

ارزیابی کارایی مدل سینتیکی گودینز در پیش‌بینی غیرفعال‌شدن کاتالیست هیدروژناسیون انتخابی استیلن

سپیده ولی‌پور، سمانه کمیلی

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۶۳ - ۱۶۷۶۵

مریم تخت روانچی

تهران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، گروه پژوهشی کاتالیست، صندوق پستی ۱۴۷۱۱ - ۱۶۳۵۱

عباس طائب*

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۶۳ - ۱۶۷۶۵

چکیده: در این مقاله غیرفعال شدن کاتالیست پالادیم - نقره بر پایه آلومینا در هیدروژناسیون انتخابی استیلن بررسی شده است. بدین منظور از مدل سینتیکی گودینز و داده‌های تجربی به دست آمده از بررسی عملکرد کاتالیست صنعتی استفاده شده است. با فرض درجه‌ی مناسب برای غیرفعال شدن، ثابت سینتیکی غیرفعال شدن کاتالیست محاسبه و روند تغییر فعالیت با زمان برای واکنش اصلی و جانبی بررسی شده است. با فرض درجه اول و دوم برای غیرفعال شدن، کاهش فعالیت به ترتیب ۹۰ و ۱ درصد به دست آمده است. در مورد بیشتر بودن افت فعالیت و مقدار ثابت غیرفعال شدن واکنش جانبی با پیش‌بینی غیرفعال شدن درجه اول نسبت به غیرفعال شدن درجه دوم می‌توان گفت کاهش درجه، موجب تسریع غیرفعال شدن بوده است. بنابراین با توجه به افت فعالیت شدید واکنش جانبی با فرض درجه اول، درجه‌ی دوم برای غیرفعال شدن به جهت بهبود افت فعالیت پیشنهاد شده است. همچنین در این مقاله اثر افزایش دما بر افت فعالیت واکنش تبدیل استیلن بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: هیدروژناسیون انتخابی استیلن؛ غیرفعال‌شدن؛ کاتالیست؛ $Pd-Ag/\alpha-Al_2O_3$.

KEYWORDS: Acetylene selective hydrogenation; Deactivation; Catalyst; $Pd-Ag/\alpha-Al_2O_3$.

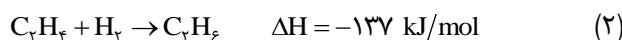
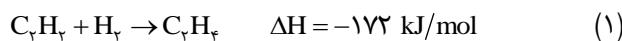
مقدمه

آلکین‌ها با آن روبه‌رو هستند، رخداد یک واکنش جانبی است که در آن با متصل شدن اتین‌ها و دی‌ان‌ها در شرایط عملیاتی ترکیب‌هایی به نام روغن سبز تشکیل شده که سبب غیرفعال شدن تدریجی کاتالیست هیدروژناسیون می‌شود و فعالیت

روش معمولی که در صنعت برای حذف ناخالصی‌های استیلن موجود در خوارک‌های الفینی مورد استفاده قرار می‌گیرد، فرایند کاتالیستی هیدروژناسیون گزینشی استیلن است [۱ - ۳]. مسئله مهمی که کاتالیست‌های هیدروژناسیون گزینشی

*E-mail: taeb@iust.ac.ir

** عهده دار مکاتبات



معادله‌های سینتیکی گودینز بر اساس قانون توانی و شامل دو معادله سرعت تبدیل استیلن و تولید اتان به صورت معادله‌های (۴) و (۵) است [۱۲]:

$$(-r_{\text{ace}}) = k_\gamma (P_{\text{ace}})^{m_\gamma} (P_H)^{m_\epsilon} \quad (4)$$

$$(r_{\text{etha}}) = k_\gamma (P_{\text{ethyl}})^{m_\epsilon} (P_H)^{m_\nu} \quad (5)$$

غیرفعال شدن از درجه اول

معادله غیرفعال شدن به طور عمومی و مستقل از غلظت به صورت معادله (۶) خواهد شد که d درجه غیرفعال شدن می‌باشد [۱۳].

