

# تعیین سینتیک هیدروژن زدایی ایزوبوتان

فتح‌اله صالحی‌راد\*<sup>+</sup>

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، واحد کاتالیست، صندوق پستی ۴۱۶۳ - ۱۸۷۴۵

محمدعلی موسویان

تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی

آزاده بوذری

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، واحد کاتالیست، صندوق پستی ۴۱۶۳ - ۱۸۷۴۵

**چکیده:** سینتیک فرایند هیدروژن زدایی ایزوبوتان، با وجود کاتالیست تجارتنی پلاتین - قلع در یک راکتور انتگرالی در گستره‌ی دمایی ۴۲۵ تا ۵۷۵ درجه سانتی‌گراد و تحت فشار جو بررسی شد. با انتخاب مکانیسم و مراحل متفاوت کنترل کننده سرعت مدل‌های متفاوتی استخراج شد. ضریب‌های ثابت سرعت و جذب هر مدل با استفاده از داده‌های تجربی به دست آمده در این بررسی و با به کارگیری روش ریاضی لونیبرگ - مارکوارت و انجام رگرسیون غیر خطی محاسبه شد. نتیجه‌های به دست آمده از بررسی‌های آماری هر مدل و مقایسه درصد خطای آنها با یکدیگر نشان می‌دهد که مدل توانی سرعت، بهترین هم‌پوشانی را با داده‌های تجربی به دست آمده در دمای ۵۷۵ درجه سانتی‌گراد دارد.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروژن زدایی ایزوبوتان، ایزوبوتن، سینتیک، کاتالیست پلاتین - قلع.

**KEY WORDS:** Dehydrogenation of isobutane, Isobutene, Kinetic, Pt-Sn Catalyst.

## مقدمه

کاتالیست کرومیا در سال ۱۹۷۹ میلادی توسط ماسون و همکارانش انجام شد. آنها با در نظر گرفتن مکانیسم لانگمیر - هینشل وود [۶] و با فرض مراحل جذب ایزوبوتان و واکنش سطح به عنوان مراحل کنترل کننده سرعت، معادله سرعت منطبق بر داده‌های تجربی خود را گزارش کردند.

در سال ۱۹۹۲ میلادی زالن و همکارانش، سینتیک این فرایند را روی کاتالیست کرومیا با پایه‌ی آلومینا - زیرکونیا در گستره‌ی دمایی ۵۳۰ تا ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد بررسی کردند. نتیجه‌های تجربی آنها با معادله‌ی سرعت (۱) و مرحله جذب ایزوبوتان به عنوان مرحله‌ی

رشد تقاضا برای آلکن‌ها در صنعت، فرایند هیدروژن زدایی را در بین صاحبان صنایع بسیار حایز اهمیت ساخته است. ایزوبوتن به عنوان ماده اولیه در تهیه ترکیب‌های اکسیژن دار (مانند MTBE، ETBE و TBA)، که به صورت مواد افزودنی به بنزین برای ارتقای عدد اکتان اضافه می‌شوند، استفاده می‌شود [۱].

دو نوع کاتالیست شامل کاتالیست‌های کرومیک اکسید [۲ و ۳] و پلاتین - قلع، که در این اواخر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴ و ۵] در این فرایند تجارتنی تبدیل ایزوبوتان به ایزوبوتن استفاده می‌شوند. نخستین بررسی سینتیکی و مکانیسمی فرایند تبدیل ایزوبوتان به ایزوبوتن روی

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: salehiradf@ripi.ir

علمی - پژوهشی

جدول ۱- مواد مصرفی در آزمایش های راکتوری.

نام ماده	خلوص (wt%)
ایزوبوتان	$iC_4H_{10}$ ، ۹۹٫۶
کاتالیست	Pt-Sn/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$
هیدروژن	H $_2$ ، ۹۹٫۹۹
نیترژن	N $_2$ ، ۹۹٫۹۹
کوارتز	خالص، با اندازه‌ی ذره‌های متفاوت

(بر پایه ژئولیت) [۹] گزارش شده است. سینتیک این واکنش با استفاده از کاتالیست کرومیا (با پایه آلومینا) نیز مورد مطالعه قرار گرفته و انرژی فعال سازی آن حدود ۱۴۲ - ۱۳۳ kJ/mol گزارش شده است [۱۲]. سینتیک تشکیل کک، نوع مکان‌های فعال کاتالیست و نقش ارتقای دهنده‌های قلع و ایندیم بر فعال شدن کاتالیست توسط کومبیلیو و همکارانش [۱۳] مورد بررسی قرار گرفت. آنها سرعت تشکیل کک روی فاز فعال ( $r^*$ ) را ناشی از سرعت تشکیل کک در مکان‌های پلاتین ( $r_p^*$ ) و سرعت تشکیل کک بر روی سطوح مشترک پایه/Pt و ارتقاء دهنده/Pt ( $r_r^*$ ) نتیجه‌گیری کردند:  $r^* = r_p^* + r_r^*$ .

