

Kinetic study of xylene isomerization reaction with Mo-Pt @ZSM5 catalyst

Monireh Kazemi¹, Majid Emami-Meibodi^{1*}, Seyyed Hamid Esmaeili-Faraj²

1 Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ardakan University, P.O. Box 184, Ardakan, Iran.

2 Department of Material and Chemical Engineering Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran, 3619995161

Abstract

Research subject: The isomerization reaction of xylene by the heterogeneous catalysts is one of the important processes in petrochemical industries. In this research, the kinetics of the single reversible reaction of m-xylene to p-xylene has been studied. For this purpose, the desired reaction has been investigated with the Mo-Pt@ZSM-5 catalyst.

Research approach: The desired reaction was carried out in the gas phase and constant temperatures of 375 to 378 °C on Mo-Pt @ZSM5 catalyst. The input feed is considered to be similar to the actual current in a petrochemical unit of aromatic production in Iran. In order to model the studied process, the temperature process is assumed to be constant and the forward reaction rate constant is considered as an adjustable parameter, and the reverse reaction rate constant is calculated from the m-xylene - p-xylene equilibrium constant reported in the references. The total molar fraction of m-xylene and p-xylene is assumed to be constant and equal to their sum in the feed, and the molar fraction of orthoxylene is calculated from the m-xylene - o-xylene equilibrium constant reported in the literature. By using the mass balance and performance equation of the packed column as well as Organ's equation to estimate the pressure changes along the column, the appropriate differential equation system is proposed in this research and solved numerically using the ode45 command in MATLAB software.

Main results: Both the experimental data and the simulation results with Aspen-HYSYS software show that the temperature has little effect on the composition of the output product in the investigated temperature range. Therefore, in the investigated temperature range (375 to 378 °C), the rate constant is assumed to be independent of temperature and the optimal value of the rate constant for the reaction of m-xylene to p-xylene is equal to 1340 cm³/grcat.hr, and for the reverse reaction, it is obtained from the data of the equilibrium constant in terms of temperature. The results and the proposed kinetic model give an acceptable prediction of the experimental data presented in the literatures.

key words

Xylene

Isomerization reaction

Heterogeneous catalyst

Reaction kinetics

Modeling

*To whom correspondence should be addressed:
emami@ardakan.ac.ir

مطالعه سینتیک واکنش ایزومریزاسیون زایلین با کاتالیزور Mo-Pt @ZSM5

منیره کاظمی^۱، مجید امامی میبیدی^{۱*}، سید حمید اسماعیلی فرج^۲

۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اردکان، اردکان، ایران
۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: واکنش ایزومریزاسیون زایلین به کمک کاتالیزورهای ناهمگن یکی از فرایندهای مهم در صنایع پتروشیمیایی است. در این تحقیق، بررسی سینتیک واکنش منفرد برگشت پذیر متازایلین به پارازایلین مطالعه شده است. برای این منظور واکنش مورد نظر با کمک کاتالیزور Mo-Pt@ZSM-5 مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تحقیق: واکنش مورد نظر در فاز گازی و دماهای ثابت ۳۷۵ و ۳۷۸ درجه سانتی گراد روی کاتالیزور Mo-Pt @ZSM5 انجام شده است. خوراک ورودی مشابه جریان واقعی موجود در واحد پتروشیمی تولید آروماتیک کشور در نظر گرفته شده است. به منظور مدل سازی فرایند مورد مطالعه، دما ثابت فرض شده و ثابت سرعت رفت به عنوان پارامتر قابل تنظیم در نظر گرفته شده و ثابت سرعت برگشت، از ثابت تعادل متازایلین-پارازایلین گزارش شده در مراجع محاسبه می شود. مجموع کسر مولی متازایلین و پارازایلین ثابت و برابر مجموع آنها در خوراک فرض شده و کسر مولی اورتوزایلین از ثابت تعادل متازایلین-اورتوزایلین گزارش شده در مراجع محاسبه می شود. با استفاده از موازنه جرم و معادله عملکرد ستون پر شده و نیز معادله ارگان برای برآورد تغییرات فشار در طول ستون، دستگاه معادلات دیفرانسیل مناسب در این تحقیق پیشنهاد شده و به روش عددی با استفاده از دستور ode45 در نرم افزار MATLAB، حل شده اند.

نتایج اصلی: هم داده های تجربی و هم نتایج شبیه سازی با نرم افزار Aspen-HYSYS، نشان می دهد در محدوده دمای مورد بررسی، دما اثر کمی روی ترکیب محصول خروجی به دست آمده دارد. بنابراین در بازه دمایی مورد بررسی، ثابت سرعت مستقل از دما فرض شده و مقدار بهینه ثابت سرعت واکنش متازایلین به پارازایلین برابر ۱۳۴۰ سانتی متر مکعب محصول بر گرم کاتالیزور بر ساعت است و برای واکنش برگشت از داده های ثابت تعادل بر حسب دما به دست آمده است. نتایج حاصل و مدل سینتیکی پیشنهاد شده پیش بینی قابل قبولی از داده های تجربی می دهد.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال ششم، شماره ۴، نسخه ۱
زمستان ۱۴۰۱، صفحه ۵۶-۴۳

کلمات کلیدی

زایلین
واکنش ایزومریزاسیون
کاتالیزور ناهمگن
سینتیک واکنش
مدل سازی

*مسئول مکاتبات:

emami@ardakan.ac.ir

۱ مقدمه

پارا زایلن که یکی از ایزومرهای زایلن است، بر پایه بنزن با دو شاخه متیل است به طوری که در آن دو گروه متیل روی اتم‌های شماره ۱ و ۴ قرار گرفته‌اند. فرمول شیمیایی پارا زایلن C_8H_{10} است. حرف P یا para نشان‌دهنده محل قرار گرفتن دو شاخه متیل در عرض یکدیگر، بر روی حلقه بنزن است. پارا زایلن بعد از بنزن، مهم‌ترین ماده آروماتیک به حساب می‌آید. پارا زایلن به‌طور گسترده در تولید ترفتالیک‌اسید برای پلی‌استر و همچنین تولید دی‌متیل ترفتالات استفاده می‌شود. این مواد برای تولید پلی‌اتیلن ترفتالات به کار می‌رود که از آن، در ساخت و تولید فیلم عکاسی، ماده اولیه الیاف مصنوعی، پلی‌استرها و بطری‌های نوشابه، صنایع داروسازی و حلال‌ها استفاده می‌شود. به همین خاطر تقاضای سالانه پارا زایلن افزایش یافته است. در قسمت ایزومریزاسیون زایلن‌ها جریان‌ها از مخلوط زایلن‌ها با درصد کمی از پارا زایلن وارد می‌شود و متا زایلن و اورتو زایلن به پارا زایلن تبدیل می‌شوند. پارا زایلن مهم‌ترین ایزومر است و متا زایلن کمترین استفاده را دارد، ولی مخلوط تعادلی به دست آمده از راکتور کاتالیزوری بالاترین نسبت ایزومر متا را دارد [۱].

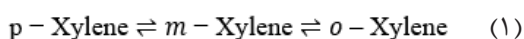
بسته به نوع کاتالیزور مورد استفاده و محیطی که واکنش در آن روی می‌دهد (مثل هیدروژن) واکنش‌های جانبی متعددی ممکن است روی دهد، مثل هیدروژناسیون آروماتیک‌ها، هیدروژن زدایی از نفتین‌ها، تسهیم نامتناسب آروماتیک‌ها و آلکیل زدایی آروماتیک‌ها. ایزومریزاسیون در حضور کاتالیزور می‌تواند در فاز مایع یا بخار انجام شود.

