

# مدل سازی سینتیکی واکنش شکست ایزو بوتان بر روی کاتالیست زئولیتی HZSM-5

پژوهش نفت

سال بیست و سوم  
شماره ۷۳

صفحه ۱۳-۳، ۱۳۹۲

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۳/۱۸

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۴/۲۴

غلامرضا روح الهی<sup>۱</sup>، محمد کاظمینی<sup>۱\*</sup>، علیرضا محمد رضایی<sup>۲</sup> و رضا گل حسینی<sup>۲</sup>

۱-دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت،

۲- شرکت ملی پتروشیمی ایران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

kazemini@sharif.edu

## مقدمه

پروپیلن یکی از محصولات کلیدی پتروشیمیایی است که به عنوان خوراک برای تولید پلیمرهای مختلف و محصولات میانی به کار می‌رود. به دلیل نیاز بالای صنعت به پروپیلن، تقاضا برای تولید هر چه بیشتر این ماده مهم فرآیندهای صنایع پتروشیمی در حال افزایش است [۱]. با این وجود فرآیندهای سنتی تولید پروپیلن مانند کراکینگ بخار نمی‌تواند این نیاز در حال افزایش را تأمین نماید [۲]. به همین سبب فرآیند تبدیل پارافین‌های سبک که دارای ارزش پایینی هستند به محصولات با ارزش بالاتر مانند الفین‌های سبک و به‌خصوص پروپیلن، مورد توجه بسیاری از محققان فرآیندهای کاتالیستی قرار گرفته است [۳-۷].

سینتیک شکست حرارتی نرمال و ایزو بوتان بر روی کاتالیست‌های زئولیتی که محصول عمده آن پروپیلن می‌باشد، به دلیل داشتن محصولات سبک و طیف کوچکی از محصولات که به خاطر تولید تنها محصول میانی یون کربونیم<sup>۱</sup> ناشی از پروتون دار شدن توسط کاتالیست زئولیتی HZSM-5 به وجود می‌آید، مورد توجه بسیاری از محققان بوده است [۸-۱۵].

## چکیده

در این تحقیق، یک مدل سینتیکی یکپارچه برای شکست ایزوبوتان بر روی کاتالیست HZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=484$ ) پیشنهاد شده است. آزمایش‌ها در بازه دمایی ۴۷۰ تا ۵۳۰ °C و فشار کل ۱۰۴ kPa در یک راکتور بستر ثابت انجام شده است. در شرایط آزمایش، فشار جزئی ایزو بوتان برابر ۲۰ kPa می‌باشد. در این آزمایش‌ها از نیتروژن برای رقیق کردن ایزوبوتان و رسیدن به زمان ماند مورد نظر استفاده شد. به علت ساده بودن طیف محصولات تولیدی، مزیت مدل یکپارچه پیشنهادی کم بودن تعداد واکنش‌ها (۶ واکنش) و تعداد کم اجزاء یکپارچه شامل متان، ایزو بوتان، پارافین‌ها، الفین‌ها و ترکیبات سنگین می‌باشد. پارامترهای سینتیکی معادلات سرعت در مدل پیشنهادی یکپارچه از می‌نیمم کردن اختلاف بین نتایج مدل و داده‌های تجربی به دست آمده است. مقدار کم این اختلاف که برابر ۰/۰۱۱۸ بود، نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی متشکل از این ترکیبات یکپارچه، می‌تواند به خوبی داده‌های به دست آمده از نتایج آزمایشگاهی را پیش‌بینی نماید. همچنین آنالیزهای آماری مدل سینتیکی، معناداری و صحت پارامترهای به دست آمده را تایید می‌کند.

واژه‌های کلیدی: مدل سازی یکپارچه، ایزو بوتان، واکنش شکست کاتالیستی، زئولیت HZSM-5

1. Carbonium Ion

تاکنون مدل‌سازی واکنش شکست این ماده در مقالات مورد بررسی قرار نگرفته است، استفاده از مدل یکپارچه در عین سادگی می‌تواند در توصیف رفتار سیستم بسیار سودمند باشد. علاوه بر آن، به‌دست آوردن ثوابت سینتیکی معادلات مدل، می‌تواند در تعیین رفتار واکنش‌های شکست مشترک متانول و پارافین‌ها<sup>۲</sup> که اخیراً به شدت مورد توجه محققان قرار گرفته است، کمک زیادی نماید [۵-۷].

### روش کار

#### تهیه نمونه‌های کاتالیستی و آنالیز آن

در این کار، نمونه‌های کاتالیستی که دارای نسبت  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 484$  می‌باشد، بر مبنای روش شرح داده شده در پتنت با شماره ۱ CA ۲۶۲۲۴۵۵ تهیه و در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۲]. این نمونه‌ها به صورت پودر بوده و پس از تحت فشار قرار گرفتن در دستگاه قرص‌ساز، به صورت سکه در آمده و با خرد کردن آنها، با مش بین ۳۵۵ تا ۴۲۵ میکرون الک شدند. لازم به ذکر است که در ساختار آنها از بایندر<sup>۳</sup> استفاده نشده است.

مشخصات فیزیکی شیمیایی کاتالیست مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است. همچنین تصاویر به‌دست آمده از آنالیزهای XRD<sup>۴</sup> و SEM<sup>۵</sup> حاکی از وجود الگوی زئولیت HZSM-5 و مکعبی شکل با اندازه ذرات بین ۲ تا ۲۰ میکرون می‌باشد که به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است.