در این تحقیق، سینتیک واکنش هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان ( $iC_4H_{10} \leftrightarrow H_2 + iC_4H_8$ ) با استفاده از کاتالیست تجاری پلاتین - قلع با پایه‌ی گاما - آلومینا در گستره دمایی ۴۲۵ تا ۵۷۵ درجه سانتی‌گراد و فشار کل یک بار در یک راکتور لوله‌ای مورد بررسی قرار خواهد گرفت. اثر دما و فشار جزئی اجزای روی سرعت واکنش نیز بررسی خواهند شد.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

جدول ۱ فهرست مواد مصرفی استفاده شده در آزمایش‌های راکتوری را نشان می‌دهد.

#### راکتور آزمایشگاهی

برای بررسی عملکرد کاتالیست و سینتیک فرایند هیدروژن‌زدایی، آزمایش‌های لازم در یک راکتور لوله‌ای با بستر ثابت و از جنس کوارتز به طول ۴۵ و قطر داخلی ۱ سانتی‌متر انجام شد.

تعیین کننده به خوبی مطابقت می‌کرد.

$$r = k (P_A - P_E P_H / K_{eq}) / (1 + K_1 P_E P_H + K_2 P_E) \quad (1)$$

در این معادله A، H و E به ترتیب نماینده ایزوبوتان، هیدروژن و ایزوبوتن، k ثابت سرعت واکنش،  $K_{eq}$  ثابت تعادل ترمودینامیکی واکنش هیدروژن‌زدایی،  $K_1$  ثابت تعادل ترکیبی جذب ایزوبوتن و هیدروژن و  $K_2$  ثابت تعادل جذب ایزوبوتن هستند. آنها ثابت سرعت را به صورت  $k = 8.9 \times 10^5 \exp(-112/RT)$  گزارش کرده‌اند [۷].

لاک و همکارانش در سال ۱۹۸۷ میلادی، سینتیک هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان روی کاتالیست‌های پلاتین (با پایه گاما- آلومینا) با درصدهای متفاوت قلع (۴ - ۰٫۵ درصد) را با استفاده از یک مکانیسم چند مرحله‌ای بررسی کردند [۸].

آنها با انتخاب کردن مرحله جذب ایزوبوتان به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت، سینتیک واکنش را در گستره‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار یک بار بررسی کردند. این بررسی نشان می‌دهد که کاتالیست پلاتین با دو درصد وزنی قلع فعالیت بسیار بالایی دارد و معادله‌ی سرعت فرایند با استفاده از این کاتالیست به صورت زیر است:

$$r = k_1 P_A \gamma / P_E + k_2 (P_{H_2})^{\gamma} \quad (2)$$

که در اینجا A و E به ترتیب نماینده ایزوبوتان و ایزوبوتن،  $k_1$  ثابت سرعت واکنش،  $\gamma$  فاکتور تصحیح واکنش برگشت و  $k_2$  ثابت سرعت واکنش رفت در مرحله‌ی دوم هستند.

کورترایت و همکارانش در سال ۱۹۹۵ میلادی، در بررسی فرایند هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان با دو کاتالیست پلاتین - قلع (با پایه‌های سیلیکا و ژئولیت L) مشاهده کردند که کاتالیست با پایه‌ی ژئولیتی خیلی فعال‌تر عمل می‌کند [۹ و ۱۰]. آنها با بررسی سینتیک این فرایند، انرژی فعال‌سازی ۸۱ و ۷۶ kJ/mol را به ترتیب برای کاتالیست‌های با پایه سیلیکا و ژئولیت به دست آوردند. مکانیسم به کار گرفته شده در این بررسی مشابه مکانیسم لاک و همکارانش است. مرتبه واکنش برای این دو کاتالیست نسبت به ایزوبوتان ۱ و نسبت به هیدروژن ۰٫۵ تا ۰٫۱- گزارش شده است.

در سال ۲۰۰۱ میلادی، سینتیک واکنش هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان در مجاورت کاتالیست پلاتین - روی (با پایه ژئولیت X) در گستره دمایی ۴۷۳ تا ۵۷۵ درجه سانتی‌گراد و فشارهای ایزوبوتان ۰٫۰۱ تا ۰٫۰۴ اتمسفر و هیدروژن ۰٫۱ تا ۰٫۷ اتمسفر با استفاده از مکانیسم هورتی - پولانی انجام شد [۱۱]. درجه واکنش به دست آمده نسبت به ایزوبوتان و هیدروژن در این بررسی در موافقت خوب با نتیجه‌های کاتالیست‌های پلاتین - قلع

خاتمه یافت. سپس دما را به ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش داده و خوراکی شامل هیدروژن و ایزوبوتان با دبی حجمی متفاوت و با نسبت هیدروژن به ایزوبوتان برابر ۰/۷۵، به راکتور تزریق شد. بلافاصله دمای واکنش به دمای بررسی افزایش یافت و با رسیدن واکنش به حالت پایدار خروجی راکتور آنالیز شد.