فرایندهای فاز مایع که در دمای پایین انجام می‌شوند، برای تولید بیشتر پارا زایلن مطلوب هستند و حداکثر غلظت تعادلی آن در دمای حدود ۸۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. کاتالیزورهای نوع فریدل-کرافتس و زئولیت‌ها برای ایزومریزاسیون فاز مایع مناسبند. کاتالیزورهای فریدل-کرافتس، اسیدهای هالوژنه، هالوژن‌های فلزی یا مخلوط آنها هستند، مثل Al-HF و Cl_۳-HF. شرکت موبایل کمیکال یک فرایند ایزومریزاسیون زایلن در فاز مایع توسط زئولیت‌های مخصوص (ZSM-۵) توسعه داد. فرایند موبایل در غیاب هیدروژن، در فشار ۳ مگاپاسکال مطلق و دمای زیاد شونده از ۲۰۰ تا ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. LHSV برابر ۳ h⁻¹ بوده و عمر کاتالیزور دو سال می‌باشد. فرایندهای فاز بخار بسته به نوع کاتالیزور و محیط مورد استفاده به سه نوع عمده تقسیم می‌شوند: الف) سیلیکا آلومینا یا آلومینای ارتقایافته که بدون هیدروژن کار می‌کند. ایزومریزاسیون در دمای بین ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار مطلق ۰/۱ تا ۲ مگاپاسکال در راکتور آدیباتیک انجام می‌شود، ب) فلزات نجیب روی سیلیکا آلومینا با جو هیدروژن؛ برای مثال سیلیکا

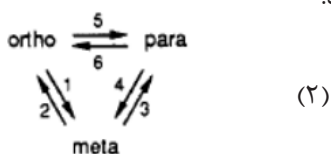
آلومینا با ۰/۵ تا ۰/۶ درصد وزنی پلاتینیوم. واکنش در دمای بین ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار مطلق ۱ تا ۳ بار و نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن ۸ تا ۱۰ و LHSV برابر ۱ تا ۲ بر ساعت انجام می‌شود و ج) فلزات غیرنجیب در حضور هیدروژن [۲].

از آنجا که طراحی مناسب راکتورهای شیمیایی، نیاز به دانستن عبارت سرعت برای سامانه تحت بررسی دارد، مهم است که مهندسی شیمی روش‌هایی که این روابط تجربی تعیین می‌شوند را بشناسند. برای اینکه معادله عملکرد راکتور مشخص باشد، باید سینتیک واکنش و الگوی تماس معلوم باشد [۳].

بهاتیا (Bhatia) و همکاران (۱۹۸۹) [۴]، مدل شبیه‌سازی حالت پایدار را از راکتور کاتالیزوری ایزومریزاسیون زایلن با استفاده از کاتالیزور اکتافینینگ (octafining) توسعه دادند. در این فرایند کاتالیزور سیلیس-آلومینای حاوی ۰/۵ درصد وزنی پلاتین در مخلوط است که مزیت اصلی کاتالیزور است. واکنش اصلی ایزومریزاسیون زایلن‌ها به صورت زیر پیشنهاد شد.



کاپلازو و همکاران (۱۹۹۱) [۵] سینتیک ایزومریزاسیون زایلن در فاز مایع بر روی کاتالیزور ZSM-۵ را بررسی کردند. به‌منظور به حداقل رساندن غیرفعال شدن کاتالیزور و واکنش‌های جانبی، ایزومریزاسیون فاز مایع کاتالیز شده توسط زئولیت ZSM-۵، در مقادیر درجه حرارت نسبتاً پایین، ۵۲۰-۵۷۰ کلوین صورت می‌پذیرد. کاتالیزورهای سیلیکا آلومینا به‌طور گسترده در گزارش‌های علمی مقالات مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مطالعات آن‌ها نشان داده است که مسیر واکنش بر روی کاتالیزور سیلیس-آلومینا، به‌صورت معادله (۲) است.



در مطالعه هانسون و انگل (Hanson and Engel) (۱۹۶۷) [۶]، یازده مخلوط از سه ایزومر زایلن و اتیل‌بنزن بر روی کاتالیزور سیلیکا-آلومینا در راکتور لوله‌ای دیفرانسیلی در دماهای ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه فارنهایت و فشار ۰ تا ۱۰۰ psia مورد بررسی قرار گرفت. در همین مطالعه، تجزیه و تحلیل نشان داد که متا زایلن به‌صورت برگشت-پذیر به پارا زایلن تبدیل می‌شود، اما واکنش مستقیم بین اورتو زایلن و متا زایلن رخ نمی‌دهد. علاوه بر این، به نظر می‌رسد که واکنش‌های ایزومریزاسیون مرتبه اول هستند [۶].

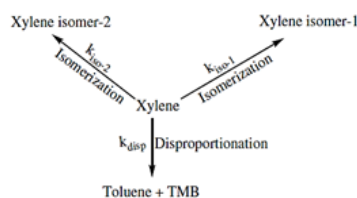
در سینتیک واکنش‌های کاتالیزوری ممکن است مرحله

میزان انتخاب ایزومریزاسیون (۱۰۰٪) برای پارازایلین و اورتوزایلین در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد روی ۲۰٪ ZSM-۵ مشاهده شد، در حالی که بیشترین میزان تسهیم نامتناسب (۲۵٪) برای متازایلین در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و بیش از ۱۰٪ ZSM-۵ مشاهده شد. شبکه واکنش مورد استفاده در مطالعه سینتیکی در شکل (۱) نشان داده شده است [۱۰].

حسینی‌فراهانی (Hosseinieh Farahani) و همکاران (۲۰۲۰) [۱۲] زئولیت HZSM-۵ آلومینیوم‌زدایی‌شده به‌عنوان کاتالیزور برای ایزومریزاسیون مخلوطی از اتیل‌بنزن و زایلین استفاده کردند. نتایج تجربی نشان داد که در زمان‌های اقامت (Residence times) کم، کاتالیزور برای ایزومریزه کردن اتیل‌بنزن به زایلین‌ها مؤثر است. مدل سینتیکی جامع با در نظر گرفتن جذب شیمیایی، واکنش‌های شیمیایی سطح و فرایندهای نفوذ برای این واکنش توسعه داده شد. انرژی فعال‌سازی ذاتی (۷۱/۹۹ کیلوژول بر مول) برای واکنش سطحی اتیل‌بنزن به متازایلین برای اولین بار محاسبه شد [۱۲]. در این مقاله همچنین مطالعه دقیق تجربی و مدل‌سازی سینتیکی واکنش‌های ایزومریزاسیون مخلوط اتیل‌بنزن و زایلین بر روی زئولیت تک‌عاملی HZSM-۵ انجام شده است. داده‌های این پژوهش نشان می‌دهد که در زمان‌های اقامت کم،

جذب سطحی واکنش شیمیایی یا واجذب کنترل‌کننده باشد. ابتدا فرض می‌شود یکی از مراحل کنترل‌کننده باشد و معادله سرعت واکنش در عبارت‌های فشارهای جزئی گونه‌های موجود به دست می‌آید. از این عبارت سرعت اولیه برحسب فشارهای جزئی و کل اولیه به دست می‌آید. اگر تغییر این مقدار برحسب تغییر فشارهای اولیه مشابه داده‌های تجربی بود، سازوکار و مرحله کنترل‌کننده درست است [۷]. داده‌های آزمایشگاهی ایزومریزاسیون زایلین‌ها در فاز مایع، نشان داده است که همه واکنش‌ها در ناحیه کنترل‌شده توسط سینتیک شیمیایی هستند. همچنین مدلی که واکنش مستقیم بین پارا و اورتو را در نظر نمی‌گیرد، بهترین برازش به داده‌ها را نشان داده است [۸].

بررسی واکنش‌های جانبی ایزومریزاسیون زایلین روی زئولیت بتا، نشان داد که تسهیم نامتناسب اتیل‌بنزن و ترانس آلکیلاسیون اتیل‌بنزن-تولوئن، مهم‌ترین واکنش‌های جانبی هستند [۹]. ممکن است علاوه بر واکنش‌های ایزومریزاسیون، الکیل‌زدایی و تسهیم نامتناسب نیز انجام شود که نتیجه آن تولید تولوئن و تری‌متیل‌بنزن است [۱۰]. غشای زئولیت فعالیت بیشتری نسبت به کاتالیزورهای مرسوم نشان می‌دهد. در راکتور غشائی هم تبدیل متازایلین بیشتر است و هم انتخاب‌گری بالاتری از پارازایلین دارد [۱۱].



شکل ۱ واکنش‌های مورد بررسی در مورد زایلین [۱۰]
Figure 1. Reactions investigated in the case of xylene [10]

تبدیل کوچکی از اتیل‌بنزن به زایلین‌ها، با ترجیح بر ایزومر متازایلین وجود دارد. نتایج نشان می‌دهد که اتیل‌بنزن یک مرتبه کندتر از اورتو و متازایلین و ۴ مرتبه کندتر از پارازایلین منتشر می‌شود.