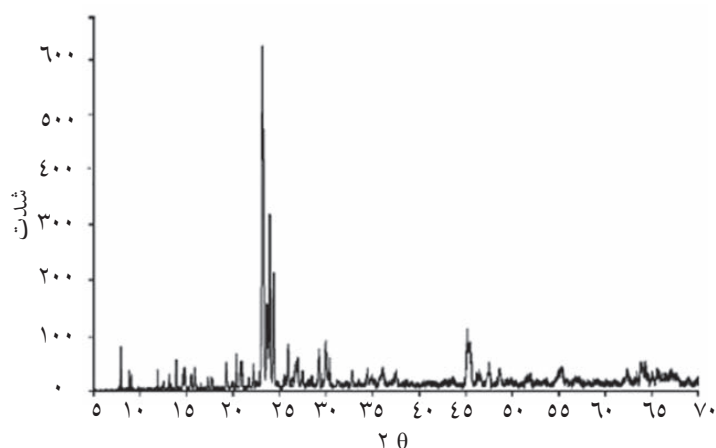
مدل‌سازی سینتیکی یک ابزار قدرتمند به منظور درک رفتار و توصیف دقیق‌تر و بهتر فرآیندهای شکست پارافین‌های سبک می‌باشد. تاکنون تحقیقات مختلفی در زمینه مدل‌سازی واکنش شکست پارافین‌ها بر روی کاتالیست‌های زئولیتی HZSM-5 با استفاده از روش مدل‌سازی میکروکینتیک انجام شده است. یکی از مشکلات عمده هنگام استفاده از این نوع مدل‌سازی تعداد زیاد واکنش‌ها می‌باشد. برای تعیین مدل سینتیکی و تعداد زیاد ثوابت معادلات سرعت واکنش‌ها به تعداد زیادی داده‌های آزمایشگاهی در محدوده وسیعی از متغیرهای عملیاتی فرآیند نیاز است [۱۶-۲۱]. از طرف دیگر به خاطر تعداد کم اتم‌های کربن، طیف محصولات دارای پیچیدگی و تنوع زیادی نمی‌باشد و به نظر می‌رسد که این نوع مدل‌سازی برای هیدروکربن‌های سنگین‌تر مناسب است.

اخیراً میر و همکارانش بر روی یک مدل سینتیکی یکپارچه<sup>۱</sup> برای پیش‌بینی رفتار شکست نرمال بوتان بر روی کاتالیست HZSM-5 تحقیق کرده‌اند [۴]. نتایج به دست آمده از مدل یکپارچه با ۷ و ۵ ترکیب یکپارچه، نشان از توانمندی این نوع مدل‌های سینتیکی در پیش‌بینی دقیق رفتار سیستم دارد و به نظر می‌رسد که برای این نوع پارافین‌های سبک، استفاده از مدل‌های سینتیکی ساده‌تر مانند مدل یکپارچه بسیار مناسب‌تر است. هدف از این تحقیق، ارائه یک مدل سینتیکی یکپارچه برای پیش‌بینی رفتار واکنش شکست ایزو بوتان بر روی کاتالیست زئولیتی HZSM-5 در شرایط مختلف دما، فشار و زمان ماند می‌باشد. با توجه به اینکه

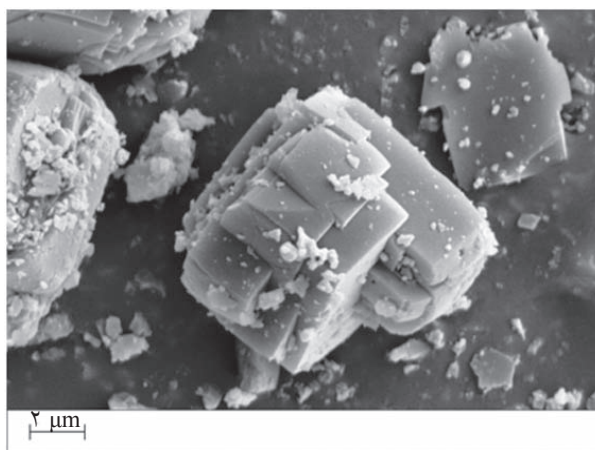
جدول ۱- مشخصات فیزیکی شیمیایی نمونه کاتالیستی

۴۸۴	نسبت مولی $SiO_2 / Al_2O_3$
۰/۱۹۹	اسیدیته کل $(m \text{ mole of } NH_3)g^{-1}$
۳۴۶/۲۲۳	سطح ویژه $(m^2/g, S_{BET})$
$0.15 < V_p < 0.4$	کل حجم حفرات $V_p (cm^3/g)$
$2 < d_p < 20$	قطر متوسط حفرات $d_p (nm)$
$1 < S < 12$	سایز متوسط کریستال‌ها $S (\mu m)$

1. Lumped Kinetic Model
2. Coupled Methanol and Paraffin Reaction
3. Binder
4. X-Ray Diffraction
5. Scanning Electron Microscopy



شکل ۱. الگوی XRD نمونه کاتالیستی.



