

تدوین نرم افزار مشابه سازی سینتیکی برای فرایندهای کاتالیستی هتروژن

پژوهش نفت

سال هفدهم
شماره ۲-۵۶
صفحه ۹۳-۷۹، ۱۳۸۶

علی عباسی* و مجید بهمنی

پژوهشگاه صنعت نفت، مرکز تحقیقات کاتالیست

abbasia@ripi.ir

مقدمه

واکنش‌های کاتالیستی هتروژن در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی و شیمیایی و زیست محیطی به طور گسترده‌ای انجام می‌شوند و به همین دلیل تحقیقات فراوان و متفاوتی برای هر واکنش کاتالیستی هتروژن انجام شده است.

برای طراحی راکتورهای کاتالیستی هتروژن یکی از مهمترین پارامترهای مورد نیاز، مدل سینتیکی واکنش می‌باشد. به دست آوردن یک مدل سینتیکی برای یک واکنش شیمیایی نیازمند انجام آزمایش و صرف هزینه بسیار است و پس از به دست آوردن مدل سینتیکی در مقیاس آزمایشگاهی، امکان استفاده از آن در مقیاس نیمه صنعتی و صنعتی دارای اهمیت زیادی است و برای استفاده از مدل‌های سینتیکی آزمایشگاهی در مقیاس صنعتی باید شرایط غیر ایده‌آل بودن سیستم را در نظر گرفت. شرایط غیر ایده‌آل بودن سیستم شامل نامنظم بودن جریان، توزیع نامنظم کاتالیست در راکتور، افت فشار و در نتیجه توزیع نامنظم فشار در بستر و توزیع نامنظم حرارت و جرم در بستر کاتالیست می‌باشد [۱].

برای به دست آوردن مدل سینتیکی مناسب، باید در زمان انجام آزمایش‌های سینتیکی، تمام مقاومت‌های موجود در برابر انتقال جرم و حرارت حذف شوند. بانک اطلاعاتی نرم‌افزاری که در این تحقیق معرفی شده است، توصیه‌های

چکیده

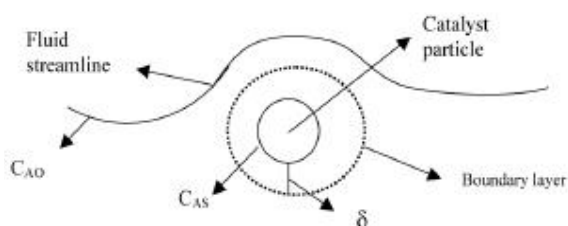
در این تحقیق مشکلات انجام آزمایش‌های سینتیکی و واکنش‌های کاتالیستی هتروژن بررسی و سپس یک نرم‌افزار سینتیکی معرفی می‌شود که با اطلاعات حاصل از آزمایش، مدل سینتیک واکنش مورد نظر را می‌توان تعیین کرد. تعیین مدل سینتیکی واکنش موجب طراحی راکتورهای مناسب برای آن کاتالیست، Scale up و تعیین مواد اولیه مناسب برای افزایش بازده فرایند و کاهش هزینه‌ها خواهد بود و نتیجه کلی اینکه این عمل سبب تسریع در تصمیم‌گیری و اجرا شده و قیمت‌ها را کاهش خواهد داد. این نرم‌افزار دارای قسمت‌های مختلفی است و به راحتی می‌توان اطلاعات مربوط به فرایندها، کاتالیست‌های مصرفی، شرکت‌های سازنده کاتالیست، نوع راکتورهای مورد استفاده برای هر فرایند و مدل‌های سینتیکی موجود برای هر واکنش را به دست آورد. بعد از انجام آزمایش‌های سینتیکی و دادن اطلاعات به دست آمده به نرم‌افزار، محاسبات سینتیکی به روش رگرسیون غیرخطی به وسیله نرم‌افزار انجام و مدل سینتیکی مناسب به روش χ^2 test Bartlett's مشخص می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نرم‌افزار سینتیکی، کاتالیست، مقاومت فیلمی، ضریب مؤثر، مدل سینتیکی

سبب ایجاد گرادیان دما بین سطح و درون کاتالیست به دلیل تولید و یا مصرف زیاد انرژی در درون کاتالیست می‌شود. (۴) مقاومت فیلمی در برابر انتقال حرارت که سبب ایجاد گرادیان دما بین سطح کاتالیست و سیال مجاور آن می‌شود. (۵) مقاومت فیلمی در برابر انتقال جرم که به ایجاد گرادیان غلظت بین سطح کاتالیست و سیال مجاور آن منجر می‌شود. برای به دست آوردن مقادیر واقعی سرعت برای یک واکنش شیمیایی، باید کلیه مقاومت‌های درون و بیرون کاتالیست را در زمان انجام آزمایش‌ها حذف کرد. هر کدام از مرحله‌های مربوط به مقاومت‌های فوق دارای یک سرعت است که در یک واکنش عملی کاتالیستی، آهسته‌ترین مرحله، محدود کننده کل واکنش شیمیایی می‌باشد که بهترین روش برای شناسایی آن، انجام آزمایش است، لیکن در صورت نبودن نتایج آزمایشگاهی، مرحله محدود کننده توسط روابط تئوری و یا نیمه تئوری قابل پیشگویی می‌باشد.

مقاومت‌های فیلمی

اگر یک دانه کروی کاتالیست مانند شکل ۱ که سیالی در حال گذر از کنار آن می‌باشد را در نظر بگیریم سرعت سیال در سطح کاتالیست برابر صفر است و هر چه از سطح کاتالیست دور می‌شویم سرعت سیال به سرعت توده سیال نزدیکتر می‌شود. تغییرات سرعت سیال از سطح کاتالیست تا سرعت توده سیال در درون لایه مرزی^۱ صورت می‌گیرد. سطح داخلی لایه مرزی، سطح کاتالیست و سطح خارجی آن، نقطه‌ای است که سرعت سیال به ۹۹٪ سرعت آن در توده سیال برسد. ضخامت لایه مرزی به سرعت سیال در کنار کاتالیست بستگی دارد و هر چه سرعت سیال بیشتر



شکل ۱- تشکیل لایه مرزی در اطراف یک دانه کاتالیست

1. Boundary Layer

لازم برای حذف این مقاومت‌ها را به کاربر معرفی می‌کند. پس از اطمینان از حذف مقاومت‌های انتقالی و انجام آزمایش‌های سینتیکی و جمع‌آوری اطلاعات، داده‌های به دست آمده توسط کاربر به بانک اطلاعاتی وارد می‌شوند. بانک اطلاعاتی با استفاده از داده‌های آزمایشی و نرم‌افزار آماری SPSS پارامترهای سینتیکی را برای مدل‌های موجود در بانک اطلاعاتی محاسبه می‌کند. پس از تعیین پارامترهای سینتیکی، مدل‌های موجود در بانک اطلاعاتی توسط الگوریتم انتخاب شده با یکدیگر مقایسه می‌شوند و بهترین مدل و یا مدل‌های مناسب در محدوده آزمایشی به کاربر توصیه می‌شوند.

الگوریتم این نرم‌افزار که با نرم‌افزار Access طراحی شده و دارای دو قسمت کلی، شامل بانک اطلاعاتی است که اطلاعات مربوط به فرایندهای مهم صنعتی، کاتالیست و مدل‌های سینتیکی موجود برای هر فرایند در آن وجود دارد و قسمت دیگر شامل تعدادی نرم‌افزار است که با زبان Visual Basic نوشته شده و از نرم‌افزار آماری SPSS که قابل اتصال به Visual Basic می‌باشد استفاده شده است. این نرم‌افزارها محاسبات مربوط به پارامترهای سینتیکی، انتخاب بهترین مدل، تخمین مقاومت‌های موجود در کاتالیست و ضریب مؤثر برای هر کاتالیست را انجام می‌دهند.

