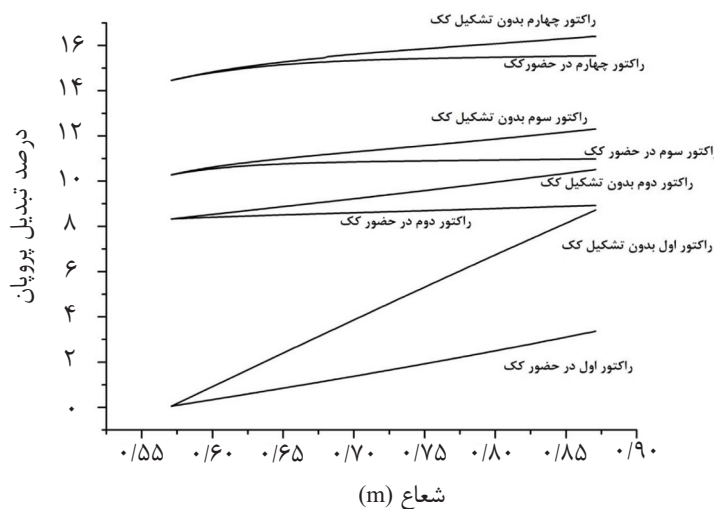


شکل ۵ انتخاب پذیری پروپیلن نسبت به پروپان

راکتورها در ابتدای راه‌اندازی و پس از ۱۴۴ ساعت کار با یکدیگر مقایسه شدند که همان‌طور که کاملاً پیداست به علت تشکیل کک، فعالیت کاتالیست کاهش یافته و میزان تبدیل پروپان کم می‌شود.

شکل ۶، عملکرد راکتور پس از ۱۴۴ ساعت را با حالتی که تازه راکتورها شروع به کار کرده‌اند و هنوز کک بر روی کاتالیست تشکیل نشده است مقایسه می‌کند.

همان‌طور که از شکل ۶ مشخص می‌باشد، عملکرد



شکل ۶ اثر تشکیل کک روی عملکرد راکتور

راکتور دوم ۲۰٪، راکتور سوم ۳۳/۳٪ و راکتور چهارم ۵۳٪ می‌باشد. در نهایت با مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی در ابتدای راه‌اندازی راکتورها با حالتی که راکتورها ۱۴۴ ساعت کار کرده‌اند، مشخص شد که به دلیل تشکیل کک روی سطح کاتالیست‌ها، میزان تبدیل پروپان در راکتور اول ۶۱٪، در راکتور دوم ۱۵٪، در راکتور سوم ۱۱٪ و در راکتور چهارم ۵٪ کاهش می‌یابد.

### علائم اختصاری

- $a$ : فعالیت کاتالیست  
 $B$ : بستر کاتالیست  
 $C_m$ : غلظت کک تک لایه  $(\text{mg Coke} \cdot (\text{mg Cat})^{-1})$   
 $C_{max}$ : بیشینه مقدار کک  $(\text{mg Coke} \cdot (\text{mg Cat})^{-1})$   
 $C_p$ : ظرفیت گرمایی ویژه  $(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$   
 $E$ : انرژی فعال‌سازی  $(\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1})$   
 $\Delta H$ : گرمای واکنش  $(\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1})$   
 $k$ : ثابت سرعت واکنش  $(\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1})$

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش ابتدا معادلات جرم و انرژی به همراه اطلاعات سینتیکی و معادلات کمکی و با شرایط اولیه مناسب برای راکتورهای جریان شعاعی هیدروژن‌زدایی پروپان در نرم‌افزار Polymath.v6 حل شد و نتایج حاصل از شبیه‌سازی با اطلاعات واقعی در مقالات مشابه، مورد مقایسه و اعتبارسنجی قرار گرفت که میانگین خطای ۷/۲٪ نشان از دقت بالای شبیه‌سازی دارد. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که راکتور اول به دلیل فاصله‌ی زیاد از حالت تعادل دارای بیشترین افت دما و راکتور چهارم کمترین افت دما را دارد. به همین علت جهت تأمین گرمای لازم جهت افزایش دمای جریان خروجی از هر راکتور جهت ورود به راکتور بعدی، از گرمکن‌های میان‌ی استفاده می‌شود. همچنین با بررسی انتخاب‌پذیری پروپیلن (محصول مطلوب) نسبت به پروپان ورودی به هر راکتور مشخص شد که میزان انتخاب‌پذیری پروپیلن به ترتیب در راکتور اول ۹/۵٪،