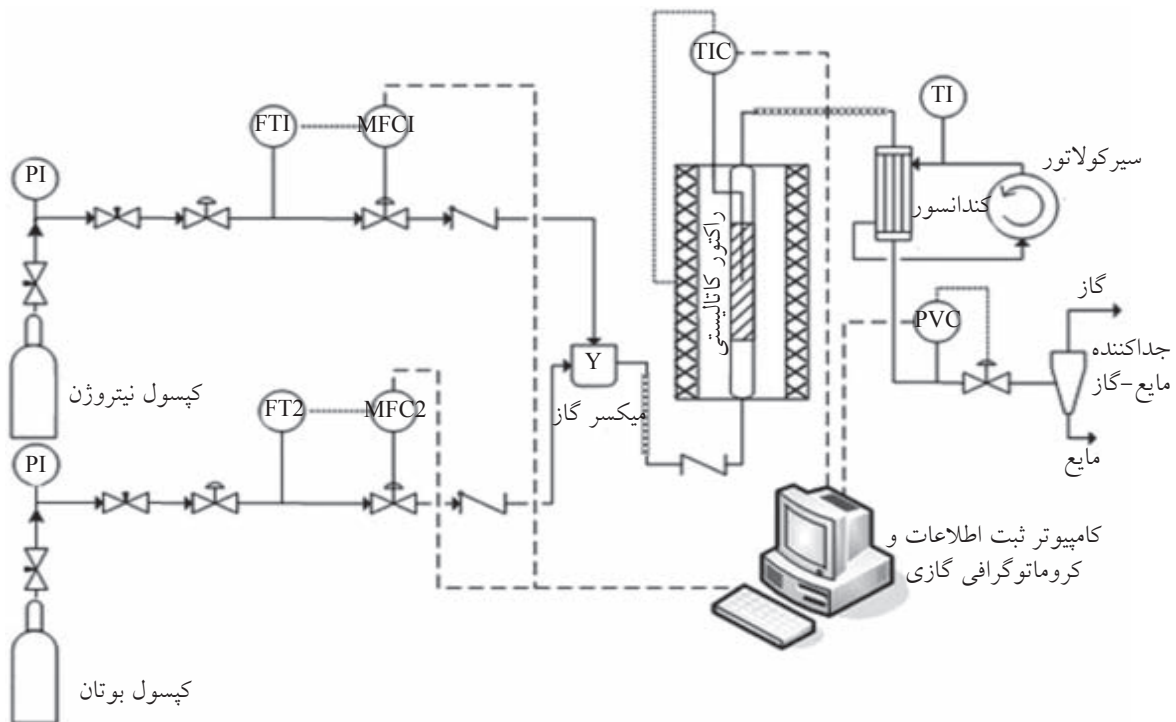
شکل ۲- تصویر SEM نمونه کاتالیستی

به طول ۹۰ cm سانتی‌متر و با قطر داخلی ۱ cm، از جنس فولاد ضد زنگ است. این راکتور در داخل کوره استوانه‌ای اتوماتیک که دمای داخل راکتور را کنترل می‌کند، قرار می‌گیرد. کوره استوانه‌ای دارای سه منطقه برای حرارت دادن است. این سه منطقه که به صورت الکتریکی حرارت داده می‌شود، می‌تواند حالت تک دمایی را برای راکتور به وجود آورد. با عبور گازهای خروجی راکتور از کنتور، حجم گاز تولیدشده اندازه‌گیری می‌شود. از این حجم می‌توان مقدار مول گاز تولیدی را به دست آورد. گازها پس از خروج از کنتور در کندانسور سرد شده و محصولات توسط دستگاه کروماتوگراف گازی و مایع (برای محصولات سنگین) مورد آنالیز قرار می‌گیرد. فاز گازی وارد دستگاه GC<sup>۲</sup> مدل Varian CP ۴۹۰۰ می‌شود.

### تجهیزات آزمایش و آنالیز محصولات

شمای تجهیزات به کار رفته در واکنش شکست ایزو بوتان در شکل ۳ نشان داده شده است. مواد به کار رفته شامل گازهای پارافینی نرمال و ایزو بوتان و نیتروژن با درجه خلوص بالا (۹۹٫۹٪) می‌باشد که از کپسول‌هایی با حجم  $0.5 \text{ m}^3$  تأمین می‌شوند. از گاز نیتروژن برای تنظیم میزان فشار جزئی گاز پارافینی ایزو و نرمال بوتان و تنظیم میزان زمان ماند گازها بر روی کاتالیست استفاده شده است. همچنین به منظور وارد کردن دقیق شدت جریان‌های حجمی گازها از MFC<sup>۱</sup> استفاده می‌شود. این تجهیزات، کنترل‌کننده‌هایی از نوع PID بوده و مقدار گازهای عبوری مطلوب از آن به کمک رایانه تنظیم شده و وارد راکتورها می‌شود. کاتالیست‌های به کار رفته با توجه به میزان زمان ماند مورد نیاز (از ۰/۵ تا ۱ گرم) در راکتور بارگذاری می‌شوند. راکتور مورد استفاده یک راکتور پلاگ لوله‌ای

1. Mass Flow Controller  
2. Gas Chromatograph



شکل ۳- شمای تجهیزات به کار رفته در آزمایش

فشار ۱۰۴ kPa تنظیم شده و اجازه افزایش فشار را با باز کردن شیر نمی‌دهند.

### نتایج و تحلیل آزمایش‌ها

#### فرمول‌های به کار رفته

نتایج واکنش‌های انجام شده شامل درصد تبدیل خوراک ورودی و میزان گزینش‌پذیری بر مبنای اتم‌های کربنی می‌باشد که توسط دستگاه کروماتوگرافی ارائه می‌گردد.

این پارامترها توسط معادلات زیر محاسبه می‌شوند:

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{F_o - F_e}{F_e} \quad (1)$$

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{n_i \times F_{ie}}{4 \times (F_o - F_e)} \quad (2)$$

که در آن  $F_o$  و  $F_e$  به ترتیب نشان دهنده دبی مولی ورودی و خروجی بوتان بر حسب مول بر ساعت می‌باشد.  $F_{ie}$  دبی مولی جزء  $i$  در خروجی راکتور است که توسط نتایج آنالیز کروماتوگرافی قابل مجاسبه است. داده‌های گزینش‌پذیری توسط معادله ۲ توسط  $n_i$  یا تعداد کربن‌ها برای هر ترکیب بیان می‌شود. تمامی آزمایش‌ها در فشار ۱۰۴ kPa انجام گردید.

این دستگاه که با نرم‌افزار Star Toolbar کنترل می‌گردد، دارای ۴ ستون است که در هر ستون برش خاصی از گازها تعیین و شناسایی می‌گردند. در ستون اول گازهای الفینی و پارافینی  $C_3$  و  $C_4$ ، در ستون دوم گازهای نیتروژن (هوا)، اتان، اتیلن، دی‌اکسید کربن و مونوکسید کربن، در ستون سوم پروپان، پروپیلن، ایزو و نرمال بوتان و مجموع گازهای سیس و ترانس و ایزو بوتن شناسایی می‌شوند. ستون آخر گاز هیدروژن و هلیم می‌باشد.

نمونه مایع گرفته شده از جداکننده دو فازی، در ظرف‌هایی نگهداری شده و سپس توسط دستگاه کروماتوگرافی خاصی با مدل Varian CP ۳۸۰۰ آنالیز می‌شود، تا ترکیبات سنگین تولید شده، میزان ترکیب درصد متانول و میزان آب تولیدی تعیین گردد. این دستگاه دارای ۲ ستون TCD و FID می‌باشد که به ترتیب برای جداسازی محصولات مایع سبک و محصولات هیدروکربنی سنگین مانند ترکیبات آروماتیک دار و آلیفاتیک‌های  $C_5^+$  به کار می‌رود.