طراحی آزمایش‌های سینتیکی

کاتالیست‌ها معمولاً از یک قسمت فعال که بر روی یک پایه متخلخل مستقر شده‌اند، تشکیل می‌شود. برای انجام واکنش کاتالیستی ابتدا باید ترکیب شونده‌ها وارد حفره‌های پایه متخلخل شده و پس از انجام واکنش بر روی سطوح فعال موجود در داخل حفره‌ها، محصولات تولید شده از درون حفره‌ها خارج می‌شوند. تحقیقات انجام شده توسط Levenspiel نشان داد که انجام واکنش‌های شیمیایی در کاتالیست‌های متخلخل به عوامل زیر بستگی دارد [۲]:

- (۱) سرعت واکنش که با کاهش فعالیت کاتالیست کم می‌شود.

(۲) مقاومت درونی کاتالیست در برابر انتقال جرم.

(۳) مقاومت درونی کاتالیست در برابر انتقال حرارت که

افزایش سرعت سیال باعث افزایش سرعت واکنش شود باید آزمایش های دیگری در سرعت های بالاتر انجام شود و در سرعتی که پس از آن افزایش بیشتر موجب افزایش سرعت واکنش نشود مقاومت های فیلمی ناچیز می باشند. برای تخمین مقاومت های فیلمی در برابر انتقال جرم از رابطه Mears استفاده می شود [۳]:

$$C_m = (-r_{A(ABS)} \rho_b r n) / K_C C_{AO} \quad (2)$$

$$r_{A(ABS)} = (F_{A(in)} - F_{A(out)}) / W \quad (3)$$

اگر مقدار C_m به دست آمده از رابطه فوق کمتر از 0.15 باشد مقاومت های فیلمی ناچیز می باشند و ضریب انتقال جرم از رابطه Thoenes-Kramer به دست می آید [۴]:

$$\left[\frac{K_C d_p}{D_{AB}} \left(\frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b} \right) \frac{1}{\gamma} \right] = \left[\frac{u d_p \rho}{\mu (1 - \varepsilon_b) \gamma} \right]^{1/2} \left[\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right]^{1/3} \quad (4)$$

این رابطه برای مقادیر زیر صادق است:

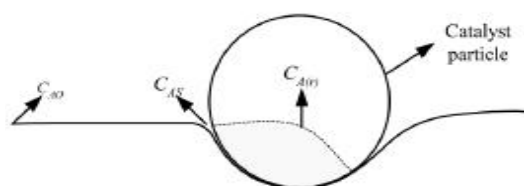
$$40 < \frac{u d_p \rho}{\mu (1 - \varepsilon_b) \gamma} < 4000 \quad \text{و} \quad 1 < \frac{\mu}{\rho D_{AB}} < 4000$$

Mears همچنین پیش بینی کرد که اگر در رابطه زیر C_T کمتر از 0.15 باشد، دمای سطح کاتالیست با دمای توده گاز برابر است [۳]:

$$C_T = \frac{(-\Delta H_R)(-r_{A(ABS)}) \rho_b r E}{h T^2 R} \quad (5)$$

مقاومت های درونی کاتالیست

با تغییر دبی خوراک، مقاومت های خارج از دانه کاتالیست در برابر انتقال حرارت و جرم تغییر می کنند و حداقل دبی قابل استفاده در آزمایش های سینتیکی زمانی است که افزایش دبی خوراک موجب افزایش سرعت واکنش نشود. شکل ۲ تغییرات غلظت را در اطراف یک دانه کاتالیست نشان می دهد. در صورتی که مقاومت های خارج از کاتالیست با انتخاب درست دبی برطرف شوند، غلظت های C_{AO} و C_{AS} برابر خواهند بود و در نتیجه فقط مقاومت های درونی کاتالیست در برابر انتقال جرم محدود کننده می باشند.



شکل ۲- تغییرات غلظت از گاز به درون کاتالیست

شود، کاهش می یابد و بالعکس.

به همین صورت لایه مرزی برای انتقال جرم نیز تعریف می شود که در سطح خارجی آن غلظت ترکیب شونده به 99% غلظت آن در توده گاز می رسد. برای تحلیل مسائل انتقال جرم، معمولاً فرض می شود که یک فیلم به ضخامت δ در اطراف کاتالیست تشکیل می شود که غلظت در سطح خارجی آن برابر غلظت سیال و در سطح داخلی برابر غلظت سطح کاتالیست می باشد.

مقاومت های موجود در برابر انتقال جرم به سطح کاتالیست در این فیلم قرار دارند و ضریب انتقال جرم در این فیلم به صورت رابطه ۱ تعریف می شود که در آن K_C ضریب انتقال جرم، D_{AB} ضریب نفوذ و δ ضخامت فیلم است [۲]:

$$K_C = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (1)$$

واکنش های سریع در کاتالیست موجب مصرف سریع ترکیب شونده ها می شود و در نتیجه انتقال جرم از درون فیلم به سطح کاتالیست، محدود کننده واکنش می باشد. با افزایش سرعت سیال، ضخامت فیلم و در نتیجه مقاومت در برابر انتقال جرم کاهش می یابد و در یک حد از سرعت سیال، دیگر انتقال جرم محدود کننده نبوده و مقادیر سرعت واکنش به دست آمده نمایانگر مقادیر واقعی سرعت واکنش می باشد. برای واکنش های آهسته در سرعت های پایین سیال، ضخامت فیلم زیاد است و انتقال جرم از درون فیلم، محدود کننده سرعت است و با افزایش سرعت سیال، ضخامت فیلم کاهش و در نتیجه سرعت واکنش افزایش می یابد تا سرعتی که در بیش از آن انتقال جرم محدود کننده نیست و مقادیر سرعت واکنش آزمایشی، نمایانگر مقادیر واقعی سرعت واکنش هستند.

برای به دست آوردن مدل سینتیکی برای یک واکنش، مشخصاً مقاومت بیرونی و درونی کاتالیست در برابر انتقال جرم نباید موجود باشد تا مقادیر سرعت واکنش به دست آمده فقط نشان دهنده سینتیکی واکنش باشد.

در طی انجام آزمایش های سینتیکی تحت شرایط یکسان اگر تغییرات دبی خوراک، تغییراتی در سرعت واکنش ایجاد کند مشخصاً انتقال جرم محدود کننده می باشد. همان طور که قبلاً گفته شد با افزایش سرعت سیال، ضخامت δ کاهش و در نتیجه مقاومت فیلمی نیز کاهش می یابد. بنابراین اگر

ضریب نفوذ مؤثر در برابر افت فشار در بستر کاتالیست بهینه شده است.

برای تخمین مقاومت‌های درونی کاتالیست در برابر انتقال جرم از رابطه Weiz-Prater استفاده می‌شود [۷ و ۶]:

$$C_{wp} = \frac{-r_{A(obs)} P_p T^2}{D_e C_{AS}} \quad (۸)$$

اگر $C_{wp} < 1$ باشد مقاومت‌های درونی در برابر انتقال جرم ناچیز و اگر $C_{wp} > 1$ باشد، مقاومت‌های درونی در برابر انتقال جرم، محدود کننده می‌باشند [۷ و ۶].

محاسبه پارامترهای سینتیکی

پس از انجام آزمایش‌های سینتیکی و به دست آوردن مقادیر سرعت واکنش، یک مدل سینتیکی ارائه می‌شود. مدل‌های سینتیکی معمول مورد استفاده به صورت زیر می‌باشند:

(۱) معادلات توانی^۲ که تجربی هستند و فقط در محدوده داده‌های تجربی قابل استفاده می‌باشند.

(۲) معادلات L.H.H.W.^۳ که دارای دامنه فعالیت بیشتری می‌باشند.

