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

غلامرضا روحالهی'، 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

# پرو*هت لفت* سال بیست و سوم شماره ۷۳

سماره ۲۱ صفحه ۲۱–۳، ۱۳۹۲ تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۳/۱۸ ۱۱/۴/۲۴ مقاله: ۹۱/۴/۲۴

### کیدہ

در این تحقیق، یک مدل سینتیکی یکپارچه برای شکست ايزوبوتان بر روى كاتاليست HZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=484) ايزوبوتان بر ماتاليست ییشنهاد شده است. آزمایش ها در بازه دمایی ٤٧٠ تا C° ٥٣٠ و فشار کل ۱۰٤ kPa در یک راکتور بستر ثابت انجام شده است. در شرایط آزمایش، فشرار جزئی ایزو بوتان برابر KPa ۲۰ می باشد. در این آزمایش ها از نیتروژن برای رقیق کردن ایزوبوتان و رسیدن به زمان ماند مورد نظراستفاده شد. به علت ساده بودن طیف محصولات تولیدی، مزیت مدل یکپارچه پیشنهادی کم بودن تعداد واکنشها (٦ واکنش) و تعداد کم اجزاء يكپارچه شامل متان، ايزو بوتان، پارافين ها، الفين ها و ترکیبات سنگین میباشد. پارامترهای سینتیکی معادلات سرعت در مدل پیشنهادی یکپارچه از می نیمم کردن اختلاف بین نتایج مدل و دادههای تجربی به دست آمده است. مقدار کم این اختلاف که برابر ۱۱۸ / ۱۰ بود، نشان میدهد که مدل پیشنهادی متشکل از این ترکیبات یکپارچه، می تواند به خوبی دادههای بهدست آمده از نتایج آزمایشگاهی را پیشبینی نماید. همچنین آنالیزهای آماری مدل سینتیکی، معناداری و صحت یارامترهای بهدست آمده را تایید می کند.

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

#### مقدمه

پروپیلین یکی از محصولات کلیدی پتروشیمیایی است که به عنوان خوراک برای تولید پلیمرهای مختلف و محصولات میانی به کار می رود. به دلیل نیاز بالای صنعت به پروپیلن، تقاضا برای تولید هر چه بیشتر این ماده مهم فرآینلاهای صنایع پتروشیمی در حال افزایش است [۱]. با این وجود فرآیندهای سنتی تولید پروپیلن مانند کراکینگ بخار نمی تواند 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 به خصوص 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' ناشی از پروتون دار شدن توسط کاتالیست زئولیتی 5-HZSH به وجود می آید، مورد توجه بسیاری از محققان بوده است [۸-۱۵].

<sup>1.</sup> Carbonium Ion

**پژوش نفت** و شماره ۷۳

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 واکنش های شکست مشترک متانول و پارافین ها<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، نمونه های کاتالیستی که دارای نسبت  $sio_2 = \frac{sio_2}{Al_2 O_3}$  میباشد، بر مبنای روش شرح داده شده در پتنت با شماره ۸ CA ۲۹۲۲٤۵۵ میبه و در آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفتهاند [۲۲]. این نمونه ها به صورت پودر بوده و پس از تحت فشار قرار گرفتن در دستگاه قرص ساز، به صورت سکه در آمده و با خرد کردن آنها، با مش بین ۳۵۵ تا ۲۵۵ 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>4</sup> و SEM<sup>6</sup> حاکی از وجود الگوی زئولیت 5-HZSM و مکعبی شکل با اندازه ذرات بین ۲ تا ۱۰ میکرون می باشد که به ترتیب در شکلهای ۱ و ۲ نشان داده شده است. مدلسازی سینتیکی یک ابزار قدر تمند به منظور در ک رفتار و توصیف دقیق تر و بهتر فر آیندهای شکست پارافینهای سبک می باشد. تاکنون تحقیقات مختلفی در زمینه مدلسازی واکنش شکست پارافینها بر روی کاتالیستهای زئولیتی ایک HZSM-1 استفاده از روش مدلسازی میکروکینتیک انجام شده است. یکی از مشکلات عمده هنگام استفاده از این نوع مدلسازی تعداد زیاد واکنشها می باشد. برای واکنشها به تعداد زیادی دادههای آزمایشگاهی در محدوده وسیعی از متغیرهای عملیاتی فر آیند نیاز است [۲۰–۲۱]. وسیعی از متغیرهای عملیاتی فر آیند نیاز است ا

