

بهینه‌سازی آماری با استفاده از طراحی مرکب مرکزی برای فرایند هیدروژن‌زدایی اکسایشی سوخت LPG بر روی Fe/HZSM-5 در حضور میدان الکتریکی خارجی

امین علمداری^۱ و رامین کریمزاده^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، amin.alamdari@modares.ac.ir

۲- دانشیار، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ramini@modares.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۶/۱۰، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۶/۷/۱۰، پذیرش: ۹۶/۷/۱۷)

چکیده: تغییر سطح فرمی در سطح کاتالیست بر فعالیت کاتالیستی اثر می‌گذارد. یک روش برای تغییر این سطح استفاده از میدان الکتریکی خارجی در فرایند کاتالیستی همگن است. در این پژوهش، HZSM-5 بارگذاری شده با اکسید فلز آهن در یک میدان الکتریکی خارجی با قدرت مناسب برای تجزیه و تحلیل فعالیت کاتالیزوری قرار داده شد. این پژوهش اولین گزارش ارائه شده برای اثر تشدید ژئولیت و میدان الکتریکی خارجی برای تولید اولفین است که فعالیت بالاتری نسبت به روش‌های معمول دارد. در میدان الکتریکی ولتاژ بالا، نوار انرژی منحرف می‌شود و انحراف نوار انرژی موجب افزایش فعالیت می‌شود. طراحی آزمایش CCD با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert 7.3 انجام شد تا ارتباط بین چهار متغیر فرایندی، یعنی دما، شدت جریان الکتریکی، فاصله دو الکترود و مقدار بارگذاری فلز، حاصل شود. مدل مربع برای متغیرهای پاسخ معنی‌دار بود. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که حداکثر مقدار بازده (۵۰/۴۲ درصد) را می‌توان در دمای ۶۶۲/۵ درجه سانتی‌گراد، شدت جریان الکتریکی ورودی ۷/۳۶ میلی‌آمپر، فاصله دو الکترود ۸ میلی‌متر و بارگذاری فلز ۳/۶۷ درصد وزنی به دست آورد.

کلیدواژگان: هیدروژن‌زدایی اکسایشی، سوخت گاز-مایع، اکسید آهن، میدان الکتریکی، HZSM-5

مقدمه

اولفین‌های سبک، شامل اتیلن و پروپیلن، مواد اولیه برای تولید مواد پلاستیکی، پلیمر مصنوعی و طیف گسترده‌ای از مواد شیمیایی، مانند اپوکسی اتان، بنزن، استایرن، پروپیلن اکسید و ایزوپروپیل بنزن، در صنایع پتروشیمی اند [۱، ۲]. روش معمول برای تولید اولفین‌ها شکست حرارتی بخار است. این روش دارای معایبی مانند مصرف انرژی بالا، انتشار گازهای گلخانه‌ای و گزینه‌پذیری پایین نسبت به محصول مورد نظر است [۲]. برخی از روش‌های دیگر عبارت‌اند از: شکست کاتالیزوری، شکست کاتالیزوری سیال، تکنولوژی تبدیل متانول به اولفین و ذغال سنگ به متانول به اولفین [۳]. هیدروژن‌زدایی اکسایشی آلکان‌ها شامل اکسیداسیون جزئی، هیدروژن‌زدایی اکسایشی و آموکسیداسیون به‌عنوان روشی جایگزین پیشنهاد شده است [۴]. در میان روش‌های پیشنهادی، هیدروژن‌زدایی اکسایشی گرم‌زاست و محصولات جانبی به راحتی جدا می‌شوند. هیدروژن‌زدایی اکسایشی تاکنون در صنعت استفاده نشده است [۵].

بر اساس تئوری الکترونی نیمه‌هادی‌ها، تحت تاثیر میدان الکتریکی، جذب بر روی سطوح کاتالیست افزایش می‌یابد؛ به‌طور هم‌زمان، فعالیت کاتالیستی تغییر می‌کند و ممکن است تغییر در سرعت واکنش تحت تاثیر میدان الکتریکی خارجی را انتظار داشته باشیم. تغییر در تابع کار یک نیمه‌هادی تحت تاثیر میدان الکتریکی خارجی مشاهده شده است [۶]. میدان الکتریکی جذب مولکول‌های مختلف را بر روی سطوح فلزی تغییر می‌دهد و باعث سازمان‌دهی دوباره توزیع الکترونی و تغییر در نیروی

اعمالی بر روی اجزای هسته می‌شود. سد انرژی پتانسیل با افزایش شدت میدان الکتریکی به تدریج کاهش می‌یابد. این سد حتی می‌تواند از بین برود [۷]. سطح فرمی یک جسم، یک کمیت ترمودینامیکی است و مفهوم آن کار ترمودینامیکی مورد نیاز برای اضافه کردن یک الکترون به جسم است. چندین شیوه برای تغییر دادن موقعیت سطح فرمی وجود دارد. یکی از آنها، تغلیظ یک کاتالیست با یون‌های دیگر است. روش دیگر قراردادن کاتالیست در میدان الکتریکی خارجی است. سرعت واکنش زمانی که کاتالیست در یک میدان الکتریکی خارجی با قطبیت مثبت قرار می‌گیرد، $V_s(E) > 0$ ، افزایش می‌یابد. انحراف باندهای انرژی که فعالیت کاتالیستی را تغییر می‌دهد یک تابع نسبتاً پیچیده از شدت میدان الکتریکی و خواص الکترونیکی یک نیمه‌هادی مفروض است. میدان الکتریکی یکنواخت در محدوده $5/14 \times 10^8$ تا $1/54 \times 10^{10}$ ولت بر متر درون حفره‌های زئولیت گزارش شده است [۸].

بیشتر واکنش‌های شیمیایی به دما و انرژی بالایی برای فعال شدن نیاز دارند. دماهای بالا باعث غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود. استفاده از یک میدان الکتریکی خارجی تا حدی این مشکل را حل می‌کند. تجزیه کاتالیستی اتانول در یک میدان الکتریکی بررسی شد [۹]. این اولین گزارش برای اثر تشدید کاتالیست و میدان الکتریکی بود. کاتالیست Pt/CeO₂ در غیاب میدان الکتریکی در دمای ۴۷۳ کلوین هیچ فعالیتی نداشت. اضافه کردن یک میدان الکتریکی به کاتالیست تجزیه متانول را ارتقا داد [۹]. ریفرمینگ بخار دما پایین متان توسط کاتالیست Ce_xZr_{1-x}O₂ در یک میدان الکتریکی در دمای پایین ۴۲۳ کلوین، که واکنش معمولی به‌سختی صورت می‌گیرد، انجام شد [۱۰]. درصد تبدیل متان به‌طور قابل توجهی با اعمال میدان ضعیف و موثر الکتریکی در بستر کاتالیستی افزایش یافت. در کاتالیست Ce_xZr_{1-x}O₂ شبکه اکسیژن نقش مهمی ایفا می‌کند. فعالیت بالای واکنش ریفرمینگ در حضور میدان الکتریکی منجر به خاصیت اکسایش-کاهش بالاتر کاتالیست شد. جفت شدن اکسایشی متان با استفاده از دی‌اکسیدکربن در یک میدان الکتریکی با کاتالیست La-ZrO₂ در دماهای خارجی پایین بررسی شد [۱۱]. جفت شدن اکسایشی متان با استفاده از دی‌اکسیدکربن به‌عنوان اکسیدکننده توسط چندین کاتالیست بر پایه La و Zr در یک میدان الکتریکی در دمای خارجی ۴۲۳ کلوین انجام شد. فعالیت بالاتر کاتالیست نسبت به واکنش کاتالیستی مرسوم با ۱۰ درصد مولی لانتان قرار گرفته در La-ZrO₂ در میدان الکتریکی حاصل شد. هرچند فعالیت کاتالیست برای واکنش مذکور تحت کاتالیست La-ZrO₂ در دمای ۱۱۷۳ کلوین بدون استفاده از میدان الکتریکی حاصل می‌شود، در صورت اعمال میدان الکتریکی، فعالیت کاتالیستی حتی در دمای ۴۲۳ کلوین بهبود می‌یابد. آزمایش‌ها نشان داد که کاتالیست ۵ درصد مولی La-ZrO₂ بیشترین فعالیت را دارد. فعالیت بیشتر با اثر تشدید کاتیون لانتان، ZrO₂ و میدان الکتریکی حاصل شد. واکنش جابه‌جایی گاز-آب برعکس کاتالیستی دما پایین به کمک یک میدان الکتریکی در دمای ۴۲۳ کلوین انجام شد [۱۲]. یک کاتالیست پلاتینی ارتقا داده شده بر روی لانتان بارگذاری شده بر روی اکسید زیرکونیوم (Pt/La-ZrO₂) بالاترین بازده را برای واکنش حتی در شرایط دما پایین نشان داد. آزمایش‌ها نشان داد که پلاتین بارگذاری شده، به‌عنوان یک سایت فعال برای واکنش، عمل می‌کند و لانتان جانشانی شده ساختار اکسید زیرکونیوم را تثبیت می‌کند. در فرایند، کاتالیست Pt/La-ZrO₂ بیشترین درصد تبدیل را برای دی‌اکسید کربن (۴۰/۶ درصد) با استفاده از جریان ۳ میلی‌آمپر نشان داد. تولید هیدروژن در دمای پایین ۴۲۳ کلوین توسط ریفرمینگ بخار کاتالیستی متان در یک میدان الکتریکی بررسی شد [۱۳]. کاتالیست‌های پلاتین ارتقا داده شده بر روی CeO₂، محلول جامد Ce_xZr_{1-x}O₂ و یک مخلوط فیزیکی از CeO₂ و عایق‌های دیگر (Al₂O₃·ZrO₂ یا SiO₂) برای الکتروریفرمینگ استفاده شدند. در میان این کاتالیست‌ها، کاتالیست پلاتین ساپورت شده بر روی محلول جامد Ce_xZr_{1-x}O₂ بیشترین فعالیت برای الکتروریفرمینگ در دمای ۵۳۵/۱ کلوین و درصد تبدیل ۴۰/۶ برای متان را نشان داد. نتایج نشان داد که برهم‌کنش بین الکترون‌ها، بارگذاری فلز و ساپورت کاتالیستی برای فعالیت کاتالیستی بالا بر روی الکتروریفرمینگ مهم است. فعالیت کاتالیستی الکتروریفرمینگ در ارتباط مستقیمی با جریان ورودی افزایش یافت. تبدیل متان با افزایش جریان ورودی حول هر کاتالیست افزایش یافت. ریفرمینگ خشک متان بر روی فلزات واسطه مختلف ساپورت شده بر روی کاتالیست‌های ZrO₂ در میدان الکتریکی خارجی انجام شد. 1wt%Ni/10 mol%La-ZrO₂ حتی در دمای ۴۲۳ کلوین، که واکنش‌های مرسوم

انجام نمی‌شوند، فعالیت کاتالیستی داشت. محصول گاز سنتز حتی در دمای پایین بازده بالایی داشت. فعالیت کاتالیستی در میدان الکتریکی خارجی به فشار جزئی دی اکسید کربن و ارتقای واکنش سطحی مربوط می‌شود [۱۴]. روش آنالیز پاسخ سطح (RSM)^۱ به صورت مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری برای بهبود، توسعه و بهینه‌سازی فرایندها با پیدا کردن رابطه صحیح بین پاسخ و مجموعه‌ای از متغیرهای مستقل است. روش پاسخ سطح شامل آزمایش‌های متوالی است [۱۵].