(۳) معادلات Eley-Rideal که بسیار شبیه به معادلات L.H.H.W. بوده و فقط در مرحله جذب سطحی مولکول‌ها بر روی سطوح فعال متفاوت هستند.

در واکنش‌های صنعتی، پیچیدگی‌های عملیاتی مانند افت فشار، دما، توزیع نامناسب کاتالیست‌ها در راکتور و مقاومت‌های موجود در برابر انتقال حرارت و جرم سبب می‌شود که مدل‌های سینتیکی فقط در محدوده خاصی از شرایط عملیاتی تعریف شوند. معادلات سرعت توانی بیشترین کاربرد را در فرایندهای صنعتی دارند. معادلات L.H.H.W. و Eley-Rideal، مکانیزم‌های متفاوت برای جذب سطحی ترکیب شونده‌ها و دفع محصولات از سطوح را بررسی می‌کنند و بدین علت پیشگویی‌های دقیقتری از سرعت واکنش را محاسبه می‌کنند.

طبیعتاً با استفاده از روش‌های متفاوت برای واکنش‌های یکسان کاتالیستی، مقادیر متفاوتی برای سرعت واکنش به دست می‌آید. به طور مثال برتی^۴ برای تولید متانول از گاز

برای بررسی مقاومت‌های درونی موجود در یک کاتالیست از مقدار ثابت تیل^۱ (φ) استفاده می‌شود [۵]:

$$\varphi = r \sqrt{\frac{k_n S_a \rho_p C_{AS}^{n-1}}{D_e}} \quad (۶)$$

در واقع φ ، نسبت سرعت واکنش به مقدار نفوذ در دانه کاتالیست را نشان می‌دهد. در مقادیر زیاد ($\varphi > 4$)، نفوذ در کاتالیست محدود کننده سرعت واکنش و در مقادیر کم ($\varphi < 0.4$)، سرعت واکنش محدود کننده می‌باشد.

ضریب نفوذ مؤثر D_e از رابطه زیر به دست می‌آید [۵]:

$$D_e = (D_{Ab} \varepsilon_p \sigma) / \tau \quad (۷)$$

بنابر دلایل زیر از ضریب نفوذ مؤثر استفاده می‌شود:

(۱) حفره‌های موجود در کاتالیست همه برای نفوذ موجود نیستند.

(۲) حفره‌های موجود در کاتالیست توسط کانال‌های پر پیچ و خم به هم متصل هستند.

(۳) حفره‌های موجود در کاتالیست سطح مقطع متفاوتی را دارا می‌باشند.

τ نشان دهنده پیچ و خم‌های حفره‌های کاتالیست است و مقادیر زیاد آن باعث کاهش ضریب نفوذ مؤثر می‌شود. σ نشان دهنده تفاوت سطح مقطع حفره‌ها در کاتالیست است. وقتی سطح مقطع حفره‌های کاتالیست یکسان باشند، مقدار σ برابر ۱ می‌باشد.

دانه‌بندی کاتالیست اثر مهمی بر روی مقاومت‌های درونی کاتالیست دارد. دانه‌های ریز کاتالیست حفره‌هایی با سطح مقطع نسبتاً یکنواخت دارند که به طور عمده از حفره‌های ریز تشکیل شده‌اند. دانه‌های درشت کاتالیست دارای حفره‌های ریز و درشت می‌باشند و در نتیجه پیچ و خم‌های زیادی دارند.

با توجه به توضیحات فوق، برای افزایش ضریب نفوذ مؤثر، دانه‌های کوچکتر کاتالیست مناسبتر هستند ولیکن مشکلات عملیاتی مانند افت فشار، مانع از استفاده از دانه‌های بسیار ریز کاتالیست می‌شود. دانه‌های درشت کاتالیست مشکلات عملیاتی مانند افت فشار را ندارند ولی دارای ضریب نفوذ کمتری هستند.

معمولاً در واقعیت برای طراحی کاتالیست، مقدار φ حدود ۰/۴ در نظر گرفته می‌شود و در این مقدار اندازه

1. Thiele Modulus

2. Power Law Rate

3. Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

4. Berty

به دست آوردن مقادیر ثابت آرینیوس^۱ (A) و انرژی فعال سازی (E) از رابطه آرینیوس^۲، به علت بستگی هر دو مقدار به رابطه آرینیوس بسیار مشکل است و لذا این مقادیر معمولاً به طور غیرمستقیم^۳ محاسبه می شوند. در این روش یک دمای T_{ref} بین کمترین و بیشترین دماهای استفاده شده در آزمایش های سینتیکی به عنوان دمای مرجع انتخاب می شود. سپس دمای T^* توسط رابطه ۱۲ محاسبه می شود:

$$\frac{1}{T^*} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \quad (12)$$

که در آن T دمای استفاده شده در آزمایش سینتیکی می باشد. روابط بین k ، k_{ref} ، T_{ref} ، T^* و A به صورت زیر می باشد:

$$k = k_{ref} \exp\left(\frac{-E}{RT^*}\right) \quad (13)$$

$$k_{ref} = A \exp\left(\frac{-E}{RT_{ref}}\right) \quad (14)$$

انتخاب بهترین مدل سینتیکی

تعیین میزان توزیع داده ها از مباحث اولیه آمار می باشد. برای این کار با توجه به بزرگ یا کوچک بودن جامعه آماری مورد مطالعه، معمولاً تعدادی از داده ها که به طور تصادفی انتخاب می شوند به عنوان نمونه آماری برای بررسی شاخص های آماری تعیین می شوند. میانگین^۴ و واریانس^۵ از مهمترین شاخص های آماری برای تعیین میزان توزیع داده ها هستند که به صورت زیر تعریف می شوند [۱۰]:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (15)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n} \quad (16)$$

که در آن

$$x_i = \text{داده } i \text{ ام}$$

$$n = \text{تعداد کل داده های نمونه آماری}$$

$$\bar{X} = \text{متوسط داده های نمونه آماری}$$

$$s^2 = \text{واریانس داده های نمونه آماری}$$

متداول ترین نوع توزیع برای یک جمعیت از داده ها در شکل ۳ نشان داده شده است و رابطه بین پارامترهای آن به صورت زیر می باشد [۱۰]:

سنتز ۲۰ مدل سینتیکی را جمع آوری کرده که دو نمونه از آنها ارائه شده اند [۸]:

$$r = \frac{k K_1 K_2^2 (P_{CO} P_H^2 - \frac{P_{CH_3OH}}{K_{eq}})}{(1 + K_1 P_{CO} + K_2 P_H + K_3 P_{CH_3OH})^3} \quad (9)$$

$$r = k P_{CO}^{n_1} P_H^{n_2} P_{CH_3OH}^{n_3} \quad (10)$$

معادله اول L.H.H.W. است و پارامترهای مجهول در آن K_3 ، K_2 ، K_1 ، k می باشند. معادله دوم معادله توانی است و پارامترهای مجهول در آن n_3 ، n_2 ، n_1 ، k می باشند.

برای به دست آوردن پارامترهای سینتیکی در معادلات سینتیکی ذکر شده، از روش های Regression استفاده می شود. طرز عمل بدین صورت است که مقادیر تخمین اولیه برای پارامترهای مجهول را در الگوریتم آزمون و خطا وارد کرده و پس از تعدادی محاسبه، مقادیر به دست آمده برای این مجهولات با تخمین اولیه مقایسه می شوند و تفاوت در این دو مقدار، پیشرفت آزمون و خطا را نشان می دهد.