فشار راکتور توسط دستگاه‌هایی با نام PFC<sup>۱</sup> کنترل می‌شود. این شیرها توسط کنترل کننده مخصوص خود در

1. Pressure Flow Controller

## روش مدل سازی

که در برنامه MATLAB نوشته شده، تخمین زده شده است [۲۵]. پارامترهای سینتیکی که باید بهینه سازی شوند، ثابت های سینتیکی معادله آرنیوس برای واکنش های مرحله جزم بودند. به منظور کاهش تعداد پارامترهای سینتیکی معادله آرنیوس، رابطه ای میان ضریب پیش نمایی و انرژی فعال سازی به دست آمد که با استفاده از این رابطه، یک ثابت از سیستم حذف می شود که تعداد آن پس از محاسبه سایر ثوابت، متعاقباً تعیین می شود. این رابطه توسط روش Re-parameterization به دست آمد که به صورت زیر است [۲۶، ۲۷]:

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (6)$$

معادله ۶ معادله آرنیوس می باشد که دارای دو ثابت سینتیکی است. آزمایش ها در سه دما انجام شده است. با در نظر گرفتن دمای  $500^\circ\text{C}$  به عنوان دمای میانگین و مرجع،  $(T_m)$ ، میزان ضرایب سرعت برای تشکیل مواد به صورت زیر نمایش داده می شود:

$$k_j = k_j^* \exp\left[-\frac{E_j}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right] \quad (7)$$

## مدل سینتیکی

شمای مدل سینتیکی ۶ مرحله ای پیشنهاد شده در این مقاله که بر مبنای مدل های یکپارچه نوشته شده، در شکل ۴ نشان داده شده است. در این مدل الفین ها، نماینده مجموع میزان درصد مولی اجزاء اتیلن، پروپیلن و بوتن ها، پارافین ها بیان گر پروپان، اتان و نورمال بوتان به عنوان ایزومر ایزوبوتان، ترکیبات سنگین نمایان گر آلیفاتیک ها، پارافین ها و الفین های سنگین تر از ۵ کربن می باشد. این مدل بر اساس مکانیسم های غالب در شکست ایزوبوتان در شرایط مختلف عملیاتی و طیف محصولات در شرایط مختلف پیشنهاد شده است. ثابت های سینتیکی هر ۶ واکنش پیشنهاد شده در مدل بر مبنای داده های آزمایشگاهی برای شکست ایزو بوتان به دست آمد. از طریق برازش داده ها بهترین مرتبه برای واکنش های تولید و یا مصرف کننده الفین ها، درجه دوم و برای واکنش های دیگر مرتبه اول به دست آمد.

$$r_{n-C_4} = -k_1 X_{n-C_4}^2 - k_2 X_{n-C_4} - k_3 X_{n-C_4} - k_5 X_{n-C_4} \quad (8)$$

$$r_{\text{Olefins}} = k_1 X_{n-C_4}^2 - k_4 X_{\text{olefins}}^2 - k_6 X_{\text{olefins}}^2 \quad (9)$$

$$r_{\text{Methane}} = k_3 X_{n-C_4} \quad (10)$$

به دلیل کوچک بودن طول بستر کاتالیستی و شعاع راکتور مورد استفاده در این تحقیق و همچنین ناچیز بودن تفاوت دمایی در طول بستر (کمتر از  $1^\circ\text{C}$ )، جریان گاز درون راکتور را می توان به صورت جریان گاز پلاگ در نظر گرفت. این راکتور به صورت یک راکتور تک دمای بستر ثابت لوله ای در نظر گرفته می شود. میزان کل سرعت واکنش هر جزء  $i$  در زمان صفر با  $r_i$  نشان داده می شود. سرعت  $r_j$  نشان دهنده سرعت آن جزء در واکنش  $j$  می باشد که با استفاده از موضوع این سرعت ها مقدار  $r_i$  برای ماده  $i$  محاسبه می گردد. معادله و واحد  $r_i$  به صورت زیر تعریف می شود:

$$r_i = \frac{dX_i}{d(\tau)} = \sum_{j=1}^{n_r} (v_i)_j r_j \quad \frac{(\text{mol}_i)\text{CH}_2}{\text{g.h}} \quad (3)$$

که در آن:

$$\tau = \frac{W}{F_0} \quad (4)$$

در معادلات فوق،  $W$  مقدار گرم کاتالیست،  $X_i$  درصد مولی جزء  $i$  در محیط واکنش بر مبنای  $\text{CH}_2$ ،  $\tau$  زمان ماند بر حسب  $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{C}_4}^{-1}$ ،  $r_j$  سرعت واکنش مرحله  $j$ ،  $n_r$  تعداد مراحل واکنشی و  $(v_i)_j$  ضریب استوکیومتری جزء  $i$  در واکنش  $j$  می باشد.

روش Adams-Bashforth-Moulton، برای انتگرال گیری از مجموعه معادلات با برنامه ای که در محیط MATLAB نوشته شد، به کار رفته است [۲۳]. پارامترهای سینتیکی سیستم برای مدل پیشنهادی از طریق می نیمم کردن تابع هدف که جمع مربع تفاضل داده های مدل و آزمایشگاهی است، بهینه می شود.

این تابع به صورت زیر تعریف می گردد [۲۴]:

$$\text{OF} = \sum_{i=1}^{n_i} \sum_{k=1}^{n_{\text{exp}}} (X_{ik} - X_{\text{icat},k})^2 \quad (5)$$

در تابع فوق،  $n_i$  تعداد اجزاء و  $n_{\text{exp}}$  تعداد نقاط آزمایشگاهی می باشد. همچنین  $X_i(\text{calc}), k$  نقاط محاسبه شده توسط مدل بر اساس درصد مولی برای جزء  $i$  در نقطه  $k$  توسط معادله موازنه جرمی بر مبنای  $\text{CH}_2$  برای یک داده در زمان ماند و دمای مربوطه است و  $X_{i,k}$  نقطه آزمایشگاهی جزء  $i$  در نقطه آزمایشگاهی  $k$  می باشد. پارامترهای سینتیکی از طریق برازش غیر خطی توسط الگوریتم Levenburg-Marquardt

عملیاتی است. توابع آماری مذکور در جدول ۲ ارائه شده است [۲۸ و ۲۹]. به منظور ارزیابی میزان معنادار بودن نتایج به دست آمده از مدل سینتیکی، واریانس خطاهای خالص و کمبود در برازش با هم مقایسه شده است. از این مقایسه نسبت آماری اف یا F-ratio محاسبه گردید که معیاری برای برقراری فرض صفر<sup>۴</sup> یا معناداری آماری میزان کمبود در برازش محسوب می شود:

$$F = \frac{\sigma_{LF}^2}{\sigma_{PE}^2} \quad (14)$$

مناسب بودن مدل سینتیکی معادل اهمیت نداشتن فرض کمبود در برازش و برقراری فرض صفر می باشد. برای این منظور لازم است نسبت اف از رابطه زیر تبعیت نماید:

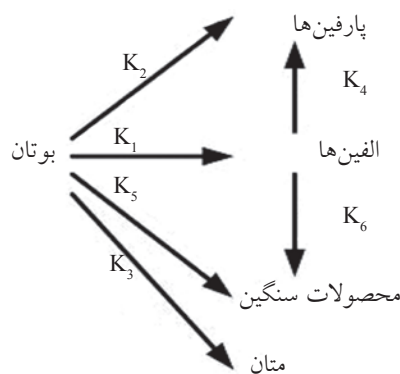
$$F < f(\alpha, v_{LF}, v_{PE}) \quad (15)$$

که در آن پارامتر  $f(\alpha, v_{LF}, v_{PE})$  مقدار بحرانی تابع توزیع فشر برای مقدار معینی از درجه آزادی  $v_{LF}$ ،  $v_{PE}$  برای دو واریانس داده شده در جدول ۲ می باشد.  $(1-\alpha) 100$  درصد اطمینان<sup>۵</sup> مقایسه است که مقدار  $\alpha$  معمولاً بین ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ انتخاب می شود. در این مقاله مقدار  $\alpha$  ۰/۰۵ انتخاب گردید. مقادیر واریانس دو مجموع کمبود در برازش و خطای خالص از تقسیم جمع مربعات هر یک از تعاریف مذکور بر درجه آزادی به دست می آید. مقادیر بحرانی تابع توزیع فشر را می توان از جداول توزیع فشر یا از تابع  $f_{inv}(100(1-\alpha), v_{LF}, v_{PE})$  در نرم افزار MATLAB محاسبه نمود [۳۰]. نتایج به دست آمده از مدل پیشنهادی برای واکنش شکست ایزوبوتان در فشار کل ۱۰۴ kPa و فشار جزئی ۲۰ کیلوپاسکال برای ایزو بوتان در سه دمای ۴۷۰، ۵۰۰ و ۵۳۰ °C در شکل ۵ رسم شده است.

$$r_{\text{Paraffins}} = k_2 X_{n-C_4} + k_4 X_{\text{olefins}}^2 \quad (11)$$

$$r_{\text{Heavy Products}} = k_5 X_{n-C_4} + k_6 X_{\text{olefins}}^2 \quad (12)$$

در معادلات فوق از نماد X با زیرنویس مربوط به هر ترکیب یکپارچه، برای نشان دادن ترکیب درصد مولی آن جزء استفاده شده است. به منظور بررسی نتایج حاصل از مدل و داده های آزمایشگاهی، یک روش تست و آنالیز آماری متداول با نام F test برای ارزیابی میزان معنادار بودن پارامترهای مدل برازش، مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۴- مدل سینتیکی پیشنهاد شده در این تحقیق بر اساس شکستن پارافین ها بر روی زئولیت

این تست شامل تقسیم جمع مربعات باقیمانده ها<sup>۱</sup> به دو جزء خطای خالص<sup>۲</sup> و کمبود در برازش<sup>۳</sup> است:

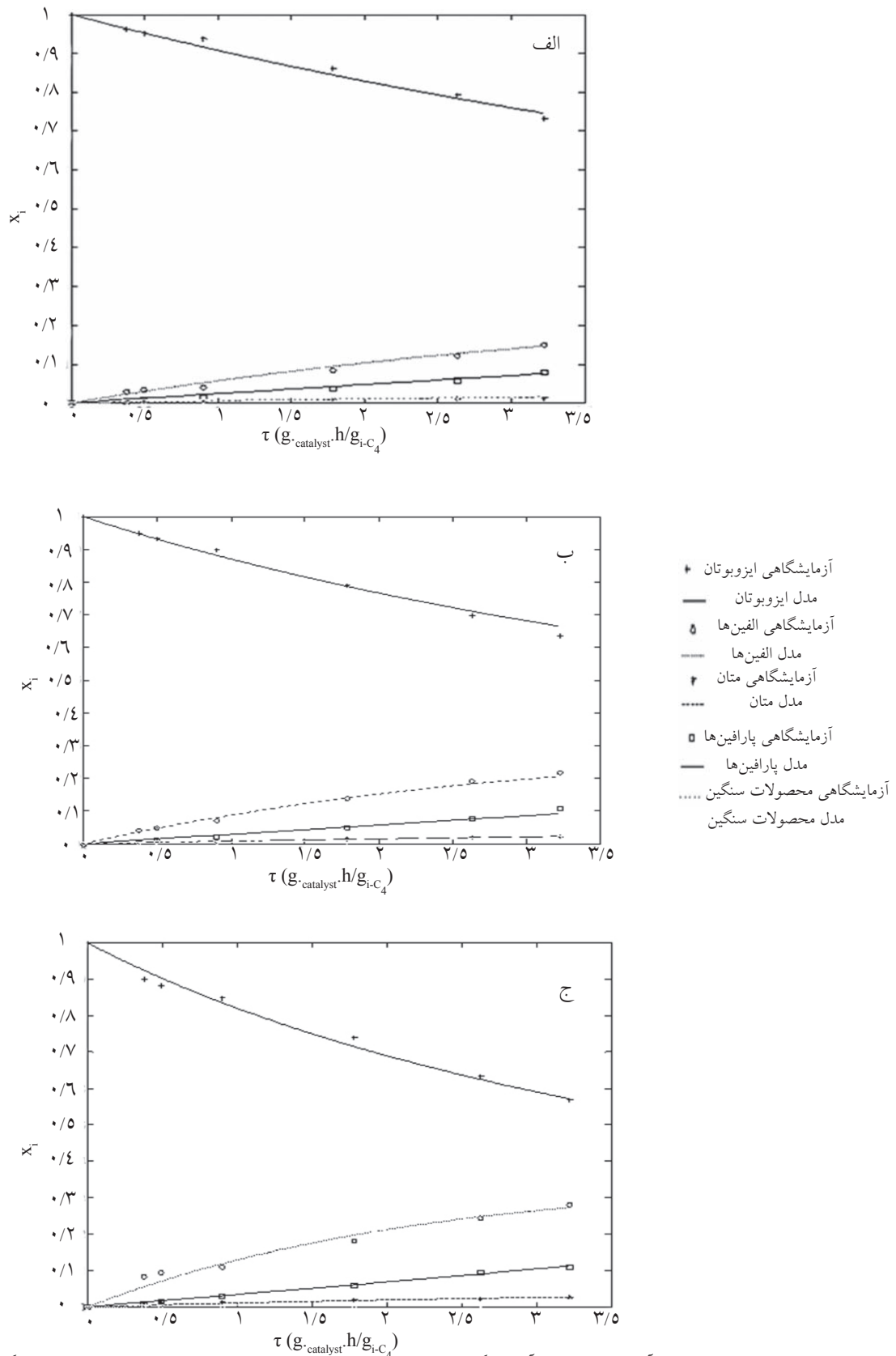
$$SS_{\text{residual}} = (SS_{\text{pure error}}) + (SS_{\text{lack of fit}}) \quad (13)$$