بهینه‌سازی پارامترهای فرایندی برای هیدروژن‌زدایی اکسایشی سوخت گاز-مایع با متغیرهای مستقل (میدان الکتریکی خارجی، اثر دما، شدت جریان الکتریکی، فاصله دو الکترود و مقدار فلز بارگذاری شده)، با روش طراحی مرکب مرکزی (CCD)^۲ توسط نرم‌افزار Design Expert Version 7.3 انجام شد. روش آنالیز پاسخ سطح روشی برای تعیین رابطه پارامترهای تجربی و مشاهدات است. محققان زیادی تاکنون روش‌های متفاوتی را برای تولید اولفین ارائه داده‌اند، اما تاکنون تولید اولفین در حضور میدان الکتریکی خارجی و خواص الکتروستاتیک حفرات کاتالیست‌های ژئولیتی مطالعه نشده است. داده‌های تجربی توسط یک مدل درجه دوم ارزیابی شد و به منظور معنادارای پارامترها تحلیل آماری ANOVA^۳ انجام شد. تابع مطلوب برای تعیین شرایط عملیاتی بهینه استفاده شد.

آزمایش و روش‌ها مواد آزمایشگاهی

NaZSM-5 از طریق سه بار تعویض یونی با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول یک مولار نیترات آمونیوم در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه ساعت به HZSM-5 تبدیل شد. سپس، توسط کاغذ صافی و قیف بوخنر^۴ به همراه پمپ خلا فیلتر شد و در نهایت با آب مقطر شست‌وشو و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در آن خشک شده و در نهایت نمونه‌ها در کوره در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد با جریان هوا به مدت ۵ ساعت تکلیس شد. نیترات آهن (Merck) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ ، برای بارگذاری اکسید فلز آهن بر روی HZSM-5 استفاده شد. بارگذاری اکسید فلز آهن توسط روش اشباع‌سازی مرطوب انجام شد. درصد بارگذاری براساس پنج سطح روش آنالیز پاسخ سطح در محدوده ۰/۵ تا ۷/۵ درصد وزنی متغیر بود. کاتالیست‌های بارگذاری شده با روش اشباع‌سازی مرطوب به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند و این نمونه‌ها در جریان هوا به مدت ۵ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تکلیس شدند. سوخت LPG^۵ به عنوان خوراک در واکنش شکست کاتالیستی استفاده شد. این سوخت از شرکت بوتان خریداری شد. ترکیب سوخت LPG در جدول ۱ ارائه شده است. این سوخت عمدتاً از پروپان (۴۶/۸ درصد وزنی)، نرمال بوتان (۳۰/۳ درصد وزنی) و ایزوبوتان (۲۱/۶ درصد وزنی) تشکیل شده است.

جدول ۱- ترکیب خوراک LPG (درصد وزنی)

Table 1- The feed composition of LPG (wt%)

LPG compositions (wt%)	Methane	Ethane	Propane	iso-Butane	n-Butane	trans-2-butene	1-butene	iso-butylene	sis-2-butene
(wt%)	0.10	0.20	46.8	21.6	30.3	0.26	0.28	0.20	0.26

تعیین مشخصات کاتالیست

ساختار کریستالی و بلورینگی هر کاتالیست توسط آنالیز XRD با استفاده از تشعشع Cu-K α با پتانسیل مولد ۴۰ کیلوولت و جریان مولد ۳۰ میلی‌آمپر در محدوده ۲ θ از ۵ تا ۸۰ درجه با گام ۰/۰۲ بررسی شد. شکل بلوری و اندازه کریستال‌ها توسط

1. Response surface method
2. Central composite design
3. Analysis of variance
4. Büchner funnel
5. Liquefied petroleum gas

Hitachi S-4800 SEM تعیین شد. از دستگاه FTIR مدل BRUKER model IFS 88 برای آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ (بر سانتی متر) استفاده شد. مساحت سطح ویژه کاتالیست و هم‌دماهای جذب-دفع نیتروژن توسط آنالیز BET با دستگاه Autosorb-1MP در دمای ۷۷ کلوین، تعیین شد. نقطه بار صفر (PZC) برای تعیین بار سطحی کاتالیست‌های مختلف مطالعه شد. برای اندازه‌گیری pH_{pzc}، در ابتدا، ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ نرمال NaCl آماده شد و pH آن بین ۱ تا ۶ توسط محلول ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید و ۰/۱ مولار محلول سود تنظیم شد. سپس، ۱۰۰ میلی‌گرم کاتالیست به محلول NaCl اضافه شد. محلول به مدت دو روز در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. در نهایت، نمودار pH اولیه برحسب pH نهایی رسم شد. pH ای که در آن مقدار اولیه با مقدار نهایی برابر می‌شود pH_{pzc} است [۱۶]. شکاف باند نوری^۱ توسط جذب بازتابی اسپکتروفوتومتر (Varian Cary 100) اندازه‌گیری شد. جذب در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بود. باند گپ براساس معادله ۱ محاسبه شد.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

که R درصد بازتاب است. شکاف باند برای کاتالیست‌های مختلف با رسم نمودار F برحسب انرژی (الکترون‌ولت) و برون‌یابی شیب نمودار حاصل شد [۱۷]. برای محاسبه سطح فرمی دو انتهای هر کاتالیست در دمای مختلف در یک مخزن گرمایشی عایق قرار داده شد. دما با استفاده از ترموکوپل‌های متصل به دماسنج دیجیتال ثبت می‌شد. همچنین، اختلاف ولتاژ توسط یک ولت‌متر اندازه‌گیری شد. تفاوت دما بین دو انتهای هر کاتالیزور باید کمتر از ۱۰ درجه سانتی‌گراد باشد. سطح فرمی برای n -type و p -type به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$p\text{-type semiconductor: } TQ_p e = (E_F - E_v) + 2kT \quad (2)$$

$$n\text{-type semiconductor: } -TQ_n e = (E_c - E_F) + 2kT \quad (3)$$

که E_F برابر با سطح فرمی است، E_v انرژی والانس، E_c انرژی نوار هدایت، e بار الکتریکی، k ثابت بولتزمن، T درجه حرارت مطلق (کلوین) و Q قدرت ترموالکتریک است که می‌تواند تقریباً برای تفاوت‌های کوچک دما به صورت زیر محاسبه شود [۱۸].

$$Q = -\frac{dV}{dT} = -\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right) = -\left(\frac{\Delta V}{T_2 - T_1}\right) \quad (4)$$

اندازه‌گیری ضریب هال^۲ در دمای اتاق با یک سیستم PPMS^۳ به دست آمد. در ۳۰۰ کلوین، غلظت بار حامل از $1/eR_H$ تعیین شده است، که e و R_H به ترتیب بار الکتریکی و ضریب هال اند [۱۹]. نمونه‌های دیسکی با قطر ۲۰ میلی‌متر و ضخامت ۳ میلی‌متر تهیه شد. هر کاتالیست بین دو دیسک دایره‌ای مسی قرار داده شد. امپدانس و زاویه فاز آن با تغییر فرکانس اعمال شده با استفاده از یک تحلیلگر امپدانس مدل Hewlett-Packard Model 4192A تعیین شد. بخش واقعی (ϵ') و بخش مجازی (ϵ'') ثابت دی الکتریک (ϵ^*) متناظر با امپدانس Z و زاویه فاز ϕ بوده و به صورت زیر محاسبه می‌شوند:

$$\epsilon' = \frac{Z_i}{2\pi f C_0 Z^2} \quad (5)$$

$$\epsilon'' = \frac{Z_r}{2\pi f C_0 Z^2} \quad (6)$$

که ϵ_0 ، A ، T ، C_0 ($C_0 = \epsilon_0 A/T$) و f ثابت دی‌الکتریک خلا، سطح کاتالیزور، ضخامت دیسک، ظرفیت الکتروود و فرکانس هستند. Z_i و Z_r بخش مجازی و واقعی از امپدانس مختلط‌اند، به طوری که $Z_i = Z \sin \phi$ و $Z_r = Z \cos \phi$ [۲۰].

1. Optic band gap
2. Hall
3. Physical property measurement system

آزمون‌های راکتوری

در تمامی آزمایش‌ها، یک لوله کوارتز به طول ۱۲۴ سانتی‌متر به‌عنوان راکتور جریانی استفاده شد. شکل ۱ طرحواره دستگاه آزمایشی را نشان می‌دهد. دو میله از جنس استیل ضدزنگ (با قطر داخلی ۱۲ میلی‌متر) در دو انتهای لوله کوارتز (با قطر داخلی ۱۳ و خارجی ۱۵ میلی‌متر) به‌عنوان الکترود برای اعمال میدان الکتریکی در بستر کاتالیستی استفاده شد. در دو حالت اعمال میدان الکتریکی و بدون اعمال میدان الکتریکی، ۱۰۰ میلی‌گرم از کاتالیست به‌همراه ۵۰۰ میلی‌گرم سیلیکا به راکتور کوارتز تزریق می‌شود. کاتالیست، ابتدا، در جریانی از نیتروژن در دمای واکنش پیش‌فعال می‌شود. خوراک LPG با دبی ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه همراه با دی اکسید کربن به‌عنوان اکسیدکننده با دبی ۴۰ سی‌سی بر دقیقه و نیتروژن با دبی ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به راکتور وارد می‌شود. محصولات خروجی از راکتور با استفاده از کروماتوگرافی گازی (7890A, Agilent) تحلیل شد. بازده محصولات اولفینی و گزینش‌پذیری و درصد تبدیل خوراک براساس روابط (۷) تا (۹) محاسبه شد:

$$\text{Conversion of LPG} = \frac{\text{weight of LPG reacted}}{\text{weight of LPG initial}} \quad (7)$$

$$\text{Yield of light species} = \text{The total wt\% of ethylene and propylene} \quad (8)$$

$$\text{Selectivity of light olefins} = \frac{\text{Yield of light species}}{\text{Conversion of LPG}} \quad (9)$$

شکل ۱ دستگاه آزمایشگاهی را برای فرایند هیدروژن‌زدایی اکسایشی سوخت گاز-مایع در حضور میدان الکتریکی خارجی نشان می‌دهد.

