

مدل سازی، شبیه سازی و بهینه سازی چندهدفه راکتورهای بستر متحرک جریان شعاعی هیدروژن زدایی از پروپان

محمد فارسی*⁺، هانی جوکاری، محمدرضا رحیم پور

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

چکیده: هدف از این پژوهش، مدل سازی و بهینه سازی چندهدفه راکتورهای بستر متحرک هیدروژن زدایی از پروپان با در نظر گرفتن افت فعالیت کاتالیست می باشد. این فرایند از چهار راکتور آدیاباتیک متوالی با جریان شعاعی تشکیل شده است که گاز در راستای شعاع و کاتالیست بر اساس نیروی ثقل در جهت محور راکتورها حرکت می کنند. نخست راکتورهای هیدروژن زدایی بر اساس معادله های بقای جرم و انرژی و با در نظر گرفتن افت فعالیت کاتالیست به صورت ناهمگن مدل سازی شدند. برای اثبات صحت و دقت مدل مورد استفاده، نتیجه های به دست آمده از شبیه سازی با نتیجه های واحد صنعتی مورد مقایسه قرار گرفت. در مرحله بعد شرایط بهینه عملیاتی سامانه با در نظر گرفتن دمای ورودی به هر راکتور به عنوان متغیر تصمیم گیری و با هدف بیشینه شدن همزمان میزان تبدیل پروپان و انتخاب پذیری تولید پروپیلن تعیین شد. در این راستا یک مسئله بهینه سازی چند معیاره همراه با قیود برنامه ریزی شده و منحنی بهینه پرتو با استفاده از الگوریتم ژنتیک چند معیاره همراه با مرتب سازی نامغلوب رسم شد. سپس از فهرست نقطه های بهینه موجود بر روی منحنی بهینه پرتو، یک نقطه عملیاتی با استفاده از روش های تصمیم گیری انتخاب شد. نتیجه های شبیه سازی نشان داد اعمال شرایط بهینه بر روی سامانه می تواند میزان تولید پروپیلن را در حدود ۱۲.۳٪ افزایش دهد.

واژه های کلیدی: راکتورهای جریان شعاعی؛ هیدروژن زدایی از پروپان؛ مدل سازی ناهمگن؛ بهینه سازی فرایند؛ منحنی

بهینه پرتو.

KEYWORDS: Radial flow reactor; Propane dehydrogenation; Heterogeneous modeling; Process optimization; Pareto optimal front

مقدمه

از واحدهای شکست کاتالیستی نفت خام و پروپیلن به دست آمده از شکست ترکیب های هیدروکربنی مانند اتان، پروپان و نفتا در حضور بخار آب دو روش معمول برای تولید این ماده می باشد [۳]. امروزه متناسب بودن عرضه و تقاضای پروپیلن به دلیل پایین بودن ظرفیت و بازده روش های بازیابی منجر به توسعه هدفمندانه فناوری های نوین تولید پروپیلن مانند هیدروژن زدایی و هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان شده است [۴]. در حال حاضر

مصرف رو به رشد مشتق های پروپیلن، تقاضای این ماده را در سال های اخیر افزایش داده است؛ به طوری که از سال ۲۰۰۵ تا ۲۰۱۶ میلادی میزان تقاضای این ماده رشد سالانه ای در حدود ۳۸٪ داشته است [۱]. در حال حاضر بیش از ۶۰٪ پروپیلن تولیدی در دنیا برای تولید پلی پروپیلن و بقیه برای تولید ترکیب هایی مانند کیومن، پروپیلن اکسید، ایزوپروپانول، اسیداکریلیک، اکریلونیتریل و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد [۲]. بازیابی پروپیلن خروجی

*عهدہ دار مکاتبات

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

این فرایند نبود. چین^(۷) و همکاران راکتورهای بستر متحرک هیدروژن زدایی از پروپان در فرایند الفلکس را با در نظر گرفتن افت فعالیت کاتالیست مدل سازی کردند [۷]. فرایند مورد بررسی از چهار راکتور بستر متحرک جریان شعاعی تشکیل شده بود که کاتالیست و خوراک به صورت متقاطع در راکتور در حال حرکت بودند. آن‌ها با استفاده از مدل توسعه داده شده و داده‌های واحد صنعتی ثابت‌های سرعت واکنش هیدروژن زدایی از پروپان و واکنش‌های جانبی هیدروژناسیون اتیلن و شکست پروپان را محاسبه کردند. سپس آن‌ها به آنالیز حساسیت این راکتورها پرداخته و اثر نسبت هیدروژن به پروپان در خوراک ورودی، نرخ کاتالیست در چرخش و دمای خوراک را بر عملکرد راکتورها مورد بررسی قرار دادند [۸]. نتیجه‌ها نشان داد تشکیل کک بر روی سطح کاتالیست پالادیم بر پایه آلومینا موجب کاهش فعالیت کاتالیست شده و میزان تولید پروپیلن را کاهش می‌دهد. همچنین دیده شد وجود گرادیان فعالیت کاتالیست در راستای محور راکتور موجب ایجاد گرادیان غلظت در دو بعد شعاعی و محوری می‌شود. نتیجه‌های آنالیز حساسیت نشان داد دمای ورودی به راکتور مهم‌ترین پارامتر تأثیرگذار بر عملکرد راکتور می‌باشد. اگرچه افزایش دما نرخ تبدیل پروپان را افزایش داد ولی منجر به کاهش انتخاب پذیری تولید پروپیلن شد. فرجو و همکاران تأثیر دما و زمان ماند را بر میزان تبدیل پروپان و انتخاب پذیری تولید پروپیلن در فرایند هیدروژن زدایی از پروپان مورد بررسی قرار دادند [۹]. نتیجه‌ها نشان داد دمای راکتور تأثیر به سزایی بر تبدیل پروپان دارد؛ به طوری که با افزایش دمای راکتور به میزان ۴۰ درجه سلسیوس درصد تبدیل پروپان در حدود ۱۰٪ افزایش می‌باید. آن‌ها نشان دادند در دمای ۶۲۰ درجه سلسیوس و نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن ۶ میزان تبدیل پروپان، بازده و انتخاب پذیری تولید پروپیلن به بالاترین مقدار خود خواهد رسید.

با توجه به تولید هیدروژن در فرایند هیدروژن زدایی از پروپان و تعادلی بودن این واکنش استفاده از راکتورهای غشایی با تراوایی انتخابی نسبت هیدروژن از توجه زیادی برخوردار شده است. شلیپو^(۸) و همکاران یک مدل دو بعدی برای بررسی عملکرد راکتورهای بستر ثابت غشایی در فرایند هیدروژن زدایی از پروپان ارائه دادند [۱۰]. در این فرایند غشای پالادیم به صورت انتخابی نسبت به هیدروژن

دو فناوری کتوفین^(۱) و الفلکس^(۲) از مسیر هیدروژن زدایی از پروپان توسط شرکت‌های ای بی ی لوماس^(۳) و یواپی^(۴) و فناوری استار^(۵) از مسیر هیدروژن زدایی اکسایشی از پروپان توسط شرکت تاینسن-کراپ یوهه^(۶) صنعتی شده‌اند. تفاوت فناوری‌های هیدروژن زدایی در کاتالیست مورد استفاده، روش احیا کاتالیست و نوع راکتور مورد استفاده می‌باشد. در فرایند کتوفین که بر اساس احیای ناپیوسته کاتالیست کروم اکسید بر پایه آلومینا طراحی شده است از راکتورهای بستر ثابت جریان محوری استفاده می‌شود. در حالی که فرایند الفلکس بر اساس احیای پیوسته کاتالیست پلاتین-قلع بر پایه آلومینا و استفاده از راکتورهای بستر متحرک جریان شعاعی طراحی شده است.