### حذف مقاومت‌های فیلمی و حفره‌ای در مقابل انتقال سیال

این بررسی برای یافتن شرایط عملیاتی که تحت آن فرایند در یک رژیم شیمیایی عمل کند، انجام می‌شود. به این ترتیب تحت چنین شرایطی می‌توان به جمع آوری داده‌های سینتیکی پرداخت. دو مشکل عمده برای انجام آزمایش‌های سینتیکی وجود دارد:

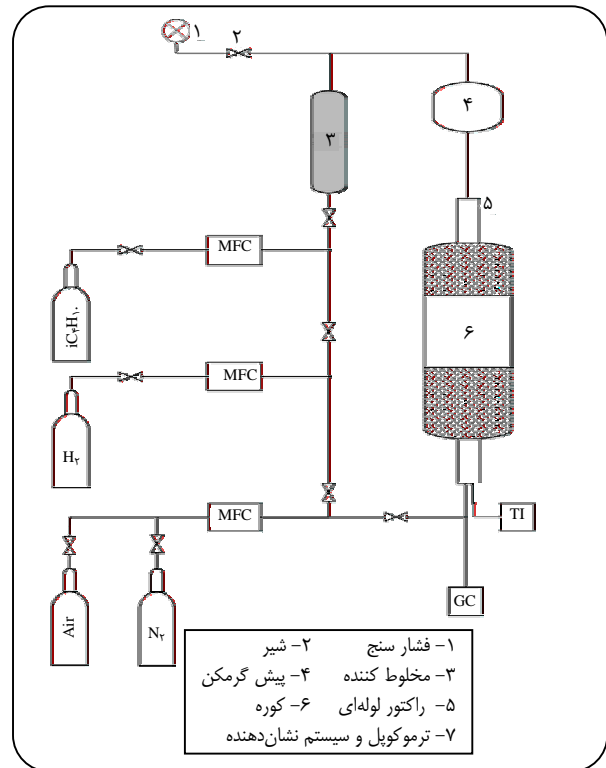
۱- وجود مقاومت فیلمی در برابر انتقال واکنشگرها به نزدیکی دانه کاتالیست. ۲- مقاومت حفره‌ای دانه کاتالیست در برابر نفوذ مواد اولیه. با حذف کامل مقاومت‌های جرمی و گرمایی در برابر انتقال می‌توان مقادیرهای سرعت به دست آمده از آزمایش‌های سینتیکی را مقادیرهای ذاتی سرعت واکنش<sup>(۱)</sup> نامید.

برای حذف مقاومت فیلمی نیاز به جریان بالای خوراک روی بستر کاتالیست است. با استفاده از کوچک‌ترین مقدار جریان خوراک به کار برده شده در آزمایش‌های بررسی سینتیکی در دماهای متفاوت (جدول ۲) و معادله‌ی میبرز مقدار  $C_m$  محاسبه شد.

$$C_m = -r_{A(\text{obs})} \rho_b R n / K_C C_{Ain} \quad (3)$$

در این رابطه  $r_{A(\text{obs})}$  سرعت واکنش (mol/kg<sub>cat</sub>.s)، همچنین  $n$  مرتبه کل سرعت واکنش،  $R$  شعاع ذره‌های کاتالیست (m)،  $\rho_b$  چگالی کاتالیست (kg/m<sup>۳</sup>)،  $C_{Ain}$  غلظت واکنشگر در توده سیال (mol/m<sup>۳</sup>) و  $K_C$  ضریب انتقال جرم (m/s) هستند. به این ترتیب، با داشتن  $C_m$  می‌توان به بررسی شدت و میزان مقاومت فیلمی در این فرایند پرداخت [۱۴]. مقاومت حفره‌ای در واکنش‌های کاتالیستی به انتخاب اندازه‌ی ذره‌های کاتالیست وابسته است. اندازه‌ی مناسب از این نظر حایز اهمیت است که واکنشگرها می‌توانند بدون مقاومت خود را به داخل حفره کاتالیست برسانند، تا با برهم‌کنش با مکان‌های فعال آن در طی زمان اقامت به فراورده تبدیل شوند.

برای به دست آوردن قطر مناسب از ذره‌های کاتالیست، ابتدا مقدار مشخصی کاتالیست با اندازه‌ی ذره‌های ۱۸۴۰، ۱۰۹۵، ۹۲۰، ۷۷۴ و ۱۳۷ میکرون به دقت وزن شد. سپس هر کدام از این مقدارها با یک آزمایش مستقل راکتوری، پس از آماده‌سازی تحت



شکل ۱- شمایی از راکتور آزمایشگاهی.