$$\frac{-da}{dt} = \overline{(k_d C_l^n)} a^d = k_d a^d \quad (6)$$

رابطه درجه اول برای غیرفعال شدن کاتالیست با فرض این که فعالیت اولیه برابر واحد باشد ($a_0 = 1$) به صورت معادله (۷) خواهد شد که در این معادله t معرف زمان طی شده از کار کاتالیست است [۱۳]:

$$\frac{da}{dt} = -k_d a \Rightarrow a(t) = d^{k_d t} \quad (7)$$

گودینز درجه‌های واکنش را به صورت زیر در نظر گرفت [۱۲]:

$$m_\gamma = 0, \quad m_\epsilon = 1 \quad (8)$$

بنابراین سرعت واکنش تبدیل استیلن به صورت معادله (۹) است [۱۲]:

$$r_{\text{C}_\gamma\text{H}_\gamma} = k_\gamma (P_{\text{C}_\gamma\text{H}_\gamma})^{m_\gamma} (P_{\text{H}_\gamma})^{m_\epsilon} \Rightarrow r_{\text{C}_\gamma\text{H}_\gamma} = k_\gamma P_{\text{H}_\gamma} \quad (9)$$

برای محاسبه ثابت غیرفعال شدن واکنش تبدیل استیلن از رابطه سرعت و درصد تبدیل با شدت مولی و جرم کاتالیست راکتور پلاگ به صورت معادله (۱۰) استفاده شد [۱۳].

$$\frac{dw}{F_A^\circ} = \frac{dx}{-r_i} \quad (10)$$

با در نظر گرفتن A برای استیلن و همچنین فرض درجه ای غیرفعال شدن برابر یک و جاگذاری معادله سینتیکی در معادله (۹)،

(۱) Godinez

و گزینش پذیری را کاهش می‌دهد. در شرایط حاضر امکان تشکیل کک نیز وجود دارد [۴]. با توجه به این که عملیات ناقص در راکتور هیدروژناسیون استیلن منجر به از دست رفتن سرمایه بسیاری در واحدهای پتروشیمی می‌شود، اهمیت بررسی سینتیک غیرفعال شدن امری مهم به نظر می‌رسد [۵].

پژوهشگران با بررسی تشکیل و تأثیر کک بر روی گزینش پذیری در هیدروژناسیون استیلن روی کاتالیست پالادیم به این نتیجه رسیده‌اند که مقدار کل کک به طور مستقیم به افزایش تشکیل اتان مربوط نیست. پژوهشگران گوناگونی گزارش کرده‌اند که غلظت کک با افزایش فشار هیدروژن کاهش یافته و با کاهش نسبت هیدروژن به استیلن افزایش می‌یابد [۶، ۷].

مستوفی و همکاران [۸] در سال ۲۰۰۵ میلادی هیدروژناسیون انتخابی استیلن در خوارک اتیلن بر روی کاتالیست صنعتی G58B مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها با استفاده از مدل باس و منشچیکوو ثابت غیرفعال شدن واکنش اصلی را با فرض درجه‌ی یک برای غیرفعال شدن $11h^{-1}$ و افت فعالیت را ۹۰ درصد به دست آورند.

در این پژوهش برای تعیین سینتیک غیرفعال شدن مناسب با استفاده از معادله سینتیکی گودینز [۱] به علت استفاده از پایه کاتالیست همانند با کاتالیست مورد استفاده در این پژوهش (آلفالومینا) و فرض درجه‌ی مناسب برای معادله غیرفعال شدن، مطابقت آن با نتیجه‌های تجربی بررسی شده است.

شایان ذکر است سینتیک غیرفعال شدن با فرض درجه اول و دوم برای غیرفعال شدن به دست آمده است. درجه‌ی یک یا بیشتر برای غیرفعال شدن نشان‌دهنده رخ دادن پدیده غیرفعال شدن به طور کامل، در زمان نامحدود و طولانی است در نتیجه طول عمر بیشتری برای کاتالیست پیش‌بینی خواهد شد [۹، ۱۰].