به طور کلی افزایش سطح تولید در واحدهای شیمیایی از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد؛ به طوری که یک افزایش ناچیز در میزان تولید موجب افزایش چشمگیری در میزان سود خواهد شد. یکی از ابزارهای مورد استفاده در بررسی وضعیت فعلی واحدها و بهبود عملکرد آن‌ها، مدل سازی فرایند بر اساس معادله‌های بقای جرم و انرژی و بهینه سازی شرایط عملیاتی سامانه است. اگرچه از دیدگاه صنعتی و اقتصادی فرایند هیدروژن زدایی از پروپان از اهمیت بالایی برخوردار است ولی پژوهش‌های کمی بر روی شبیه سازی و بهینه سازی این فرایند منتشر شده است. در این بخش، برخی از فعالیت‌های انجام گرفته در این خصوص ارائه خواهد شد. نیک‌نداف و همکاران به بررسی مکانیزم افت فعالیت کاتالیست پلاتین-قلع بر پایه گاما آلومینا در فرایند هیدروژن زدایی از پروپان پرداختند [۵]. نتیجه‌های پژوهش‌ها نشان داد تشکیل کک مهم‌ترین دلیل افت فعالیت کاتالیست بوده و به خوبی با یک مکانیزم تک‌لایه‌ای-چندلایه‌ای قابل پیش بینی است. سپس آن‌ها یک مدل وابسته به زمان برای پیش بینی فعالیت کاتالیست ارائه کرده و ثابت‌های معادله را با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی به دست آوردند. میرابوطالبی و همکاران به بررسی کارایی راکتورهای بستر ثابت هیدروژن زدایی از پروپان پرداختند [۶]. نتیجه‌ها نشان داد با کاهش فعالیت کاتالیست به دلیل تشکیل کک، میزان تبدیل پروپان با گذشت زمان کاهش می‌یابد. به دلیل نیاز به احیای چرخه‌ای کاتالیست و توقف تولید در زمان احیا، راکتورهای بستر ثابت گزینه مناسبی برای

(۱) Catofin

(۲) Oleflex

(۳) ABB Lummus

(۴) UOP

(۵) Star

(۶) Thyssen Krupp Uhde

(۷) Chin

(۸) Shelepova

متوالی، کوره‌های پیش‌گرمکن بین مرحله‌ای و یک راکتور احیای پیوسته کاتالیست تشکیل شده است. در شکل ۱ نمای کلی فرآیند الفلکس که توسط شرکت یو او پی صنعتی شده است دیده می‌شود. در این فرآیند راکتورها از دو لوله هم محور مشبک که فاصله بین آن‌ها به وسیله کاتالیست پلاتین-قلع بر پایه گاما آلومینا پر شده است تشکیل شده‌اند. با توجه به استوکیومتری واکنش، مجموع ضریب‌های استوکیومتری در دو طرف واکنش برابر نبوده و با پیشرفت واکنش بر تعداد مول افزوده می‌شود. در نتیجه در این راکتورها خوراک به وسیله لوله درونی به راکتور وارد شده و با عبور از لایه کاتالیستی از لوله بیرونی خارج می‌شود. با توجه به تشکیل کک بر روی سطح کاتالیست و نیاز به احیای پیوسته آن، کاتالیست بر اساس نیروی ثقلی به صورت محوری در راکتورها جریان داشته و با خروج از انتهای هر راکتور، از بالا وارد راکتور بعدی می‌شود. چرخه کاری کاتالیست در این فرآیند در حدود پنج روز بوده و جریان کاتالیست خروجی از راکتور چهارم برای بازیابی و حذف کک به راکتور احیا ارسال می‌شود. در راکتور احیا از هوای رقیق شده با نیتروژن برای سوختن کک و بازیابی فعالیت کاتالیست استفاده می‌شود. سپس کاتالیست بازیابی شده دوباره به درون راکتور اول وارد می‌شود. با توجه به این که میزان تبدیل پروپان در راکتورها پایین است، جریان خروجی از هر راکتور بعد از افزایش دما به راکتور بعدی وارد شده و سرانجام فراورده‌های از راکتور چهارم خارج می‌شوند. در جدول ۱ ویژگی‌های طراحی راکتورها و ویژگی‌های جریان ورودی به فرآیند نشان داده شده است.

مدلسازی فرآیند

مدل سینتیکی واکنش‌ها

واکنش هیدروژن‌زدایی از پروپان واکنشی تعادلی و گرماگیر است که بر روی سطح کاتالیست پلاتین-قلع بر پایه آلومینا انجام می‌شود. با توجه به دمای بالای محیط واکنش افزون بر واکنش هیدروژن‌زدایی از پروپان، واکنش‌های جانبی شکست پروپان، هیدروژن‌نولیسیس^(۱) و هیدروژناسیون^(۲) اتیلن از اهمیت برخوردار بوده و لازم است در مدل‌سازی در نظر گرفته شوند [۱۲]. در این پژوهش از معادله‌های سینتیکی ارائه شده در منابع برای فرآیند هیدروژن‌زدایی از پروپان در حضور کاتالیست پلاتین-قلع بر پایه آلومینا استفاده خواهد شد [۸، ۹]. معادله‌های واکنش‌های اصلی و جانبی در ادامه آورده شده است.

تراوا بوده و هیدروژن تولید شده در محیط واکنش با عبور از غشا به بیرون راکتور منتقل می‌شود. نتیجه‌ها نشان داد اگر چه کاهش غلظت هیدروژن در محیط راکتور موجب پیشرفت بیشتر واکنش هیدروژن‌زدایی خواهد شد ولی نرخ تشکیل کک بر روی سطح کاتالیست را افزایش می‌دهد. جوکاری و همکاران راکتورهای غشایی هیدروژن‌زدایی از پروپان را با در نظر گرفتن افت فعالیت کاتالیست شبیه‌سازی کرده و شرایط بهینه عملیاتی راکتورها را برای بیشینه‌شدن میزان تبدیل پروپان محاسبه کردند [۱۱]. در این ساختار از غشای پالادیم با تراوایی انتخابی نسبت به هیدروژن استفاده شد. آن‌ها دمای خوراک ورودی به راکتور و دمای جریان جارویی را به عنوان متغیرهای تصمیم‌گیری انتخاب کردند. نتیجه‌ها نشان داد اعمال شرایط بهینه بر روی سامانه می‌تواند میزان تبدیل پروپان را ۳۱٪ افزایش دهد. همچنین دیده شد افزون بر تراوش هیدروژن از محیط واکنش به درون غشا، انتقال گرما از جریان جارویی به محیط واکنش موجب افزایش نرخ تبدیل پروپان در این فرآیند می‌شود.