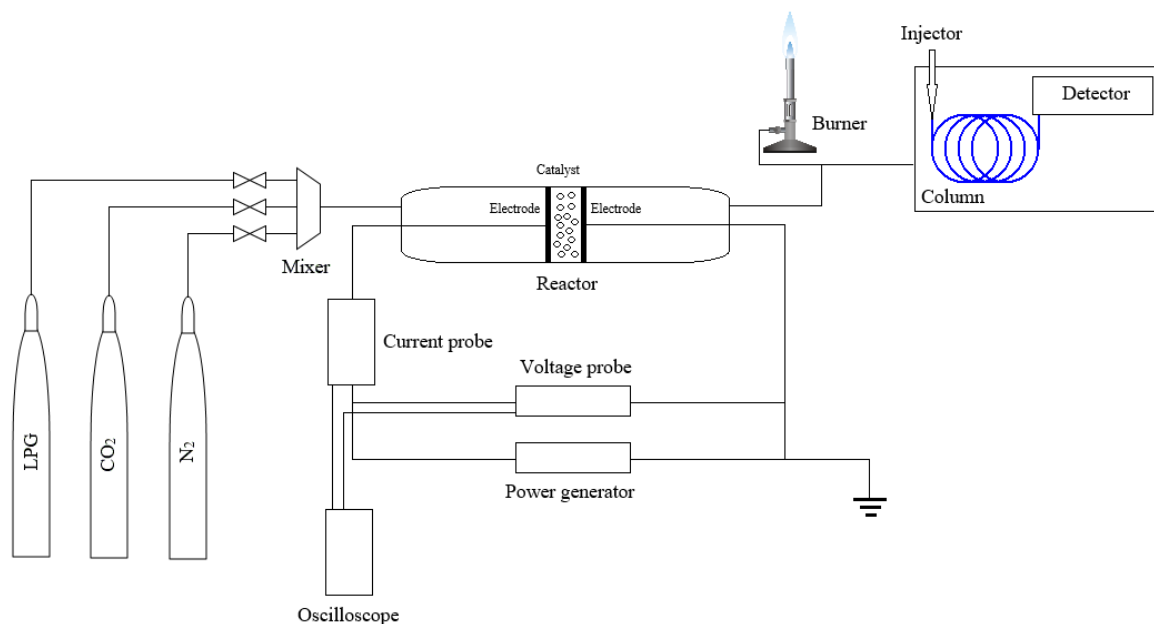


Figure 1- Setup of the experiment
شکل ۱- دستگاه آزمایشگاهی

طراحی مرکب مرکزی

به‌منظور مطالعه اثر میدان الکتریکی خارجی بر روی هیدروژن‌زدایی اکسایشی سوخت گاز-مایع و تعیین مقدار بهینه بازده اولفین، گزینش‌پذیری و تبدیل سوخت گاز-مایع، روش طراحی آزمایش مرکب مرکزی برای تعیین رابطه پاسخ‌ها با متغیرهای

فرایندی استفاده شد. پارامترهای فرایندی عبارت‌اند از: دما (A)، شدت جریان الکتریکی (B)، فاصله دو الکترود (C) و بارگذاری فلز (D). تعداد کلی آزمایش‌ها برای این مطالعه از رابطه (۱۰) محاسبه می‌شود [۲۱]:

$$n_e = 2^k + 2k + n_c \quad (10)$$

که k تعداد فاکتورهای فرایندی و n_c تکرار برای نقطه مرکزی است. این پنج پارامتر فرایندی با پنج سطح ۰، +۱، -۱، $\pm\alpha$ کدگذاری شده‌اند، و α از طریق معادله (۱۱) محاسبه می‌شود [۲۱]:

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (11)$$

پنج سطح برای هر فاکتور فرایندی از روش CCD در جدول ۲ ارائه شده است. نقطه مرکزی شش بار بررسی شد. پس، به‌طور کلی ۳۰ آزمایش وجود دارد. جدول ۴ ترتیب تصادفی آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. پاسخ‌ها بازده اولفین، درصد تبدیل سوخت گاز-مایع و گزینش‌پذیری هستند.

جدول ۲- سطوح آزمایشی و محدوده پارامترهای مستقل برای آزمایش‌ها در حضور میدان الکتریکی

Table 2- Experimental level coded and range of independent parameters

Operational parameters	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Temperature (K):X1	550	587.5	625	662.5	700
Electrical current (mA): X2	0	3	6	9	12
Gap distance (mm):X3	6	8	10	12	14
Amount of metal loading (%wt.):X4	0.5	2.25	4	5.75	7.5

یک معادله رگرسیون چندجمله‌ای درجه دوم برای ارتباط پاسخ‌ها به‌صورت تابعی از فاکتورها با معادله (۱۲) محاسبه می‌شود:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1, j \neq i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (12)$$

که Y پاسخ مدل، k تعداد پارامترهای فرایندی، β_0 ، β_j ، β_{ij} ، β_{ii} ضرایب برهم‌کنش، ضریب اثر خطی، ضریب اثر درجه دوم و ضریب ثابت‌اند [۲۱].

روش حداقل مربعات برای محاسبه ضرایب مدل از طریق معادله (۱۲) با استفاده از نرم‌افزار Design Expert (مدل ۷/۳) استفاده شد. برای ارزیابی معناداری آماری، تحلیل ANOVA (R^2 , $adjusted R^2$, F -test)، نمودارهای نرمال و تحلیل باقی‌مانده‌ها به‌کار گرفته شد. معناداری ضرایب رگرسیون با آزمون F با سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام شد [۲۲].

بحث و نتایج

مشخصه‌یابی کاتالیست‌های سنتز شده

شکل ۲ الگوی XRD را برای Na-ZSM-5، H-ZSM-5 و Fe/H-ZSM-5 نشان می‌دهد. ساختارها MFI^۱ بودند که بازتاب‌ها در زوایای ۸، ۸/۹، ۲۳/۱، ۲۳/۴ و ۲۴ قرار دارند. الگوی XRD نشان داد که هیچ تغییری در ساختار کریستالی HZSM-5 و HZSM-5 بارگذاری شده با آهن به‌علت اصلاح وجود ندارد و اکسید آهن به‌خوبی بر روی HZSM-5 بارگذاری شده است. دو پیک کوچک در ۳۳° و ۳۴° مربوط به فاز آهن است و کوچک‌بودن پیک‌های مربوط به فاز آهن نشان‌دهنده این است که آهن به‌صورت یکنواختی بر روی زئولیت توزیع شده است.

1. Mobil-five

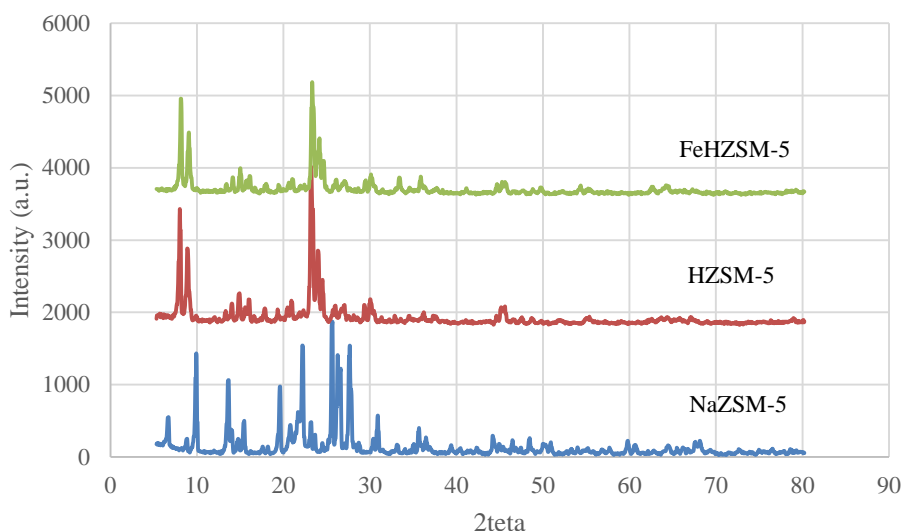


Figure 2- XRD patterns of the NaZSM-5, HZSM-5 and Fe/H-ZSM-5 zeolites
 شکل ۲- الگوی پراش XRD زئولیت‌های NaZSM-5، HZSM-5 و Fe/H-ZSM-5

عکس‌های SEM مربوط به Na-ZSM-5، H-ZSM-5 و Fe/H-ZSM-5 نشان داده شده در شکل ۳ از نوع زئولیت‌های دارای ساختار MFI (هگزگونال) هستند. تشکیل تعدادی کریستال‌های غیراز شش‌گوش به علت واکنش‌های هسته‌زایی ثانویه است. با مقایسه هر سه شکل، مشاهده می‌شود که ساختار زئولیت پایه پس از تبادل یون و اشباع‌سازی تغییر نکرده است که با نتایج XRD نیز سازگار است.

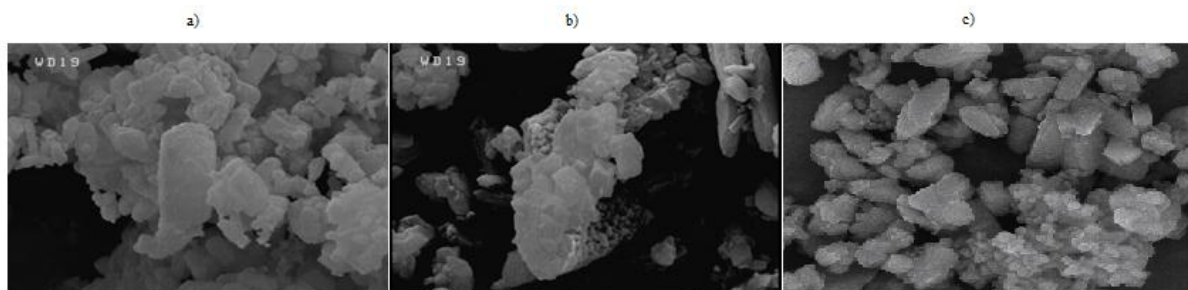


Figure 3- SEM images of the (a) NaZSM-5, (b) H-ZSM-5 and (c) FeHZSM-5 zeolites
 شکل ۳- تصاویر SEM زئولیت‌های الف) NaZSM-5، ب) HZSM-5 و ج) Fe/H-ZSM-5

شکل ۴ نمودار FTIR را برای NaZSM-5، H-ZSM-5 و Fe/H-ZSM-5 نشان می‌دهد. نواحی FTIR برای کاتالیست ZSM-5 شامل باندهای جذب ۱۲۲۵، ۱۰۹۳، ۹۷۰، ۵۵۰ و ۴۵۰ بر سانتی‌مترند که بیانگر کشش نامتقارن خارجی، کشش نامتقارن داخلی، کشش متقارن داخلی، لرزش حلقه‌ای ۵ عضوی و خم T-O است. باندهای جذب برای سه کاتالیست مشابه بودند. هیچ باندهای حول ۱۳۹۸ بر سانتی‌متر مشاهده نشد. بنابراین، همه یون‌های آمونیوم جذب شیمیایی شده در طول تبادل یون بعد از تکلیس به پروتون تبدیل شده بودند. باندهای FeHZSM-5 تغییر معناداری در جابه‌جایی فرکانس و یا کاهش در چارچوب نشان دادند. گروه‌های OH متصل به سایت‌های Al غیرچارچوب هشت‌وجهی به ترتیب در فرکانس‌های ۳۶۵۲/۴۷، ۳۶۵۶/۸۶ و ۳۶۶۵/۹۹ وجود دارند.