کپلازو (Cappellazzo) و همکاران (۲۰۱۸) سینتیک ایزومریزاسیون زایلین را روی ZSM-۵ (زئولیت نوع MFI) در فاز مایع در محدوده دمایی ۵۲۳-۵۷۳ کلوین مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند که ثابت سرعت واکنش بین اورتو و پارازایلین بسیار کوچک‌تر از دیگر واکنش‌ها است که نشان می‌دهد واکنش بین آن‌ها دشوارتر است. مطالعه گسترده بر روی سینتیک تبدیل ایزومرهای زایلین بر روی BEA۳۵ و BEA۳۸ با استفاده از آزمایش‌های بستر ثابت در فاز مایع انجام شد. ثوابت سینتیکی که تبدیل مستقیم بین اورتو و پارازایلین را نشان می‌دهند یک مرتبه کمتر از سایر ثابت‌های سرعت هستند. سازوکار اصلی ایزومریزاسیون زایلین نیز توسط کانگ (Kang) و

کالینز (Collins) و همکاران (۱۹۸۲) سینتیک ایزومریزاسیون زایلین را روی یک زئولیت LaY مطالعه کرده و به این نتیجه رسیدند که تبدیل متقابل بین اورتو و پارازایلین بسیار دشوار است، بنابراین دوباره معادله (۱) را به‌عنوان مسیر واکنش غالب معرفی کردند. کالینز و همکاران (۱۹۸۳) و یانگ (Young) و همکاران (۱۹۸۲) از HZSM-۵ برای ایزومریزاسیون زایلین در فاز مایع و در فاز گاز استفاده کرده‌اند [۵].

در سال ۲۰۱۴ مطالعه در مورد تأثیر زمان و دما در طول واکنش تبدیل اورتو، متا و پارازایلین بر روی کاتالیزور HZSM-۵ با استفاده از سامانه راکتور شبیه‌ساز رایزر (Rizer) توسط الشمری (Al-Shammari) و همکاران انجام شده است. کاتالیزورها با مخلوط کردن HZSM-۵ با ماتریس سیلیس تهیه شدند. تبدیل بالاتری برای پارازایلین در مقایسه با متازایلین و اورتوزایلین در تمام دماها و تمام غلظت‌های ZSM-۵ مشاهده شد. بیشترین

همکاران با استفاده از فنون شبیه‌سازی مولکولی مورد مطالعه قرار گرفت [۸].

با توجه به مرور مطالعات بالا و اهمیت سینتیک واکنش برای مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایند ضروریست برای هر نوع کاتالیزور مورد استفاده در صنعت ابتدا سینتیک آن تعیین شود. کاتالیزور مورد بررسی در این تحقیق قبلاً توسط رجائی و همکاران [۱۳] سنتز شده است. آزمایش‌های لازم در سامانه راکتوری مطابق آنچه در بخش روش تحقیق ذکر شده است، مورد ارزیابی و بهینه‌سازی قرار گرفته است. به دلیل نقصان موجود در شبیه‌سازی فرایند صنعتی و نبود معادله سینتیکی مناسب امکان پیش‌بینی رفتار سامانه صنعتی با حضور کاتالیزور جدید سنتز شده وجود نداشته است؛ بنابراین ضرورت بررسی مطالعه سینتیکی و تعیین ضرایب آن امری مهم بوده است که در ادامه پروژه رجائی و همکاران (۲۰۲۰) در این تحقیق انجام شده است. به همین دلیل در این تحقیق برای نخستین بار به بررسی سینتیک واکنش ایزومریزاسیون متازایلین به پارازایلین با استفاده از کاتالیزور ناهمگن Mo-Pt@ZSM-۵ پرداخته شده است. برای خوراک ورودی به راکتور در مدل‌سازی از خوراک مشابه نمونه گاز صنعتی در واحد

توسط رجایی و همکاران مطابق شکل ۲ بوده است. راکتور شامل لوله‌ای از جنس فولاد ضدزنگ به قطر ۱۵ میلی‌متر بوده که در یک کوره قرار دارد. بستر کاتالیزور در وسط راکتور حاوی ۴ گرم کاتالیزور، بین دو لایه از پشم سنگ و پس از آن کاربراندوم قرار دارد. ترموکوپل‌ها در کوره و همچنین در داخل لوله‌ی راکتور برای اندازه‌گیری درجه حرارت بستر کاتالیزور جای گرفته‌اند. خوراک مایع توسط پمپ به راکتور با دبی ۰/۳۸ ml/min منتقل می‌شود. چون واکنش در فاز گاز انجام می‌شود لذا برای تبدیل خوراک به مایع، گرم‌کنی در مسیر خوراک قرار دارد و خوراک را تماماً به بخار تبدیل می‌کند. هیدروژن نیز توسط کنترل‌کننده جریان جرمی (Mass Flow Controller (MFC))، با میزان دبی معین برای تأمین نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن (H/HC) برابر با ۲/۴ به راکتور وارد می‌شود. دمای راکتور توسط کوره با کنترل‌کننده موجود در سامانه کنترل می‌شود. آنالیز نمونه‌های خروجی از راکتور شامل ترکیبات آروماتیک بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و مخلوط زایلین‌ها به‌عنوان ترکیبات کلیدی توسط دستگاه سوانگاری گازی Varian CP-۳۸۰۰ مطابق با استاندارد ASTM D۶۷۲۹-۰۴ انجام شده است [۱۳].

جدول ۱ ترکیب خوراک و شرایط آزمون‌های آزمایشگاهی

Table 1. Feed composition and conditions of laboratory tests

| Component | Feed molar fraction | Feed component flow rate (F _i ; mol/s) | Operating parameters | |
|--------------|---------------------|---|----------------------|--------------------------|
| | | | Temperature | |
| Benzene | 0.003 | 1.54224E-09 | Temperature | 375, 378 °C |
| Toluene | 0.352 | 1.80956E-07 | Pressure | 5.5-9 bar |
| Ethylbenzene | 3.619 | 1.86045E-06 | H/HC (in mol) | 1.6-3.0 |
| Para-xylene | 1.75 | 8.99638E-07 | WHSV | 3.2-4.3 hr ⁻¹ |
| Meta-xylene | 68.547 | 3.52386E-05 | | |
| Ortho-xylene | 25.729 | 1.32267E-05 | | |
| Sum | 100 | 5.14079E-05 | | |

مدل‌سازی فرایند

با توجه به اینکه راکتور کاتالیزوری، راکتوری پرشده است، معادله عملکرد مربوط به صورت زیر است [۷]:

$$F_{A0} \frac{dX}{dW} = -r'_A \quad (3)$$

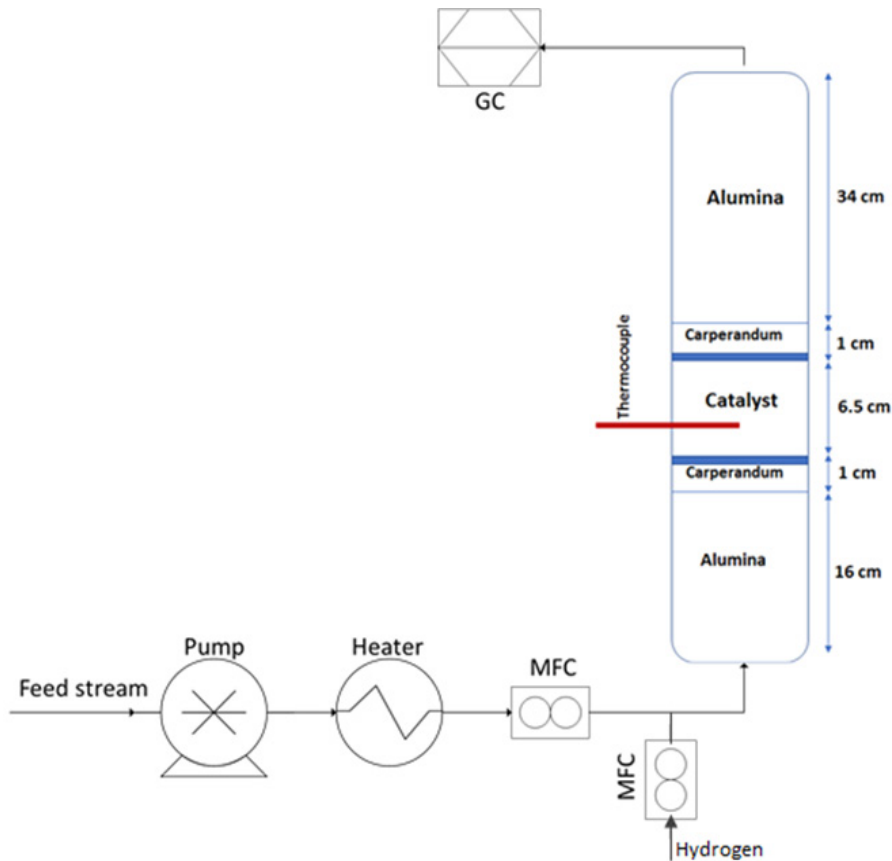
که F_{A0} دبی مولی واکنشگر A در خوراک ورودی، X تبدیل جزء A، W جرم کاتالیزور برحسب گرم و $-r'_A$ سرعت واکنش برحسب mol_A/g_{cat}.h است. واکنش در دمای ثابت انجام می‌شود ولی افت فشار ستون پرشده لحاظ می‌شود. با توجه به اینکه واکنش در فاز گازی

تولید آروماتیک یکی از شرکت‌های پتروشیمی کشور استفاده شده است.