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد پژوهش مشخصی بر روی بهینه‌سازی فرآیند هیدروژن‌زدایی از پروپان صورت نگرفته است و تمرکز اصلی فعالیت‌های صورت گرفته بر روی شبیه‌سازی و آنالیز حساسیت این فرآیند بوده است. در نتیجه هدف از این پژوهش مدل‌سازی و بهینه‌سازی چند هدفه راکتورهای بستر متحرک هیدروژن‌زدایی از پروپان با در نظر گرفتن افت فعالیت کاتالیست می‌باشد. در این راستا، راکتورها بر اساس معادله‌های بقای جرم و انرژی مدل‌سازی شده و شرایط عملیاتی بهینه فرآیند برای بیشینه شدن هم‌زمان میزان تبدیل پروپان و انتخاب‌پذیری تولید پروپیلن محاسبه خواهند شد. پس از شرح فرآیند هیدروژن‌زدایی از پروپان، سینتیک واکنش‌ها و مدل استفاده شده برای شبیه‌سازی این فرآیند ارائه خواهد شد. سپس با در نظر گرفتن قیده‌های طراحی و عملیاتی واحد یک مسئله بهینه‌سازی دو معیاره برنامه‌ریزی شده سرانجام روش عددی مورد استفاده برای حل مدل ریاضی به صورت خلاصه بیان می‌شود.

بخش نظری

شرح فرآیند

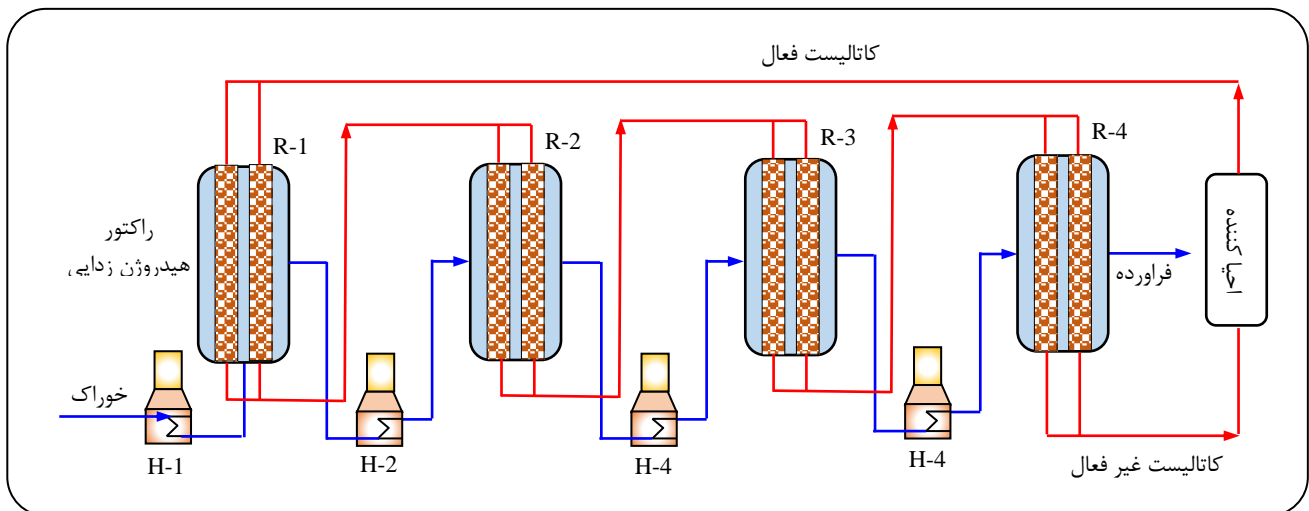
در مقیاس صنعتی واکنش هیدروژن‌زدایی از پروپان در راکتورهای جریان شعاعی بستر متحرک روی می‌دهد. این فرآیند از چهار راکتور

(۱) Hydrogenolysis

(۲) Hydrogenation

جدول ۱- ویژگی‌های طراحی راکتورها و خوراک ورودی [۸].

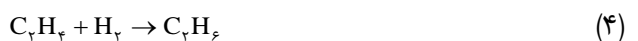
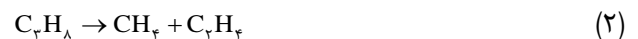
مقدار	مشخصه	
۰٫۵۷	شعاع داخلی (متر)	راکتور
۰٫۸۷	شعاع خارجی (متر)	
۷٫۵	ارتفاع (متر)	
۰٫۴۸	تخلخل کاتالیست	خوراک
۶۲۶	دمای جریان ورودی به راکتور اول (سلسیوس)	
۶۴۷	دمای ورودی به راکتور دوم (سلسیوس)	
۶۴۶	دمای جریان ورودی به راکتور سوم (سلسیوس)	
۶۴۱	دمای جریان ورودی به راکتور چهارم (سلسیوس)	
۲۸۵۰	شدت جریان مولی خوراک (کیلو مول بر ساعت)	
۱٫۵	نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن در خوراک	
۲٫۵	فشار جریان ورودی به راکتور اول (بار)	



شکل ۱- فرایند هیدروژن زدایی با راکتورهای جریان شعاعی و بستر متحرک.

کاتالیست، در این پژوهش از مدل دو بعدی برای مدل سازی فرآیند استفاده خواهد شد. مفروضاتی که می‌توان در مدل سازی به کاربرد به شرح زیر است.

- حرکت کاتالیست در طول بستر به صورت یکنواخت است.
- تخلخل بستر به طور کامل یکسان فرض شده است.
- با توجه به سرعت بسیار پایین کاتالیست نسبت به سرعت شعاعی گاز، می‌توان از میزان گاز منتقل شده در راستای محور همراه با کاتالیست صرف نظر کرد. شایان ذکر است نسبت سرعت گاز به سرعت کاتالیست بزرگ‌تر از 5×10^3 می‌باشد.



مدل سازی راکتور

با توجه به ویژگی‌های طراحی راکتورها و الگوی حرکت سیال و

$$\frac{dC_t}{dr} = \frac{1}{RT} \frac{dP_t}{dr} - \frac{P_t}{RT^2} \frac{dT}{dr} \quad (9)$$

در فرآیند هیدروژن‌زدایی که با افزایش مول همراه است فشار اثر زیادی بر میزان تبدیل و توزیع فراورده دارد. طبق اصل لوشاتلیه با کاهش فشار در واکنش هیدروژن‌زدایی در برای مول گازی بیش‌تر پیش رفته و در نتیجه تبدیل افزایش می‌یابد. در این پژوهش افت فشار در بسترها توسط معادله تالماج محاسبه شده است [۱۶].

$$\frac{dP}{dr} = \frac{u^2 \rho}{D_p} \left(\frac{150(1-\varepsilon)^2}{Re} + \frac{4/2(1-\varepsilon)^{1.66}}{Re^2} \right) \quad (10)$$

با توجه به تغییرهای دما، فشار و غلظت در راکتور، لازم است تا از معادله‌های مناسب برای محاسبه پارامترهای فیزیکی مانند ظرفیت گرمایی ویژه، گرانروی و ضرایب انتقال جرم و گرما استفاده شود. ضرایب انتقال جرم و گرما در واقع ارتباط لازم بین معادله‌های بقا را برای فاز گاز و جامد ایجاد می‌کنند. ضریب‌های انتقال جرم بین دو فاز از رابطه ارایه شده توسط کسلر^(۱) محاسبه شده است [۱۷، ۱۸].

$$k_g = \left(\frac{De}{D_p} \right) \cdot 0.6 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{2}{3}} \quad (11)$$

$$h_g = 1/6 \frac{\lambda_m}{d_p} \left(2 + 0.644 Pr^{\frac{1}{4}} Re^{\frac{1}{2}} \right) \quad (12)$$

$$\left(1 + \frac{0.557 Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{2}{3}}}{1 + 2/443 \left(Re^{-\frac{1}{4}} \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right)} \right)$$

همچنین ضریب نفوذ دوگانه و مخلوط از روابط زیر محاسبه شده‌اند [۱۹].

$$D_{ij} = \frac{T^{\frac{r}{2}} \sqrt{1/Mw_i + 1/Mw_j}}{P \left(v_{ci}^{\frac{r}{2}} + v_{cj}^{\frac{r}{2}} \right)^{\frac{r}{2}}} \quad (13)$$

$$D_{im} = \frac{1 - (C_i/C_t)}{\sum_{ij} \frac{1 - (C_i/C_t)}{D_{ij}}} \quad (14)$$

برای محاسبه گرانروی اجزا و مخلوط از معادله‌های زیر استفاده شده است [۲۰].