بخش نظری

واکنش هیدروژناسیون استیلن در حضور کاتالیست پالادیم - نقره بر پایه آلومینا به این صورت است: واکنش (۱) تبدیل استیلن به اتیلن، واکنش (۲) تبدیل اتیلن به اتان و واکنش (۳) تشکیل هیدروکربن‌های سنگین از استیلن مانند روغن سبز و کک است که این فراورده‌های جانبی از فعالیت کاتالیست می‌کاهند. در واقع واکنش‌های (۲) و (۳) واکنش‌های ناخواسته هستند که باید از انجام آن‌ها جلوگیری کرد [۱۱].

$$\frac{1}{-0.108(1.5-x_1)-0.98\ln(1.5-x_1)+0.4} = \frac{k_{d1}t}{\left(\frac{wk,RTC_A^{\circ}}{F_A}\right)} + \frac{1}{\left(\frac{wk,RTC_A^{\circ}}{F_A}\right)} \quad (16)$$

برای محاسبه ثابت غیرفعال شدن واکنش تولید اتان، با جاگذاری معادله سرعت تبدیل استیلن و تولید اتان در معادله‌های راکتور پلاگ و استفاده از قانون لایب نیتس معادله (۱۷) به دست آمده است:

$$(k_{d1} - k_{dr}) \left[-0.108(1.5 - x_{out}) - 0.98\ln(1.5 - x_{out}) + 0.4 \right] x_{out} \times (17)$$

$$\frac{dx_r}{dt} - \left[\frac{k_{d1}k_r (RTC_A^{\circ})^r (1.5 - x_{out})^r \frac{dx_1}{dt}}{k_{dr}k_1 (1 + \varepsilon x_{out})^r} \right]$$

$$\left(\frac{wk,RTC_A^{\circ}}{F_A} \right) \left(\frac{-k_{d1}}{k_{dr}} + 1 \right) \left(\frac{k_r (RTC_A^{\circ})^r (1.5 - x_{out})^r \frac{dx_1}{dt}}{k_1 (1 + \varepsilon x_{out})^r} \right)$$

$$\frac{dx_r}{dt} - \left[\frac{k_{d1}k_r (RTC_A^{\circ})^r (1.5 - x_{out})^r \frac{dx_1}{dt}}{k_{dr}k_1 (1 + \varepsilon x_{out})^r} \right]$$

$$= \left(\frac{wk,RTC_A^{\circ}}{F_A} \right) k_{dr}t + \left(\frac{wk,RTC_A^{\circ}}{F_A} \right)$$

از رسم سمت چپ معادله‌های (۱۶) و (۱۷) بر حسب زمان و از شیب خط به دست آمده از ثابت‌های غیرفعال شدن محاسبه می‌شوند.

نتیجه‌ها و بحث

به منظور تعیین ثابت غیرفعال شدن واکنش اول با فرض درجه اول برای غیرفعال شدن، معادله (۱۱) در شکل ۱ رسم شده که از شیب آن ثابت غیرفعال شدن h^{-1} به دست آمده است.

برای محاسبه‌ی ثابت غیرفعال شدن واکنش دوم با فرض درجه اول برای غیرفعال شدن، معادله (۱۴) در شکل ۲ رسم شده که از شیب آن ثابت غیرفعال شدن واکنش دوم برابر h^{-1} به دست آمده است.

همان‌گونه که دیده می‌شود در مدل گودینز با در نظر گرفتن غیرفعال شدن مستقل از غلظت و از درجه‌ی اول، با رسم معادله‌های (۱۰) و (۱۲) با برازش داده‌های آزمایشگاهی کاتالیست صنعتی طی نود ساعت، ثابت سینتیکی غیرفعال شدن

معادله (۱۱) به دست خواهد آمد که از رسم سمت راست معادله (۱۱) بر حسب زمان از شیب خط، ثابت غیرفعال شدن واکنش اول به دست خواهد آمد:

$$-k_{d1}t + \ln \left[\frac{k_r WRTC_A^{\circ}}{F_A} \right] = \ln \left[-0.108(1.5 - x_1) - 0.98\ln(1.5 - x_1) + 0.4 \right] \quad (11)$$