اخیراً میر و همکارانش بر روی یک مدل سینتیکی یکپارچه ا برای پیش بینی رفتار شکست نرمال بوتان بر روی کاتالیست HZSM-5 تحقیق کردهاند [٤]. نتایج به دست آمده از مدل یکپارچه با ۷ و ٥ ترکیب یکپارچه، نشان از توانمندی این نوع مدل های سینتیکی در پیش بینی دقیق رفتار سیستم دارد و به نظر میرسد که برای این نوع پارافین های سبک، استفاده از مدل های سینتیکی ساده تر مانند مدل یکپارچه بسیار مناسب تر است. هدف از این تحقیق، ارائه یک مدل سینتیکی یکپارچه برای پیش بینی رفتار واکنش شکست ایزو بوتان بر روی کاتالیست زئولیتی 5-HZSH در شرایط مختلف دما، فشار و زمان ماند می باشد. با توجه به اینکه

جملون ٦٠ مستحصات قيريكي سيميايي تمونة كالايستي	
٤٨٤	نسبت مولى SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> نسبت
•/١٩٩	(m mole of NH <sub>3</sub> )g <sup>-1</sup> اسیدیته کل
32 J/774	سطح ویژہ (m²/g, S <sub>BET</sub> )
$\cdot$ / ) O < $V_{p}$ < $\cdot$ / E	کل حجم حفرات (Vp (cm³/g
۲ <d<sub>p&lt;۲۰</d<sub>	قطر متوسط حفرات (nm (nm
1 <s<17< th=""><th>سایز متوسط کریستال،ا (µm)</th></s<17<>	سایز متوسط کریستال،ا (µm)

**جدول ۱**- مشخصات فیزیکی شیمیایی نمونه کاتالیستی

1. Lumped Kinetic Model

<sup>2.</sup> Coupled Methanol and Paraffin Reaction

<sup>3.</sup> Binder

<sup>4.</sup> X-Ray Diffraction

<sup>5.</sup> Scanning Electron Microscopy



**شکل ۲**- تصویر SEM نمونه کاتالیست<sub>و</sub>

## تجهيزات آزمايش و آناليز 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 (۹۹۹ ٪) می باشد که از کپسولهایی با حجم شار جزئی گاز پارافینی ایزو و نرمال بوتان و تنظیم میزان فشار جزئی گاز پارافینی ایزو و نرمال بوتان و تنظیم میزان درمان ماند گازها بر روی کاتالیست استفاده شده است. همچنین به منظور وارد کردن دقیق شدت جریانهای حجمی گازها از MFC استفاده می شود. این تجهیزات، مطلوب از آن به کمک رایانه تنظیم شده و وارد راکتورها می شود. کاتالیستهای به کار رفته با توجه به میزان زمان ماند مورد نیاز (از ۲۰ ما ۲ گرم) در راکتور پلاگ لولهای می شوند. راکتور مورد استفاده یک راکتور پلاگ لولهای

به طول ۹۰ cm سانتی متر و با قطر داخلی m ۱، از جنس فولاد ضد زنگ است. این راکتور در داخل کوره استوانهای اتوماتیک که دمای داخل راکتور را کنترل می کند، قرار می گیرد. کوره استوانهای دارای سه منطقه برای حرارت دادن است. این سه منطقه که به صورت الکتریکی حرارت داده می شود، می تواند حالت تک دمایی را برای راکتور به وجود آورد. با عبور گازهای خروجی راکتور از کنتور، می توان مقدار مول گاز تولیدی را به دست آورد. گازها پس می توان مقدار مول گاز تولیدی را به دست آورد. گازها پس توسط دستگاه کروماتو گراف گازی و مایع (برای توسط دستگاه کروماتو گراف گازی و مایع (برای محصولات سانگین) مورد آنالیز قرارمی گیرد. فاز گازی وارد دستگاه GC می شود.