$R$ : ثابت جهانی گازها ( $\text{kJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	$K_{eq}$ : ثابت تعادل (kPa)
$T$ : دما (K)	$L$ : طول راکتور (m)
$t$ : زمان (h)	$n_i$ : مقدار جریان جزئی جزء $i$ ( $\text{kmol.h}^{-1}$ )
$V_R$ : حجم راکتور ( $\text{m}^3$ )	$n_i$ : جرم کلی ( $\text{kmol.h}^{-1}$ )
$y_i$ : کسر مولی اجزاء	$P$ : فشار (kPa)
$\rho$ : چگالی ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	$P_i$ : فشار جزء $i$ (kPa)
$\theta_i$ : ضریب استوکیومتری جزء $i$	$r$ : شعاع خارجی راکتور (m)
	$r_0$ : شعاع داخلی راکتور (m)

## مراجع

- [1]. Bhasin M M, McCain J H, Vora B V, Imai T, Pujado P R (2001) Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins, *Applied Catalysis A: General*, 221, 1-2: 397-419.
- [2]. Vafajoo L, Khorasheh F, Nakhjavani M H, Fattahi M (2014) Kinetic parameters optimization and modeling of catalytic dehydrogenation of heavy paraffins to olefins, *Petroleum science and Technology*, 32, 7: 813-820.
- [3]. Farsi M, Jahanmiri A, Rahimpour M R (2013) Optimal operating conditions of radial flow moving-bed reactors for isobutane dehydrogenation, *Journal of Energy Chemistry*, 22, 4: 633-638.
- [4]. Farsi M (2015) Dynamic modelling, simulation and control of isobutane dehydrogenation in a commercial Oleflex process considering catalyst deactivation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 57: 18-25.
- [5]. Bijani P M, Sahebdehfar S (2008) Modeling of a radial-flow moving-bed reactor for dehydrogenation of isobutane, *Kinetics and Catalysis*, 49, 4: 599-605.
- [6]. Hu Z P, Yang D, Wang Z, Yuan Z Y (2019) State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene, *Chinese Journal of Catalysis*, 40, 9: 1233-1254.
- [7]. Chin S Y, Hisyam A, Prasetiawan H (2016) Modeling and simulation study of an industrial radial moving bed reactor for propane dehydrogenation process, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 14, 1: 33-44.
- [8]. Miraboutalebi S M, Vafajoo L, Kazemeini M, Fattahi M (2015) Simulation of propane dehydrogenation to propylene in a radial-flow reactor over Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the catalyst, *Chemical Engineering and Technology*, 38, 12: 2198-2206.
- [9]. Farjoo A, Khorasheh F, Niknaddaf S, Soltani M (2011) Kinetic modeling of side reactions in propane dehydrogenation over Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Scientia Iranica*, 18, 3: 458-464.
- [10]. Darvishi A, Davand R, Khorasheh F, and Fattahi M (2016) Modeling-based optimization of a fixed-bed industrial reactor for oxidative dehydrogenation of propane, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24, 5: 612-622.
- [11]. Hu R, Li X, Sui Z, Ye G, Zhou X (2019) Process simulation and optimization of propane dehydrogenation combined with selective hydrogen combustion, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 143: 107608.
- [12]. Sheintuch M, Liron O, Ricca A, Palma V (2016) Propane dehydrogenation kinetics on supported Pt catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 516: 17-29.
- [13]. Lobera M P, Tellez C, Herguido J, Menéndez M (2008) Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 349, 1-2: 156-164.

[۱۴]. زارعی س، گنجی، سعدی ح، رشیدزاده م (۱۳۹۶) مدل سازی سینتیکی و بهینه سازی کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه های گازی، پژوهش نفت، ۲۷، ۳-۹۶: ۲۰۴-۲۱۳.