۲ بخش نظری

۲-۱ روش انجام تحقیق

در این تحقیق به منظور بررسی سینتیک واکنش ایزومریزاسیون زایلین روی کاتالیزور ناهمگن در جریان پیوسته از نتایج آزمون‌های راکتوری انجام‌شده توسط رجائی و همکاران (۲۰۲۰) [۱۳] استفاده شده است. ترکیب خوراک و شرایط عملیاتی آزمایشات در جدول ۱ گزارش شده است. سامانه آزمایشگاهی به‌کاررفته



شکل ۲ سامانه راکتوری آزمون ایزومریزاسیون زایلن
Figure 2. Xylene isomerization test reactor system

واضح است که رابطه فوق فقط برای سینتیک مرتبه اول صادق است. مثلاً اگر واکنش مرتبه دوم باشد CT هم باید توان دو بگیرد و روابط بعدی صادق نخواهد بود. معادلات (۶) و (۷)، معادله عملکرد راکتور پرشده به صورت زیر بازنویسی می شود:

$$\frac{dy_A}{dW} = -k\bar{F}_{Linear}(y_i) \frac{p}{v_0} \quad (8)$$

تغییرات فشار داخل ستون پرشده در شرایطی که تغییرات حجم در اثر واکنش قابل صرف نظر باشد (E) همان ضریب انبساط حجمی است که در شرایط حجم ثابت برابر صفر است) و دبی خوراک مشخص باشد، با رابطه ارگان به صورت زیر بیان می شود [۷]:

$$\frac{dp}{dW} = -\frac{\alpha}{2p} \quad (9)$$

که $\alpha = \frac{2\beta_0}{A_c \rho_c (1-\phi) P_0}$ با واحد [۱/gCat] است. A_c سطح مقطع ستون، ρ_c چگالی کاتالیزور، ϕ تخلخل بستر و است که در دبی مشخص، مقدار ثابتی دارد.

در این تحقیق، واکنش ایزومریزاسیون زایلن با واکنش برگشت پذیر متازایلن به پارازایلن و در نهایت، فرض تعادل شیمیایی با اورتوزایلن، مدل سازی می شود و

انجام می گیرد، غلظت در طول راکتور تابع فشار است [۷].

$$C_A = C_{A0}(1-X)p \quad (4)$$

که $p = P/P_0$ و P_0 فشار ورودی هستند. با توجه به اینکه کسرهای مولی اندازه گیری می شوند، با فرض گاز ایده آل $(CA = y_A C_{tot} = y_A P / (RT))$ ؛ و پس از عملیات ریاضی (مطابق پیوست الف) روی معادله (۴) رابطه زیر به دست می آید:

$$y_A = y_{A0}(1-X) \quad (5)$$

با تعریف دبی مولی جزء A با رابطه و دبی مولی کلی که v_0 دبی حجمی ورودی برحسب سانتی متر مکعب بر ساعت است، معادله (۳) با استفاده از معادله (۵) به صورت زیر بازنویسی می شود:

$$\frac{dy_A}{dW} = -\frac{-r_A'}{F_{T0}} \quad (6)$$

اگر معادله سرعت تابع خطی از غلظت ها باشد (سینتیک مرتبه اول)، می توان آن را برحسب کسرهای مولی به صورت زیر بازنویسی کرد.

$$-r_A' = k\bar{F}_{Linear}(C_i) = kC_T\bar{F}_{Linear}(y_i) \quad (7)$$

می‌توان نوشت:

$$K_{MO} = \frac{C_M}{C_O} = \frac{y_M C_T}{y_O C_T} = \frac{y_M}{y_O} \rightarrow y_O = y_M / K_{MO} \quad (10)$$

که مقصود از M متازایلین و O اورتوزایلین است. با توجه به اینکه فقط یک واکنش برگشت پذیر مرتبه اول در نظر گرفته شده، فقط کسر مولی متازایلین در معادله سرعت فرض شده ظاهر می‌شود. بنابراین در شرایطی که تغییرات فشار هم لحاظ شود، دستگاه معادلات دیفرانسیل زیر باید حل شود.

$$\begin{cases} \frac{d\eta_1}{dW} = -\frac{\alpha}{2\eta_1} \\ \frac{d\eta_2}{dW} = (-k_3\eta_2 + k_4(y_{M0} + y_{P0} - \eta_2)) \cdot \frac{\eta_1}{v_0} \end{cases} \quad (11)$$

که $\eta_1 \equiv y_M$ و $\eta_2 \equiv p$ است و منظور از اندیس صفر شرایط ورودی است. از حل دستگاه فوق، تغییرات فشار در طول ستون و نیز کسر مولی متازایلین و پارازایلین در محصول نهایی محاسبه می‌شود و کسر مولی اورتوزایلین از ثابت تعادل مطابق معادله (10) محاسبه می‌شود.

مقادیر محاسبه شده کسرهای نهایی محصول نیز در نهایت در $\sum_{i=1}^M y_{P0,i}$ ضرب می‌شود. با توجه به اینکه دو جریان خوراک وجود دارد که یکی هیدروژن است، لازم است برای محاسبات مخلوط این دو جریان در نظر گرفته شود. نسبت هیدروژن به هیدروکربن، H/C، در دو مرحله در محاسبات تأثیرگذار است. یکی در برآورد چگالی و گرانیروی ورودی که علاوه بر کسر مولی زایلین‌ها، کسر مولی هیدروژن هم لحاظ می‌شود:

$$\begin{aligned} y_{M,inlet} &= y_{F,M} / (1 + H/C) \\ y_{P,inlet} &= y_{F,P} / (1 + H/C) \\ y_{O,inlet} &= y_{F,O} / (1 + H/C) \\ y_{H,inlet} &= (H/C) / (1 + H/C) \end{aligned} \quad (12)$$

که کسر مولی آخر مربوط به هیدروژن است.

چگالی از معادله حالت و گرانیروی با استفاده از خواص شبه‌بحرانی مخلوط [14] تخمین زده می‌شود. مرحله دیگری که نسبت هیدروژن به هیدروکربن در محاسبات وارد می‌شود، برای تخمین شار جرمی است. در این مرحله ابتدا سرعت فضایی وزن بر ساعت (WHSV) خوراک ورودی به صورت زیر تصحیح می‌شود:

$$WHSV_{corr} = (1 + H/C \frac{M_{H_2}}{M_{Xylene}}) WHSV \quad (13)$$

سپس شار جرمی برحسب کیلوگرم بر متر مربع بر ثانیه برای W گرم کاتالیزور به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$G = \frac{W(WHSV_{corr})}{1000 \times 3600 A_c} \quad (14)$$

البته دبی حجمی ورودی برحسب سانتیمتر مکعب بر ساعت، مستقل از نسبت هیدروژن به هیدروکربن است.

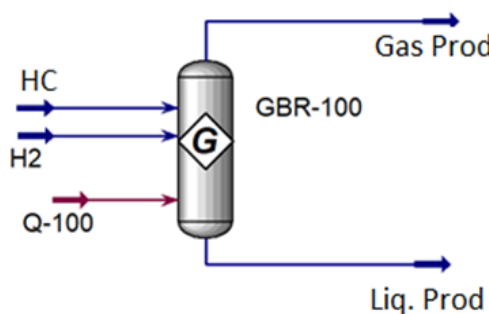
$$v_0 = \frac{W(WHSV_{corr})}{\rho_f} \quad (15)$$

که ρ_f چگالی خوراک ورودی برحسب گرم بر سانتی‌متر مکعب است. شرح بیشتر معادلات (13) تا (15) در پیوست (الف) آمده است.