به علت غیرخطی بودن معادلات سینتیکی مانند L.H.H.W. برای به دست آوردن پارامترهای سینتیکی از روش Non-Linear Regression استفاده می شود. در این نرم افزار از الگوریتم Levenburg-Marquardt برای تخمین پارامترهای سینتیکی استفاده شده است [۹]:

$$\theta^{i+1} = \theta^i + [F(\theta^i)F(\theta^i) + \lambda I]^{-1} F(\theta^i) e(\theta^i) \quad (11)$$

$e(\theta)$ نشان دهنده تفاوت بین مقدار سرعت واکنش به دست آمده از تخمین پارامترهای سینتیکی و مقادیر تجربی سرعت واکنش می باشد. λI کنترل کننده گام های تخمین می باشد که به طور مثال در مقادیر کم λI تفاوت بین تخمین اولیه و مقادیر محاسبه شده بر حسب آن کم می باشد. ماتریس معادلات سینتیکی مشتق گرفته هستند که در آن ها پارامترهای سینتیکی به عنوان پارامترهای مستقل عمل می کنند.

در این تحقیق از نرم افزار آماری SPSS برای محاسبه پارامترهای سینتیکی استفاده شده است که در آن برای تخمین پارامترهای سینتیکی از الگوریتم Levenburg-Marquardt استفاده می شود. برای استفاده از این نرم افزار باید برای تخمین پارامترهای سینتیکی مقادیر اولیه به آن داده شود و انتخاب صحیح آنها به موفقیت تخمین این پارامترها کمک می کند [۹].

1. Frequency Factor

2. Arrhenius Equation, $k = A \exp(-E/RT)$

3. Reparametrisation

4. Population Mean

5. Population Variance

انجام آزمایش‌های سینتیکی باید این مقاومت‌ها حذف شوند. در راکتورهای آزمایشگاهی حذف این مقاومت‌ها توسط انتخاب درست دبی و اندازه دانه کاتالیست انجام می‌شود. اطمینان از حذف مقاومت‌های موجود در برابر انتقال با آزمایش‌های فراوان میسر می‌شود و فقط در این صورت با معادلات به دست آمده، مقادیر سرعت واکنش حقیقی^۲ را محاسبه می‌کنند. متأسفانه به علل مختلف در بسیاری از آزمایش‌های سینتیکی حذف کامل این مقاومت‌ها انجام نشده و معادلات سینتیکی مقادیر سرعت واکنش کلی^۳ (کاذب) را محاسبه می‌کنند که در برگیرنده مقاومت‌های موجود در بستر کاتالیستی نیز می‌باشند.

در راکتورهای آزمایشگاهی، دانه‌های کاتالیست به اندازه‌های کوچکتر خرد می‌شوند تا مقاومت‌های درونی کاتالیست حذف شوند. در راکتورهای صنعتی، کاتالیست‌ها با اندازه اصلی آنها استفاده می‌شوند و مقاومت‌های درونی کاتالیست وجود دارند. در این موارد از ضریب مؤثر در معادله (۲۰) برای جبران این مقاومت‌ها استفاده می‌شود [۵]:

$$\eta = \frac{\text{actual overall rate of reaction}}{\text{rate of reaction in the absence of diffusional resistance in the bed}} \quad (20)$$

برای محاسبه ضریب مؤثر برای واکنش، کاتالیست و راکتورهای مختلف از روابط مختلفی استفاده می‌شود که در نرم افزار معرفی شده در این تحقیق نیز از آنها استفاده شده است.

با توجه به تعریف ضریب مؤثر، برای واکنش درجه اول در کاتالیست‌های به شکل slab، ضریب مؤثر از رابطه (۲۱) به دست می‌آید:

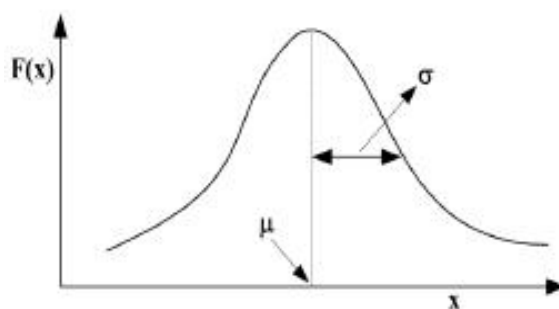
$$\eta = \tanh(\phi) / \phi \quad (21)$$

پس از بررسی ضریب مؤثر برای واکنش‌های مختلف، Levenspiel نشان داد که رابطه فوق تخمین خوبی برای سایر اشکال کاتالیست مانند کروی، استوانه‌ای و غیره نیز می‌باشد [۲].

در این نرم‌افزار از روش Bischoff با رابطه زیر برای محاسبه ثابت عمومی تیل استفاده شده است [۱۳]:

$$\phi = \frac{V_p}{S_x} \left(\frac{n+1}{2} \frac{\rho_p S_g k C_s^{n-1}}{D_e} \right)^{0.5} \quad (22)$$

1. Effectiveness Factor
2. Intrinsic Rate
3. Global Rates



شکل ۳- توزیع نرمال داده‌ها

$$F(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{X-\mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad (17)$$

توزیع دیگری که کاربرد فراوان دارد، توزیع χ^2 است [۱۱]:

$$\chi_i^2 = \frac{(n-P_i) s_i^2}{\sigma^2} \quad (18)$$

که در آن $(n-P_i)$ درجه آزادی می‌باشد.

اگر مقدار σ^2 به طور دقیق برای آزمایش‌های انجام شده موجود باشد، مقدار χ^2 فقط برای مدل مناسب، دارای مقدار کمتر از مقدار χ^2 در جدول $(n-P)$ می‌باشد. بنابراین رابطه فوق آزمون مناسبی برای انتخاب بهترین مدل است، ولیکن مقدار دقیق σ^2 باید موجود باشد درحالی‌که به علت محدودیت تعداد داده‌های تجربی، معمولاً این مقدار موجود نیست. در موردی که مقدار دقیق σ^2 معین نیست از آزمون Bartlett χ^2 test استفاده می‌شود [۱۲]:

$$\chi_c^2 = \frac{\ln \bar{s}^2 \sum_{i=1}^m (n-P_i) - \sum_{i=1}^m (n-P_i) \ln s_i^2}{1 + \frac{1}{3(m-1)} \left[\frac{\sum_{i=1}^m 1}{\sum_{i=1}^m (n-P_i)} - \frac{1}{\sum_{i=1}^m (n-P_i)} \right]} \quad (19)$$

این مقادیر برای مدل‌های مختلف محاسبه شده و بر حسب مقادیر $\chi^2 (n-P)$ در جداول مبنای که به نرم‌افزار اضافه شده است مقایسه می‌شوند. مدلی که مقدار χ^2 آن بیشتر از مقدار موجود در جدول باشد مدل مناسبی نیست و از آن صرف نظر می‌شود [۱۰].

محاسبه ضریب مؤثر^۱

دو مشکل عمده برای انجام آزمایش‌های سینتیکی، وجود مقاومت فیلمی در برابر انتقال ترکیب شونده‌ها به نزدیک دانه کاتالیست و دیگری مقاومت درونی کاتالیست در برابر نفوذ ترکیب شونده‌ها به درون کاتالیست می‌باشند. برای

مقادیر Ω_{12} ، σ_1 و σ_2 برای مواد مختلف در نرم‌افزار ارائه شده‌اند [۱۴].

در نرم‌افزار طراحی شده برای محاسبه ضریب مؤثر، یک قسمت برای شبیه‌سازی راکتور در نظر گرفته شده است که در آن کاربر با وارد کردن غلظت ترکیب شونده در جریان ورودی به راکتور و با استفاده از یک رابطه توانی برای واکنش تحت بررسی، غلظت خروجی ترکیب شونده را محاسبه می‌کند.