# Modeling and Simulation of Propane Dehydrogenation Radial Flow Reactors and Investigating the Effect of Coke Formation

Amirhossein Oudi<sup>1</sup>, Majid Hajatipour\*<sup>2</sup>, Shiva Yarmohammadian<sup>3</sup>

1. Chemical Engineering, University of kashan, Kashan, Iran
  2. Electrical Engineering, University of kashan, Kashan, Iran
  3. Chemical Engineering, University of Razi, Kermanshah, Iran
- hajatipour@kashanu.ac.ir  
 DOI: 10.22078/PR.2022.4697.3109

Received: January/04/2022

Accepted: March/13/2022

## Introduction

Dehydrogenation of hydrocarbons is an important commercial process because there is a high demand for dehydrogenation of hydrocarbons in the manufacture of various chemical products. Dehydrogenation of paraffins is done by both catalytic and oxidative methods. Catalytic dehydrogenation is an exothermic reaction and oxidative dehydrogenation is an exothermic reaction with water production. Catalytic dehydrogenation of paraffins has been used commercially to produce olefins since the late 1930s, while oxidative dehydrogenation of paraffins has not yet been commercialized. During World War II, butane catalytic dehydrogenation was used on alumina-based chromium catalysts to produce butane, and then dimerized to octane, and finally dehydrogenation to octane to produce high-octane aircraft fuel [1]. In recent years, much research has been done on modeling, simulation and optimization of paraffin dehydrogenation reactors [2-10]. In this research, modeling and simulation of propane dehydrogenation process was performed based on the laws of mass and energy and based on the main kinetic relations of the reaction, and then the effect of coke formation on the performance of reactors was investigated.

## Methodology

Main three reactions in propane dehydrogenation reactors in presence of alumina-based platinum catalysts are propane dehydrogenation (reaction 1), propane cracking (reaction 2), and ethylene

dehydrogenation (reaction 3) [11].



The propane dehydrogenation reactor consists of two coaxial cylinders between which the catalyst moves slowly downwards under the influence of gravity. The gas feed consists of a mixture of alkanes and hydrogen entering from below and passing through the catalyst bed, with the products leaving the reactor [5].

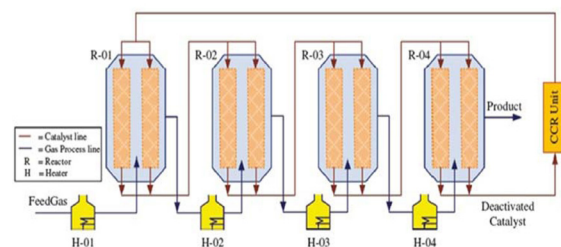


Fig 1. Schematic of the reaction part of the propane dehydrogenation process.

Applying related assumptions and conditions, the kinetics of the reactions [7,12,13] can be solved in Polymath.v6 software by the Rang-Kata method of the 4th order [14].

## Results

Figure 2 shows the radius conversion of propane for each reactor. Due to the endothermic nature of the

reactions, a heat exchanger is provided at the inlet of each reactor to preheat the feed. As it is known, in each reactor the conversion rate of propane increases and the fourth reactor has the highest conversion rate, but in the first reactor, the slope of the profile changes is higher than the other reactors, which causes the maximum equilibrium conversion rate in its next reactors.

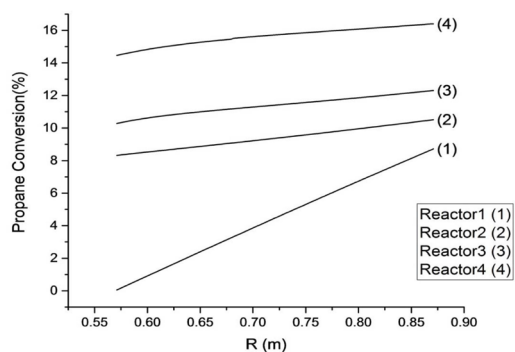


Fig. 2 Changes in propane conversion rate with reactor radius.

According to Figure 3, the maximum selectivity of propylene relative to the input propane is 53%, which occurs in the fourth reactor.

As can be seen from Figure 4, the performance of the reactors was compared at the start of operation and after 144 hours of operation, which it shows reduced catalyst activity and reduced propane conversion due to coke formation.

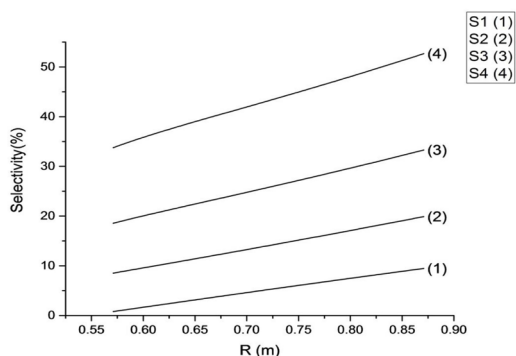


Fig. 3 Selectivity of propylene to propane.