• به دلیل بزرگ بودن عدد پکلت می‌توان از نفوذ شعاعی جرم و انرژی نسبت به حرکت توده‌ای سیال صرف نظر کرد [۱۳، ۱۴]. با توجه به این که عدد پکلت برای هر جزء تعریف می‌شود، مقدار کوچک‌ترین عدد پکلت در بین اجزا ۷۹۳ محاسبه شد. به عنوان معیار در صورتی که عدد پکلت بسیار بزرگ‌تر از یک باشد می‌توان از نفوذ نسبت به حرکت توده‌ای صرف نظر کرد.

• به دلیل کوچک بودن عدد بدون بعد بایوت می‌توان از گرادیان دما در داخل کاتالیست صرف نظر کرد [۱۵]. مقدار عدد بایوت اطراف کاتالیست در حدود ۰.۰۴ بوده و بیش‌ترین مقدار بایوت برای صرف نظر از گرادیان دما ۰.۱ می‌باشد.

• با توجه به دمای بالا و فشار پایین، می‌توان فرض گاز ایده‌ال را صادق دانست.

• سامانه به طور کامل عایق بوده و انتقال گرما با محیط ندارد. در این بخش معادله‌های جرم و انرژی حاکم بر سامانه آورده شده است. همان‌گونه که ذکر شد، با توجه به سرعت بسیار پایین حرکت محوری کاتالیست نسبت به سرعت شعاعی گاز، می‌توان از میزان گاز منتقل شده در راستای محور راکتور صرف نظر کرد. ولی با توجه به تشکیل کک بر روی کاتالیست تغییر فعالیت آن در راستای محور قابل نظر نبوده و در نتیجه افت فعالیت کاتالیست باید در دو راستای محور و شعاع محاسبه شود. همچنین افت فعالیت گاز در راستای محور راکتور منجر به گرادیان غلظت در این راستا خواهد شد. در نتیجه معادله‌های بقای جرم و انرژی در فاز گاز به صورت زیر خواهد بود.

$$-\frac{1}{r} \frac{d(C_i Q_r)}{dr} - a_v k_{gi} (C_i - C_i^s) = 0 \quad (5)$$

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \sum_{i=1}^N (C_i Q_r) C_{pi} T \right) - a_v h_f (T_i - T^s) = 0 \quad (6)$$

معادله‌های بقای جرم و انرژی در فاز کاتالیست نیز به صورت زیر خواهد بود.

$$a_v k_{gi} (C_i - C_i^s) + \sum_{i=1}^f a \eta_i r_i = 0 \quad (7)$$

$$a_v h_f (T_i - T^s) + \rho_B \sum_{i=1}^f a \eta_i r_i (-\Delta H_i) = 0 \quad (8)$$

با توجه به شرایط عملیاتی فرآیند، غلظت کل با استفاده از معادله گاز ایده‌آل قابل محاسبه می‌باشد. با توجه به تغییرهای شعاعی فشار و دما، غلظت کل نیز تابعی از شعاع خواهد بود.

(1) Cussler

کاهش فشار تبدیل تعادلی افزایش می‌یابد. با توجه به فشار عملیاتی پایین راکتورهای هیدروژن‌زدایی، در این پژوهش تنها دمای خوراک ورودی به راکتورها به عنوان متغیرهای تصمیم‌گیری انتخاب شده است. همچنین میزان تبدیل پروپان و انتخاب‌پذیری تولید پروپیلن به عنوان توابع هدف در نظر گرفته شدند. به طور کلی در فرایند هیدروژن‌زدایی از پروپان میزان تبدیل و انتخاب‌پذیری تولید پروپیلن در تضاد بوده و تغییر شرایط عملیاتی برای افزایش هر یک از معیارها موجب کاهش معیار دیگر خواهد شد. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد افزایش بیش از حد دما موجب کلوخه‌شدن و کاهش سایت‌های فعال کاتالیست شده و پایه از فاز آلفا-آلومینا به بتا-آلومینا تغییر می‌کند. در نتیجه حد بالایی دمای عملیاتی در راکتورها ۶۵۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شده است [۷]. با توجه به برنامه‌ریزی یک مسئله بهینه‌سازی دو معیاره، برای یافتن منحنی بهینه پرتو^(۲) از الگوریتم ژنتیک چند معیاره با مرتب‌سازی نامغلوب^(۳) استفاده شده است. الگوریتم ژنتیک چند معیاره با مرتب‌سازی نامغلوب یکی از روش‌های پرکاربرد در زمینه بهینه‌سازی مسئله‌ای پیچیده است [۲۳]. منحنی بهینه پرتو در بر دارنده همه‌ی جواب‌های مناسبی است که نسبت به یکدیگر برتری ندارند. البته امکان تبدیل یک مسئله بهینه‌سازی چند معیاره به یک معیاره از طریق جمع یا ضرب تابع‌های هدف وجود دارد. ولی این کار در حقیقت قطع کردن یک خط با منحنی بهینه پرتو است که منجر به یک جواب معین می‌شود. در ادامه با استفاده از روش تصمیم‌گیری تاپسیس^(۴) یکی از نقطه‌های موجود بر روی منحنی بهینه پرتو به عنوان نقطه عملیاتی بهینه انتخاب خواهد شد [۲۴]. تاپسیس یکی از بهترین روش‌های تصمیم‌گیری چند معیاره است که بر مبنای فاصله هر نقطه تا نقطه‌های ایده‌آل و غیر ایده‌آل استوار است. این فناوری بر این مفهوم استوار است که گزینه انتخابی، باید کم‌ترین فاصله را با بهترین حالت ممکن و بیش‌ترین فاصله را با بدترین حالت ممکن داشته باشد. در این پژوهش برای اطمینان از صحت نتیجه‌های بهینه‌سازی به دست آمده از ژنتیک الگوریتم، تعداد جمعیت اولیه^(۵) و تعداد نسل^(۶) به ترتیب ۴۰۰ و ۸۰۰ انتخاب شدند. عملیات انتخاب^(۷) بر اساس روش رقابتی^(۸) و روش ادغام^(۹) بر اساس روش حد واسط^(۱۰)

$$\mu_i = 2,6693 \sqrt{\frac{Mw_i T}{\sigma^2 \Omega_{\mu}}} \quad (15)$$

$$\mu_m = \frac{\sum (C_i/C_t) \mu_i Mw_i^{1/2}}{\sum y_i Mw_i^{1/2}} \quad (16)$$

برای محاسبه ضریب هدایت گرمایی اجزا و مخلوط نیز از معادله‌های زیر استفاده شده است [۲۰].