در این محاسبات، میزان تخلخل بستر $\phi = 0.45$ ، چگالی کاتالیزور $\rho_c = 600 \text{ kg/m}^3$ و قطر کاتالیزور 1.5 mm و طول آن 6 mm در نظر گرفته شده و قطر معادل آن $D_p = 0.006 \text{ m}$ در نظر گرفته شده است.

با حل دستگاه معادلات خطی (11) نسبت فشار به فشار ورودی ($p = P/P_0$) و کسر مولی متازایلین به دست می‌آید. مقدار k_p از برازش مدل بر داده‌های تجربی به دست می‌آید و مقدار k_p با استفاده از داده‌های ثابت تعادل که از تحقیق تیلور و همکاران [15] گرفته شده است، محاسبه می‌شود.

به منظور بررسی اثرات دما و پیش‌بینی رفتار



شکل 3 نمودار جریان فرایند شبیه‌سازی شده در Aspen-HYSYS
Figure 3. Process Flow Diagram of simulated system in Aspen-HYSYS

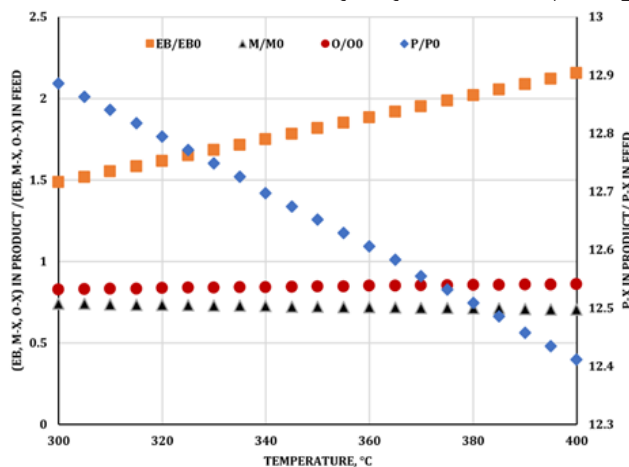
گرفته شد. با توجه به اینکه مقادیر کسرهای مولی خوراک در دو آزمایش مشابه مورد بحث، دو به دو نظیر هستند، محاسبه خطا با روش مقایسه مزودج و استفاده از توزیع t -استیودنت انجام شد. خطای برآورد شده ۱/۰۶ درصد است. برنامه نوشته شده در MATLAB در پیوست (ج) آمده است. لذا می توان نتیجه گرفت که نتایج تکرارپذیر بوده و خطای محاسبات اندک است. شکل (۴) نتایج شبیه سازی خوراکی با ترکیب و فشار عملیاتی مشابه این تحقیق با استفاده از مدل Gibbs Reactor در نرم افزار Aspen HYSYS در دماهای مختلف نشان می دهد. محور عمودی سمت چپ غلظت اتیل بنزن (EB)، متازایلن (M) و اورتزایلن (O) را در محصول نسبت به خوراک نشان می دهد و محور سمت راست، غلظت پارازایلن (P) را در محصول نسبت به خوراک (EB, O, M, P) نشان می دهد. این شکل نشان می دهد تغییر دما بر میزان تبدیل متازایلن و اورتزایلن مؤثر نیست اما پارازایلن و اتیل بنزن متاثر از دما تغییر می کنند. نتایج این شبیه سازی نشان می دهد که کاهش دما از ۴۰۰ درجه سانتی گراد منجر به افزایش میزان پارازایلن تولیدی و برعکس منجر به مصرف اتیل بنزن خواهد شد که این پدیده مطلوب است. مدل Gibbs Reactor در Aspen-HYSYS شرایطی را در نظر می گیرد که انرژی آزاد گیبس سامانه واکنش، در حال تعادل به حداقل برسد تا ترکیب مخلوط محاسبه شود. بنابراین، این مدل به استوکیومتری و سینتیک واکنش نیازی ندارد. همچنین در این گونه محاسبات تعادلی زمان اقامت در راکتور و WHSV نیز تأثیری ندارد. نتایج استفاده از مدل تعادلی در Aspen-HYSYS برای خوراک مشابه جدول ۱ که ۱/۷۵٪ پارازایلن دارد، مقدار پارازایلن را در محصول ۲۱/۹۳ درصد کل هیدروکربن ها نشان داده است و داده های تجربی بین ۲۱/۳٪ تا ۲۲/۳٪ بودند.

سامانه در خارج از محدوده آزمایش های انجام شده از شبیه سازی فرایند در نرم افزار Aspen-HYSYS استفاده شده است. برای این منظور خوراک ورودی هیدروکربنی مطابق جدول (۱) و هیدروژن به راکتور گیبس وارد شده و محصول خروجی مورد ارزیابی قرار گرفته است. اثر دماهای مختلف بر کسر مولی ترکیبات مورد مطالعه بررسی شده است. در شبیه سازی راکتور گیبس طبق شکل ۳ باید جریان انرژی هم تعریف شود تا دما ثابت نگه داشته شود. محصولات خروجی از راکتور گیبس عبارتند از جریان گازی (Gas Prod) و جریان مایع (Liq. Prod) که جریان اخیر شدت جریان صفر خواهد بود.

۳ نتایج و بحث

درستی روش عددی مورد استفاده با مقایسه نتایج آن با مثال تحلیلی بررسی شده توسط فوگلر [۷] بررسی شد. در مثال پنجم از فصل پنجم این مرجع، حل تحلیلی مربوط به واکنش مرتبه دوم در ستون پر شده با تغییرات فشار طبق رابطه ارگان ارائه شده است. برای آزمون معادلات پیشنهادی در این تحقیق، مثال مزبور با حل دستگاه معادلات دیفرانسیل برای به دست آوردن فشار و غلظت اجزا در طول ستون، به روش عددی حل شده و با حل تحلیلی مقایسه شد که نتایج کاملاً بهم منطبق بودند. بررسی این مثال نشان داد هم روابط پیشنهادی و هم روش حل عددی مورد تأیید هستند. برنامه نوشته شده و نمودار مربوط در بخش پیوست (ب) آورده شده است.

به منظور تخمین خطا در شرایط عملیاتی کاملاً مشابه (دمای ۳۷۵ درجه سانتی گراد، فشار ۹ بار نسبی، $WHSV = ۳.۵$ و نسبت هیدروژن به هیدروکربن ۳) و خوراک یکسان، دو مجموعه از آزمون های آزمایشگاهی که توسط رجایی و همکاران انجام شده است، در نظر



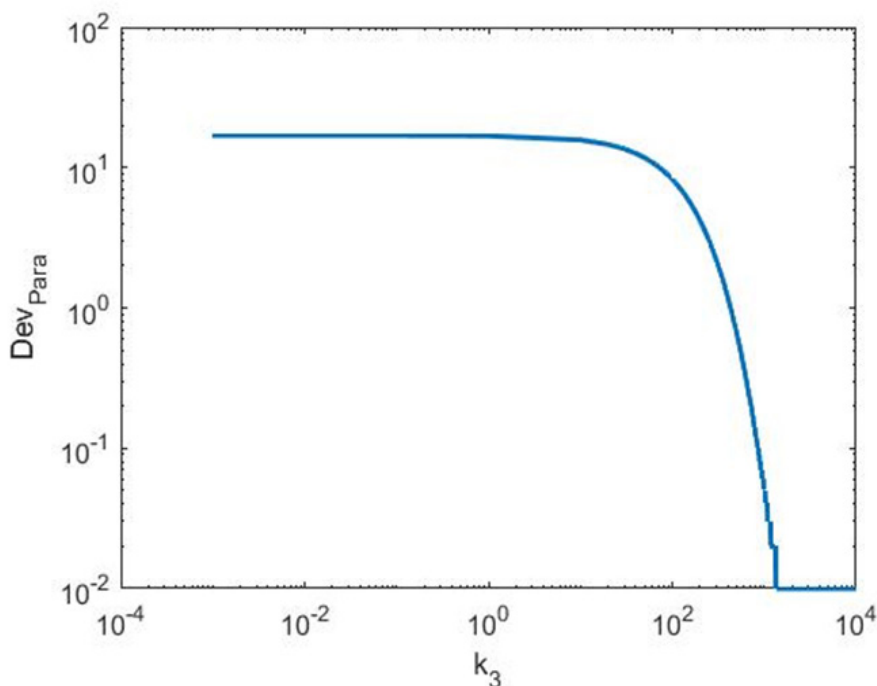
شکل ۴ اثر دما بر نسبت ترکیبات اتیل بنزن و زایلن ها در محصول به خوراک با استفاده از نتایج شبیه سازی با مدل Gibbs Reactor در نرم افزار Aspen HYSYS
Figure 4. The effect of temperature on the ratio of ethylbenzene and xylenes compounds in the product to the feed using the simulation results with the Gibbs Reactor model in the Aspen HYSYS software.

k_p نتایج بهتری می‌دهد ولی مقادیر بیش از ۱۳۴۰ سانتی‌مترمکعب محصول بر گرم کاتالیزور بر ساعت، حداقل خطا به دست می‌آید و می‌توان این مقدار را به عنوان مقدار بهینه برای k_p در نظر گرفت.