1. Fourier-transform infrared spectroscopy

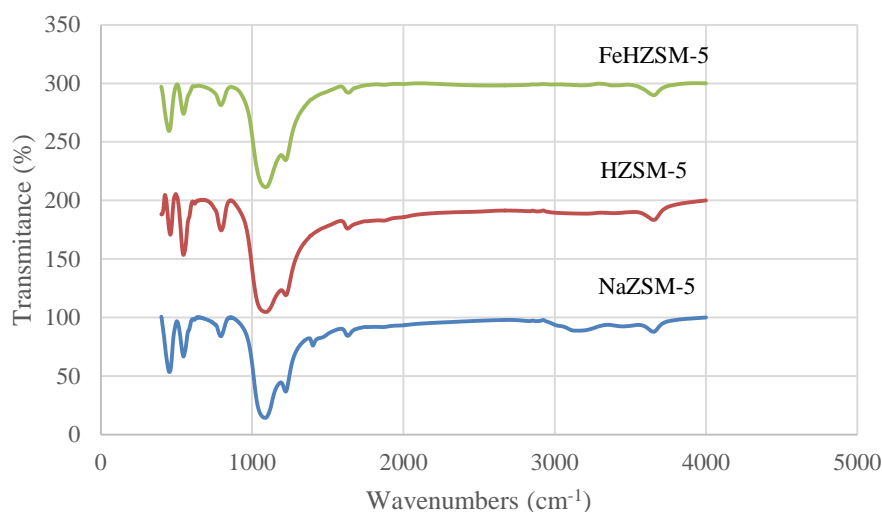


Figure 4- FTIR spectra of the NaZSM-5, H-ZSM-5 and FeH-ZSM-5

شکل ۴- نمودار FTIR برای NaZSM-5، H-ZSM-5 و Fe/H-ZSM-5

نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل اندازه سطح BET¹ برای هر کاتالیزور در جدول ۳ نشان داده شده است. زئولیت‌ها دارای سطح بالا و حجم حفره‌های مناسب‌اند. خواص فیزیکی و شیمیایی برای زئولیت‌های HZSM-5 و Fe/HZSM-5 به یکدیگر نزدیک‌اند و این امر نشان می‌دهد که پس از اصلاح NaZSM-5 و تبدیل آن به HZSM-5 و بارگذاری اکسید آهن بر روی HZSM-5 حفرات و سطح ویژه کاتالیست، تقریباً، ثابت مانده است. هم‌دمای جذب-دفع نیتروژن برای کاتالیست‌های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است که برای هر دو نمونه هم‌دمای نوع IV است.

جدول ۳- خواص فیزیکوشیمیایی زئولیت‌های تهیه شده

Table 3- Physicochemical properties of prepared zeolites

Sample	S _{BET} (m ² /g)	S _{mic} (m ² /g)	S _{EXT} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Average pore diameter (Å)
NaZSM-5	206.6	158.6	48.06	0.1125	0.08842	0.02408	21.55
HZSM-5	244.8	163.3	81.44	0.1319	0.09099	0.04091	21.18
FeHZSM-5	279.27	189.2	90.07	0.1756	0.0100057	0.075543	25.153

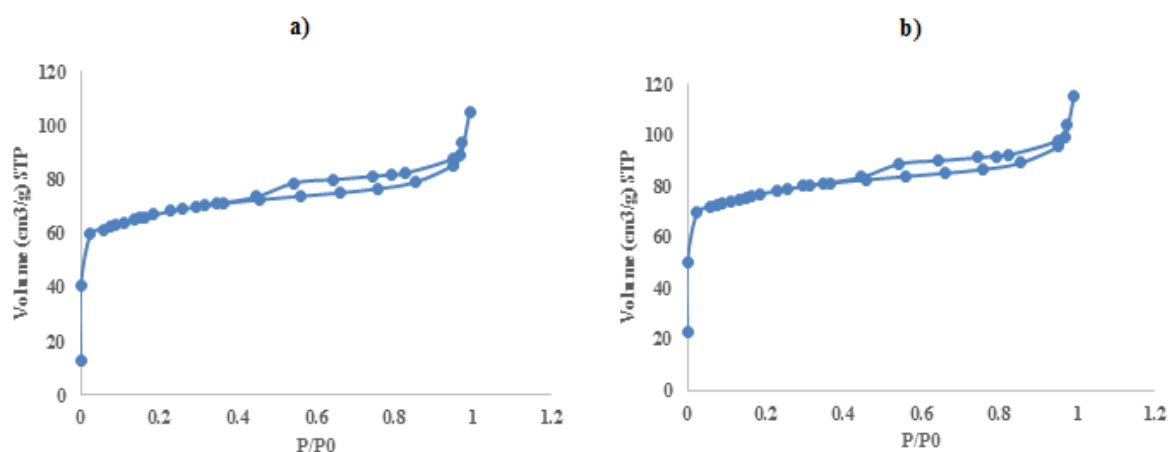


Figure 5- N₂ adsorption/desorption isotherms for (a) HZSM-5 and (b) Fe/HZSM-5 zeolites
شکل ۵- ایزوترم‌های جذب-دفع نیتروژن برای زئولیت‌های الف) HZSM-5 و ب) Fe/HZSM-5

1. Brunauer, Emmett, and Teller

تحلیل آماری

برای تعیین مدل‌های درجه دوم معنادار، که پاسخ‌های تجربی و متغیرهای مستقل را برازش می‌کنند، تحلیل واریانس (ANOVA) انجام شد. ضرایب مدل، مقادیر F ، احتمالات معنادار و مقادیر R^2 ارزیابی شدند. F آماری برای بررسی اینکه مدل‌های رگرسیون برای تشریح داده‌های مشاهده شده مناسب‌اند، استفاده شد. R^2 آماری، همچنین، برای درصد تغییر پارامتر بهینه‌ای که با مدل توضیح داده شد، تحلیل شد. در نهایت، نمودارهای احتمال نرمال باقی‌مانده‌ها و نمودارهای باقی‌مانده‌ها برحسب پاسخ‌های پیش‌بینی شده برای بررسی تناسب مدل بررسی شد. نمودارهای سطحی و کانتور، برای نشان دادن اینکه یک متغیر پاسخ چگونه به دو فاکتور برمبنای معادله مدل مرتبط می‌شود، استفاده شد. جدول ۴ ماتریس طراحی ترکیبی پنج‌سطحی و مقادیر توابع پاسخ را نشان می‌دهد.

جدول ۴- ماتریس طراحی ترکیبی پنج‌سطحی و مقادیر توابع پاسخ

Table 4- Central composite design of four independent parameters

Run	Temperature (K):X1	Electrical current (mA): X2	Gap distance (mm):X3	Amount of metal loading (%wt.):X	Olefin yield	LPG conversion	Olefin selectivity
1	662.50	3.00	8.00	2.25	39.58	68.29	57.95
2	625.00	6.00	10.00	4.00	43.24	78.86	54.83
3	587.50	3.00	12.00	2.25	22.05	48.46	45.5
4	625.00	6.00	10.00	4.00	44.52	79.36	56.09
5	587.50	9.00	8.00	5.75	35.38	66.09	53.53
6	625.00	12.00	10.00	4.00	46.23	84.05	48
7	625.00	6.00	10.00	4.00	42.03	75.22	55.87
8	662.50	3.00	12.00	5.75	33.3	56.98	62.43
9	550.00	6.00	10.00	4.00	27.91	75.05	37.18
10	625.00	6.00	10.00	7.50	50.32	80.32	63.92
11	662.50	9.00	12.00	2.25	39.13	81.7	47.89
12	625.00	6.00	10.00	4.00	44.94	81.23	55.32
13	587.50	3.00	12.00	5.75	29.54	51.34	57.53
14	662.50	9.00	8.00	5.75	44.86	75.11	59.72
15	587.50	9.00	8.00	2.25	37.38	64.41	58.03
16	625.00	6.00	14.00	4.00	36.9	72.28	51.05
17	625.00	6.00	6.00	4.00	45.04	66.53	67.69
18	625.00	6.00	10.00	4.00	43.12	78.32	55.05
19	662.50	9.00	8.00	2.25	46.81	73.79	63.43
20	625.00	6.00	10.00	4.00	42.53	77.09	55.16
21	587.50	3.00	8.00	2.25	30.21	44.5	67.88
22	662.50	9.00	12.00	5.75	37.4	62.71	59.63
23	700.00	6.00	10.00	4.00	50.86	92.03	55.26
24	625.00	0.00	10.00	4.00	28.49	43.56	65.4
25	587.50	9.00	12.00	2.25	33.05	75.22	38.28
26	662.50	3.00	12.00	2.25	36.9	75.32	48.99
27	625.00	6.00	10.00	0.50	27.87	53.8	51.8
28	587.50	3.00	8.00	5.75	30.52	50.19	60.8
29	662.50	3.00	8.00	5.75	42.87	70.57	60.74
30	587.50	9.00	12.00	5.75	33.59	79.82	42.08

معادلات (۱۳) تا (۱۵) رابطه بین پاسخ و متغیرهای مستقل را نشان می‌دهند:

$$\begin{aligned} \text{Yield} = & -421.62140 + 1.06474A + 8.87719B + 7.14683C + 16.89294D \\ & - 6.40556E - 0.03AB - 0.010108AC - 9.83810E - 0.03AD + 1.35417E \\ & - 0.03BC - 0.15036BD + 0.054464CD - 6.06444E - 0.04A^2 - 0.28990B^2 \\ & - 0.11414C^2 - 1.30378D^2 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{Conversion} = & -295.59255 - 0.16899A + 29.56335B + 35.13446C + 56.11520D \\ & - 0.038278AB - 0.033917AC - 0.046267AD + 0.22396BC - 0.046429BD \\ & - 0.72893CD + 8.43556E - 0.04A^2 - 0.41639B^2 - 0.58688C^2 - 2.59020D^2 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \text{Selectivity} = & -231.34618 + 1.58927A - 13.43064B - 28.16936C - 20.93650D \\ & + 0.022431AB + 0.028290AC + 0.019051AD - 0.14469BC - 0.16490BD \\ & + 0.95579CD - 1.60120E - 003A^2 + 0.040797B^2 + 0.25886C^2 + 0.21465D^2 \end{aligned} \quad (15)$$

نتایج تحلیل ANOVA در جدول ۵ خلاصه شده است. مدل استفاده شده به طور موفقیت آمیزی پاسخها را پیش بینی می کند. جدول ۶ مجموع مربعات، خطای استاندارد، مقدار F و مقدار P را به صورت خلاصه ارائه می دهد. مقدار P مقدار محتمل استفاده شده برای تعیین اثر، در مدلی که از نظر آماری معنادار است، را نشان می دهد. در مقدار کمتر P، معناداری بیشتر است. برای معنادار شدن آماری در سطوح اطمینان ۰.۹۵٪ و ۰.۹۹٪، مقدار P به ترتیب باید کمتر یا برابر با ۰/۰۵ و ۰/۰۱ باشد [۲۳]. آزمون آماری فیشرز^۱ به منظور تعیین اهمیت هر فاکتور، که درجه معناداری براساس مقدار نسبت F ارزیابی می شود، به کار گرفته می شود [۲۴]. برای این منظور، مقادیر F در جدول ۴ و ۵ نشان داده شده است و باید با مقادیر F فیشرز (F_{Cr}) مقایسه شود. اگر مقدار F بزرگتر از F_{Cr} باشد، آزمون آماری در سطح اطمینان انتخاب شده معنادار است.