جمع مربعات خطای خالص در واقع جمع مربعات اختلاف میان هر داده کسر مولی آزمایشگاهی و میانگین تمامی داده های آزمایشگاهی کسر مولی در همان شرایط عملیاتی است. جمع مربعات کمبود برازش، جمع وزن دار مربعات تفاوت میان میانگین تکرارهای آزمایشگاهی برای هر ترکیب یکپارچه و داده های محاسبه شده در همان شرایط

جدول ۲- توابع آماری برای بررسی میزان معنادار بودن پارامترهای به دست آمده از مدل سینتیکی

	مجموع مربعات	درجه آزادی	واریانس
کمبود در برازش	$SS_{LF} = \sum_{i=1}^{n_i} \sum_{j=1}^m R_j (\bar{X}_{ij} - X_{ij}^{cal})^2$	$v_{LF} = mn(1) - np$	$\sigma_{LF}^2 = \frac{SS_{LF}}{v_{LF}}$
خطای خالص	$SS_{PE} = \sum_{i=1}^{n_i} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^{R_j} (\bar{X}_{ik} - \bar{X}_{ij})^2$	$v_{PE} = \left( \sum_{j=1}^m R_j \right) - m)n_i$	$\sigma_{PE}^2 = \frac{SS_{PE}}{v_{PE}}$

1. Sum of Squares of Residual
2. Pure Error
3. Lack of Fit
4. Null Hypothesis
5. Percentage of Confidence



شکل ۵- مقایسه میان نتایج به دست آمده از داده های آزمایشگاهی و مدل پیشنهادی مربوط به درصد تبدیل محصولات یکپارچگی برای واکنش شکست ایزوبوتان (فشار جزئی ۲۰ KPa ایزوبوتان) در دمای الف: ۴۷۰، ب: ۵۰۰ و ج: ۵۳۰ °C.

مقدار عددی زمان ماند با کمک گاز نیتروژن قابل تغییر می‌باشد. همچنین، این گاز به دلیل مخلوط شدن با ایزوبوتان قبل از ورود به راکتور، نقش مهمی در تعیین فشار جزئی ایزوبوتان دارد. در شکل ۵ نتایج کسر مولی برای هر کدام از ترکیبات یکپارچه بر حسب زمان ماند تعریف شده در قسمت قبل در سه دمای مختلف ۴۷۰، ۵۰۰ و ۵۳۰ °C رسم شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، توافق خوبی میان داده‌های محاسبه شده از مدل سینتیکی و آزمایشگاهی در هر سه دما وجود دارد. مشابهت بین نتایج مدل و داده‌های آزمایشگاهی برای دمای

مرجع یعنی ۵۰۰ °C نسبت به سایر داده‌ها مشهورتر است. پارامترهای به‌دست آمده از برازش داده‌ها، شامل ثوابت سینتیکی در دمای مرجع  $T_m$  و انرژی فعال سازی برای ۶ مرحله واکنش در جداول ۳ و ۴ آورده شده است. با توجه به کوچک بودن تابع هدف (۰/۰۱۱۸)، می‌توان پی‌برد که نتایج مدل پیشنهادی با داده‌های آزمایشگاهی تطابق خوبی دارد. با توجه به کمتر بودن مقدار بحرانی تابع توزیع فیش از عدد F، می‌توان دریافت که فرض صفر در اینجا برقرار است و کمبود در برازش وجود ندارد و بر طبق آزمایش معناداری، تمامی پارامترها دارای معنا می‌باشند.

جدول ۳- مقادیر بهینه شده ثوابت سینتیکی و انرژی فعال‌سازی شکست ایزو بوتان

مرحله واکنش j	$k_j^*$	$E_j$ (J/mol)	واحد
۱	$(۸/۵۰ \pm ۱/۴۱) \times ۱۰^{-۲}$	$(۱/۱۳ \pm ۰/۴۹) \times ۱۰^۰$	$\text{mol}_{\text{CH}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} (\text{mol}_{\text{n-c}_4} / \text{mol})^{-2}$
۲	$(۵/۶۶ \pm ۲/۰۱) \times ۱۰^{-۲}$	$۴/۰۰ \pm ۰/۱۸$	$\text{mol}_{\text{CH}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} (\text{mol}_{\text{n-c}_4} / \text{mol})^{-1}$
۳	$(۷/۲۰ \pm ۰/۷۴) \times ۱۰^{-۳}$	$۱۱۵ \pm ۲/۰۰$	$\text{mol}_{\text{CH}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} (\text{mol}_{\text{n-c}_4} / \text{mol})^{-1}$
۴	$۰/۵۳۶ \pm ۰/۲۱۱$	$۱۵۵ \pm ۲۹/۱$	$\text{mol}_{\text{CH}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} (\text{mol}_{\text{olefins}} / \text{mol})^{-2}$
۵	$(۲/۳۰ \pm ۰/۷۲۸) \times ۱۰^{-۳}$	$(۱/۷۰ \pm ۰/۳۵) \times ۱۰^۰$	$\text{mol}_{\text{CH}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} (\text{mol}_{\text{n-c}_4} / \text{mol})^{-1}$
۶	$(۴/۰۰ \pm ۲/۳۰) \times ۱۰^{-۴}$	$(۱/۳۴ \pm ۰/۱۹) \times ۱۰^{-۴}$	$\text{mol}_{\text{CH}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} (\text{mol}_{\text{olefins}} / \text{mol})^{-2}$