شکل ۱ سیستم استفاده شده برای انجام آزمایش‌های راکتوری را نشان می‌دهد. در این سیستم سرعت جریان هر گاز با کنترل کننده جرمی کنترل می‌شود. از کوره لوله‌ای با کنترل کننده دما، برای گرم کردن خوراک و کاتالیست استفاده می‌شود.

دمای واکنش به وسیله‌ی یک ترموکوپل، که در داخل بستر کاتالیست تعبیه شده است کنترل می‌شود. تنظیم دبی گاز ورودی به راکتور به وسیله‌ی جریان سنج گاز صورت می‌گیرد. آنالیز فراورده‌ها و واکنشگرها با کروماتوگرافی گازی با دو دتکتور FI و TC انجام می‌شود.

### روش آزمایش

به علت فعالیت بالای کاتالیست، مقدار ۰/۱ تا ۰/۲ گرم از آن با اندازه‌ی ذره‌های ۲۱۰ میکرون به همراه رقیق کننده کوارتز با همان قطر و با نسبت ۱۵:۱ برای انجام واکنش انتخاب شد. احیای کاتالیست در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد شروع و با افزایش تدریجی دما و مقدار هیدروژن در گاز نیتروژن و توقف دو ساعته در دمای ۵۲۰ درجه سانتی‌گراد تحت ۳۰ ml/min گاز هیدروژن

(۱) Intrinsic rate

جدول ۲- دبی ورودی و خروجی ایزوبوتان در دماهای متفاوت.

دما (°C)	دبی ورودی ایزوبوتان (mol/s)	دبی خروجی ایزوبوتان (mol/s)
۴۲۵	$۸,۷۴۶ \times ۱۰^{-۶}$	$۸,۴۱ \times ۱۰^{-۶}$
۵۰۰	$۸,۷۴۶ \times ۱۰^{-۶}$	$۶,۹۱ \times ۱۰^{-۶}$
۵۷۵	$۸,۷۴۶ \times ۱۰^{-۶}$	$۴,۲۰ \times ۱۰^{-۶}$

جدول ۳- مقدارهای چگالی، ویسکوزیته و ضریب نفوذ در دماهای متفاوت.

دما (°C)	چگالی ( $\rho$ ) (kg/m <sup>3</sup> )	ویسکوزیته ( $\mu$ ) (kg/m.s)	ضریب نفوذ ( $D_{AC}$ ) (m <sup>2</sup> /s)
۴۲۵	۰,۵۸۲	$۳,۲۱ \times ۱۰^{-۶}$	$۱,۷۴ \times ۱۰^{-۴}$
۵۰۰	۰,۵۲۶	$۱,۸۲ \times ۱۰^{-۶}$	$۲,۰۵ \times ۱۰^{-۴}$
۵۷۵	۰,۴۸	$۱,۹۷ \times ۱۰^{-۶}$	$۲,۴۴ \times ۱۰^{-۴}$

جدول ۴- مقدارهای عددهای رینولدز و اشمیت،  $\alpha_{A(obs)}$  و  $K_C$  و  $C_m$  در دماهای متفاوت.

دما (°C)	Sc	Re	$K_C$ (m/s)	$\alpha_{A(obs)}$ (mol/kg.s)	$C_m$
۴۲۵	۰,۱۶۲	۰,۰۳۳۵	۰,۰۷۲	$۳,۳۶ \times ۱۰^{-۳}$	$۲,۳۵ \times ۱۰^{-۵}$
۵۰۰	۰,۱۷	۰,۰۲۷۳	۰,۰۷۵	$۱,۸۳۶ \times ۱۰^{-۲}$	$۱,۱۸ \times ۱۰^{-۴}$
۵۷۵	۰,۱۶۸	۰,۰۲۳	۰,۰۸۵	$۴,۵۴۶ \times ۱۰^{-۲}$	$۲,۶۹ \times ۱۰^{-۴}$

جدول ۵ - متغیرهای معادله‌های میبزر.

متغیر	واحد	مقدار
$\rho_b$	kg/m <sup>۳</sup>	۴۲۸, ۵۷
R	m	$۱۰۵ \times ۱۰^{-۶}$
n	درجه واکنش	۰,۵
$C_{Ain}$	mol/m <sup>۳</sup>	۴۴,۶۴

شرایط به طور کامل یکسان، در معرض جریان خوراک (با دبی یکسان) قرار گرفت. با شناسایی کیفی و کمی خروجی راکتور در هر آزمایش درصد تبدیل محاسبه شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### اثر مقاومت فیلمی

برای بررسی مقاومت فیلمی، مقدار  $C_m$  (معادله‌ی میبزر [۱۴]) برای کمترین مقدار جریان خوراک استفاده شده در آزمایش‌های راکتوری محاسبه می‌شود. با استفاده از مقدارهای جدول ۲ و وزن کاتالیست استفاده شده در هر آزمایش (۰/۱ گرم) سرعت واکنش  $r_{A(obs)}$  به دست می‌آید. ضریب انتقال جرم ( $K_C$ ) را می‌توان از رابطه یوشیدا [۱۵]، محاسبه کرد:

$$j_D = 0,84 Re^{-0,51} = \frac{Sh}{Sc^{1/3} Re} \quad (0,1 < Re < 50) \quad (4)$$