2. Gas Chromatograph

<sup>1.</sup> Mass Flow Controller



# شکل ۳- شمای تجهیزات به کار رفته در آزمایش

فشــار ۱۰٤ kPa تنظیم شده و اجازه افزایش فشار را با باز کردن شیر نمیدهند.

**یروش نفت** • شماره ۷۳

# نتایج و تحلیل آزمایشها فرمولهای به کار رفته

نتایج واکنش های انجام شده شامل درصد تبدیل خوراک ورودی و میرزان گزینش پذیری بر مبنای اتم های کربنی می باشد که توسط دستگاه کروماتو گرافی ارائه می گردد. این پارامترها توسط معادلات زیر محاسبه می شوند: (۱)  $\frac{Fo-Fe}{Fe} = (\%)$  Selectivity (%)  $= \frac{ni \times F_{ie}}{4 \times (Fo-Fe)}$ 

که در آن Fo و Fo به ترتیب نشان دهنده دبی مولی ورودی و خروجی بوتان بر حسب مول بر ساعت میباشد. F<sub>ie</sub> دبی مولی جزء i در خروجی راکتور است که توسط نتایج آنالیز کروماتوگرافی قابل مجاسبه است. دادههای گزینش پذیری توسط معادله ۲ توسط <sub>i</sub>n یا تعداد کربنها برای هر ترکیب بیان می شود. تمامی آزمایش ها در فشار ۱۰۶ kPa انجام گردید. این دستگاه که با نرمافزار Star Toolbar کنترل می گردد، دارای ٤ ستون است که در هر ستون برش خاصی از گازها تعیین و شناسایی می گردند. در ستون اول گازهای الفینی و پارافینی <sub>5</sub>C و<sub>6</sub>C، در ستون دوم گازهای نیتروژن (هوا)، اتان، اتیلن، دی اکسید کربن و مونوکسید کربن، در ستون سوم پروپان، پروپیلن، ایزو و نرمال بوتان و مجموع گازهای سیس و ترانس و ایزو بوتن شناسایی می شوند. ستون آخر گاز هیدروژن و هلیم می باشد.

نمونه مایع گرفته شده از جداکننده دو فازی، در ظرفهایی نگهداری شده و سپس توسط دستگاه کروماتو گرافی خاصی با مدل ۲۸۰۰ Varian CP آنالیز می شود، تا ترکیبات سنگین تولید شده، میزان ترکیب درصد متانول و میزان آب تولیدی تعیین گردد. این دستگاه دارای ۲ ستون TCD و FID می باشد که به ترتیب برای جداسازی محصولات مایع سبک و محصولات هیدروکربنی سنگین مانند ترکیبات آروماتیک دار و آلیفاتیکهای +<sub>s</sub> به کار می رود.

فشار راکتور توسط دستگاههایی با نام PFC 'کنترل می شود. این شیرها توسط کنترل کننده مخصوص خود در

<sup>1.</sup> Pressure Flow Controller

روش مدلسازی

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 ۲° ۱)، جریان گاز درون راکتور را میتوان به صورت جریان گاز پلاگ در نظر گرفت. این راکتور به صورت یک راکتور تک دمای بستر ثابت لولهای در نظر گرفته می شود. میزان کل سرعت واکنش هر جزء i در زمان صفر با ۲۰ نشان داده می شود. سرعت زr نشان دهنده سرعت آن جزء در واکنش ام می باشدکه با استفاده از موضوع این سرعتها مقدار ۲ برای ماده i محاسبه می گردد. معادله و واحد ۲۰ به صورت زیر تعریف می شود:

$$\mathbf{r}_{i} = \frac{\mathrm{dX}_{i}}{\mathrm{d}(\tau)} = \sum_{j=1}^{n_{r}} (\mathbf{v}_{i})_{j} \mathbf{r}_{j} \qquad \frac{(\mathrm{mol}_{i})\mathrm{CH}_{2}}{\mathrm{g.h}}$$
(\mathcal{r})