$$\lambda_i = \frac{A_i T^{B_i}}{1 + \frac{C_i}{T} + \frac{D_i}{T^2}} \quad (17)$$

$$\lambda_m = \sum_1^6 (C_i/C_t) \lambda_i \quad (18)$$

مدل افت فعالیت کاتالیست

تشکیل کک از طریق دو مکانیسم شکست هیدروکربن‌ها و پلیمرشدن فراورده‌های الفینی آن‌ها و رسوب ترکیب‌های بزرگ اتفاق می‌افتد [۲۱]. ساختار کک تشکیل شده در هر یک از روش‌ها متفاوت بوده و وجود هیدروژن در محیط از سرعت تشکیل کک در هر دو مکانیسم می‌کاهد. لی^(۱) و همکاران مکانیسم تشکیل کک را در فرآیند هیدروژن‌زدایی از پروپان مورد مطالعه قرار دادند [۲۲]. آن‌ها نشان دادند افزایش غلظت هیدروژن و کاهش غلظت پروپیلن از تشکیل کک جلوگیری می‌کند. آن‌ها معادله‌های زیر را برای سرعت تشکیل کک و فعالیت کاتالیست ارائه کردند. در این پژوهش نیز از مدل توسعه داده شده توسط لی در پیش‌بینی فعالیت کاتالیست استفاده خواهد شد.

$$-U \frac{da}{dz} = \frac{K_c P_{C_3H_8}}{C_m (1 + K_{ads} P_{H_2})} a \quad (19)$$

توسعه مسئله بهینه‌سازی

همان‌گونه که اشاره شد تبدیل تعادلی واکنش هیدروژن‌زدایی از پروپان به شدت تحت تأثیر دما و فشار بوده و با افزایش دما و

(۱) Lee

(۲) Pareto Optimal Front

(۳) Non-dominated Sorting Genetic Algorithm

(۴) TOPSIS decision-making method

(۵) Initial population size

(۶) Generation

(۷) Selection

(۸) Tournament

(۹) Cross over

(۱۰) Intermediate

جدول ۲- مقایسه نتیجه‌های شبیه‌سازی و داده‌های صنعتی [۸].

خطا	داده صنعتی	نتیجه‌های مدل	تبدیل پروپان
٪۷	۳۵/۸۵	۳۵/۲۵	انتخاب‌پذیری تولید پروپیلن
٪۰.۲۵	۹۰/۶۵	۹۰/۴۲	

مدل ریاضی و فرضیه‌های ارائه شده می‌باشد. در جدول ۲ نتیجه‌های به دست آمده از شبیه‌سازی و داده‌های صنعتی واحد هیدروژن‌زدایی از پروپان در شرایط ورودی یکسان مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. شایان ذکر است انتخاب‌پذیری تولید به صورت نسبت پروپیلن تولیدی به پروپان مصرفی تعریف شده است. همان‌گونه که از نتیجه‌ها مشخص است مدل ریاضی و فرضیه‌های اتخاذ شده در مدل‌سازی صادق بوده و اختلاف به نسبت کمی بین داده‌های به دست آمده از مدلسازی و داده‌های صنعتی وجود دارد.

شکل ۲ شدت جریان مولی پروپیلن را در راستای شعاع و محور راکتورهای اول، دوم، سوم و چهارم نشان می‌دهد. همان‌گونه دیده می‌شود با توجه به حرکت گاز در راستای شعاع و انجام واکنش هیدروژن‌زدایی بر روی سطح کاتالیست، میزان تولید پروپیلن در راستای شعاع افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به ورود کاتالیست فعال از بالای راکتور اول و خروج کاتالیست غیر فعال شده از پایین راکتور چهارم، از میزان تولید پروپیلن در راستای محور راکتورها کاسته می‌شود. شایان ذکر است تشکیل کک بر روی سطح کاتالیست موجب کاهش سطح فعال و فعالیت آن می‌شود. همان‌گونه که دیده می‌شود میزان تولید پروپیلن در راکتور اول، دوم، سوم و چهارم به ترتیب ۷۳/۸، ۵۵/۷، ۳۵/۴ و ۲۱ مول بر ثانیه بوده و ظرفیت کل تولید پروپیلن ۱۸۵/۹ مول بر ثانیه است. با توجه به غلظت بالای پروپان در خوراک ورودی به راکتور اول و فعالیت بالای کاتالیست در این راکتور، بیش‌ترین میزان تولید پروپیلن در راکتور اول و کم‌ترین تولید پروپیلن در راکتور چهارم صورت گرفته است. با توجه به این‌که ویژگی‌های خروجی از راکتور اول به تعادل نزدیک شده است، کم‌ترین تغییرهای محوری ایزوبوتیلن در راکتور اول دیده می‌شود.

بهینه‌سازی فرایند

همان‌گونه که ذکر شد با توجه به مجموعه واکنش‌های درگیر در فرایند، بخشی از خوراک به مواد بی‌ارزشی مانند کک و یا کم‌ارزش‌تری مانند اتان و متان تبدیل می‌شود. اگرچه افزایش دما

انجام شده است. همچنین نرخ جهش^(۱) و کسر ادغام در مسئله بهینه‌سازی به ترتیب ۰/۰۱ جمعیت اولیه و ۰/۸ انتخاب شد. معیارهای توقف نیز پایان تعداد نسل تعیین شده و عدم بهبود در بهترین شایستگی به میزان بیش‌تر از 10^{-5} در طی ۳۰۰ نسل متوالی تعیین شدند. تکرار عملیات بهینه‌سازی نشان داد معیارهای انتخاب شده مناسب بوده و تغییر در منحنی بهینه پرتو و پاسخ پایانی دیده نشد.

حل عددی معادله‌ها

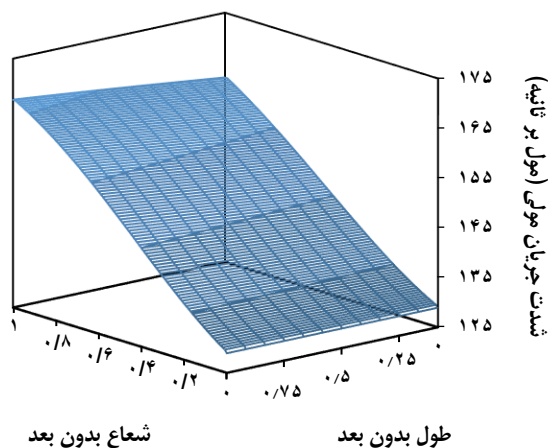
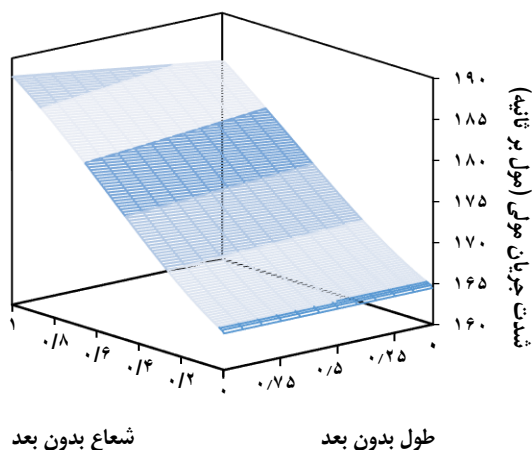
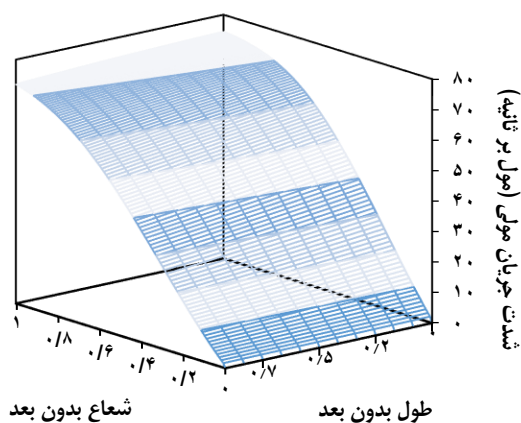
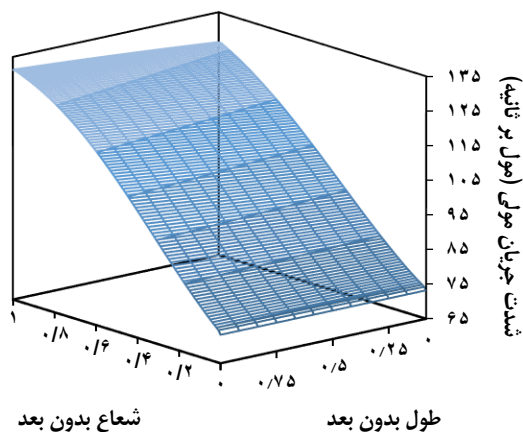
در این پژوهش معادله‌های بقای جرم و انرژی حاکم بر سامانه به همراه معادله‌های سرعت واکنش و کمکی، مجموعه‌ای از معادله‌های جبری-دیفرانسیل غیرخطی را فراهم کرده‌اند. برای شبیه‌سازی لازم است تا این معادله‌های همراه با شرایط مرزی حل شوند. اگرچه روش‌های عددی زیادی برای حل معادله‌های دیفرانسیل غیرخطی ارائه شده است، ولی در این پژوهش از روش رانگ-کوتای مرتبه چهار استفاده شده است. برای حل دستگاه معادله‌های به دست آمده، معادله فعالیت کاتالیست در راستای محور شبکه‌بندی شده و معادله‌های جرم و انرژی به همراه معادله افت فعالیت در راستای شعاع با روش رانگ-کوتا انتگرال‌گیری می‌شوند. این عملیات در راستای محور و بر روی المان‌های محوری راکتور تکرار می‌شود.