چارچوب کامپیوتری و برنامه‌های جانبی

هدف از انجام این تحقیق تهیه یک نرم‌افزار کامپیوتری برای انجام سریع مطالعات سینتیکی کاتالیست‌ها می‌باشد. این نرم‌افزار که چارچوب اصلی آن با نرم‌افزار Access طراحی شده است دارای دو قسمت کلی زیر می‌باشد:

قسمت اول شامل بانک اطلاعاتی است که اطلاعات مربوط به فرایندهای مهم صنعتی، کاتالیست و مدل‌های سینتیکی موجود برای هر فرایند در آن قرار دارد و قسمت دوم شامل تعدادی نرم‌افزار می‌باشد که با زبان Visual Basic نوشته شده و یا به صورت Package تهیه شده است. در شکل ۴ اجزای اصلی نرم‌افزار نهایی نشان داده شده است.

ضریب نفوذ مؤثر D_e از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{(D_{12})_{eff}} \quad (23)$$

برای تخمین D_k از رابطه زیر استفاده می‌گردد:

$$D_k = 9700 \bar{r} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (24)$$

ضریب نفوذ مؤثر در تخلخل‌های کاتالیست به روش زیر محاسبه می‌شود:

$$(D_{12})_{eff} = D_{12} \theta / \tau \quad (25)$$

در رابطه (۲۵) پیچاییجی^۱ نشان‌دهنده میزان بی‌نظمی منافذ کاتالیست است که با رابطه زیر تعریف می‌گردد:

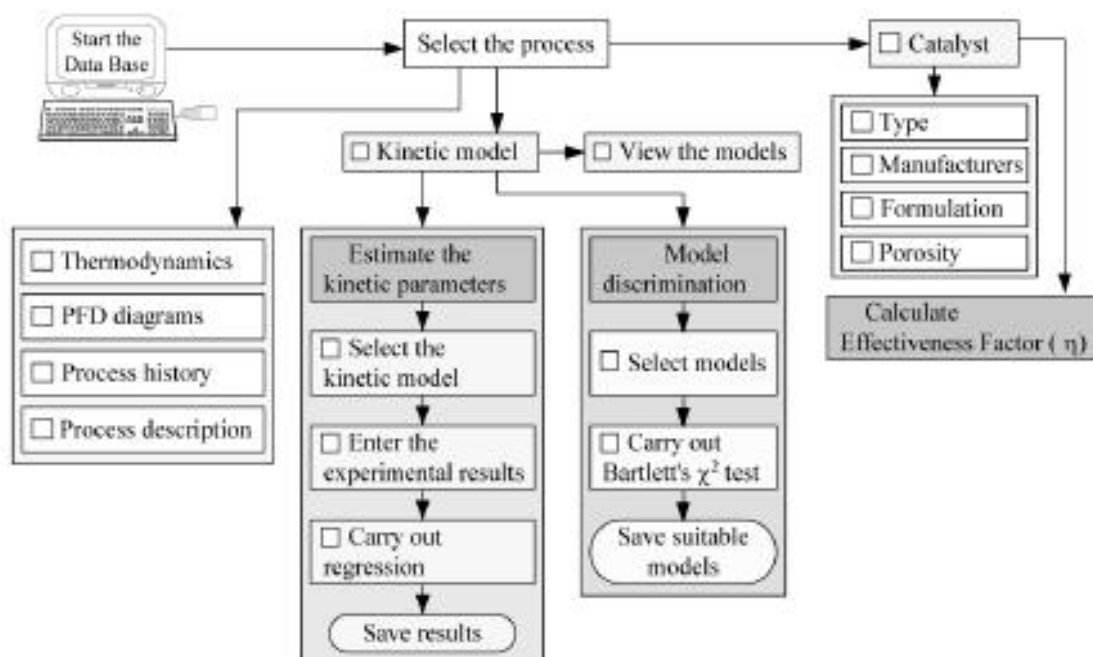
$$\tau = \frac{\text{actual distance a molecule travels between two points in the catalyst}}{\text{shortest distance between these two points}} \quad (26)$$

مقادیر پیچاییجی برای تعداد زیادی از پایه‌های مورد استفاده در سنتز کاتالیستی محاسبه شده و معمولاً بین ۳ و ۹ می‌باشد [۵]:

در صورت نامشخص بودن مقدار ضریب نفوذ مولکولی، D_{12} از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۴]:

$$D_{12} = \frac{0.001858T^{1.5} \left(\frac{M1+M2}{M1.M2} \right)^{0.5}}{P\sigma_{12}^2 \Omega_{12}} \quad (27)$$

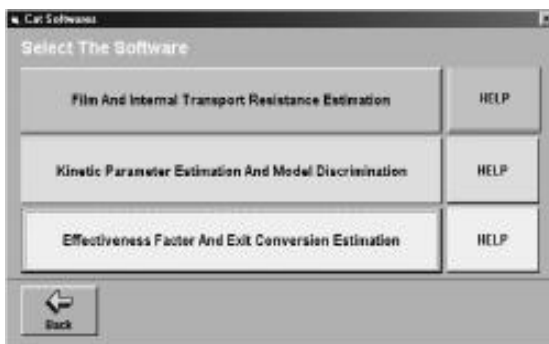
$$\sigma_{12} = 0.5(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (28)$$



شکل ۴- شماتیک نرم‌افزار سینتیکی طراحی شده

پنجره‌ای ظاهر می‌شود که شامل یک مرحله ورود اطلاعات و سه مرحله اجرایی برای محاسبه ضریب انتقال جرم در بستر کاتالیست (K_c) و پارامترهای مربوط به مقاومت‌های فیلمی و درونی کاتالیست می‌باشد (شکل ۸).

برای محاسبه ضریب انتقال جرم در بستر کاتالیست (K_c) و پارامترهای مربوط به مقاومت‌های فیلمی و درونی کاتالیست ابتدا باید داده‌های مربوط به واکنش را وارد کرد که با زدن دکمه Enter Data، جدول ورود داده‌ها ظاهر خواهد شد (شکل ۹). اطلاعات درخواستی در این قسمت از نرم افزار شامل قطر راکتور، جرم حجمی، ویسکوزیته و دبی حجمی جریان ورودی به راکتور در دمای بستر راکتور، حجم ظاهری دانه کاتالیست، مساحت ظاهری هر دانه کاتالیست، نسبت فضای خالی درون بستر به حجم کاتالیست بستر، نفوذپذیری درون بستر، دبی مولی واکنش گر محدودکننده در جریان‌های ورودی و خروجی از راکتور، جرم کل کاتالیست مصرفی، غلظت واکنش گر محدودکننده در جریان ورودی به راکتور، جرم حجمی هر



شکل ۷- نرم افزارهای محاسبه‌های سینتیکی



شکل ۸- نرم افزار تخمین مقاومت‌های فیلمی و درونی کاتالیست

1. Void Volume
2. Bed Voidage
3. Bulk Diffusivity

با انتخاب دکمه Pcess Flow Diagram (PFD) می‌توان نقشه کلی فرایند صنعتی، با انتخاب دکمه Catalyst اطلاعات مربوط به نوع کاتالیست، شرکت سازنده، اجزای تشکیل دهنده کاتالیست و نوع پایه و مشخصات فیزیکی نظیر سطح و تخلخل، با انتخاب دکمه Reactions اطلاعات مربوط به ترمودینامیک واکنش از قبیل دما و فشار واکنش، آنتالپی، آنتروپی، انرژی فعال سازی واکنش، ثابت تعادل و فاز انجام هر واکنش و با انتخاب دکمه Reactor، می‌توان اطلاعات مربوط راکتورهای صنعتی از قبیل نوع و تعداد راکتور، مقدار کاتالیست مصرفی و فضای خالی بین کاتالیست^۱ را مشاهده کرد.