که در آن:

$$z = \frac{W}{Fo}$$
 (٤)

در معادلات فوق، W مقدار گرم کاتالیست،  $X_i$  درصد مولی جـزء i در محیط واکنـش بر مبنـای  $\tau$ ،CH<sub>2</sub> زمان ماند بر حسـب <sup>1</sup>- rj ،g.<sub>cat</sub> h.g<sub>c</sub> تعداد n<sub>r</sub> مرحله زام، r تعداد مراحـل واکنشـی و <sub>(</sub>(v) ضریب اسـتوکیومتری جزء i در واکنش زام می.اشد.

روش Adams-Bashforth-Moulton، برای انتگرالگیری از مجموعه معادلات با برنامهای که در محیط MATLAB نوشته شد، بهکار رفته است [۲۳]. پارامترهای سینتیکی سیستم برای مدل پیشــنهادی از طریق می نیمم کردن تابع هدف که جمع مربع تقاضل دادههای مدل و آزمایشگاهی است، بهینه می شود. این تابع به صورت زیر تعریف می گر دد [۲٤] : OF =  $\sum_{i=1}^{n_{exp}} (X_{ik} - X_{ical,k})^2$ در تابع فوق، <sub>I</sub>n تعداد اجزاء و <sub>qxp</sub> تعداد نقاط آزمایشگاهی

میباشد. همچنین X<sub>i</sub>(calc),k نقاط محاسبه شده توسط مدل بر اساس درصد مولی برای جزء i در نقطه k توسط معادله موازنه جرمی بر مبنای CH<sub>2</sub> برای یک داده در زمان ماند و دمای مربوطه است و X<sub>ik</sub> نقطه آزمایشگاهی جزء i در نقطه آزمایشگاهی k میباشد. پارامترهای سینتیکی از طریق برازش غیر خطی توسط الگوریتم Levenburg-Marquardt

که در برنامه MATLAB نوشته شده، تخمین زده شده است [۲۵]. پارامترهای سینتیکی که باید بهینه سازی شوند، ثابتهای سینتیکی معادله آرنیوس برای واکنشهای مرحله زام بودند. به منظور کاهش تعداد پارامترهای سینتیکی معادله آرنیوس، رابطهای میان ضریب پیش نمایی و انرژی فعال سازی بهدست 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 سایر ثوابت، متعاقباً تعیین می شود. این رابطه توسط روش

 $\begin{aligned} & (7) \\ & k_{j} = A_{i} \exp\left(-\frac{E_{j}}{RT}\right) \\ & \text{aslebs R observed to a state of the set of the state of the set of$ 

مدل سینتیکی

شـمای مدل سـینتیکی ۲ مرحلهای پیشنهاد شـده در این مقاله که بر مبنای مدلهای یکپارچه نوشـته شده، در شکل ٤ نشـان داده شـده است. در این مدل الفین هـا، نماینده مجموع میزان درصد مولی اجزاء اتیلن، پروپیلن و بوتن ها، پارافین ها بیان گر پروپان، اتان و نرمال یوتان به عنوان ایزومر ایزوبوتان، ترکیبات سنگین نمایان گر آلیفاتیک ها، پارافین ها و الفین هـای سـنگین تر از ۵ کربن می باشـد. این مدل بر اساس مکانیسم های غالب در شکست ایزوبوتان در شرایط مختلف عملیاتی و طیف محصولات در شـرایط مختلف شـده در مدل بر مبنای داده های آزمایشگاهی برای شکست ایزو بوتان به دسـت 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.