تغییرات فشار در طول راکتور براساس معادله (۱۱) به دست آمده و در شکل ۵a نشان داده شده است. مقدار اولیه فشار ۱۰ بار در نظر گرفته شده مقادیر فشار برای زمانی که جرم کاتالیزور تا ۴۰۰ گرم نیز باشد پیش‌بینی شده است. شکل ۵a نشان می‌دهد با افزایش وزن کاتالیزور که نماینده طول بستر است افت فشار افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش WHSV زمان سرعت فضایی جریان افزایش یافته بنابراین فشار کاهش

با توجه به شرایط عملیاتی صنعتی که بین ۳۷۰ تا ۳۸۵ درجه سانتی‌گراد است و نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی فرایند که اثر دما را در این بازه کوچک در مقایسه با خطای تصادفی حدود ۱٪ قابل صرف نظر نشان می‌دهد، لذا در محدوده‌های کوچک تغییر دما (به عنوان نمونه ۳۷۵ تا ۳۷۸ درجه سانتی‌گراد) می‌توان ثوابت سرعت واکنش را مستقل از دما در نظر گرفت.

برای به دست آوردن مقدار بهینه تنها پارامتر مدل یعنی k_p می‌توان از روش‌هایی مانند الگوریتم ژنتیک یا روش‌های کمینه‌سازی غیرخطی استفاده کرد. برای بررسی مقادیر مختلف k_p انحراف مقادیر محاسبه شده کسرمولی پارازایلن در محصول با رابطه زیر تعریف



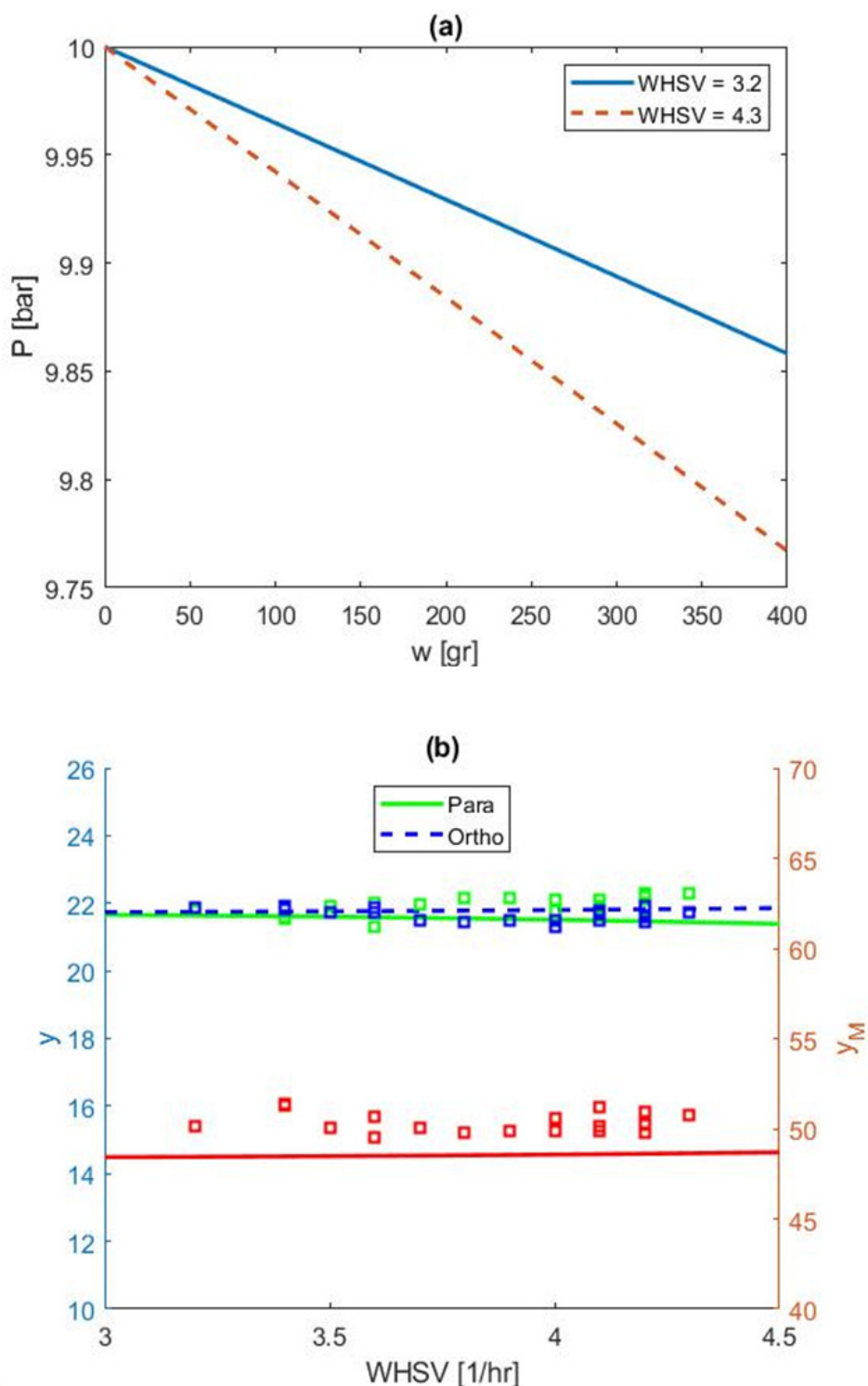
شکل ۵ نمودار خطای محاسبه شده توسط معادله (۲۴) برحسب مقدار k_3
Figure 5. Error graph calculated by Eq. (24) in terms of k_3 value

می‌یابد؛ به همین دلیل در WHSV بالاتر فشار در بستر کاتالیزوری کمتر خواهد شد. در شکل ۵b محاسبات برای مقادیر میانگین آزمایشگاهی دما (۳۷۶/۵ °C)، فشار (۶۵۵ kPa) و نسبت هیدروژن به هیدروکربن (۲/۴۳۵) انجام شده است. در شکل ۵b مقادیر کسرمولی محصولات زایلن برحسب مقادیر مختلف WHSV نشان داده شده است، محور عمودی سمت چپ کسرمولی پارازایلن و اورتوزایلن و محور عمودی سمت راست کسرمولی متازایلن را در محصول نشان می‌دهد. منحنی‌های ترسیم شده در این شکل نشان‌دهنده خروجی از مدل با استفاده از ثابت سرعت به دست آمده (۱۳۴۰ سانتی‌مترمکعب محصول بر گرم کاتالیزور بر ساعت) است و نقاط نشان‌دهنده نتایج آزمون‌های تجربی هستند. مقایسه این منحنی‌ها و نتایج تجربی

می‌شود:

$$Dev_{para} = \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{y_i^{Cal}}{y_i^{Exp}}\right)^2 \quad (16)$$

که N تعداد داده‌های تجربی مورد بررسی است. با توجه به خطای آزمایشگاهی حدود ۱٪، بهتر است حساسیت تابع هدف یعنی معادله (۱۶) به مقادیر خیلی کم در نظر گرفته نشود. به این منظور با توجه به اینکه مدل یک پارامتر بیشتر ندارد، می‌توان منحنی خطا را برحسب مقادیر مختلف k_p رسم کرد. منحنی خطای تعریف شده توسط معادله (۱۶) برحسب مقادیر مختلف k_p در شکل (۵) نشان داده شده است. شکل (۵) نشان می‌دهد رابطه پیشنهاد شده با مقادیر بزرگ‌تر



شکل ۶ (a) تغییرات فشار در طول ستون و (b) کسر مولی محاسبه شده زایلن‌ها در محصول در مقایسه با داده‌های تجربی در شرایط میانگین دما، فشار و نسبت هیدروژن به هیدروکربن

Figure 6. (a) pressure changes along the length of the column and (b) the calculated mole fraction of xylenes in the product compared to the experimental data in the conditions of average temperature, pressure and ratio of hydrogen to hydrocarbon

نشان از دقت قابل قبول مدل سینتیکی به دست آمده دارد. تغییرات کم غلظت‌ها برحسب WHSV به خاطر بازه محدود محور افقی در شرایط آزمایشگاهی است که نزدیک شرایط صنعتی در نظر گرفته شده است. با این حال، روند تغییرات در پیش‌بینی مدل منطقی است.