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های شبیه‌سازی

همان‌گونه که اشاره شد، در این پژوهش راکتورهای هیدروژن‌زدایی از پروپان به عنوان بخشی از فرایند تولید پروپیلن، بر اساس معادله‌های بقای جرم و انرژی مدل‌سازی شده‌اند. در این قسمت نتیجه‌های شبیه‌سازی پایای راکتورها نشان داده شده است. شبیه‌سازی پایا اطلاعات به نسبت کاملی در مورد شرایط و رفتار سامانه ارائه کرده و در مرحله طراحی، عیب‌یابی و بهینه‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. استفاده از نتیجه‌های پایا مستلزم بررسی دقت و صحت نتیجه‌های

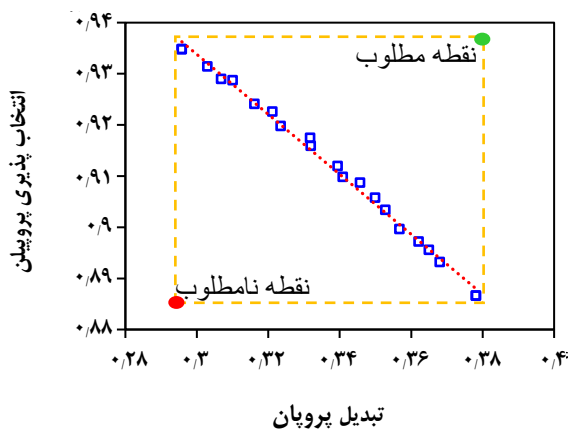
(۱) Mutation



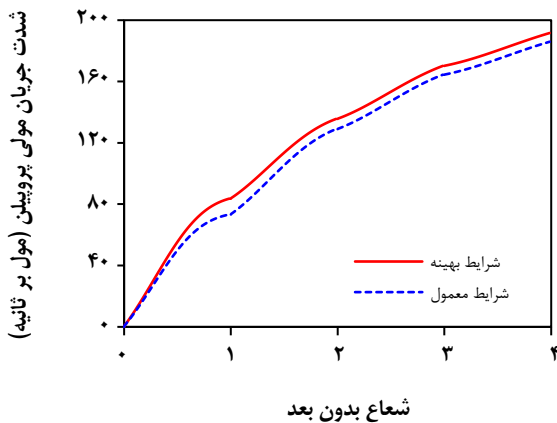
شکل ۲- (الف) پروفیل شدت جریان مولی پروپیلن در راکتور اول، (ب) پروفیل شدت جریان مولی پروپیلن در راکتور دوم، (ج) پروفیل شدت جریان مولی پروپیلن در راکتور سوم، (د) پروفیل شدت جریان مولی پروپیلن در راکتور چهارم.

الگوریتم ژنتیک چند معیاره با مرتب‌سازی نامغلوب را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش درصد تبدیل پروپان انتخاب‌پذیری تولید پروپیلن کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر این دو هدف با یکدیگر در تضاد بوده و تغییر شرایط عملیاتی برای پیشینه‌کردن میزان تبدیل پروپان منجر به کمینه‌شدن انتخاب‌پذیری تولید پروپیلن می‌شود. همان‌گونه که در منحنی بهینه پرتو دیده می‌شود با افزایش تبدیل پروپان، انتخاب‌پذیری تولید پروپیلن به صورت خطی کاهش یافته است. شایان ذکر است همه نقطه‌های موجود بر روی منحنی بهینه پرتو هیچ برتری نسبت به یک‌دیگر نداشته و لازم است بر اساس روش‌های تصمیم‌گیری، نقطه‌ای منفرد از فهرست

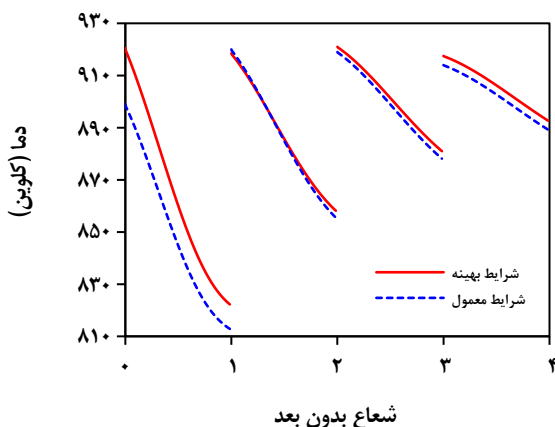
موجب افزایش سرعت واکنش هیدروژن‌زدایی از پروپان به عنوان واکنش دلخواه می‌شود، اما سرعت واکنش‌های جانبی مانند هیدروژن‌نولیسیم و تشکیل کک را نیز افزایش می‌دهد. افزایش تولید کک موجب کاهش سرعت واکنش‌های کاتالیستی و افزایش دما در راکتورها شده و بر سرعت واکنش تولید کک می‌افزاید. در نتیجه با توجه به اهمیت دما بر سرعت واکنش‌ها، می‌توان با تغییر دما از میزان پیشرفت واکنش‌های نامطلوب کاست. در این پژوهش، با توسعه یک مسئله بهینه‌سازی چند معیاره و انتخاب تبدیل پروپان و انتخاب‌پذیری تولید پروپیلن به عنوان توابع هدف، شرایط بهینه عملیاتی سامانه تعیین می‌شود. شکل ۳ منحنی بهینه پرتو به دست آمده براساس



شکل ۳- نتیجه‌های ژنتیک الگوریتم چندهدفه



شکل ۴- شدت جریان مولی پروپیلن در راستای شعاع راکتورهای اول، دوم، سوم و چهارم.