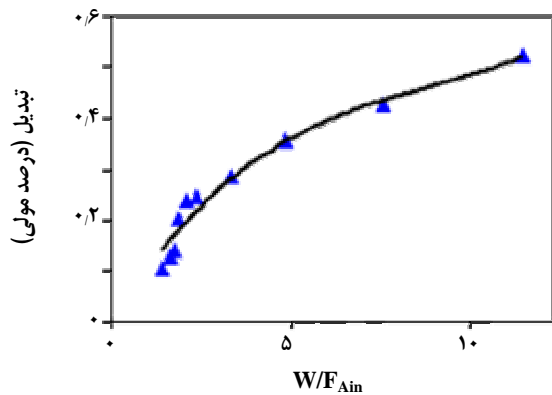
برای این کار لازم است مقدارهای  $Sc$ ،  $Re$  و  $Sh$  را با استفاده از متغیرهای جدول ۳ محاسبه کرد (جدول ۴). حال با استفاده از متغیرهای جدول‌های ۴ و ۵ و معادله‌ی میبزر می‌توان مقدارهای  $C_m$  را برای دماهای متفاوت و کمترین مقدار جریان خوراک به کار گرفته شده در این بررسی سینتیکی محاسبه کرد. این مقدارها در جدول ۴ نشان داده شده‌اند. با توجه به مقدار بسیار ناچیز این متغیر ( $C_m$ ) در هر سه دما ( $C_m \ll 0,15$ ) می‌توان نتیجه گرفت که برای شرایط استفاده شده در آزمایش‌های بررسی سینتیکی مقاومت فیلمی وجود ندارد.

### اثر مقاومت حفره‌ای

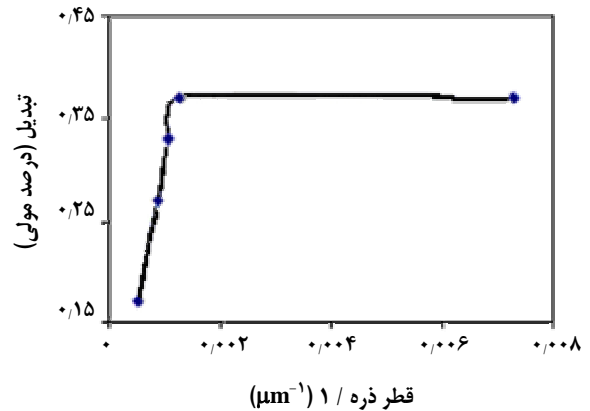
نتیجه‌های آزمایش‌های انجام شده در این بررسی به صورت منحنی میزان تبدیل ایزوبوتان بر حسب عکس قطر ذره‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. این منحنی به خوبی نشان می‌دهد که مقاومت حفره‌ای برای دانه‌های کاتالیست با قطر کوچک‌تر از ۷۷۴ میکرون قابل صرف‌نظر است. هرچند که ذرات کاتالیست با این قطر برای بررسی‌های سینتیکی فرایند کافی است، قطر دانه استفاده شده در آزمایش‌های سینتیکی ۲۱۰ میکرون انتخاب شد.

### بررسی سینتیکی واکنش هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان

برای بررسی سینتیک هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان، آزمایش‌های راکتوری لازم تحت شرایط فشار کل یک اتمسفر، گستره دمایی



شکل ۳- منحنی میزان تبدیل بر حسب  $W/F_{Ain}$  در دمای  $848\text{ K}$  ( $575^\circ\text{C}$ ).



شکل ۲- میزان تبدیل بر حسب عکس قطر دانه‌های کاتالیست.

۳- دفع ایزوبوتن  $E \cdot X \xleftarrow{K_E} E + X$   
 ۴- دفع هیدروژن  $2H \cdot X \xleftarrow{K_H} H_2 + 2X$   
 چنانچه مرحله ۱ از این مکانیسم، کنترل کننده سرعت فرایند باشد، معادله سرعت به شرح زیر خواهد بود:

$$r = \frac{k \left( P_A - \frac{P_E P_{H_2}}{K_{eq}} \right)}{\left( 1 + K_E P_E + \sqrt{K_H P_{H_2}} + K_{EH} P_E P_{H_2} \right)} \quad (10) \text{ (مدل ۱)}$$

$$K_{EH} = \frac{K_E \sqrt{K_H}}{K_r} \quad (11)$$

حال مکانیسم ۲ [۱۰] را که متفاوت از مکانیسم ۱ و شامل مرحله‌های زیر است مورد بررسی قرار می‌دهیم:

### مکانیسم ۲

۱- جذب ایزوبوتان  $A + 2X \xleftarrow{k_1} iC_4H_9 \cdot X + H \cdot X$   
 ۲- واکنش سطح  $iC_4H_9 \cdot X + 2 \cdot X \xleftarrow{k_2} E \cdot XX + H \cdot X$   
 ۳- دفع ایزوبوتن  $E \cdot XX \xleftarrow{K_E} E + 2X$   
 ۴- دفع هیدروژن  $2H \cdot X \xleftarrow{K_H} H_2 + 2X$   
 اگر مرحله ۱ در این مکانیسم، کنترل کننده سرعت باشد، معادله‌ی سرعت به شکل زیر خواهد بود:

$$r = k\theta^2 \left[ P_A - \frac{P_E P_{H_2}}{K_{eq}} \right] \quad (12) \text{ (مدل ۲)}$$

$$\theta = \frac{-k_E}{4P_E} \left[ 1 + \sqrt{K_H P_{H_2}} - \sqrt{1 + 2\sqrt{K_H P_{H_2}} + K_H P_{H_2} + \frac{AP_E}{K_E}} \right] \quad (13)$$

۴۲۵ تا  $575^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد و نسبت هیدروژن به هیدروکربن برابر با  $0.75$  انجام شدند. آنالیز ورودی و خروجی راکتور در هر آزمایش با GC انجام و میزان تبدیل در هر آزمایش نسبت به ایزوبوتان محاسبه شد.

نتیجه‌های به دست آمده در این بررسی‌ها برای به دست آوردن معادله سرعت واکنش مورد استفاده قرار گرفتند. شکل ۳ منحنی میزان تبدیل ایزوبوتان به ایزوبوتن بر حسب  $W/F_{Ain}$  در دمای  $848\text{ K}$  ( $575^\circ\text{C}$ ) را نشان می‌دهد.

از شیب این منحنی به ازای هر مقدار  $W/F_{Ain}$  سرعت تجربی واکنش محاسبه می‌شود. فشار جزئی هر کدام از اجزاء با توجه به رابطه‌ای که با میزان تبدیل دارند در فشارکل یک اتمسفر محاسبه می‌شوند (A و E به ترتیب نشانگر ایزوبوتان و ایزوبوتن هستند).



$$F_{H_2} = F_{H_2,0} + F_{A,0} \cdot x \quad F_A = F_{A,0} \cdot (1-x) \quad (7)$$

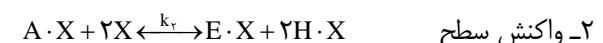
$$F_t = F_{t,0} + F_{A,0} \cdot x \quad F_E = F_{A,0} \cdot x \quad (8)$$

$$F_{N_2} = F_{N_2,0} \quad P_i = P_t \cdot F_i / F_t \quad (8)$$

با در نظر گرفتن مکانیسم‌های متفاوت و انتخاب مرحله کنترل کننده سرعت، مدل‌های متفاوتی استخراج می‌شوند که در زیر آمده‌اند.

ابتدا مکانیسم ۱ [۶] مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### مکانیسم ۱



جدول ۶ - آنالیز واریانس مدل‌های متفاوت.

پارامترهای آماری	مدل		
	۱	۲	۳
SSR df	۰/۰۲۳۶ ۷	۰/۰۲ ۵	۰/۰۲۳۶ ۱
SSE df	۰/۰۰۰۶۶ ۲۲	۰/۰۰۰۵ ۲۴	۰/۰۰۰۰۲۳ ۲۸
SST df	۰/۰۲۴۲۹۳ ۲۹	۰/۰۲۴۲۹۳ ۲۹	۰/۰۲۴۲۹۳ ۲۹
MSR	۰/۰۰۳۳۷	۰/۰۰۰۴	۰/۰۲۳۶
MSE	۰/۰۰۰۰۳	۰/۰۰۰۲۱	۰/۰۰۰۰۲۳
MST	۰/۰۰۰۸۳۸	۰/۰۰۰۸۳۸	۰/۰۰۰۸۳۸
R <sup>۲</sup>	۰/۹۷۱	۰/۸	۰/۹۷۱
F	۱۱۲/۳	۱۹/۰۴	۱۰۲۶/۱

جدول ۷ - مقایسه F روش با F مدل.

مدل	SSE	F مدل	F روش
۱	۰/۰۰۰۶۶	۱۱۲/۳	۲/۴۶
۲	۰/۰۰۰۵	۱۹/۰۴	۲/۶۲
۳	۰/۰۰۰۶۴۵	۱۰۲۶/۱	۱۴/۷۴

جدول ۸ - مقادیر واریانس برای مدل‌های متفاوت.