جدول ۴- مقادیر تابع هدف خطا و آنالیز واریانس مدل سینتیکی برای شکست ایزوبوتان

متغیرهای آماری	
$O.F$	۰/۰۱۱۸
$m$	۱۸
$n_l$	۵
$SS_{LF}$	۰/۰۰۷۶
$SS_{PE}$	۰/۰۰۴۲
$v_{LF}$	۷۸
$v_{PE}$	۳۰
$n_p$	۱۲
$\sigma_{LF}^2$	$۹/۷۴ \times ۱۰^{-۵}$
$\sigma_{PE}^2$	$۱/۴ \times ۱۰^{-۴}$
$F$	۰/۶۹۵
$f(\alpha, v_{LF}, v_{PE})$	۱/۷۱۴
آزمایش معناداری	معتبر



## نتیجه‌گیری

برای مدل‌سازی واکنش شکست حرارتی ایزوبوتان بر روی کاتالیست HZSM-5، مدل سینتیکی متشکل از ۵ ترکیب یکپارچه و ۶ واکنش پیشنهاد شد. در تخمین نتایج بهترین مرتبه برای واکنش‌های شیمیایی پیشنهاد شده، مرتبه دوم برای تولید یا مصرف الفین‌ها و مرتبه یک برای سایر ترکیبات یکپارچه به کار رفته در مدل می‌باشد. با توجه به آنالیزهای آماری حاصل از روش F test، معنادار بودن پارامترهای به دست آمده، برقراری فرض صفر، عدم وجود کمبود در برازش، مقدار کم تابع هدف و توافق بسیار خوب میان داده‌های حاصل از مدل و نتایج آزمایشگاهی در نمودارهای رسم شده، می‌توان گفت مدل سینتیکی علی‌رغم ساده بودن دارای دقت بسیار بالایی در پیش‌بینی نتایج می‌باشد.

## علائم و نشانه‌ها

$A_j$ : فاکتور فرکانس یا پیش‌نمایی تابع سرعت آرنیوس برای سرعت معادله  $j$   
 $d_p$ : میانگین قطر حفرات (nm)  
 $E_j$ : انرژی فعال‌سازی (kJ/mol)  
 $F$ : نسبت آماری اف یا F-ratio، معادله ۱۶  
 $F_o$ : دبی مولی بوتان ورودی ( $\text{mol.h}^{-1}$ )  
 $F_e$ : دبی مولی بوتان خروجی ( $\text{mol.h}^{-1}$ )  
 $F_{ie}$ : دبی مولی جزء  $i$  خروجی بر حسب ( $\text{mol.h}^{-1}$ )  
 $f(a, v_{LF}, v_{PE})$ : مقدار تابع توزیع فیشر بر حسب درجه آزادی و میزان سطح معناداری آلفا  
 $GHSV$ : سرعت فضایی گاز [ $\text{g}_{C_4}(\text{h.gcat})^{-1}$ ]  
 $k_p, k_j^*$ : ثوابت سرعت، به ترتیب در دمای مطلوب و دمای مرجع

$m$ : تعداد نقاط آزمایشگاهی به جز نقاط تکرار

$n_i$ : تعداد اتم‌های کربن جزء  $i$  ام

$n_l$ : تعداد ترکیب‌های یکپارچه

$n_p$ : تعداد پارامترهای سینتیکی که باید بهینه شود

$O.F$ : تابع خطا یا تابع هدف

$R$ : ثابت گازها بر حسب  $\text{kJ (mol K)}^{-1}$

$R_j$ : تعداد تکرارها در یک شرایط آزمایشگاهی خاص

$r_i$ : سرعت کلی معادله برای جزء یکپارچه  $i$  ام

$r_j$ : سرعت معادله برای مرحله  $j$  ام در شمای سینتیکی

$S_{BET}$ : سطح ویژه کاتالیست در آزمایش (BET،  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )  
 $SS_{LF}, SS_{PE}$ : جمع مربعات خطای خالص و کمبود در

برازش

$T_m$ : دمای مرجع (K)

$V_p$ : حجم کل حفرات ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )

$W$ : وزن کل کاتالیست مورد استفاده (gr)

$X_i$ : کسر مولی جزء یکپارچه  $i$  بر مبنای  $\text{CH}_2$

$X_{ik}$ : ترکیب درصد جزء یکپارچه  $i$  ام در شرایط آزمایشگاهی

$k$  ام

$X_{ij}^{\square}$ : ترکیب درصد متوسط جزء یکپارچه  $i$  ام در مرحله

$j$  ام

$X_{ij}^{cal}$ : ترکیب درصد محاسبه شده از مدل جزء یکپارچه  $i$

در مرحله  $j$  ام

## حروف یونانی

$\alpha$ : سطح معناداری

$(vi)_j$ : ضریب استکیومتری جزء یکپارچه  $i$  در مرحله  $j$  ام

شمای سینتیکی

$\tau$ : زمان ماند بوتان ( $\text{h.gcat.g}_{C_4}^{-1}$ )