ضریب تعیین (R²) سهم تغییرات کلی تشریح شده با مدل را اندازه می گیرد و پیشنهاد می کند که برای یک برازش خوب R² باید نزدیک ۱ و حداقل ۰/۸ باشد. R² تنظیم شده یک کمیت آماری است که برای اندازه مدل تنظیم شده است؛ یعنی تعداد فاکتورها. مقادیر بیشتر از ۰/۹ بیان می کند که مدل رگرسیون فرایند را به خوبی توضیح می دهد [۲۵]. مقادیر R² برای بازده اولفین ۰۴/۹۶، درصد تبدیل ۶۵/۹۵ و گزینش پذیری ۷۰/۹۵ درصد بودند. به علاوه، مقدار R² تنظیم شده در توافق با مقدار R² با در نظر گرفتن اندازه نمونه و تعداد متغیرها و عبارتهای آماری بر مبنای درجه های آزادی هستند. در این پژوهش، R² تنظیم شده برای بازده ۳۵/۹۲، درصد تبدیل ۵۹/۹۱ و گزینش پذیری ۷۲/۹۱ بودند که خیلی نزدیک به مقادیر R² متناظر بودند که نشان دهنده توافق خوب بین پاسخهای تجربی و پیش بینی شده است. این نشان می دهد که مدل استفاده شده برای پیش بینی پاسخها قابل اعتبار است. مقایسه مقادیر پیش بینی شده و داده های واقعی در شکل ۶ نشان داده شده است. دیده می شود که پاسخهای پیش بینی شده در توافق خوبی با داده های تجربی اند.

معناداری مدل، همچنین، توسط مقادیر F و P بررسی شد. مقادیر بزرگتر F و کوچکتر P به معنای این است که مدل کاربردی معنادارتر است. مقدار F حاصل شده برای بازده، گزینش پذیری و درصد تبدیل به ترتیب ۴۲/۱۰۴ و ۹۳/۲۳ و ۵۶/۲۳ بودند. دیده می شود که مقدار F حاصل شده برای بازده، درصد تبدیل و گزینش پذیری خیلی بیشتر از مقدار F فیشرز (۳۷/۲) بودند، که به موجب آن سازگاری و تطابق مدل در تشریح فرایند کاتالیستی را نشان می دهد. ارزیابی باقی مانده ها می تواند به عنوان ابزار مناسبی برای نشان دادن مناسب بودن مدل استفاده شود. این تحلیل شامل شناسایی داده های خارج از محدوده و بررسی نمودارهای تشخیصی مانند احتمالات نرمال و نمودار باقی مانده است. نمودارهای احتمال نشان می دهد که باقی مانده ها از یک توزیع نرمال پیروی می کنند یا نه. بهترین روش برای چک کردن فرضیه نرمال بودن، ایجاد نمودار احتمال نرمال باقی مانده ها است. اگر نقاط داده ها بر نمودار خیلی نزدیک به خط مستقیم باشند، آنگاه داده ها به طور نرمال توزیع شده اند. نمودارهای احتمال نرمال باقی مانده ها برای بازده تولید اولفین، درصد تبدیل خوراک و گزینش پذیری در شکل ۷ نشان داده شده است. همچنان که در شکل نشان داده شده است، باقی مانده ها به طور نرمال، مشابه یک خط راست، توزیع شده اند.

جدول ۵- ANOVA برای مدل های پاسخ سطح درجه دوم
Table 5- ANOVA for response surface quadratic models

source	df	yield			selectivity			conversion		
		sum of squares	F-value	P-value	sum of squares	F-value	P-value	sum of squares	F-value	P-value
Model	14	1275.44	104.42	< 0.0001	1717.69	23.93	< 0.0001	5118.82	23.56	< 0.0001
Residual	15	13.09			76.90			232.76		
Total	29	1288.52			1794.59			5351.58		

1. Fishers

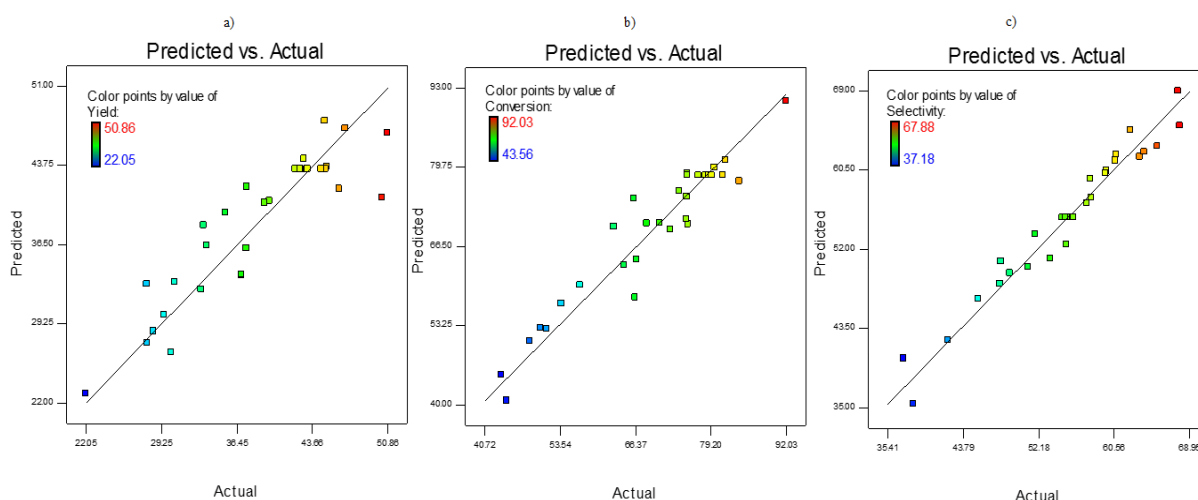


Figure 6- comparison between experimental and predicted a) yield b) conversion and c) selectivity

شکل ۶- مقایسه نتایج تجربی (الف) بازده اولفین، (ب) درصد تبدیل خوراک، (ج) گزینش پذیری با مقادیر پیش‌بینی شده براساس مدل CCD

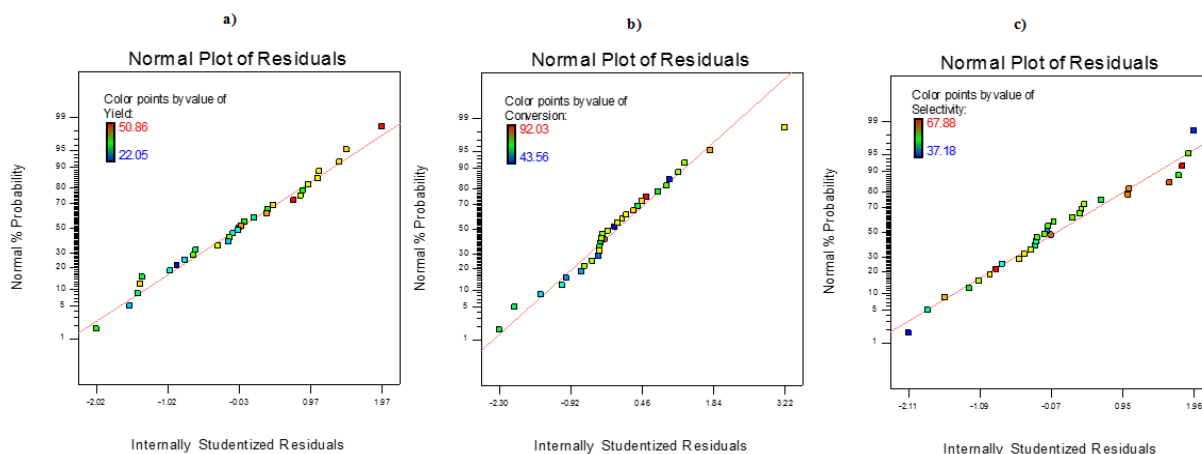


Figure 7- Normal probability plots for a) yield b) conversion and c) selectivity

شکل ۷- نمودارهای احتمال نرمال برای (الف) بازده اولفین، (ب) درصد تبدیل خوراک و (ج) گزینش پذیری

اثر متغیرها و برهم‌کنش آن‌ها بر روی بازده اولفین، درصد تبدیل خوراک و گزینش پذیری

خطای استاندارد، مقادیر F و p محاسبه شده و سطوح معنادار در جدول ۶ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که ضرایب خطی A، B، C و D، برهم‌کنش‌های دوتایی AB، AC، AD و BD برای بازده تولید اولفین همگی معنادارند. بنابراین، چنین استنباط می‌شود که پارامترهای آماری معنادار اثرات خطی دما، شدت جریان الکتریسیته، فاصله دو الکترود و مقدار بارگذاری فلز و اثرات برهم‌کنشی دما-شدت جریان و شدت جریان-فاصله دو الکترود، شدت جریان-درصد بارگذاری فلز و دما-بارگذاری فلزند. برای درصد تبدیل خوراک مشاهده می‌شود که ضرایب خطی دما، شدت جریان الکتریسیته، بارگذاری فلز و ضریب برهم‌کنش دما-شدت جریان، دما-فاصله دو الکترود، دما-بارگذاری فلز و فاصله دو الکترود-مقدار بارگذاری فلز معنادارند و در نهایت برای گزینش پذیری تمامی اثرات خطی و ضریب برهم‌کنش دما-شدت جریان، دما-فاصله دو الکترود، دما-بارگذاری فلز و فاصله دو الکترود-مقدار بارگذاری فلز معنادارند.