مدل	P	SSE	S <sup>۲</sup> × ۱۰ <sup>۵</sup>
۱	۸	۰/۰۰۰۶۶	۳/۱۴
۳	۲	۰/۰۰۰۶۴۵	۲/۴

$$S^2 = \frac{\sum (r_{\text{exp}} - r_{\text{mod}})^2}{n - P - 1} \quad (19)$$

نتیجه‌های به دست آمده برای دو مدل ۱ و ۳ در جدول ۸ خلاصه شده‌اند. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که مدل ۳ دارای کم‌ترین مقدار واریانس و در نتیجه مناسب‌ترین است.

### نتیجه‌گیری نهایی

در این بررسی سه مدل سرعت انتخاب شد. با استفاده از روش رگرسیون غیر خطی و با به کارگیری الگوریتم لونیبرگ - مارکوارت به تخمین ثابت‌های سینتیکی و جذب هر مدل پرداخته شد. از بین

با توجه به نظریه سینتیک گازها می‌توان سرعت واکنش را به شکل ساده‌توانی ارایه کرد. نمونه‌ای از این مدل در زیر آورده شده است.

$$r = k \left( P_A - \frac{P_E P_{H_2}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad (14) \text{ (مدل ۱)}$$

ضریب‌های ثابت هر مدل، به روش رگرسیون غیر خطی و با استفاده از نرم افزار SPSS محاسبه می‌شود. این نرم افزار از الگوریتم لونیبرگ - مارکوارت برای تخمین ضریب‌ها استفاده می‌کند. برای استفاده از این نرم افزار، باید مقادیر اولیه برای تخمین ضریب‌ها به آن داده شود. انتخاب درست این مقادیر می‌تواند ضامن موفقیت آمیز بودن روش رگرسیون غیرخطی در تخمین ضریب‌های هر مدل باشد.

### انتخاب بهترین مدل

در بررسی آماری برای انتخاب بهترین مدل، روش F-test مورد استفاده قرار گرفت. به این ترتیب، برای هر مدل مقدار F محاسبه و با مقایسه آنها با F روش مناسب‌ترین مدل سینتیکی انتخاب شد. برای محاسبه F هر مدل لازم است که پارامترهای آماری زیر محاسبه شوند:

$$SST = \sum (r_{\text{exp}} - \bar{r}_{\text{exp}})^2 \quad SSE = \sum (r_{\text{exp}} - r_{\text{mod}})^2 \quad (15)$$

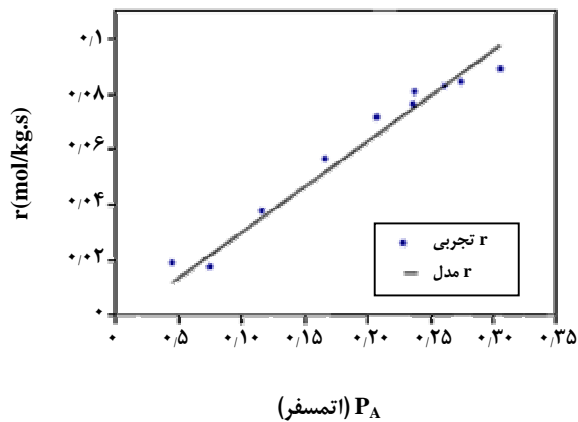
$$SSR = SST - SSE \quad R^2 = SSR/SST \quad (16)$$

$$MSR = SSR/(P-1) \quad MSE = SSR/(n-p) \quad (17)$$

$$MST = SST/(n+P-1) \quad F = MSR/MSE \quad (18)$$

در این رابطه‌ها، n تعداد مشاهدات و P تعداد پارامترها می‌باشد. به این ترتیب، می‌توان برای هر مدل، جدول آنالیز واریانس را که شامل پارامترهای فوق است، تهیه کرد. این نتیجه‌ها در جدول ۶ ارایه شده است. جدول ۷ مقدار F هر مدل با F روش را برای مقایسه نشان می‌دهد.

از مقایسه F مدل‌ها با F روش (جدول ۷) مشخص می‌شود که تمامی مدل‌ها از نظر آماری قابل قبول هستند، زیرا مقدارهای F مدل‌ها بزرگ‌تر از F روش هستند. اما اگر دو پارامتر R<sup>۲</sup> و SSE برای مقایسه‌ی مدل‌ها استفاده شود، مورد ۱ و ۳ مناسب‌تر از مدل ۲ هستند. با محاسبه واریانس هر مدل می‌توان در نهایت بهترین مدل سینتیکی را انتخاب کرد. مقدار واریانس هر مدل از معادله زیر به دست می‌آید:



شکل ۴- سرعت تجربی و سرعت مدل ۳ بر حسب فشار جزئی ایزوبوتان.