گودینز درجه‌های واکنش را به صورت زیر در نظر گرفت:

$$m_r = 0, \quad m_d = 3 \quad (12)$$

معادله‌ی سرعت تولید اتان مدل گودینز به صورت معادله (۱۳) است [۱۲].

$$r_{C_2H_6} = k_r (PC_r H_r)^{m_r} (P_{H_r})^{m_d} \Rightarrow r_{C_2H_6} = k_r (P_{H_r})^{m_r} \quad (13)$$

با جاگذاری معادله سرعت مصرف استیلن و تولید اتان در معادله‌های راکتور پلاگ و در نظر گرفتن غیرفعال شدن از درجه‌ی اول و استفاده از قانون لایب نیتس [۱۴] معادله (۱۴) به دست آمده است که با جاگذاری ثابت غیرفعال شدن واکنش اول و حدس و خطا از رسم سمت چپ معادله (۱۴) بر حسب زمان از شیب، ثابت غیرفعال شدن واکنش دوم به دست خواهد آمد.

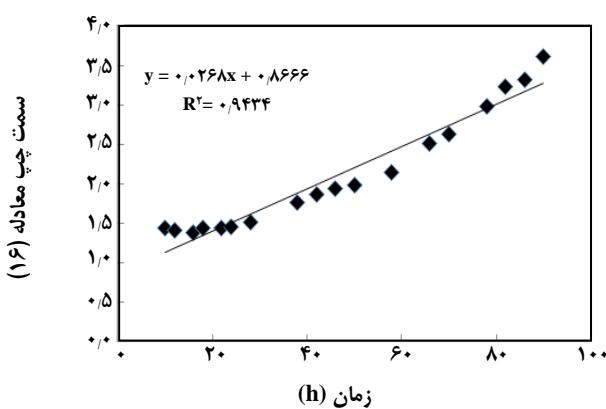
$$\ln \left[\frac{\frac{1}{x_{out}} \frac{dx_{out}}{dt} - (k_{d1} - k_{dr})}{\left(\frac{1.5 - x_{out}}{1 + \varepsilon x_{out}} \right)^r \frac{1}{x_{out}} \frac{dx_{out}}{dt}} \right] = (k_{d1} - k_{dr})t + \ln \frac{k_r (RTC_A^{\circ})^r}{k_1} \quad (14)$$

غیرفعال شدن از درجه‌ی دوم

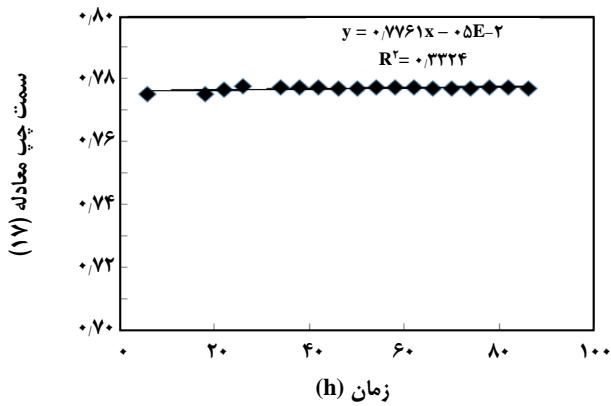
رابطه درجه دوم برای غیرفعال شدن کاتالیست با فرض این که فعالیت اولیه برابر واحد باشد ($a_0 = 1$) به صورت معادله (۱۵) خواهد شد [۱۳].

$$\frac{da}{dt} = -k_{d1}a^r \Rightarrow a = \frac{1}{k_{d1}t + 1} \quad (15)$$

برای محاسبه ثابت غیرفعال شدن واکنش تبدیل استیلن با جاگذاری معادله سرعت تبدیل استیلن در معادله (۱۰)، معادله (۱۶) به دست می‌آید:

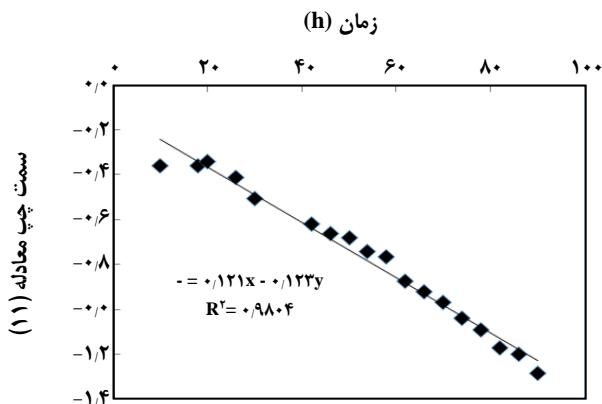


شکل ۳- تعیین ثابت غیرفعال شدن واکنش اول (معادله (۱۶)) بر اساس معادله سینتیکی گودینز با فرض غیرفعال شدن درجه دوم

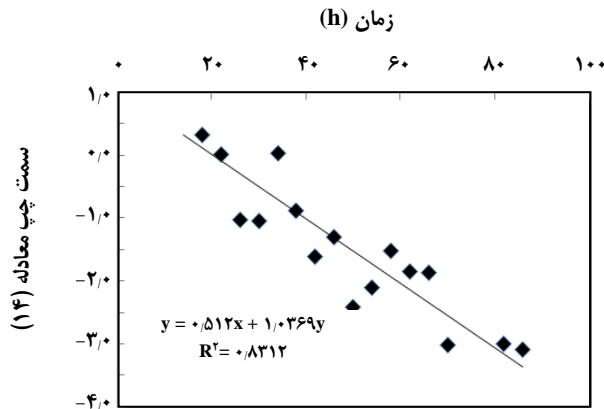


شکل ۴- تعیین ثابت غیرفعال شدن واکنش دوم (معادله (۱۷)) بر اساس معادله سینتیکی گودینز با فرض غیرفعال شدن درجه دوم

همچنین میزان خطای بسیار کم ($R^2 = 0.95$) برای واکنش اصلی نشان‌دهنده‌ی این است که معادله‌ی سینتیکی تبدیل استیلن این مدل با در نظر گرفتن درجه‌ی یک برای غیرفعال شدن می‌تواند روند غیرفعال شدن کاتالیست صنعتی را به خوبی پیش‌بینی کند. با در نظر گرفتن درجه‌ی دو برای غیرفعال شدن و از رسم سمت چپ معادله‌های (۱۶) و (۱۷) ثابت غیرفعال شدن واکنش اصلی $0.021h^{-1}$ و ثابت غیرفعال شدن واکنش جانبه $0.000025h^{-1}$ خواهد شد. بزرگ‌تر بودن ثابت غیرفعال شدن واکنش اول نسبت به اتیلن در فرایند غیرفعال شدن کاتالیست است، همچنین گزینش پذیری بیش‌تر اتیلن نسبت به استیلن را نشان خواهد داد.

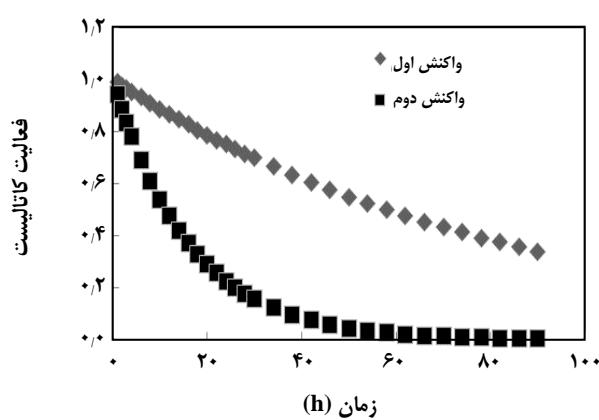


شکل ۱- تعیین ثابت غیرفعال شدن واکنش اول (معادله (۱۱)) بر اساس معادله سینتیکی گودینز با فرض غیرفعال شدن درجه اول.