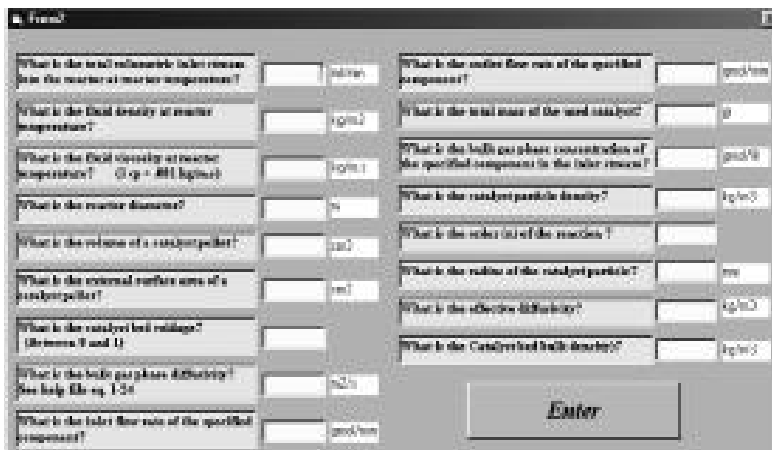
قسمت دیگر Database مربوط به مدل‌های سینتیکی مختلف می‌باشد. این قسمت شامل نرم افزارهای دیگری است که محاسبات مربوط به تعیین پارامترهای مختلف برای هر مدل و انتخاب بهترین مدل را انجام می‌دهد و ضریب مؤثر برای استفاده از مدل سینتیکی برای طراحی راکتور پایلوتی و صنعتی را محاسبه می‌کند. این قسمت به وسیله برنامه نویسی Visual Basic 6 انجام شده و پس از تعیین مدل سینتیکی برای انجام طراحی راکتور، می‌توان وارد محیط نرم افزار Hysys شد. اطلاعات مربوط به این مرحله در قسمت‌های بعدی شرح داده شده‌اند.

با انتخاب دکمه Help، می‌توان روش نصب و استفاده از نرم افزار را به طور کامل مشاهده کرد. نرم افزار دارای سطح دسترسی‌های متفاوت می‌باشد که هنگام معرفی کاربر مشخص می‌شوند. معرفی کاربر جدید فقط از طریق دسترسی Administrator امکان پذیر است.

برنامه‌های محاسبه‌های سینتیکی

با انتخاب دکمه Kinetic، پنجره مربوط به خواص عمومی فرایند پدیدار می‌شود (شکل ۶). این پنجره شامل نرم افزارهای محاسبه پارامترهای سینتیکی، تخمین مقاومت‌های فیلمی و درونی کاتالیست که برای طراحی راکتور مورد نیاز است و همچنین محاسبه ضریب مؤثر و انتخاب بهترین مدل سینتیکی می‌باشد (شکل ۷).

در پنجره نرم افزارهای سینتیکی شکل ۷، در منوی Film and Internal Transport Resistance Estimation



شکل ۹- پنجره ورود داده‌ها برای نرم‌افزار تخمین مقاومت‌های فیلمی و درونی کاتالیست

۳ و متغیر T_{star} از رابطه ۱۲ به دست می‌آیند. بعد از ایجاد فایل‌های فوق برای مدل‌های سینتیکی مختلف، برنامه محاسبه پارامترهای سینتیکی را با زدن دکمه Kinetic Parameter Estimation And Model Discrimination اجرا می‌کنیم تا پنجره‌ای مطابق شکل ۱۰ مشاهده شود. برای محاسبه پارامترهای سینتیکی، در قسمت Select a Model مدل مورد نظر را انتخاب می‌کنیم و در صورتی که مدل مورد نظر در بانک اطلاعاتی نرم‌افزار موجود نباشد می‌توان آن را به بانک اطلاعاتی اضافه کرد. این کار فقط توسط کاربرانی که دارای دسترسی Administrator هستند امکان‌پذیر است. برای این کار باید در پنجره سینتیک واکنش (شکل ۱۰) دکمه Add را زده و نام و معادله مدل را در قسمت‌های مربوطه وارد می‌کنیم و سپس با زدن دکمه Update آن را به بانک اطلاعاتی اضافه می‌کنیم. پس از انتخاب مدل سینتیکی،



شکل ۱۰- پنجره نرم‌افزار محاسبه پارامترهای سینتیکی

1. Effective Diffusivity
2. Mear's Parameter
3. Weisz-Prater Parameter

دانه کاتالیست، شعاع متوسط دانه‌های کاتالیست، درجه واکنش و مقدار نفوذ مؤثر^۱ می‌باشد. پس از تکمیل جدول داده‌ها و خروج از آن، دکمه مربوط به Step 2، ضریب انتقال جرم در بستر کاتالیست، مطابق تئوری ارائه شده محاسبه می‌شود و مقدار ضریب انتقال جرم محاسبه شده در قسمت Output Results ظاهر خواهد شد. پس از اجرای محاسبه ضریب انتقال جرم، دکمه Step 3، پارامتر مقاومت فیلمی^۲ در اطراف کاتالیست محاسبه می‌شود و مقاومت فیلمی محاسبه شده در قسمت Output Results ظاهر خواهد شد. در آخرین مرحله از این قسمت، با زدن دکمه مربوط به Step 4 پارامتر مقاومت درونی کاتالیست^۳ محاسبه می‌شود که نتیجه آن در قسمت Output Results ظاهر خواهد شد (شکل ۸).

برای به دست آوردن پارامترهای سینتیکی مدل‌های مختلف، ابتدا باید داده‌های تجربی را وارد نرم‌افزار کرد که برای هر مدل سینتیکی یک فایل Text Document توسط Notepad ایجاد می‌شود. در ردیف اول این فایل‌ها نام متغیرهای موجود در مدل سینتیکی مورد نظر و در ردیف‌های بعدی مقادیر مورد استفاده برای آن‌ها در شرایط مختلف هر آزمایش قرار دارد. علاوه بر شرایط آزمایشگاهی نظیر درجه حرارت و فشارهای جزئی که مستقیماً در فایل‌های فوق قرار دارند، دو متغیر دیگر با نامهای rate و T_{star} نیز وجود دارند که با توجه به شرایط آزمایش و نتایج به دست آمده از آن محاسبه می‌شوند. متغیر rate با استفاده از رابطه

اولیه برای تمام پارامترهای موجود در یک مدل را وارد نکرده باشیم می توانیم با زدن دکمه parameter مجدداً پنجره شکل ۱۱ ظاهر و پس از وارد کردن مقادیر مربوط به پارامترهای باقیمانده، با زدن دکمه Continue به پنجره شکل ۱۲ بازمی گردیم.

متغیر وابسته در این محاسبات rate واکنش می باشد لذا در قسمت متغیرهای مدل که در بالای سمت چپ پنجره شکل ۱۲ قرار دارد، متغیر rate را انتخاب و دکمه ► در قسمت Dependent را می زنیم تا متغیر وابسته انتخاب شود. سپس دکمه OK را می زنیم تا پارامترهای مدل به وسیله نرم افزار SPSS محاسبه شوند. با این کار یک فایل Draft.RTF ایجاد خواهد شد که دارای کلیه مراحل محاسبه پارامترها بوده و مقادیر به دست آمده برای پارامترهای مختلف در انتهای آن قرار دارد. قسمتی از اطلاعات موجود در این فایل که نتایج نهایی در آن می باشد در شکل ۱۳ نشان داده شده است که مقادیر به دست آمده برای پارامترها به صورت مایل و پررنگ مشخص شده است.

بعد از تعیین پارامترهای سینتیکی مدل با کمک نرم افزار SPSS، مجدداً در محیط محاسبات سینتیکی، دکمه



شکل ۱۱- پنجره مقادیر اولیه پارامترها برای استفاده در نرم افزار SPSS در قسمت Select the DATA file داده های تجربی را که برای هر کدام از مدل ها تهیه و در مسیر معینی از کامپیوتر ذخیره شده است، انتخاب می کنیم.