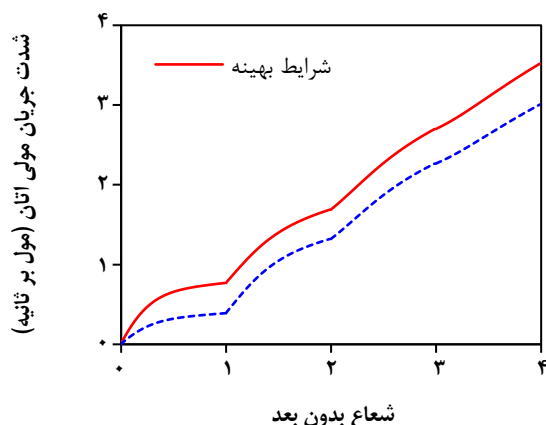


شکل ۵ - نمودار دما در راستای شعاع راکتورهای اول، دوم، سوم و چهارم.

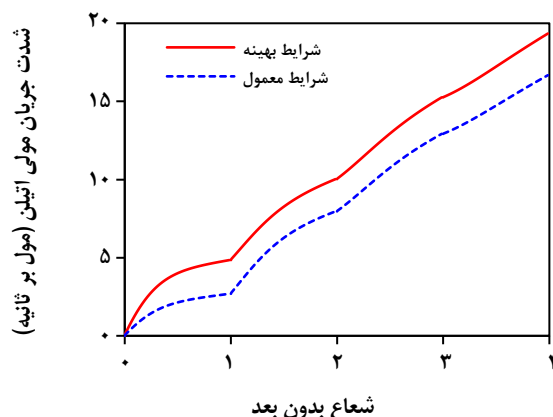
انتخاب شود. در این پژوهش از روش تصمیم‌گیری تاپسیس برای تعیین نقطه بهینه عملیاتی سامانه استفاده شده است. بر اساس نتیجه‌های این روش، دمای بهینه ورودی به راکتور اول، دوم، سوم و چهارم $۶۴۷/۵$ ، $۶۴۵/۵$ ، ۶۴۸ و $۶۴۴/۵$ درجه سلسیوس محاسبه شد. شایان ذکر است دمای ورودی به راکتور اول، دوم، سوم و چهارم در شرایط معمول ۶۲۶ ، ۶۲۷ ، ۶۴۶ و ۶۴۱ درجه سلسیوس می‌باشد. نتیجه‌های شبیه‌سازی نشان می‌دهد اعمال شرایط بهینه بر روی سامانه موجب افزایش تبدیل پروپان در فرایند از $۳۵/۲۵\%$ به $۳۶/۸\%$ و کاهش میزان انتخاب پذیری تولید پروپیلن از $۹۰/۱\%$ به $۸۹/۳\%$ شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد اگرچه اعمال شرایط بهینه بر روی سامانه میزان تبدیل پروپان را در حدود $۴/۴\%$ افزایش داده است، ولی انتخاب پذیری پروپیلن به دلیل تولید بیش‌تر فراورده‌های جانبی به مقدار $۱/۲۸\%$ کاهش یافته است. با توجه به تغییرهای اعمال شده بر روی سامانه میزان تولید پروپیلن از $۱۸۵/۹$ مول بر ثانیه به $۱۹۱/۷$ مول بر ثانیه افزایش پیدا کرده است. در شکل‌های ۴ و ۵ تغییرهای دمای میانگین و شدت جریان مولی پروپیلن در راستای شعاع راکتورهای اول، دوم، سوم و چهارم در شرایط عملیاتی معمولی و بهینه نشان داده شده است.

با توجه به گرماگیر بودن واکنش هیدروژن‌زدایی، دما در راستای شعاع راکتورها کاهش می‌یابد. همان‌گونه که دیده می‌شود افزایش دمای خوراک ورودی به راکتور اول موجب افزایش تبدیل پروپان به پروپیلن خواهد شد. از طرف دیگر اعمال دمای خوراک بالاتر در شرایط بهینه در راکتور اول موجب کاهش بیش‌تر فعالیت کاتالیست شده و در نتیجه در راکتورهای دوم، سوم و چهارم کاتالیست با فعالیت پایین‌تری در جریان خواهد بود. ولی با اعمال دمای عملیاتی بالاتر در راکتور سوم و بخصوص چهارم و افزایش سرعت واکنش هیدروژناسیون، بر افت تولید در اثر کاهش فعالیت کاتالیست غلبه شده است.

شکل‌های ۶ و ۷ میزان تولید اتیلن و اتان را در شرایط عملیاتی بهینه و معمولی نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود با اعمال شرایط بهینه بر روی سامانه بر میزان تولید اتیلن و اتان افزوده شده است. میزان افزایش تولید اتیلن $۱/۵$ مول بر ثانیه و افزایش تولید اتان در حدود $۰/۵$ مول بر ثانیه است. با توجه به دمای بالاتر خوراک ورودی به راکتور اول در شرایط بهینه نسبت به شرایط معمولی، بیش‌ترین میزان افزایش تولید اتان و اتیلن در راکتور اول روی داده است. با توجه به اهمیت اتیلن در صنایع و سهم بالای آن در بین فراورده‌های پتروشیمی، افزایش تولید اتیلن از لحاظ اقتصادی نقطه‌های موجود بر روی این نمودار به عنوان نقطه بهینه عملیاتی



شکل ۷ - پروفایل شدت جریان مولی اتان در راستای شعاع راکتورهای اول، دوم، سوم و چهارم.



شکل ۶ - پروفایل شدت جریان مولی اتیلن در راستای شعاع راکتورهای اول، دوم، سوم و چهارم.

محاسبه شد. نتیجه‌ها نشان داد اگر چه اعمال شرایط بهینه بر روی سامانه موجب افزایش تبدیل از ۳۵/۲۵٪ به ۳۶/۸٪ می‌شود، و میزان انتخاب‌پذیری تولید پروپیلن را از ۹۰/۱٪ به ۸۹/۳٪ کاهش خواهد داد. در این شرایط و با در نظر گرفتن هر دو هدف تبدیل بیش‌تر پروپیلن و انتخاب‌پذیری بالاتر در تولید پروپیلن به صورت همزمان، میزان تولید پروپیلن از ۱۸۵/۹ مول بر ثانیه به ۱۹۱/۷ مول بر ثانیه افزایش یافت.

فهرست نمادها

A	سطح مقطع، m^2
a	فعالیت کاتالیست
a_v	سطح ویژه کاتالیست، m^2/m^3
C_i	غلظت جزء i در فاز گاز، mol/m^3
C_i^s	غلظت جزء i بر روی سطح کاتالیست، mol/m^3
C_p	ظرفیت گرمایی ویژه، $J/mol.K$
D_p	قطر کاتالیست، m
D	ضریب نفوذ ملکولی، m^2/s
h	ضریب انتقال گرمای همرفتی، W/m^2K
k_g	ضریب انتقال جرم، m/s
M	وزن ملکولی، g/mol
P	فشار، bar
P	عدد بدون بعد پرتل
Q	شدت جریان حجمی، m^3/s
r	شعاع، m