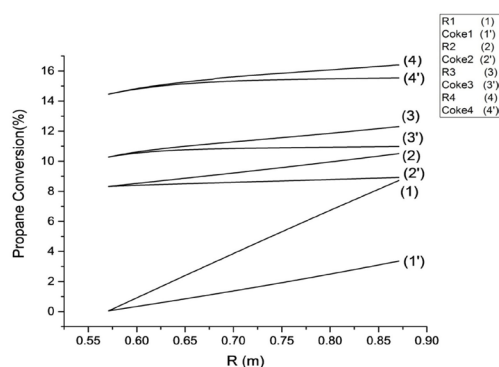


Fig. 4 Effect of coke formation on reactor performance.

## Conclusion

In this study, mass and energy equations along with kinetic information and auxiliary equations with suitable initial conditions for propane dehydrogenation radial flow reactors were solved in Polymath.v6 software and the simulation results were compared and validated with real information in similar articles. The average error of 7.2% indicates the high accuracy of the simulation.

The simulation results showed that the first reactor has the highest temperature drop due to the large distance from the equilibrium state and the fourth reactor has the lowest temperature drop. For this reason, intermediate heaters are used to provide the necessary heat to increase the outlet temperature of each reactor to enter the next reactor. Also, by examining the selectivity of propylene to the propane input to each reactor, it was found that the selectivity of propylene in the first reactor is 9.5%, the second reactor 20%, the third reactor 33.3% and the fourth reactor 53%. Finally, by comparing the simulation results at the beginning of the reactors with the reactors operating for 144 hours, it was found that due to the coke formation on the surface of the catalysts, the propane conversion rate in the first reactor was 61%, in the second reactor 15%, in the third reactor 11% and 5% in the fourth reactor.

## References

1. Bhasin M M, McCain J H, Vora B V, Imai T, Pujado P R (2001) Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. *Applied Catalysis A: General*, 221, 1-2: 397-419.
2. Vafajoo L, Khorasheh F, Nakhjavani M H, Fattahi M (2014) Kinetic parameters optimization and modeling of catalytic dehydrogenation of heavy paraffins to olefins. *Petroleum science and technology*, 32, 7: 813-820.
3. Farsi M, Jahanmiri A, Rahimpour M R (2013) Optimal operating conditions of radial flow moving-bed reactors for isobutane dehydrogenation, *Journal of energy chemistry*, 22, 4: 633-638.
4. Farsi M (2015) Dynamic modelling, simulation and control of isobutane dehydrogenation in a commercial Oleflex process considering catalyst deactivation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 57: 18-25.
5. Bijani P M, Sahebdehfar S (2008) Modeling of a radial-flow moving-bed reactor for dehydrogenation of isobutane, *Kinetics and Catalysis*, 49, 4: 599-605.
6. Hu Z P, Yang D, Wang Z, Yuan Z Y (2019) State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene, *Chinese Journal of Catalysis*, 40, 9: 1233-1254.
7. Chin S Y, Hisyam A, Prasetiawan H (2016) Modeling and simulation study of an industrial

- radial moving bed reactor for propane dehydrogenation process, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 14, 1: 33-44.
8. Miraboutalebi S M, Vafajoo L, Kazemeini M, Fattahi M (2015) Simulation of Propane Dehydrogenation to Propylene in a Radial-Flow Reactor over Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the Catalyst, *Chemical Engineering and Technology*, 38, 12: 2198-2206.
  9. Farjoo A, Khorasheh F, Niknaddaf S, Soltani M (2011) Kinetic modeling of side reactions in propane dehydrogenation over Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Scientia Iranica*, 18, 3: 458-464.
  10. Darvishi A, Davand R, Khorasheh F, and Fattahi M (2016) Modeling-based optimization of a fixed-bed industrial reactor for oxidative dehydrogenation of propane. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24, 5: 612-622.
  11. Hu R, Li X, Sui Z, Ye G, Zhou X (2019) Process simulation and optimization of propane dehydrogenation combined with selective hydrogen combustion, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 143: 107608.
  12. Sheintuch M, Liron O, Ricca A, Palma V (2016) Propane dehydrogenation kinetics on supported Pt catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 516:17-29.
  13. Lobera M P, Tellez C, Herguido J, Menéndez M (2008) Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 349, 1-2: 156-164.
- [14] زارعی, سمانه, گنجی, حمید, سعدی, مریم, رشیدزاده, مهدی. (1396). مدل‌سازی سینتیکی و بهینه‌سازی کوره واکنش واحد باز یافت گوگرد پالایشگاه‌های گازی. پژوهش نفت, 27(96-3), 204-213.