$$\mathbf{r}_{n-C_4} = -\mathbf{k}_1 \mathbf{X}_{n-C_4} - \mathbf{k}_2 \mathbf{X}_{n-C_4} - \mathbf{k}_3 \mathbf{X}_{n-C_4} - \mathbf{k}_5 \mathbf{X}_{n-C_4}$$
(A)

$$\mathbf{r}_{\text{Olefins}} = \mathbf{k}_1 \mathbf{X}_{\text{n-C}_4}^2 - \mathbf{k}_4 \mathbf{X}_{\text{olefins}}^2 - \mathbf{k}_6 \mathbf{X}_{\text{olefins}}^2$$
(9)

$$\mathbf{r}_{\text{Methane}} = \mathbf{k}_3 \mathbf{X}_{\mathbf{n} \cdot \mathbf{C}_4} \tag{(1)}$$

**پژهش نفت •** شماره ۷۳

عملیاتی است. توابع آماری مذکور در جدول ۲ ارائه شده است [۲۸ و ۲۹]. به منظور ارزیابی میزان معناداربودن نتایج بهدست 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>3</sup> یا معناداری آماری میزان کمبود در برازش محسوب می شود:

 $F = \frac{\sigma^2{}_{LF}}{\sigma^2{}_{PE}}$ (18) available of the second se

 $F < f(\alpha, v_{LF}, v_{PE})$  (۱۵) مقدار بحرانی تابع توزیع فیشر که در آن پارامتر (شربه (م.v\_{LF}, v\_{PE}) مقدار بحرانی تابع توزیع فیشر برای مقدار معینی از درجه آزادی ۲۰<sub>PE</sub>، v<sub>PE</sub> برای دو واریانس داده شده در جدول ۲ میباشد. (۵-۱) 100 درصد اطمینان مقایسه است که مقدار ۵ معمولاً بین ۲۰/۰ تا ۲۰/۰ انتخاب می شود. در این مقاله مقدار ۵ ۲۰۰ انتخاب گردید. مقادیر واریانس دو مجموع کمبود در برازش و خطای خالص از تقسیم جمع مربعات هر یک از تعاریف مذکور بر درجه آزادی ابه دست می آید. مقادیر بحرانی تابع توزیع فیشر را می توان از جداول توزیع فیشر یا از تابع (۲۰–۷). نتایج به دست از جداول توزیع فیشر یا از تابع (۲۰–۷). نتایج به دست آمده از مدل پیشانهادی برای واکنش شکست ایزوبوتان در فشارکل ۱۹۵۹ در سام دمای ۲۰۱۵ و کنش شکست ایزوبوتان در فشارکل ۱۹۵۹ در سام دمای ۲۰۵، ۲۰۰ و ۲۰ می در کال در فشار دا ۵ رسم شده است.

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

$$r_{\text{Heavy Products}} = k_5 X_{n-C_4} + k_6 X_{\text{olefins}}^2 \qquad (17)$$

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 دادههای آزمایشگاهی، یک روش تست و آنالیز آماری متداول با نام F test برای ارزیابی میزان معنادار بودن پارامترهای مدل برازش، مورد استفاده قرار گرفت.



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

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

1. Sum of Squares of Residual

2. Pure Error

3. Lack of Fit

4. Null Hypothesis

5. Percentage of Confidence



**پژوش نفت** • شماره ۷۳

مرجع یعنی C<sup>o</sup> ۵۰۰ نسبت به سایر داده ها مشهور تر است. پارامترهای به دست آمده از برازش داده ها، شامل ثوابت سینتیکی در دمای مرجع <sub>m</sub>T و انرژی فعال سازی برای ۲ مرحله واکنش در جداول ۳ و ٤ آورده شده است. با توجه به کوچک بودن تابع هدف (۰/۰۱۱۸)، می توان پی برد که نتایج مدل پیشنهادی با داده های آزمایشگاهی تطابق خوبی دارد. با توجه به کمتر بودن مقدار بحرانی تابع توزیع فیشر از عدد F، می توان دریافت که فرض صفر در اینجا برقرار است و کمبود در برازش وجود ندارد و بر طبق آزمایش معناداری<sup>(</sup>، تمامی پارامترها دارای معنا می باشند.