۴ نتیجه‌گیری

در این تحقیق مدل‌سازی سینتیکی تبدیل زایلن‌ها با استفاده از کاتالیزور Mo-Pt@ZSM-5 بررسی شد. به این منظور واکنش مرتبه اول برگشت‌پذیر بین متازایلن و پارازایلن فرض شد که تنها پارامتر مدل ثابت سرعت واکنش رفت (k_p) بوده و ثابت سرعت واکنش برگشت از ثوابت تعادل محاسبه شد. برای تعیین ثابت سرعت از داده‌های تجربی به کاررفته توسط سایر محققین استفاده شد. مدل پیشنهادشده نتایج تجربی را به خوبی باز تولید می‌کند. در مدل پیشنهادشده افت فشار در ستون پرشده از معادله ارگان تخمین زده می‌شود که بر غلظت اجزا در فاز گازی اثر دارد و با معادله سینتیک واکنش (ناشی از موازنه جرم)، تشکیل دستگاه معادلات دیفرانسیل می‌دهند. دستگاه معادلات دیفرانسیل مورد نظر با استفاده از روش‌های عددی حل شده و توزیع فشار و غلظت اجزا به دست آمدند. نتایج بررسی سینتیکی نشان می‌دهد که با داشتن مقدار ثابت سرعت برابر با $1340 \text{ cm}^3/\text{gr}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}$ (حدود ۱ درصد) بین نتایج مدل و نتایج تجربی حاصل خواهد شد. همچنین فرایند مورد مطالعه در نرم‌افزار Aspen-HYSYS شبیه‌سازی شد و اثر دما بر تریک درصد محصولات مختلف ارزیابی شد. نتایج شبیه‌سازی اخیر نشان داد که ترکیب درصد محصولات خروجی از راکتور تجربی با محصولات خروجی از راکتور گیبس شبیه‌سازی شده بسیار نزدیک است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت جریان خروجی از راکتور در شرایط تعادل شیمیایی قرار دارد و تغییرات دما در بازه مورد بررسی اثر قابل توجهی در سرعت واکنش ندارد و می‌توان ثابت سرعت را مستقل از دما در نظر گرفت. نتایج نشان می‌دهد کاهش دما از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد منجر به افزایش تولید پارازایلن و مصرف اتیل‌بنزن می‌شود. همچنین مقدار WHSV در بازه مورد بررسی (۳ تا ۴/۵ بر ساعت)، تأثیرات بسیار خفیفی بر کسر مولی محصولات خروجی از بستر کاتالیزوری دارد.

واژه نامه

| | |
|--|---------------------|
| سطح مقطع راکتور (m^2) | Ac |
| غلظت (mol/m^3) | C |
| قطر معادل کاتالیزور | Dp |
| دبی مولی (mol/h) | F |
| تابع خطی | F_{linear} |
| شار جرمی ($\text{h}/\text{kg}/\text{m}^2$) | G |
| ثابت تعادل | K |
| ثابت سرعت واکنش | k |
| فشار (Pa) | p |
| P/P_0 نسبت فشار به فشار ورودی | p |
| سرعت واکنش نسبت به واکنشگر ($\text{mol}/\text{gC}_{\text{at}}/\text{h}$) | $-rA^c$ |
| دبی حجمی ورودی | v_0 |
| جرم کاتالیزور (gC_{at}) | W |
| تبدیل | X |
| کسر مولی | y |
| ثابت در شرایط مشخص | α |
| ثابت در شرایط مشخص | β_0 |
| چگالی | ρ |
| گرانروی | μ |
| تخلخل | φ |

پیوست‌ها

پیوست (الف):

عملیات ریاضی روی معادله (۴) برای رسیدن به معادله (۵)

$$C_A = C_{A0}(1 - X)p \quad \text{(الف-۱)}$$

$$y_A C_T = y_{A0} C_{T0}(1 - X)p \quad \text{(الف-۲)}$$

$$y_A \frac{P}{RT} = y_{A0} \frac{P_0}{RT} (1 - X) \frac{P}{P_0} \quad \text{(الف-۳)}$$

$$y_A = y_{A0}(1 - X) \quad \text{(الف-۴)}$$

عملیات ریاضی روی معادلات (۶) و (۷) برای رسیدن به معادله (۸)

$$\frac{dy_A}{dW} = -\frac{-r_A'}{F_{T0}} = \frac{k C_T \bar{F}_{Linear}(y_i)}{C_{T0} v_0} = \frac{k(P/RT) \bar{F}_{Linear}(y_i)}{(P_0/RT) v_0} = k \bar{F}_{Linear}(y_i) \frac{P}{P_0} \frac{1}{v_0} = k \bar{F}_{Linear}(y_i) \frac{p}{v_0} \quad \text{(الف-۵)}$$

عملیات ریاضی روی معادلات (۸) و (۹) برای رسیدن به معادله (۱۱)

$$M \rightleftharpoons P$$

$$r_M = -k_3 C_M + k_4 C_P = C_T (-k_3 y_M + k_4 y_P) \quad \text{(الف-۶)}$$

$$y_M + y_P = y_{M0} + y_{P0} = cte \Rightarrow y_P = y_{M0} + y_{P0} - y_M \quad \text{(الف-۷)}$$

$$\frac{dy_M}{dW} = -\frac{-r'_M}{F_{T0}} = \frac{C_T [-k_3 y_M + k_4 (y_{M0} + y_{P0} - y_M)]}{C_{T0} v_0} = -k_3 y_M + k_4 (y_{M0} + y_{P0} - y_M) \frac{p}{v_0} \quad \text{(الف-۸)}$$

جدول الف ۱ اثبات معادلات (۱۳) تا (۱۵)
Table A1. Proof of Eqs. (13) to (15)

| Unit | Hydrocarbon | Hydrogen | Feed mixture |
|---------------------------------|--------------|----------------|-----------------------------|
| mol | 1 | H/C | |
| gr | M_{Xylene} | $(H/C)M_{H_2}$ | $M_{Xylene} + (H/C)M_{H_2}$ |
| $\frac{g_{Feed}}{(gr_{Cat.h})}$ | WHSV | | $WHSV_{Corr.}$ |

بنابراین معادله (الف-۸) و معادله (۸) برای متغیرهای فشار نسبی p و کسر مولی متازیلن تشکیل دستگاه معادلات معادله (۱۱) می‌دهند.