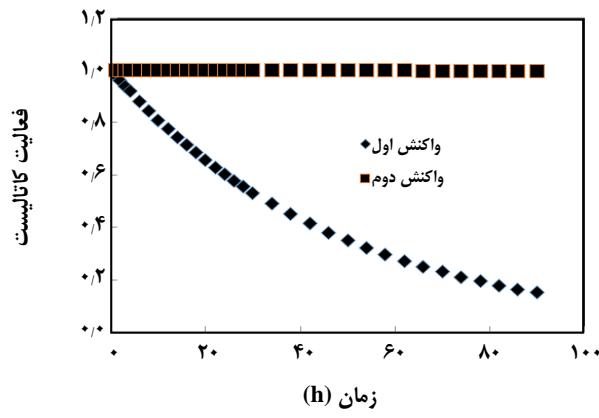


شکل ۲- تعیین ثابت غیرفعال شدن واکنش دوم (معادله (۱۴)) بر اساس معادله سینتیکی گودینز با فرض غیرفعال شدن درجه اول.

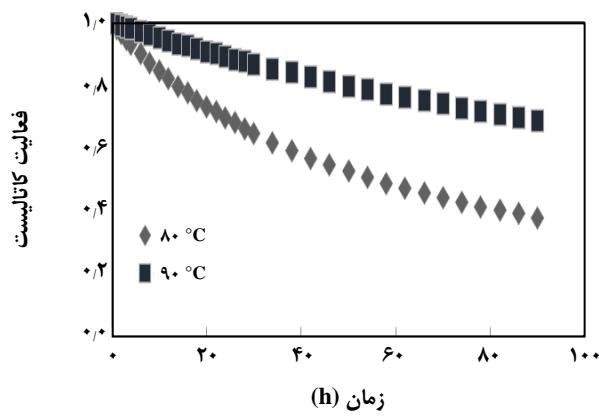
برای واکنش تبدیل استیلن $0.012h^{-1}$ و ثابت سینتیکی غیرفعال شدن برای واکنش تولید اتان $0.062h^{-1}$ به دست آمده است. بزرگ‌تر بودن ثابت غیرفعال شدن واکنش دوم نسبت به واکنش اول نشان‌دهنده‌ی اهمیت بیش‌تر اتیلن نسبت به استیلن در فرایند غیرفعال شدن کاتالیست و سرعت بالای واکنش تبدیل اتیلن به اتان و در نتیجه تشکیل کک و روغن سبز همچنین افزایش گزینش پذیری واکنش اصلی نسبت به واکنش جانبه است. شایان گفتن است میزان خطای ۱۵ درصد برای واکنش دوم ($R^2 = 0.85$) نشان می‌دهد معادله‌ی سینتیکی تولید اتان در این مدل با در نظر گرفتن درجه‌ی یک برای غیرفعال شدن مطابقت نزدیکی با داده‌های تجربی نداشته است.



شکل ۵ - نمودار فعالیت واکنش بر حسب زمان با فرض غیرفعال شدن درجه اول.



شکل ۶ - نمودار فعالیت واکنش بر حسب زمان با فرض غیرفعال شدن درجه دوم.



شکل ۷- نمودار فعالیت واکنش تبدیل استیلن بر حسب زمان در دمای ۸۰°C و ۹۰°C و ۱۰۰°C با فرض غیرفعال شدن درجه دوم.

با در نظر گرفتن درجهٔ فعالیت واحد و همچنین ثابت‌های غیرفعال شدن به‌دست آمده در دمای ۶۰°C معادله فعالیت به صورت معادله‌های (۱۸) و (۱۹) خواهد بود که از رسم این معادله‌ها بر حسب زمان شکل ۵ به دست آمده شده است.

$$k_{d1} = 0.012(h^{-1}) \Rightarrow a_1 = \exp(-0.012t) \quad (18)$$

$$k_{d2} = 0.062(h^{-1}) \Rightarrow a_2 = \exp(-0.062t) \quad (19)$$

همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود با در نظر گرفتن غیرفعال شدن از درجهٔ واحد و فعالیت اولیهٔ برابر یک و با استفاده از مدل گودینز برای تبدیل استیلن فعالیت کاتالیست طی نود ساعت ۶۵٪ و برای تولید اتان فعالیت کاتالیست ۹۰٪ کاهش یافته است.