جدول ۶- ضرایب تخمین زده شده و مقادیر F, t و P

Table 6- Coefficient of regression, standard error, F and P value

Term	Standard Error			F-value			P-value		
	Y	X	S	Y	X	S	Y	X	S
A-Temperature	0.40	0.80	0.46	504.21	37.64	43.68	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
B-Electric current	0.40	0.80	0.46	117.64	101.25	44.56	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
C-Gap distance	0.40	0.80	0.46	132.49	2.43	103.91	< 0.0001	0.1397	< 0.0001
D-Metal loading	0.40	0.80	0.46	13.17	5.64	22.62	0.0052	0.0314	0.0003
AB	0.50	0.98	0.57	10.75	19.12	19.87	0.0051	0.0005	0.0005
AC	0.50	0.98	0.57	13.31	6.67	14.05	0.0024	0.0208	0.0019
AD	0.50	0.98	0.57	5.66	9.51	4.88	0.0310	0.0076	0.0432
BC	0.50	0.98	0.57	0.91	1.86	2.35	0.3545	0.1925	0.1459
BD	0.50	0.98	0.57	5.64	0.061	2.34	0.0314	0.8079	0.1470
CD	0.50	0.98	0.57	2.60	6.71	34.93	0.1274	0.0205	< 0.0001
A ²	0.38	0.75	0.43	1.92	2.49	27.13	0.1857	0.1356	0.0001
B ²	0.38	0.75	0.43	221.80	24.82	0.72	< 0.0001	0.0002	0.4091
C ²	0.38	0.75	0.43	7.97	9.74	5.74	0.0128	0.0070	0.0301
D ²	0.38	0.75	0.43	513.11	111.23	2.31	< 0.0001	< 0.0001	0.1492

نقشه‌های سه‌بعدی و کانتورهای متناظر براساس مدل تابع چندجمله‌ای به منظور تحلیل اثر پارامترهای عملیاتی بر روی هر سه پاسخ رسم شده‌اند. نقشه‌های پاسخ سطح (3D) و کانتورهای مربوطه می‌توانند در فهم اثرات متغیرهای مستقل انتخاب شده مفید باشند. نمودارهای پاسخ سطح می‌تواند به عنوان روشی برای پیش‌بینی بازده تولید اولفین، درصد تبدیل و گزینش پذیری برای مقادیر مختلفی از متغیرهای آزمایش شده در نظر گرفته شود. همچنین، نمودارهای کانتورها برای تشخیص نوع برهم‌کنش بین متغیرهای مورد مطالعه کمک‌کننده است. شکل ۸ و ۹ و ۱۰ نمودارهای سطح پاسخ و کانتور را برای هر سه پاسخ نشان می‌دهند.

شکل ۸-a و b نمودار کانتور و پاسخ سطح برای برهم‌کنش بین دما و شدت جریان الکتریکی را، زمانی که فاصله دو الکترود و درصد بارگذاری فلز به ترتیب ۱۰ میلی‌متر و ۴ درصد وزنی‌اند، برای بازده تولید اولفین و درصد تبدیل خوراک نشان می‌دهد. بازده تولید اولفین و درصد تبدیل خوراک با افزایش شدت جریان الکتریکی و دما افزایش می‌یابد. این امر با مقدار F برای بازده تولید اولفین قابل تایید است. شکل ۸-c اثر برهم‌کنشی را برای گزینش‌پذیری نشان می‌دهد و تایید می‌کند که گزینش‌پذیری با افزایش دما و کاهش شدت جریان افزایش می‌یابد.

شکل ۹-a نمودار کانتور و پاسخ سطح برای برهم‌کنش بین شدت جریان الکتریکی و درصد وزنی بارگذاری فلز را، زمانی که فاصله دو الکترود و دما به ترتیب ۱۰ میلی‌متر و ۶۲۵ درجه سانتی‌گرادند، برای بازده تولید اولفین نشان می‌دهد. همچنان که از شکل دریافت می‌شود، بازده تولید اولفین در شدت جریان الکتریکی و درصد بارگذاری میانه افزایش می‌یابد و طبق شکل ۹-b درصد تبدیل خوراک با افزایش شدت جریان الکتریکی و درصد بارگذاری میانه افزایش می‌یابد. شکل ۹-c نمودار کانتور و پاسخ سطح برای برهم‌کنش بین شدت جریان الکتریکی و درصد وزنی بارگذاری فلز را، زمانی که فاصله دو الکترود و دما به ترتیب ۱۰ میلی‌متر و ۶۲۵ درجه سانتی‌گرادند، برای گزینش‌پذیری نشان می‌دهد. گزینش‌پذیری با کاهش شدت جریان الکتریکی و افزایش درصد بارگذاری فلز افزایش می‌یابد.

شکل ۱۰-a نمودار کانتور و پاسخ سطح برای برهم‌کنش بین شدت جریان الکتریکی و فاصله دو الکترود را، زمانی که دما و درصد وزنی بارگذاری فلز به ترتیب ۶۲۵ درجه سانتی‌گراد و ۴ درصد وزنی‌اند، برای بازده تولید اولفین نشان می‌دهد. همچنان که از شکل دریافت می‌شود، بازده تولید اولفین با افزایش شدت جریان الکتریکی و کاهش فاصله دو الکترود افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند به علت اثر تشدید میدان الکتریکی خارجی میدان الکتروستاتیک درون حفره‌های ژئولیت باشد. طبق شکل ۱۰-b، درصد تبدیل با افزایش همزمان شدت جریان و فاصله افزایش می‌یابد و طبق شکل ۱۰-c گزینش‌پذیری با کاهش شدت جریان الکتریکی و فاصله دو الکترود افزایش می‌یابد.

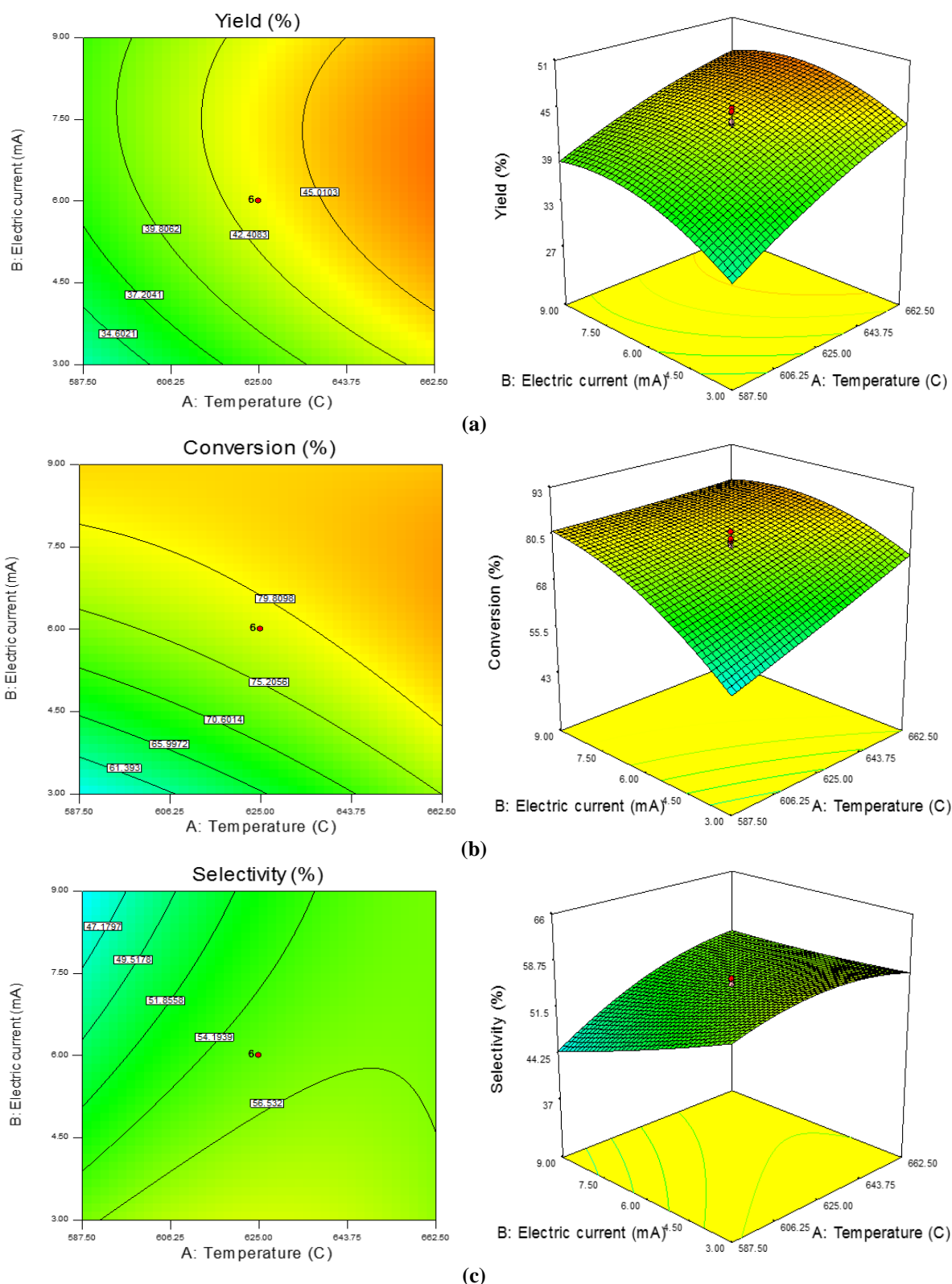


Figure 8- the response surface and contour plots as a function of the temperature and electrical current whereas the gap distance and metal loading are constant at 10 mm and 4wt%, respectively for a) olefin yield, b) LPG conversion and c) selectivity

شکل ۸- پاسخ سطح و نمودارهای کانتور به صورت تابعی از دما و شدت جریان الکتریکی، در حالی که فاصله دو الکترود و بارگذاری دو فلز در ۱۰ میلی‌متر و ۴ درصد وزنی ثابت‌اند برای الف) بازده اولفین، ب) درصد تبدیل خوراک و ج) گزینش‌پذیری