مقدار عـددی زمان ماند با کمک گاز نیتروژن قابل تغییر میباشـد. همچنیـن، ایـن گاز بـه دلیل مخلوط شـدن با ایزوبوتان قبـل از ورود به راکتور، نقـش مهمی در تعیین فشـار جزئی ایزوبوتان دارد. در شـکل ۵ نتایج کسر مولی برای هر کـدام از ترکیبات یکپارچه بر حسب زمان ماند تعریف شـده در قسمت قبل در سـه دمای مختلف ٤٧٠ مناهده می شود، توافق خوبی میان داده های محاسبه شده از مدل سینتیکی و آزمایشگاهی در هر سه دما وجود دارد. مشابهت بین نتایج مدل و داده های آزمایشگاهی برای دمای

واحد	E <sub>j</sub> (J/mol)	k,*	مرحله واکنش j
$mol_{CH_2} g_{\cdot_{cat}}^{-1} h^{-1} (mol_{n-c_4}/mol)^{-2}$	(1/1٣±•/٤٩)×1• °	(//0·±1/£1)×1· - <sup>r</sup>	١
$mol_{CH_2} g_{\cdot_{cat}}^{-1} h^{-1} (mol_{n-c_4}/mol)^{-1}$	٤/٠٠±٠/١٨	(0/77±7/•1)×1• -*	٢
$mol_{CH_2} g_{\cdot_{cat}}^{-1} h^{-1} (mol_{n-c_4}/mol)^{-1}$	110±7/	(V/T・±・/V٤)×1・ -*	٣
$mol_{CH_2} g_{\cdot_{cat}}^{-1} h^{-1} (mol_{olefins}/mol)^{-2}$	100±74/1	•/077±•/711	٤
$mol_{CH_2} g_{\cdot_{cat}}^{-1} h^{-1} (mol_{n-c_4}/mol)^{-1}$	(1/V·±·/٣٥)×1·°	(1/\mathcal{V} + \string \text{\ter{\ter{\ter{\ter{\ter{\ter{\ter{\te	٥
$\text{mol}_{\text{CH}_2} \text{g.}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} (\text{mol}_{\text{olefins}}/\text{mol})^{-2}$	(1/٣٤±•/1٩)×1• -٤	(٤/••±٢/٣•)×١• -٤	٦

بالسازي شكست ايزو بوتان	سینتیکی و انرژی ف	بهينه شده ثوابت	<b>جدول ۳</b> مقادير
-------------------------	-------------------	-----------------	----------------------

	متغیرهای آماری
•/•11٨	O.F
1A	т
٥	$n_l$
•/••٧٦	$SS_{LF}$
•/•• ٤٢	$SS_{PE}$
٧A	$v_{_{LF}}$
٣.	$v_{_{PE}}$
١٢	n <sub>p</sub>
9/VE ×1	$\sigma^2_{_{LF}}$
$1/\xi \times 1 \cdot \xi$	$\sigma^2_{_{PE}}$
٠/٦٩٥	F
١/٧١٤	$f(\alpha, v_{LF}, v_{PE})$
معتبر	آزمایش معناداری
<i>J</i> .	•••••

**جدول ٤**– مقادیر تابع هدف خطا و آنالیز واریانس مدل سینتیکی برای شکست ایزوبوتان

1. Significance Test

#### نتيجهگيرى

برای مدلسازی واکنش شکست حرارتی ایزوبوتان بر روی کاتالیست 5-HZSM، مدل سینتیکی متشکل از ۵ ترکیب یکپارچه و ٦ واکنش پیشنهاد شد. در تخمین نتایج بهترین مرتبه برای واکنش های شیمیایی پیشنهاد شده، مرتبه دوم برای تولید یا مصرف الفینها و مرتبه یک برای سایر ترکیبات یکپارچه بهکار رفته در مدل میباشد. با توجه به آنالیزهای آماری حاصل از روش F test، معنادارا بودن پارامترهای بهدست 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 علی رغم ساده بودن دارای دقت بسیار بالایی در پیشبینی نتایج میباشد.