با انتخاب مدل و فایل داده ها، دکمه Enter data to SPSS را می زنیم تا اطلاعات موجود در فایل داده ها به محیط نرم افزار SPSS منتقل شود. سپس دکمه Carry out regression را می زنیم تا پنجره ای مطابق شکل ۱۱ مشاهده شود.

در قسمت Name از این پنجره نام هر پارامتر و در قسمت Starting Value مقدار حدس اولیه آن پارامتر برای هر مدل را وارد می کنیم و دکمه Add را می زنیم. حدس اولیه برای پارامترهای موجود در مدل مورد نظر با دکمه Continue، ظاهر شود (شکل ۱۲). در صورتی که مقادیر

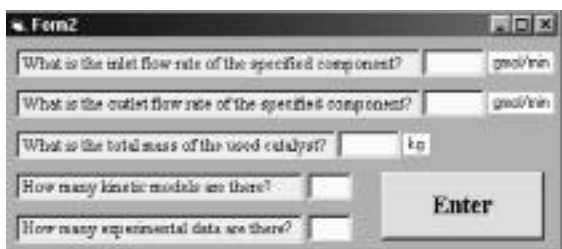


شکل ۱۲- پنجره محاسبه پارامترهای سینتیکی در نرم افزار SPSS

R squared = 1 - Residual SS / Corrected SS = .90160				
Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
Ar	.004696001	.000305962	.004016295	.005375767
Al	.651683502	.030610851	.583978275	.719888730
Af	-.017790007	.008201033	-.036063928	.000482139
Ap	-.049629961	.008755223	-.063130817	-.024115109

Asymptotic Correlation Matrix of the Parameter Estimates

شکل ۱۳- مقدار پارامترهای سینتیکی محاسبه شده به وسیله نرم افزار برای یک مدل



شکل ۱۵- نمونه‌ای از پنجره‌های دریافت اطلاعات لازم برای انتخاب بهترین مدل

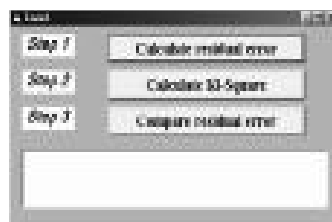
پس از به دست آوردن تفاوت بین مقادیر تجربی و محاسباتی، دکمه Calculate Ki-Square (شکل ۱۴) را می‌زنیم تا مقدار χ^2 مطابق تئوری ارائه شده در بخش‌های قبل محاسبه کند. این مقدار در قسمت پایین شکل ۱۴ مشاهده خواهد شد. سپس با زدن دکمه Compare Residual error (شکل ۱۴) مقدار χ^2 به دست آمده با مقدار χ^2 موجود در جداول که به نرم‌افزار افزوده شده است، مقایسه می‌شود و در صورتی که مقدار χ^2 محاسبه شده بیشتر از مقدار موجود در جدول باشد باید مدلی که دارای بیشترین Residual error است را از بین مدل‌ها حذف کرد و برنامه را مجدداً برای مدل‌های باقیمانده انجام داد تا اینکه مقدار خطا کمتر از مقدار جدول شود و به این ترتیب مدل‌های سینتیکی مناسب مشخص می‌شوند. در پایان با زدن دکمه EXIT (شکل ۱۴) از آن خارج و به پنجره شکل ۱۰ باز می‌گردیم.

به علت وجود مقاومت‌های درونی در برابر انتقال حرارت و جرم، لازم است که پارامتر ضریب مؤثر برای حذف اثر این مقاومت‌ها بر مقادیر محاسبه شده از مدل‌های سینتیکی را در نظر گرفت. تأثیر ضریب مؤثر به این صورت است که در موقع طراحی راکتور باید معادله سرعت واکنش را در ضریب مؤثر (η) ضرب کرد.

برای به دست آوردن ضریب مؤثر، با زدن دکمه Back (شکل ۱۰) به پنجره شکل ۷ باز می‌گردیم و با زدن دکمه Effectiveness Factor And Exit Conversion Estimation وارد برنامه محاسبه ضریب مؤثر می‌شویم. با این کار پنجره‌ای مطابق شکل ۱۶ ظاهر خواهد شد. در این پنجره ابتدا دکمه Enter Data را می‌زنیم تا پنجره اطلاعات لازم مطابق شکل ۱۷ ظاهر شود. پس از وارد کردن اطلاعات لازم، با زدن دکمه END از این پنجره خارج و با زدن دکمه Calculate the Thiele Modulus (شکل ۱۶) مقدار ثابت تیل

Save output files را می‌زنیم تا فایل ایجاد شده در مسیر مورد نظر کاربر ذخیره شود.

بعد از اتمام مراحل فوق مجدداً در قسمت Select a Model مدل دیگری را انتخاب کرده و اقدامات فوق را انجام می‌دهیم تا پارامترهای آن به دست آیند. این کار را تا به دست آوردن پارامترهای کلیه مدل‌های سینتیکی انجام می‌دهیم. برای انتخاب بهترین مدل سینتیکی از بین مدل‌های موجود در بانک اطلاعاتی، بعد از به دست آوردن پارامترهای کلیه مدل‌های سینتیکی، باید نرم‌افزار انتخاب مدل‌های سینتیکی مناسب را اجرا کنیم. برای این کار با توجه به پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های موجود در بانک اطلاعاتی باید سرعت واکنش برای هر کدام از شرایط آزمایشگاهی را محاسبه کرد. سپس برای هر کدام از مدل‌ها یک فایل Text Document به وسیله notepad ایجاد می‌کنیم که در ردیف اول آن تعداد پارامترهای مدل و در ردیف‌های بعدی مقادیر محاسبه شده برای سرعت واکنش با استفاده از مدل مربوطه قرار دارد. بعد از ایجاد این فایل‌ها که به صورت modrate1.txt، modrate2.txt و ... نامگذاری شده‌اند، با زدن دکمه Discrimination of Kinetic Models، وارد نرم‌افزار انتخاب مدل‌های سینتیکی مناسب می‌شویم. در پنجره شکل ۱۴، ابتدا دکمه Calculate Residual error را می‌زنیم تا در هر مدل تفاوت بین سرعت واکنش محاسبه شده به وسیله مقادیر آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده با مدل را به دست آورد. با زدن این دکمه پنجره‌ای مانند شکل ۱۵ مشاهده خواهد شد که در آن اطلاعات لازم برای انجام محاسبه خواسته شده است. پس از دادن اطلاعات درخواستی تفاوت بین مقدار سرعت واکنش محاسبه شده با هر مدل و مقدار تجربی برای مدل‌های مختلف به دست خواهد آمد. این مقادیر برای مدل‌های مختلف در قسمت پایین شکل ۱۴ مشاهده خواهند شد.



شکل ۱۴- پنجره انتخاب بهترین مدل سینتیکی



شکل ۱۶- پنجره نرم‌افزار محاسبه ضریب مؤثر

What is the bulk concentration?	<input type="text"/>	gmol/L
What is reaction order (n) ?	<input type="text"/>	
What is the catalyst particle density?	<input type="text"/>	kg/m ³
What is the catalyst BET area?	<input type="text"/>	m ² /g
What is the reaction rate constant ?	<input type="text"/>	SI units
What is the effective diffusivity for the catalyst?	<input type="text"/>	m ² /s
What is the ratio of pellet volume to the external pellet surface area (L)? L=π for a flat plate, L=π/3 for a sphere and L=π/2 for a cylinder	<input type="text"/>	cm
What is the length of the reactor?	<input type="text"/>	cm
What is the superficial velocity through the bed (volumetric flowrate/reactor cross sectional area)?	<input type="text"/>	m/s

شکل ۱۷- پنجره ورود داده‌ها برای برنامه محاسبه ضریب مؤثر کاتالیست

فراوان دارند. برای افزایش توانایی این نرم‌افزار لازم است معادله‌های سرعت برای واکنش‌های مختلف به طور جامع جمع‌آوری و در اختیار نرم‌افزار قرار گیرد. به‌دست آوردن سریع معادله سرعت، سبب انجام سریع طراحی راکتور می‌شود و از نتایج به‌دست آمده از نرم‌افزار مسقیماً می‌توان در نرم‌افزار طراحی Hysys که به این نرم‌افزار وصل شده است استفاده کرد.