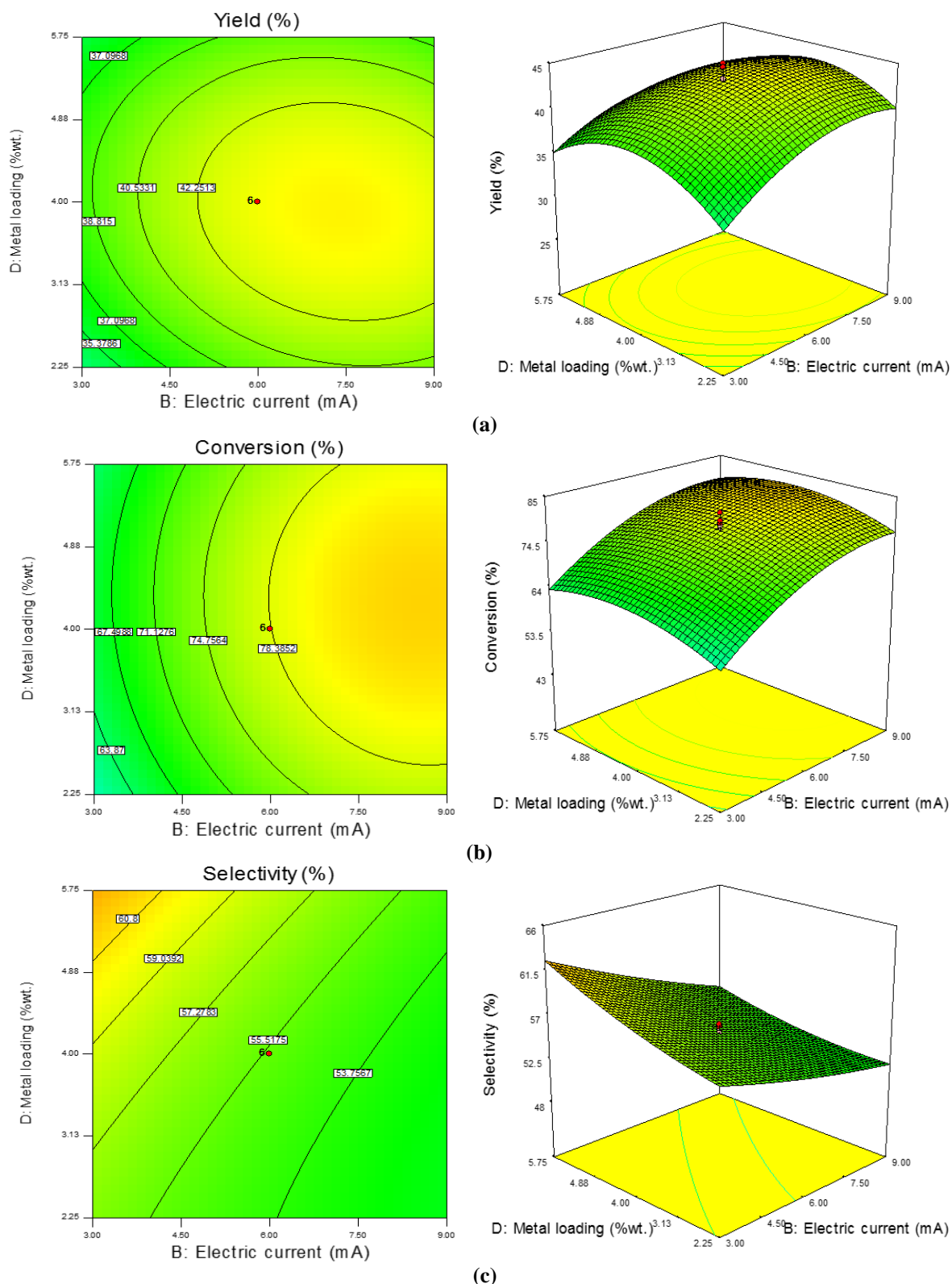


Figure 9- the response surface and contour plots as a function of the electrical current and metal loading whereas the temperature and gap distance are constant for a) olefin yield, b) LPG conversion and c) selectivity

شکل ۹- پاسخ سطح نمودارهای کانتور به صورت تابعی از شدت جریان الکتریکی و بارگذاری فلز، در حالی که دما و فاصله دو الکترود در ۶۲۵ درجه سانتی گراد و ۱۰ میلی متر ثابت اند برای الف) بازده الفین، ب) درصد تبدیل خوراک و ج) گزینش پذیری

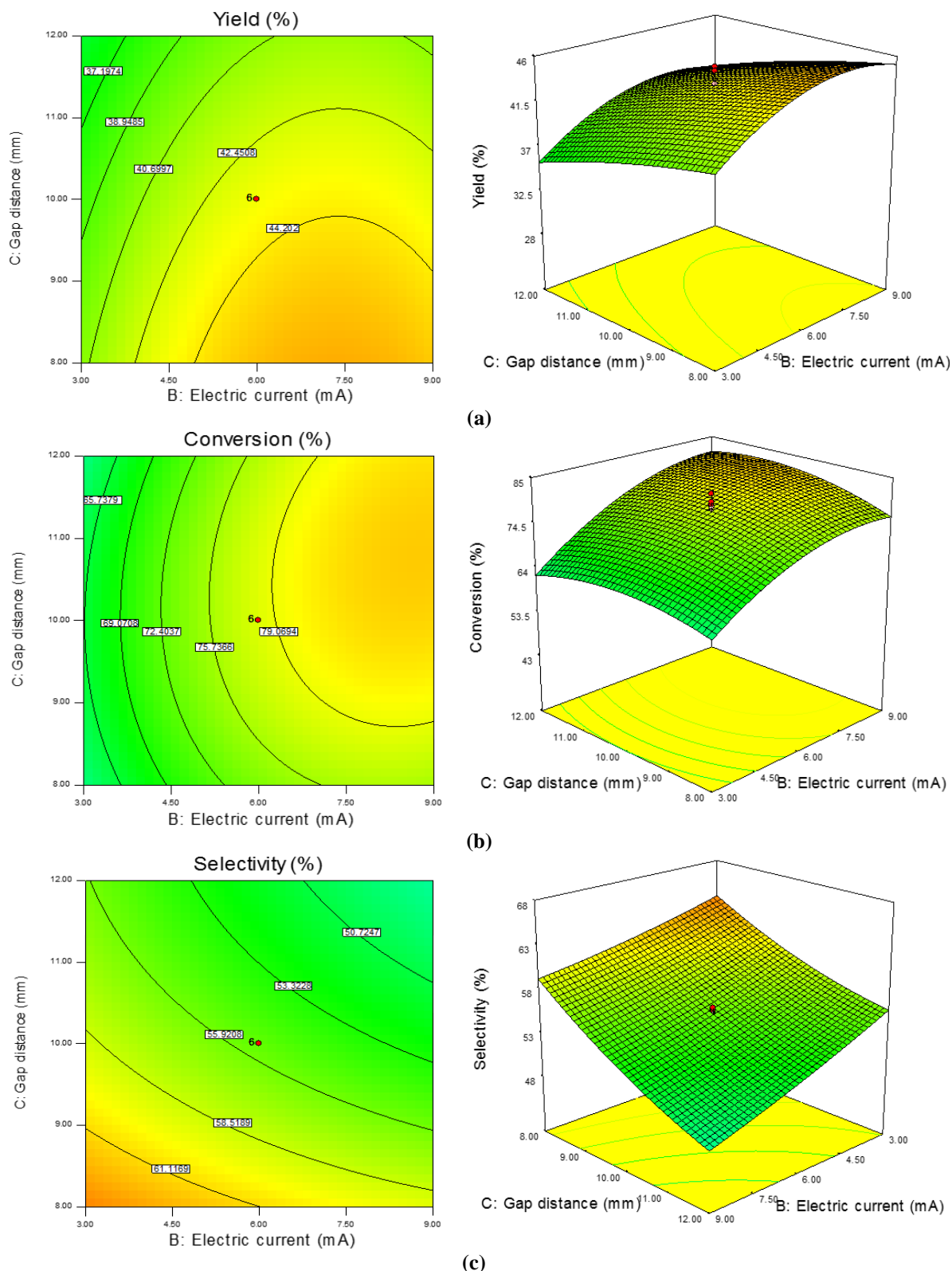


Figure 10- the response surface and contour plots as a function of the electrical current and gap distance whereas the temperature and metal loading constant for a) olefin yield, b) LPG conversion and c) selectivity

شکل ۱۰- پاسخ سطح نمودارهای کانطور به صورت تابعی از شدت جریان الکتریکی و فاصله دو الکترود، در حالی که دما و بارگذاری دو فلز در ۶۲۵ درجه سانتی گراد و ۴ درصد وزنی ثابت اند برای الف) بازده الفین، ب) درصد تبدیل خوراک و ج) گزینش پذیری

ارتباط بین فعالیت و خواص الکتریکی

PZC اسیدیته یک کاتالیزور را در محلول آبی، از طریق اجزای بارداری که جذب شده‌اند، نشان می‌دهد. اگر اجزا H^+ یا OH^- باشد، PZC، pH ای است که بار خالص سطح کاتالیزورها صفر است. رابطه بین PZC و سطح فرمی اکسید عایق محاسبه شده است. مولینز رابطه غیرخطی PZC و سطح فرمی را با استفاده از اصول شیمیایی کوانتومی بررسی کرد. هنگامی که E_f (سطح فرمی) در ناحیه باند گپ به سمت بالا حرکت می‌کند، کاتالیزور دارای ویژگی پایه لوئیس بیشتر است و تراکم الکترون روی سطح افزایش می‌یابد. برای ایجاد تعادل، PZC افزایش می‌یابد و منجر به افزایش pH محلول می‌شود، تا اینکه باعث می‌شود که OH^- بیشتری به سطح برای جبران H^+ بیشتر به سطح حرکت کند. دانسیته الکترون‌های سطحی (n) به‌طور نمایی با تغییر در سطح فرمی تغییر می‌کند. در نیمه هادی n-type، سطح تمایل به از دست دادن الکترون دارد و این امر با افزایش جذب OH^- و یا کاهش H^+ جذب شده انجام می‌شود. n با PZC به‌صورت لگاریتمی تغییر می‌کند و PZC رابطه خطی با E_f دارد. از سوی دیگر، هر تغییری در E_f موجب تغییر در PZC شد، زیرا E_f پتانسیل شیمیایی الکترون‌ها در سطح کاتالیست و pH پتانسیل شیمیایی OH^- یا H^+ در محلول است و در pH_{PZC} تعادل بین کاتالیزور جامد و فازهای آبی وجود دارد [۲۶].

در میدان الکتریکی خارجی، باندهای انرژی خم می‌شوند و موقعیت سطح فرمی با توجه به معادله (۱۶) تغییر می‌یابد.

$$F_s^-(E) = F_s^- + V_s(E) \quad (16)$$

که $F_s^-(E)$ مکان سطح فرمی در میدان الکتریکی خارجی، E شدت میدان الکتریکی، F_s^- مکان سطح فرمی در غیاب میدان الکتریکی و $V_s(E)$ انحراف باند انرژی به علت وجود میدان الکتریکی است. هنگامی که کاتالیزور در میدان الکتریکی خارجی قرار می‌گیرد، سرعت واکنش افزایش می‌یابد [۸]. خم شدن نوارهای انرژی، $V_s(E)$ ، یک تابع پیچیده از شدت میدان الکتریکی خارجی و ویژگی الکترونیکی کاتالیزور است. این رابطه به شرح زیر است:

$$V_s(E) = ELq \quad (17)$$

که q بار الکتریکی و L طول غربالگری دبی است که با غلظت حامل جریان (p) و ثابت دی‌الکتریک کاتالیزور تعیین می‌شود.

$$L = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{q^2 p} \right) \quad (18)$$

در رابطه بالا، T دما، k ثابت استفان بولتزمن، ϵ و ϵ_0 به ترتیب ثابت دی‌الکتریک کاتالیزور و خلاء است. جدول ۷ سطح فرمی و خواص الکتریکی را نشان می‌دهد. همان‌طور که نشان داده است، در حضور میدان الکتریکی سطح فرمی افزایش یافت و منجر به افزایش بازده اولفین شد. شکاف باند با فعالیت کاتالیزوری رابطه دارد. یک رابطه قوی بین باند گپ، به‌عنوان شاخصی از حرکت اجزا در شبکه زئولیت‌های مختلف با بازده اولفین وجود دارد. باند گپ اکسید فلزی در حقیقت معیاری از توانایی کاتالیست برای فعال‌سازی اکسیژن‌های شبکه کاتالیست است [۲۷].