## علائم و نشانهها

$$A_j$$
 فاکتور فرکانس یا پیش نمایی تابع سرعت آرنیوس  
برای سرعت معادله ز  
 $m_j$ : میانگین قطر حفرات (nm)  
 $m_j$ : میانگین قطر حفرات (nm)  
 $F_j$ : انرژی فعالسازی (kJ/mol)  
(kJ/mol) اف یا k-ratio  
 $F_j$ : نسبت آماری اف یا F-ratio، معادله ۲  
(mol.h<sup>-1</sup>) معادله ۲  
(mol.h<sup>-1</sup>) معادل اف یا  $F_c$   
(mol.h<sup>-1</sup>)  
 $F_c$ : دبی مولی بوتان خروجی (nol.h<sup>-1</sup>)  
 $F_c$ : دبی مولی بوتان خروجی (nol.h<sup>-1</sup>)  
(mol.h<sup>-1</sup>)  
 $F_c$ : دبی مولی بوتان خروجی (nol.h<sup>-1</sup>)  
(mol.h<sup>-1</sup>)  
 $F_c$ : دبی مولی بات از ورودی (mol.h<sup>-1</sup>)  
(mol.h<sup>-1</sup>)  
(mol.h<sup>-1</sup>)  
 $F_c$ : دبی مولی با از ای (mol.h<sup>-1</sup>)  
(mol.h<sup>-1</sup>

n: تعداد اتم های کربن جزء i ام n. تعداد ترکیبهای یکپارچه n n، تعداد پارامترهای سینتیکی که باید بهینه شود n O.F: تابع خطا يا تابع هدف kJ (mol K)<sup>-1</sup> جسب *R*: ثابت گازها بر حسب R، تعداد تکرارها در یک شرایط آزمایشگاهی خاص r: سرعت کلی معادله برای جزء یکپارچه i ام r; سرعت معادله برای مرحله j ام در شمای سینتیکی  $(m^2 g^{-1} \cdot BET)$ : سطح ویژه کاتالیست در آزمایش (BET،  $S_{BET}$ SS<sub>LF</sub> .SS<sub>PE</sub>: جمع مربعات خطای خالص و کمبود در برازش (K) دمای مرجع  $T_m$  $(cm^{3}.g^{-1})$  حفرات : $V_{p}$ W: وزن کل کاتالیست مورد استفاده (gr)  $CH_2$  کسر مولی جزء یکیارچه i بر مبنای  $X_i$ : ترکیب درصد جزء یکیارچه i ام در شرایط آزمایشگاهی k ام ام در مرحله i ترکیب درصد متوسط جزء یکپارچه i ام در مرحله X□ i ترکیب درصد محاسبه شده از مدل جزء یکپارچه i X<sub>y</sub><sup>cal</sup> در مرحله j ام حروف يونانى

 $\alpha$ : سطح معناداری  $(vi)_j: ضریب استکیومتری جزء یکپارچه i در مرحله j ام$ شمای سینتیکی $<math>\tau$ : زمان ماند بوتان ( $h_{geat}.g_{C_4}^{-1}$ )  $\tau: زمان ماند بوتان (<math>h_{geat}.g_{C_4}^{-1}$ )  $\tau: coli ماند بوتان (<math>h_{geat}.g_{C_4}^{-1}$ )  $\tau: coli alic بوتان (<math>h_{geat}.g_{C_4}^{-1}$ )  $\tau: coli alic to the term of the term of the term of te$  **پژهش نفت** و شماره ۷۳

مراجع

۱۲

[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/AI 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  $C_2 - C_4$  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 Kanae 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 Suzukiu 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., Kolaczkowski 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.

www.SID.ir

[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.