$K_c$	ضریب انتقال جرم
$K_E$	ثابت تعادل دفع ایزوبوتن
$K_H$	ثابت تعادل جذب هیدروژن
MSE	Mean of Squares Error
MST	Mean of Squares Total
MSR	Mean of Squares Regression
n	درجه واکنش
$P_i$	فشار جزئی جزء i
$P_t$	فشار کل
R	شعاع ذرات کاتالیست
Re	$\rho u d_p / \mu$
Sc	$\mu / \rho D_{AC}$
Sh	$K_c d_p / D_{AC}$
SST	Sum of Squares Total
SPSS	Statistical Package for the Social Sciences
SSR	Sum of Squares Regression
SSE	Sum of Squares Error
W	وزن کاتالیست

سه مدل در نظر گرفته شده برای فرایند هیدروژن زدایی ایزوبوتان مدل ۳، که یک مدل توانی می‌باشد به عنوان مناسب‌ترین مدل سینتیکی انتخاب شد:

$$r = k \left( P_A - \frac{P_E P_{H_2}}{K_{eq}} \right) \quad (20)$$

ضریب‌های ثابت مدل به صورت زیر هستند.

$$k = 14336 \exp(-75/RT) \quad (21)$$

$$K_{eq} = 1.4 \times 10^7 \exp(-120/RT) \quad (22)$$

انرژی فعال‌سازی محاسبه شده با این مدل برابر ۷۵ kJ/mol و فاکتور فرکانس ۱۴۳۳۶ mol/kg.s.atm است. در شکل ۴ سرعت‌های تجربی و نظری (به دست آمده از مدل ۳) نسبت به فشارهای جزئی ایزوبوتان در دمای ۵۷۵ درجه سانتی‌گراد رسم و با یکدیگر مقایسه شده‌اند. این مقایسه نشان دهنده تطابق بسیار خوب داده‌های تجربی با داده‌های نظری است.

### فهرست علائم

ANOVA	Analysis of Variance
$D_{AC}$	ضریب نفوذ ایزوبوتان در هیدروژن
FT	Fisher's Test
$F_A$	دبی مولی ایزوبوتان
$F_{A0}$	دبی مولی اولیه ایزوبوتان
$F_{N_2}$	دبی مولی نیتروژن
$F_E$	دبی مولی ایزوبوتن
$F_{H_2,0}$	دبی مولی اولیه هیدروژن
$F_{H_2}$	دبی مولی هیدروژن
$F_t$	دبی مولی کل
$F_{t,0}$	دبی مولی کل اولیه
$r_A$	سرعت واکنش
$\rho_b$	چگالی توده کاتالیست
$K_1$	ثابت تعادل جذب
$K_2$	ثابت تعادل واکنش سطح

تاریخ دریافت: ۱۵/۲/۱۳۸۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۵/۱۰/۱۳۸۶

### مراجع

- [1] Delsarte, S., Mauge, F. and Grange, P., *J. Catal.*, **202**, p. 1 (2001).
- [2] Weckhuysen, B. M. and Schoonheyot, R. A., *Catal. Today*, **51**, p. 223 (1999).
- [3] Weckhuysen, B. M., Wachsand, I. E. and Schoonheydt, R.A., *Chem. Rev.*, **96**, p. 3327 (1996).

- [4] Barri, S. A. I. and Tahir, R., *EP 351066 A1*: 17 Jan. (1990).
- [5] Cottrell, P. R. and Fetties, M. E., US Patent 508 7792, 11 Feb., (1992).
- [6] Masson, J., Bonnier, M. and Delmon, B., *J. Chimie Phys.*, **76**, p. 458 (1979).
- [7] Zwahlen, A. G. and Agnew, J. B., *Ind Eng. Chem. Res.*, **31**, p. 2088 (1992).
- [8] Com Loc, L., Gaidai, N. A. and Gudkov, B. S., *Kinet. Katal.*, **27** (6), p. 1184 (1987).
- [9] Cortright, R.D. and Dumesic, J. A., *Appl. Catal. A: General*, **129**, p. 101 (1995).
- [10] Cortright, R. D., Levin, P. E. and Dumesic, J. A., *Ind Eng. Chem. Res.*, **37**, p. 1717 (1998).
- [11] Silvestre-Albero, J., Sanchez-Castillo, M. A., He, R., Sepulveda-Escribano, A., Rodriguez-Reinoso, F. and Dumesic, J. A., *Catal. Letters Chem.*, **37** (1-2), p. 17 (2001).
- [12] Airaksinen Sanna, M. K., Harlin M. Elina and Krause, A., Quti, I., *Ind Eng. Chem. Res.*, **41**, p. 5619 (2002).
- [13] Kumbilieva, K., Gaidai, N. A., Nekrasov, N. V., Petrov, L. and Lapidus, A. L., *Chem. Eng. J.*, **120**, p. 25 (2006).
- [14] Casanave, D., Fiaty, K., Dalmon, J. A. and Forissier, M., "Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes", Froment, G. F. and Wough, K.C. (Editors), Elsevier Science B. V. (1999).
- [15] Yoshida, Ramaswami and Hougen, *A.I.Ch.E.J.*, **8**, p. 5 (1962).