جذاب بوده و موجب افزایش سود خواهد شد. اگر چه اتان تولید شده نیز می‌تواند به عنوان خوراک فرایند شکست گرمایی برای تولید اتیلن مورد استفاده قرار گرفته و یا به عنوان سوخت در کوره‌های پیش‌گرمایش خوراک مورد استفاده قرار گیرد، ولی از لحاظ اقتصادی جذاب نمی‌باشد. سرانجام می‌توان نتیجه گرفت اعمال شرایط عملیاتی به‌دست آمده با استفاده از بهینه‌سازی چندهدفه می‌تواند موجب افزایش سطح تولید پروپیلن از ۱۸۵/۹ مول بر ثانیه به ۱۹۱/۷ مول بر ثانیه شود. در این شرایط هر دو هدف تبدیل بیش‌تر پروپیلن و انتخاب‌پذیری بالاتر در تولید پروپیلن به صورت همزمان در نظر گرفته شده‌اند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش راکتورهای جریان شعاعی تولید پروپیلن در فرایند الفلکس بر اساس معادله‌های بقای جرم و انرژی و با در نظر گرفتن افت فعالیت کاتالیست مدل‌سازی شدند. مقایسه نتیجه‌های مدل با داده‌های صنعتی نشان داد مدل ارایه شده و فرضیه‌های اتخاذ شده از دقت قابل قبولی برخوردار می‌باشند. در ادامه با توسعه یک مسئله بهینه‌سازی چند معیاره و انتخاب شاخص‌های تبدیل پروپان و انتخاب‌پذیری تولید پروپیلن به عنوان توابع هدف، شرایط عملیاتی بهینه سامانه تعیین شد. در این راستا منحنی بهینه پرتو با استفاده از الگوریتم ژنتیک چند معیاره با مرتب‌سازی نامغلوب محاسبه شد و به کمک روش تاپسیس نقطه عملیاتی بهینه از لیست نقطه‌های موجود بر روی منحنی پرتو انتخاب شد. بر اساس مسئله بهینه‌سازی برنامه‌ریزی شده، دمای بهینه ورودی به راکتور اول، دوم، سوم و چهارم به ترتیب ۶۴۷/۵، ۶۴۵/۵، ۶۴۸ و ۶۴۴/۵ درجه سلسیوس

	فهرست نمادهای یونانی	R	ثابت جهانی گازها، $\text{Pa.m}^3/\text{mol.K}$
ΔH_i	گرمای واکنش، kJ/kmol	r_i	سرعت واکنش، mol/Kg.s
ε	تخلخل بستر	R	عدد بدون بعد رینولدز
λ	ضریب هدایت گرمایی، W/m.K	S	عدد بدون بعد اشمیت
η_i	ضریب تأثیر کاتالیست	T	دمای فاز گاز، K
μ	گرانروی، pa/s	t	زمان، t
ρ	دانسیتته، kg/m^3	T^S	دمای سطح کاتالیست، K
		u	سرعت گاز، m/s
		z	محور طولی، m

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸، ۲، ۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸، ۶، ۲۴

منابع

- [1] Meyers R.A., Meyers R.A., “*Handbook of Petroleum Refining Processes*”, McGraw-Hill, New York (2004).
- [2] Bhasin M., McCain J., Vora B., Imai T., Pujado P., *Dehydrogenation and Oxydehydrogenation of Paraffins to Olefins*, *Applied Catalysis A: General*, **221(1-2)**: 397-419 (2001).
- [3] Sheintuch M., Liron O., Ricca A., Palma V., *Propane Dehydrogenation Kinetics on Supported Pt Catalyst*, *Applied Catalysis A: General*, **516**: 17-29 (2016).
- [4] Darvishi A., Davand R., Khorasheh F., Fattahi M., *Modeling-Based Optimization of a Fixed-Bed Industrial Reactor for Oxidative Dehydrogenation of Propane*, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **24(5)**: 612-622 (2016).
- [5] Niknaddaf S., Soltani M., Farjoo A., Khorasheh F., *Modeling of coke Formation and Catalyst Deactivation in Propane Dehydrogenation over a Commercial Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 Catalyst*, *Petroleum Science and Technology*, **31(23)**: 2451-2462 (2013).
- [6] Miraboutalebi S.M., Vafajoo L., Kazemeini M., Fattahi M., *Simulation of Propane Dehydrogenation to Propylene in a Radial-Flow Reactor over Pt-Sn/ Al_2O_3 as the Catalyst*, *Chemical Engineering & Technology*, **38(12)**: 2198-2206 (2015).
- [7] Chin S.Y., Hisyam A., Prasetyawan H., *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 (2016).
- [8] Yee C., Prasetyawan H., Hisyam A., Azahari A., Maharon I., *Sensitivity Study of the Propane Dehydrogenation Process in an Industrial Radial Moving Bed Reactor*, *Journal of Engineering Science and Technology*, **10**: 62-74 (2015).
- [9] Farjoo A., Khorasheh F., Niknaddaf S., Soltani M., *Kinetic Modeling of Side Reactions in Propane Dehydrogenation over Pt-Sn/T- Al_2O_3 Catalyst*, *Scientia Iranica*, **18(3)**: 458-464 (2011).

- [10] Shelepova E., Vedyagin A., Mishakov I., Noskov A., [Mathematical Modeling of the Propane Dehydrogenation Process in the Catalytic Membrane Reactor](#), *Chemical Engineering Journal*, **176**: 151-157 (2011).
- [11] Jowkary H., Farsi M., Rahimpour M., [Supporting the Propane Dehydrogenation Reactors by Hydrogen Permselective Membrane Modules to Produce Ultra-Pure Hydrogen and Increasing Propane Conversion: Process Modeling and Optimization](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **45(12)**: 7364-7373 (2019).
- [12] Sahebdehfar S., Ravanchi M.T., Zangeneh F.T., Mehrazma S., Rajabi S., [Kinetic Study of Propane Dehydrogenation and Side Reactions over Pt-Sn/Al₂O₃ Catalyst](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **90(8)**: 1090-1097 (2012).
- [13] Alam I., West D.H., Balakotaiah V., [Transport Effects on Pattern Formation and Maximum Temperature in Homogeneous-Heterogeneous Combustion](#), *Chemical Engineering Journal*, **288**: 99-115 (2016).
- [14] Fogler H.S., "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice Hall, New York (2016).
- [15] Holman J., "Heat Transfer", McGraw-Hill, New York (2001).
- [16] Tallmadge J., [Packed Bed Pressure Drop—An Extension to Higher Reynolds Numbers](#), *AIChE Journal*, **16(6)**: 1092-1093 (1970).
- [17] Cussler E.L., "Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems", Cambridge University Press, Cambridge (2009).
- [18] Koning G.W., "Heat and Mass Transport in Tubular Packed Bed Reactors at Reacting and Non-Reacting Conditions: Experiments and Models", Twente University Press Enschede, Enschede (2002).
- [19] Harned H.S., Hirschfelder J.O., Curtis C.F., Bird R.B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley, New York (1955).
- [20] Polling B.E., Prausnitz J. M., O'Connell J.P., "The Properties of Gases and Liquids", McGraw Hill, New York (2000).
- [21] Sahoo S.K., Rao P., Rajeshwer D., Krishnamurthy K.R., Singh I.D., [Structural Characterization of Coke Deposits on Industrial Spent Paraffin Dehydrogenation Catalysts](#), *Applied Catalysis A: General*, **244(2)**: 311-321 (2003).
- [22] Li Q., Sui Z., Zhou X., Chen D., [Kinetics of Propane Dehydrogenation over Pt-Sn/Al₂O₃ Catalyst](#), *Applied Catalysis A: General*, **398(1-2)**: 18-26 (2011).
- [23] Ahmed F., Deb K., [Multi-Objective Optimal Path Planning Using Elitist Non-Dominated Sorting Genetic Algorithms](#), *Soft Computing*, **17(7)**: 1283-1299 (2013).
- [24] Lai Y.-J., Liu T.-Y., Hwang C.-L., [Topics for MODM](#), *European Journal of Operational Research*, **76(3)**: 486-500 (1994).