$\sigma_{LF}, \sigma_{PE}$ : واریانس خطای خالص و کمبود در برازش

$v_{LF}, v_{PE}$ : درجه آزادی خطای خالص و کمبود در برازش

## مراجع

- [1]. Ladwig P. K., Asplin J. E., Stuntz G. F., Wachter W. A. and Henry B. E., U.S. Patent: 6069287, 2000.
- [2]. Zhua X., Liua S., Songa Y. and Xu L., "Catalytic cracking of C4 alkenes to propene and ethene: Influences of zeolites pore structures and Si/Al ratios", *App Catal A: Gen.*, Vol. 288, No. 2-1, pp134-142., 2005.
- [3]. Caeiro G., Carvalho R. H., Wang X., Lemos M., Lemos F., Guisnet M. and Ribeiro F. R., "Activation of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts", *J Mol Catal A Chem.*, Vol. 255, pp. 131-158, 2006.
- [4]. Mier D., Aguayo A. T., Gayubo A. G., Olazar M. and Bilbao J., "Kinetic modeling of n-butane cracking on HZSM-5 zeolite catalyst", *Ind Eng Chem Res.*, Vol. 49, pp. 8415-8423, 2010.
- [5]. Mier D., Aguayo A. T., Gayubo A. G., Olazar M. and Bilbao J., "Synergies in the production of olefins by combined cracking of n-butane and methanol on a HZSM-5 Zeolite Catalyst", *Chem Eng J.*, Vol. 160, pp. 760-769, 2010.
- [6]. Mier D., Aguayo A. T., Gayubo A. G., Olazar M. and Bilbao J., "Catalyst discrimination for olefin production by coupled methanol/n-Butane cracking", *Appl Catal A: Gen.*, Vol. 383, pp. 202-210, 2010.
- [7]. Mier D., Aguayo A. T., Gayubo A. G., Olazar M. and Bilbao J., *Olefin Production by Co-feeding Methanol and n-Butane: Kinetic Modeling Considering the Deactivation of HZSM-5 Zeolite*, *AIChE J*, accepted, 2010.
- [8]. Collins S. J. and O'Malley P. J., "A theoretical description for the monomolecular cracking of C-C bonds over acidic zeolites", *J Catal.*, Vol. 153, pp. 94-99, 1995.
- [9]. Krannila H., Haag W. O. and Gates B. C., "Monomolecular and bimolecular mechanisms of paraffin cracking: n-butane cracking catalyzed by HZSM-5", *J Catal.*; Vol. 135, pp. 115-124, 1992.
- [10]. Shigeishi R., Garforth A., Harris I. and Dwyer J., "The conversion of butanes in HZSM-5", *J Catal*, Vol. 130, pp. 423-439, 1991.
- [11]. Narbeshuber T. F., Vinek H. and Lercher J. A., "Monomolecular conversion of light alkanes over H-ZSM-5", *J Catal*, Vol. 157, pp. 311-395, 1995.
- [12]. Ono Y. and Kanoe K., "Transformation of butanes over ZSM-5 zeolites", *J Chem Soc Faraday Trans.*, Vol. 87, pp. 663-667, 1991.
- [13]. Bizreh Y. W. and Gates B. C., "Butane cracking catalyzed by the zeolite H-ZSM-5", *J Catal*, Vol. 88, pp. 240-243, 1984.
- [14]. Wakui K., Satoh K. and Sawada G., "Cracking of n-butane over alkaline earth-containing HZSM-5 catalysts", *Catal Lett.*, Vol. 84, No. 3-4, pp. 259-264, 2002.
- [15]. Wakui K., Satoh K., Sawada G., Shiozawa K., Matano K. and Suzuki K., "Dehydrogenative Cracking of n-butane Using Double-stage Reaction", *Appl Catal A: Gen.*, Vol. 230, pp. 195-202, 2002.
- [16]. Nguyen H., Vazhnova T., Kolaczowski S. T. and Lukyanov D. B., "Combined experimental and kinetic modeling studies of the pathways of propane and n-butane aromatization over H-ZSM-5 catalyst", *Chem Eng Sci.*, Vol. 61, No. 17, pp. 5881-5894, 2006.
- [17]. Pinto R. R., Borges P., Lemos A., Lemos F. and Ribeiro F. R., "Kinetic modeling of the catalytic cracking of n-hexane and n-heptane over a zeolite catalyst", *App Catal A: Gen.*, Vol. 272, pp. 23-28, 2004.

- [18]. Lukyanov D. B., Gnep N. S. and Guisnet M. S., "Kinetic modeling of ethene and propene aromatization over HZSM-5 and GaHZSM-5", *Ind Eng Chem Res.*, Vol. 33, pp. 223-234, 1994.
- [19]. Lukyanov D. B., Gnep N. S. and Guisnet M. S., "Kinetic modeling of propane aromatization reaction over HZSM-5 and GaHZSM-5", *Ind Eng Chem Res.*, Vol. 34, pp. 516-523, 1995.
- [20]. Lukyanov D. B., "Development of kinetic models for reactions of light hydrocarbons over ZSM-5 catalysts. Experimental studies and kinetic modeling of ethene transformation and deactivation of HZSM-5 catalyst, Stud", *Surf Sci Catal.*, Vol. 122, pp. 299-306, 1999.
- [21]. Lukyanov D. B., "Application of a kinetic model for investigation of aromatization reactions of light paraffins and olefins over HZSM-5", *Stud Surf Sci Catal.*, Vol. 105, pp. 1301-1308, 1997.
- [22]. Mohammadrezaee A. and Asadi M., "Aluminosilicate Catalyst for Preparation of Propylene Via Methanol", CA Patents: 2622455A1, 2009.
- [23]. Shampine L. F. and Gordon M. K., "Computer Solution of Ordinary Differential Equations: the Initial Value Problem", San Francisco, WH Freeman, 1975.
- [24]. Gayubo A. G., Alonso A., Valle B., Aguayo A.T. and Bilbao J., "Deactivation Kinetics of a HZSM-5 Zeolite Catalyst Treated with Alkali for the Transformation of Bio-Ethanol into Hydrocarbons", *AIChE J*, accepted, 2011.
- [25]. Marquardt F. W., "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters", *J Soc Ind Appl Math.*, Vol. 11, pp. 431-441, 1963.
- [26]. Kittrell J. R., Mezaki R. and Watson C. C., "Estimation of parameters for nonlinear least squares analysis", *Ind Eng Chem.*, Vol. 57, pp. 19-27, 1965.
- [27]. Agarwal A. K. and Brisk M. L., "Sequential experimental design for precise parameter estimation", 1. Use of re-parametrization, *Ind Eng Chem Process Des Dev.*, Vol. 24, pp. 203-207, 1985.
- [28]. Brook R. J. and Arnold G. C., "Applied regression analysis and experimental design", CRC Press, pp. 48-49, 1985.
- [29]. Montgomery D. C. and Runger G. C., "Applied statistics and probability for engineers", 3<sup>rd</sup> Edition., JohnWiley & Sons Inc., 2002.
- [30]. Zwillinger D. and Kokoska S., *CRC Standard probability and statistics tables and formulae*, CRC Press., 2000.