با در نظر گرفتن درجهٔ فعالیت برابر دو و همچنین ثوابت غیرفعال شدن به‌دست آمده در دمای ۶۰°C معادله فعالیت به صورت معادله‌های (۲۰) و (۲۱) خواهد بود که از رسم این معادله‌ها بر حسب زمان شکل ۶ به دست آمده است.

$$k_{d1} = 0.021(h^{-1}) \Rightarrow a_1 = \frac{1}{0.021t + 1} \quad (20)$$

$$k_{d2} = 0.000025(h^{-1}) \Rightarrow a_2 = \frac{1}{0.000025t + 1} \quad (21)$$

همان‌گونه که در شکل ۶ دیده می‌شود با در نظر گرفتن غیرفعال شدن از درجهٔ دو و فعالیت اولیهٔ برابر یک و با استفاده از مدل گودینز برای تبدیل استیلن فعالیت کاتالیست طی نود ساعت ۸۵٪ و برای تولید اتان فعالیت کاتالیست تنها ۱٪ کاهش یافته است.

جهت مقایسه افت فعالیت در دماهای ۱۰۰°C، ۸۰°C، ۶۰°C ثابت‌های غیرفعال شدن واکنش تبدیل استیلن با فرض درجهٔ دوم در دماهای ۸۰°C و ۶۰°C به ترتیب $0.082h^{-1}$ و $0.032h^{-1}$ به دست آمده است. همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود با در نظر گرفتن غیرفعال شدن از درجهٔ دو و فعالیت اولیهٔ برابر یک و با استفاده از مدل گودینز برای تبدیل استیلن فعالیت کاتالیست طی نود ساعت در دمای ۸۰°C ۶۲٪ و در دمای ۱۰۰°C ۳۲٪ کاهش یافته است. بنابراین افزایش دما تا ۱۰۰ درجه سلسیوس براساس مدل گودینز برای تبدیل استیلن باعث بهبود افت فعالیت از ۳۲ درصد به ۳۲ درصد خواهد شد. طبق بررسی‌های انجام شده گزارشی که غیرفعال شدن این کاتالیست را در این بازه‌ی دمایی دیده نشد. در گزارشی هیدروژن‌ناسیون انتخابی استیلن

فهرست فمادها	
a	فعالیت نسبی
w	جرم کاتالیست، kg
k _d	ثابت غیرفعال شدن، h ⁻¹
F _A [°]	شدت مولی استیلن ورودی، mol/s
C _A [°]	غلظت استیلن ورودی، mol/m ³
m _i	درجهٔ واکنش، بی بعد
k ₁	ثابت سینتیکی سرعت تبدیل استیلن، mol/kg _{cat} .Pa.s
k ₂	ثابت سینتیکی سرعت تولید اتان، mol/kg _{cat} .Pa ³ .s
Ace	استیلن
Etha	اتان
Ethy	اتیلن
P(atm)	فشار
T(K)	دما
t(s)	زمان
x1	کسر مولی

در خوراک اتیلن بر روی کاتالیست صنعتی G58B پالادیم روی آلمینیا در دماهای متفاوت ۳۰، ۵۰ و ۷۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از مدل باس و منشچیکو ثابت غیرفعال شدن واکنش اصلی را با فرض درجهٔ یک برای غیرفعال شدن ۱۱h⁻¹ و افت فعالیت ۹۰٪ به دست آمده است [۸].