از جدول فوق تناسب مربوط به مقدار تصحیح شده WHSV به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$WHSV_{corr} = \left(1 + \frac{H/C}{M_{Xylene}}\right) WHSV \quad \text{(الف-۹)}$$

تبدیل واحد مربوط برای به دست آوردن شار جرمی

$$G \left[\frac{kg_{Feed}}{m^2 s} \right] = WHSV_{corr} \left[\frac{g_{Feed}}{g_{Cat.} h} \right] \times W [g_{Cat.}] \times \frac{kg_{Feed}}{1000 g_{Feed}} \times \frac{1h}{3600s} \quad \text{(الف-۱۰)}$$

تبدیل واحد مربوط برای به دست آوردن دبی حجمی ورودی

$$v_0 \left[\frac{CC_{Feed}}{h} \right] = WHSV_{corr} \left[\frac{g_{Feed}}{g_{Cat.} h} \right] \times W [g_{Cat.}] \times \frac{CC_{Feed}}{\rho_f g_{Feed}} \quad \text{(الف-۱۱)}$$

پیوست (ب):

مقایسه حل تحلیلی مثال ۵-۵ کتاب فوگلر با حل عددی پیشنهادشده در این تحقیق:

```

clc
clear all
P0=10; %atm
v0=7.15; %m3/h
Dp=0.006; %m
rho_c=1923; %kg/m3
Ac=0.0013; %m2
L=0.01:20; %m
k=12; %m6/kmol.kgCat.h
CA0=0.1; %kmol/m3
phi=0.45;rho_b=rho_c*(1-phi);
W=Ac*rho_b*L;ktC=k*CA0*W/v0;
X=ktC./(1+ktC);
alpha=0.037;%1/kg
corr=1-alpha*W/2;
X_DeltaP=ktC.*corr./(1+ktC.*corr);
FA0=CA0*v0;

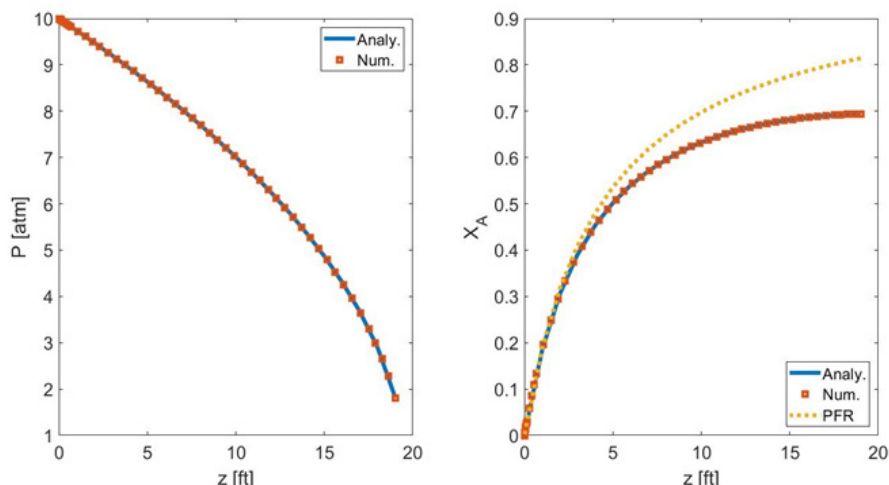
[W_Num X_Num]=ode45(@(Ws,Xs) SecOrdW_P(Ws,Xs,FA0,CA0,k,alpha),[0 max(W)],[1 0]);

L_Num=W_Num/Ac/rho_b;
beta0=alpha*Ac*(1-phi)*rho_c*P0/2;
P=P0*(1-2*beta0*L/P0).^(1/2);
P_Num=P0*X_Num(:,1);
XA_Num=X_Num(:,2);

FontSize=17;
subplot(1,2,1)
h1=plot(L,P,L_Num,P_Num,'s')
xlabel('z [ft]',FontSize,FontSize)
ylabel('P [atm]',FontSize,FontSize)
legend('Analy.',Num.,Location,'NorthEast')
set(h1,'LineWidth',4);
set(gca,'FontSize',FontSize);
subplot(1,2,2)
h2=plot(L,X_DeltaP,L_Num,XA_Num,'s',L,X,':')
xlabel('z [ft]',FontSize,FontSize)
ylabel('X_A',FontSize,FontSize)
legend('Analy.',Num.,PFR,Location,'SouthEast')
set(h2,'LineWidth',4);
set(gca,'FontSize',FontSize);

function dXdW=SecOrdW_P(W,X,FA0,CA0,k,alpha)
dXdW = zeros(2,1);
dXdW(1)=-alpha./2./X(1);
dXdW(2)=k*CA0^2*(1-X(2)).^2.*X(1).^2/FA0;

```



شکل (ب-۱) مقایسه حل تحلیلی مثال ۵-۵ کتاب فوگلر با حل عددی استفاده شده در این تحقیق

پیوست (ج):

برنامه متلب مربوط به محاسبه خطا

```

clc
clear all

% Reactor Temp. C 385
% Reactor Pressure, barg 9.0
% WHSV, 1/hr 3.5
% H2/HC in, mol 3.0

% PROPANE BUTANES PENTANES C6 NORMAL C6 NAPHTENES BENZENE
% C7_NORMAL C7_NAPHTENES TOLUENE C8_NORMAL C8 NAPHTENES
% ETHYLBENZENE PARA_XYLENE META_XYLENE ORTHO_XYLENE
% C9_NONAROMATICS C9_AROMATICS C10_NONAROMATICS C10_AROMATICS C11+_HYDROCAR-
BON

Data1=[0.007 0.020 0.081 0.041 0.040 0.797 0.000 0.012 1.325...
0.221 0.382 1.772 21.668 50.650 21.440 0.315 1.106 0.000 0.123 0.000];
Data2=[0.007 0.011 0.029 0.034 0.017 1.000 0.034 0.010 6.983...
0.041 0.392 0.690 19.859 44.947 19.024 0.123 5.755 0.007 0.789 0.249];
[h,p,ci,stats] = ttest(Data1,Data2)

d=Data1-Data2;
s=std(d)
t=tinv(1-0.05/2,19)
d_bar=mean(d)
Err=t*s/20^0.5
    
```

مراجع

- [1] Matar S. and Hatch L.F., Chemistry of Petrochemical Processes, Gulf Professional Publishing, Houston, pp. 294-295, 2001.
- [2] Chauvel A. and Lefebvre G., Petrochemical Processes: Technical and Economic Characteristics, Gulf Pub. Co., Houston, pp. 279-289, 1989.
- [3] Levenspiel O., Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [4] Bhatia S., Chandra S., and Das T., Simulation of the Xylene Isomerization Catalytic Reactor, Industrial & Engineering Chemistry Research, 28, 1185-1190, 2002.
- [5] Cappellazzo O., Cao G., Messina G. and Morbidelli M., Kinetics of Shape-Selective Xylene Isomerization over a ZSM-5 Catalyst, Industrial & Engineering Chemistry Research, 30, 2280-2287, 2002.
- [6] Hanson K.L. and Engel A.J., Kinetics of Xylene Isomerization over Silica-Alumina Catalyst, AIChE Journal, 13, 260-266, 1967.
- [7] Fogler H.S., Elements of Chemical Reaction Engineering, 5th ed., Pearson Education, Inc., USA, 2016.
- [8] Shi Q., Gonçalves J.C., Ferreira A.F.P., Plaza M.G. and Rodrigues A.E., Xylene Isomerization over Beta Zeolites in Liquid Phase, Industrial & Engineering Chemistry Research, 57, 5568-5579, 2018.
- [9] Shi Q., Gonçalves J.C., Ferreira A.F.P., Plaza M.G. and Rodrigues A.E., Xylene Isomerization Side Reactions over Beta Zeolite: Disproportionation and Transalkylation of C8 Aromatics and Toluene, Applied Catalysis A: General, 562, 198-205, 2018.
- [10] Al-Shammari A., Akhtar M.N., Odedairo T., Tukur N.M. and Al-Khattaf S., Kinetic Studies of Xylene Transformation Reactions Over ZSM-5 Zeolite, Arabian Journal for Science and Engineering, 39, 3423-3440, 2014.
- [11] Haag S., Hanebuth M., Mabande G.T.P., Avhale A., Schwieger W. and Dittmeyer R., On the Use of a Catalytic H-ZSM-5 Membrane for Xylene Isomerization, Microporous and Mesoporous Materials, 96, 168-176, 2006.
- [12] Farahani S.H., Falamaki C. and Alavi S.M., Kinetic Modeling of the Ethylbenzene/Xylene Isomerization Reaction over HZSM-5 Zeolites Revisited, International Journal of Chemical Kinetics, 52, 368-377, 2020.
- [13] Rajaei H., Esmaeilzadeh F. and Mowla D., Improving the Performance of ZSM-5 Catalyst for Two Simultaneous Reactions of Xylene Isomerization and Ethyl Benzene Conversion, Ph.D. Dissertation in Chemical Engineering, School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Shiraz University, 2020.
- [14] Bird R.B., Stewart W.E. and Lightfoot E.N., Transport Phenomena, John Wiley & Sons Inc., New York, 21-23, 2002.
- [15] Taylor W.J., Wagman D.D., Williams M.G., Pitzer K.S. and Rossini F.D., Heats, Equilibrium Constants, and Free Energies of Formation of the Alkylbenzenes, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 37, 95-122, 1946.