تشکر و قدردانی

از آقای دکتر اکبرنژاد که زمینه تهیه این نرم‌افزار را مهیا ساختند و آقای کاوه مجیدی که در تهیه نرم‌افزار کمک فراوانی کردند سپاسگزاریم.

محاسبه و در قسمت پایین پنجره شکل ۱۶ مشاهده خواهد شد.

بعد از این کار دکمه Calculate the Effectiveness Factor (شکل ۱۶) را می‌زنیم تا مقدار ضرایب مؤثر محاسبه و در پایین پنجره شکل ۱۶ نشان داده شود.

نتیجه‌گیری

این نرم‌افزار توانایی مناسبی برای به‌دست آوردن سریع پارامترهای سینتیکی و در نهایت انتخاب بهترین معادله سرعت برای واکنش‌های شیمیایی کاتالیستی در شرایط گوناگون و کاتالیست‌های متفاوت دارد که در صنایع مختلف به ویژه صنایع نفت، گاز و پتروشیمی کاربرد

s^2 : واریانس داده‌های نمونه آماری	علائم و نشانه‌ها
s_i^2 : واریانس داده‌های نمونه آماری برای مدل i ام	A : ثابت آرینیوس
\bar{s}^2 : متوسط واریانس‌ها برای مدلها	C_{AO} : غلظت واکنشگر A در اطراف کاتالیست، kmole/m^3
S_a : مساحت داخلی کاتالیست بر واحد جرم کاتالیست،	C_{AS} : غلظت واکنشگر A در سطح کاتالیست، kmole/m^3
S_g : مساحت ویژه کاتالیست (BET)، m^2/kg	C_m : پارامتر Mears برای انتقال جرم
S_x : مساحت سطح خارجی کاتالیست، m^2	C_s : غلظت در سطح کاتالیست
T : دما، K	C_T : پارامتر Mears برای انتقال حرارت
T^* : reparametrized temperature	D_{AB} : ضریب نفوذ در فاز گاز، m^2/s
T_{ref} : دمای مبنا، K	D_e : ضریب نفوذ مؤثر، m^2/s
u : سرعت ظاهری گاز در داخل بستر کاتالیست، m/s	D_k : ضریب نفوذ Knudsen، m^2/s
V_p : حجم ذره، m^3	D_{12} : ضریب نفوذ، m^2/s
W : جرم کاتالیست مصرفی، kg	$(D_{12})_{eff}$: ضریب نفوذ مؤثر، m^2/s
X : داده آماری	d_p : قطر دانه کاتالیست (قطر یک دانه کروی با حجم مساوی)، m
x_i : داده i ام	E : انرژی فعال‌سازی، kJ/kmole
\bar{X} : متوسط داده‌های نمونه آماری	$F_{A(in)}$: دبی مولی واکنشگر A در ورودی، kmol/sec
χ^2 : توزیع χ^2	$F_{A(out)}$: دبی مولی واکنشگر A در خروجی، kmol/sec
χ_c^2 : توزیع χ^2 برای مجموعه مدلها	$e(\theta)$: تفاوت بین مقادیر تخمینی و تجربی در الگوریتم بهینه سازی
ΔH_R : گرمای واکنش، kJ/kmole	$F(\theta)$: ماتریس تابع هدف (Objective Function)
δ : ضخامت فیلم، m	$F'(\theta)$: ماتریس مشتق اول (Jacobian)
ε_b : جزء فضای خالی در بستر کاتالیست	$F(X)$: تابع دانسیته احتمال
ε_p : تخلخل ذره (نسبت حجم منافذ ذره به حجم کل ذره)	h : ضریب انتقال حرارت K ، $\text{kJ/m}^2\text{s}$
γ : ضریب شکلی (نسبت مساحت خارجی کاتالیست به $(\pi d_p)^2$)	k : ثابت سرعت واکنش
η : ضریب مؤثر	K_C : ضریب انتقال جرم، m/sec
φ : ثابت تیل	K_{eq} : ثابت تعادل
λ : کنترل‌کننده قدمهای تخمین در الگوریتم Levenburg-Marquardt	K_i : ثابت جذب
μ : ویسکوزیته، $\text{kg/m}\cdot\text{sec}$	k_n : ثابت سرعت واکنش با درجه n
μ : متوسط داده‌ها با تعداد خیلی زیاد	k_{ref} : ثابت واکنش در دمای مبنا
θ : ماتریس تخمین اولیه	M : جرم مولکولی
ρ : جرم ویژه سیال، kg/m^3	n : درجه واکنش
ρ_b : جرم ویژه بستر کاتالیست، kg/m^3	n : تعداد کل داده‌های نمونه آماری
ρ_p : جرم ویژه دانه کاتالیست، kg/m^3	$(n-P)$: درجه آزادی
σ : ضریب constriction	P_i : فشار جزئی ماده i
σ_i : پارامتر Lennard-Jones	r : شعاع متوسط دانه‌های کاتالیست، m
σ_{12} : متوسط پارامتر Lennard-Jones	r : سرعت واکنش $\text{mol/kg}_{cat}\cdot\text{s}$
σ^2 : واریانس داده‌ها با تعداد خیلی زیاد	\bar{r} : اندازه متوسط منفذ، m
τ : پیچاییچی (tortuosity)	R : ثابت عمومی گازها، $\text{J/mole}\cdot\text{K}$
	$r_{A(obs)}$: معادله سرعت تجربی، $\text{mole/s}\cdot\text{kg}_{catalyst}$

منابع

- [1] Levenspiel O., *Chemical reaction engineering*, 3rd Ed., Wiley, 1999.
- [2] Tosun I., *Modeling in transport phenomena: a conceptual approach*, 2nd Ed., Elsevier, 2007.
- [3] Mears D.E., "Tests for transport limitation in experimental catalytic reactors", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, Vol. 10, p. 541, 1971.
- [4] Thoenes Jr. D. & Kramers H., "Mass transfer from spheres in various regular packings to a flowing fluid", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 8, pp. 271-283, 1958.
- [5] Scott Fogler H., *Elements of chemical reaction engineering*, 4th Ed., 2005.
- [6] Weisz P.B. & Prater C.D., *Adv. Catal.*, Vol. 1, p. 399, 1962.
- [7] Froment G.F. & Bischoff K.B., "Chemical reactor analysis and design", 2nd Ed., John Wiley, New York, 1990.
- [8] Berty J.M., *Chem. Eng. Prog.*, pp. 61-67, 1988.
- [9] Marquardt D.W., "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters", *SIAM J. of App. Math.*, Vol. 11, pp. 431-441, 1963.
- [10] Goldman R.N. & Weinberg J.S., *Statistics: an introduction*, pp. 215-220 and 682, Prentice-Hall, 1985.
- [11] Dumez F.J., Hosten L.H. & Froment G.F., "The use of sequential discrimination in the kinetic study of 1-butene dehydrogenation", *I. & E.C. Fundamentals*. Vol. 16, pp. 298-301, 1977.
- [12] Bartlett M.S., "Properties of sufficiency and statistical tests", *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* 160, pp. 268-282, 1937.
- [13] Bischoff K.B., "Effectiveness factors for general reaction rate forms", *A.I.Ch.E.J.*, Vol. 11, p. 352, 1965.
- [14] Smith J.M., "Chemical engineering kinetics", 3rd Ed., McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 1981.