نتیجهٔ گیری

در این مقاله با استفاده از مدل سینتیکی گودینز و داده‌های تجربی به دست آمده از بررسی عملکرد کاتالیست صنعتی و با فرض درجهٔ مناسب برای غیرفعال شدن، ثابت‌های سینتیکی غیرفعال شدن کاتالیست محاسبه و روند تغییرهای فعالیت با زمان برای واکنش اصلی و جانبی بررسی شده است. دیده شد که با فرض درجهٔ دوم برای غیرفعال شدن، کاهش ۹۰ درصدی فعالیت واکنش دوم به یک درصد خواهد رسید. به طور کلی در این مدل، فرض درجهٔ دوم برای غیرفعال شدن برای بهبود میزان غیرفعال شدن، فرض مناسبی به نظر می‌رسد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۳۰

مراجع

- [1] براززادگان، هادی؛ ساخت نانو کاتالیست هیدروژناسیون گزینشی استیلن در حضور اتیلن، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، آبان (۱۳۸۴).
- [2] Komeili S., Takht Ravanchi M., Taeb A., *The Influence of Alumina Phases on the Performance of Pd–Ag/Al₂O₃ Catalyst in Tail-End Selective Hydrogenation of Acetylene*, *Appl. Catal. A: Gen.*, **502**: 287–296(2015).
- [3] Takht Ravanchi M., Fadaeerayeni S., Rahimi Fard M., *The Effect of Calcination Temperature on Physic-Chemical Properties of Alumina as a Support for Acetylene Selective Hydrogenation*, *Res. Chem. Interm.*, **42**(5): 4797-4811 (2016).
- [4] Pachulskia A., Schödela R., Claus P., *Performance and Regeneration Studies of Pd–Ag/Al₂O₃ Catalysts for the Selective Hydrogenation of Acetylene*, *Appl. Catal.*, **400**: 14-24 (2011).
- [5] کدیور، آرش؛ صادقی، محمد تقی؛ ستوده قرا باع، رحمت؛ محمودی، مهرک؛ *تعیین سینتیک فرایند هیدروژناسیون با استفاده از نگرش بهینه‌سازی*، نشریه مهندسی شیمی و نفت، (۱۴۴)۱۷: ۱۷ (۱۳۸۹).
- [6] Larsson M., Jansson J., Asplund S., *The Role of Coke in Acetylene Hydrogenation on Pd/α-Al₂O₃*, *J. Catal.*, **178**: 49–57(1998).

- [7] Takht Ravanchi M., Sahebdelfar S., Rahimi Fard M., Fadaeerayeni S., Bigdeli P., An Experimental and Modeling Investigation on Catalyst Deactivation for Pd-Ag/ α -Al₂O₃ for Acetylene Selective Hydrogenation, *Chem. Eng. Tech.*, **39**(2): 301-310 (2016).
- [8] Mostoufi N., Ghoorjian A., Sotudeh-Gharebagh R., Hydrogenation of Acetylene: Kinetics Studies and Reactor Modeling, *Int. J. Chem. React. Eng.*, **3**: 1-18 (2005).
- [9] Monzón A., Romeo E., Borgna A., Relationship between the Kinetic Parameters of Different Catalyst Deactivation Models, *Chem. Eng. J.*, **94**: 19-28 (2003).
- [10] Pachulski A., Schodel R., Claus P., Kinetics and Reactor Modeling of a Pd-Ag/Al₂O₃ Catalyst During Selective Hydrogenation of Ethylene, *Appl. Catal.A:Gen.*, **445**: 107-120 (2012).
- [11] Bos A. N. R., Bootsma E. S., Foeth F., Sleyster H. W. J., Westerterp K. R., A kinetic Study of the Hydrogenation of Ethyne and Ethene on Acommercial Pd/Al₂O₃ Catalys, *Chem. Eng. Process.*, **32**: 53-63 (1992).
- [12] Godinez C., Cabanez A.L., Villora G., Experimental Study of the Tail End Selective Hydiogenation of Steam Cracking C₂-C₃ Mixture, *Canad. J. Chem. Eng.*, **74**: 84-93 (1996).
- [13] Levenspiel O., "Chemical Reaction engineering", 3rd ed., John Wiley & Sons Inc., USA (1999).
- [14] Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., "Transport Phenomena", John Wiley & Sons Inc., USA (2002).