شکل ۱۱ جذب را نسبت به طول موج نشان می‌دهد و شکل ۱۲ $F(R)$ را در برابر E ، که شیب در شکل ۱۲ منجر به شکاف باند می‌شود. فعال‌سازی اکسیژن شبکه و تحرک گونه‌های اکسیژن سطح و شبکه عوامل مهمی در تعیین قابلیت انتخاب اولفین‌ها در هیدروژن‌زدایی اکسایشی آلکان‌هایند [۲۸]. همان‌طور که در جدول ۷ نشان داده شده است، رابطه بین تولید اولفین و شکاف باند وجود دارد. بازده اولفین با کاهش در شکاف باند نوری افزایش می‌یابد، انتقال اکسیژن شبکه با کاهش شکاف باند نوری افزایش می‌یابد و این امر منجر به جدا شدن بیشتر هیدروژن از گونه‌های اتیل و پروپیل برای تولید الفین می‌شود [۲۹]. افزایش در شکاف باند باعث کاهش سرعت نفوذ اکسیژن سطحی به فضای شبکه کاتالیست‌های مختلف شده و اجزای اکسیژن الکتروفیلی جذب سطحی شده افزایش می‌یابند.

جدول ۷- رابطه بین خواص الکتریکی و فعالیت کاتالیستی

Table 7- The relation between electrical property and catalytic activity.

Catalyst	PZC	Band gap (eV)	F(eV)	$\epsilon(-)$	$P(\times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$	$F^E(\text{eV})$	Yield (%)
HZSM-5	1.7	2.95	0.64	1.7	3.31	0.68	18.03
0.5 wt.% Fe/HZSM-5	2.5	2.7	0.85	2.62	3.75	1.05	27.87
2.25 wt.% Fe /HZSM-5	3.2	2.5	0.98	3.03	3.95	1.24	33.18
4 wt.% Fe /HZSM-5	3.8	2.35	1.14	3.27	4.32	1.47	45.52
5.75 wt.% Fe /HZSM-5	4.2	2	1.32	3.54	4.67	1.69	47.63
7.5 wt.% Fe /HZSM-5	4.5	1.95	1.48	3.7	4.97	1.83	50.34

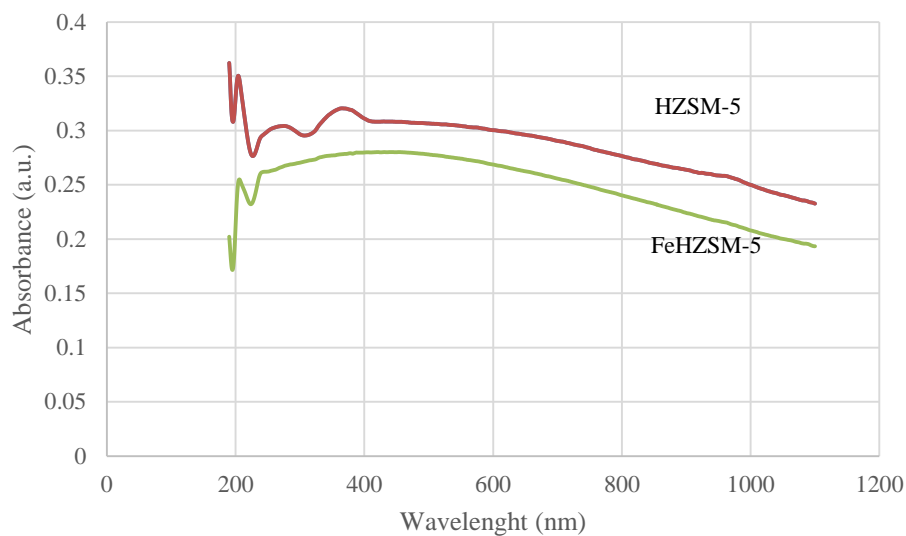


Figure 11- Diffuse reflectance UV-visible absorption spectra for different catalysts

شکل ۱۱- جذب بازتابی UV-visible برای کاتالیست‌های مختلف

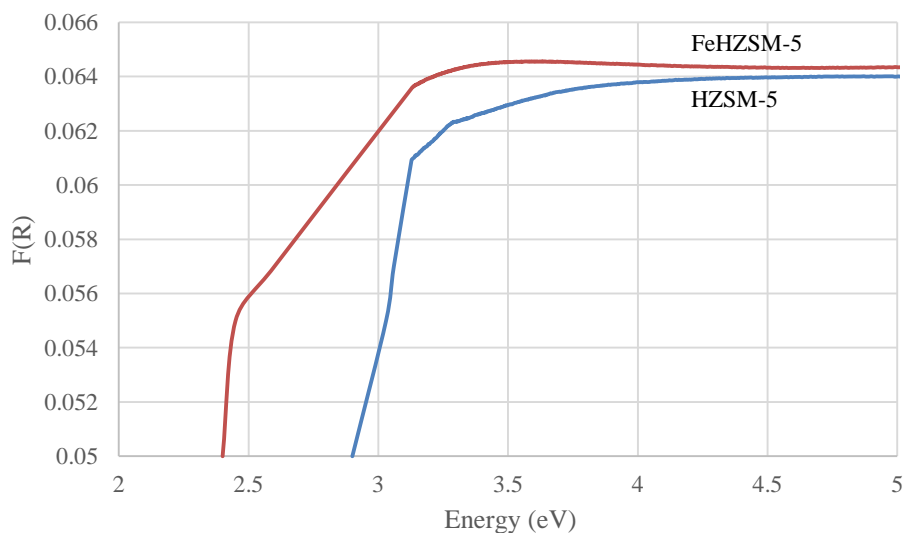


Figure 12- Graphical of F(R) versus E for different catalyst to determine the band gap

شکل ۱۲- نمودار F(R) بر حسب E برای کاتالیست‌های مختلف برای تعیین باند گپ

بهینه‌سازی

یکی از اهداف مهم این مطالعه پیدا کردن پارامترهای فرایندی بهینه به منظور افزایش هر سه پاسخ با استفاده از مدل ریاضی پیشنهاد شده است. بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی بر اساس CCD پنج‌سطحی انجام شده است. به منظور بهبود فرایند، یک روش چندپاسخی، که تابع مطلوب نامیده می‌شود (که شرایط عملیاتی که بهترین پاسخ‌های مطلوب را دارند را پیدا می‌کند) برای این هدف به کار برده شد. جدول ۸ نتایج بهینه‌سازی عددی را برای بازده تولید اولفین، درصد تبدیل خوراک و گزینش پذیری نشان می‌دهد.

جدول ۸- مقادیر بهینه حاصل شده از متغیرهای فرایندی و پاسخ‌ها

Table 8- Obtained optimum values of the process variables and responses.

Temperature (°C)	Electrical current (mA)	Gap distance (mm)	Amount of metal loading (% wt.)	Olefin yield (%)	LPG conversion (%)	Selectivity (%)
662.5	7.36	8	3.67	50.42	83.93	60.11

نتیجه‌گیری

در فرایند هیدروژن‌زدایی اکسایشی خوراک سوخت گاز-مایع در یک میدان الکتریکی خارجی پارامترهای بهینه عملیاتی با استفاده از روش طراحی مرکزی مرکب حاصل شدند. متغیرهای عملیاتی دما، شدت جریان الکتریکی، فاصله دو الکترود و درصد وزنی بارگذاری فلز بودند. نتایج تجربی با تحلیل ANOVA بررسی شدند. پارامترهای آماری معنادار اثرات خطی دما، شدت جریان الکتریسیته، فاصله دو الکترود و مقدار بارگذاری فلز و اثرات برهم‌کنشی دما-شدت جریان و شدت جریان-فاصله دو الکترود، شدت جریان-درصد بارگذاری فلز و دما-بارگذاری فلز برای بازده اولفین هستند. برای درصد تبدیل خوراک مشاهده شد که ضرایب خطی دما، شدت جریان الکتریسیته، بارگذاری فلز و ضریب برهم‌کنش دما-شدت جریان، دما-فاصله دو الکترود، دما-بارگذاری فلز و فاصله دو الکترود-مقدار بارگذاری فلز معنادارند و در نهایت برای گزینش‌پذیری تمامی اثرات خطی و ضریب برهم‌کنش دما-شدت جریان، دما-فاصله دو الکترود، دما-بارگذاری فلز و فاصله دو الکترود-مقدار بارگذاری فلز معنادارند. مقادیر پیش‌بینی شده با مدل CCD در توافق خوبی با نتایج تجربی بودند. مقادیر R^2 برای بازده اولفین ۰.۹۶/۰۴، درصد تبدیل ۹۵/۶۵ و گزینش‌پذیری ۹۵/۷۰ درصد بودند. میدان الکتریکی خارجی اعمال شده بر روی ژئولیت به علت اثر تشدید بین میدان الکتریکی خارجی و میدان الکتروستاتیک ذاتی درون حفرات ژئولیت می‌تواند بازده تولید الفین، درصد تبدیل خوراک و گزینش‌پذیری محصول را افزایش دهد. در میدان الکتریکی اعمال شده بر روی سطح کاتالیزور، بار سطحی سطح کاتالیست افزایش می‌یابد، باند انرژی خم شده و سطح فرمی افزایش می‌یابد. خم شدن باند انرژی یک تابع پیچیده از میدان الکتریکی و خواص الکترونیکی کاتالیزورهاست. در حضور بارگذاری فلزات بالاتر و میدان الکتریکی خارجی بالاتر، به علت اثر تشدید، سطح فرمی افزایش می‌یابد که به نفع فعالیت کاتالیزوری است. میدان الکتریکی که روی کاتالیزور ژئولیت استفاده می‌شود می‌تواند یک روش موثر برای کنترل گزینش‌پذیری، بازده و تبدیل خوراک باشد. حداکثر عملکرد اولفین با بازده ۵۰/۴۲ درصد را می‌توان در دمای ۶۶۲/۵ درجه سانتی‌گراد، شدت جریان الکتریکی ورودی ۷/۳۶ میلی‌آمپر، فاصله دو الکترود ۸ میلی‌متر و بارگذاری فلز ۳/۶۷ درصد وزنی به دست آورد.

منابع

1. Y. Xiang, J. Zhou, B. Lin, X. Xue, X. Tian and Z. Luo, "Exergetic evaluation of renewable light olefins production from biomass via synthetic methanol," *Applied Energy*, 157, 2015, pp. 499-507.
2. S. M. Sadrameli, "Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review," *Fuel*, 173, 2016, pp. 285-297.

3. A. Usman, M. Abdul Bari Siddiqui, A. Hussain, A. Aitani and S. Al-Khattaf, "Catalytic cracking of crude oil to light olefins and naphtha: Experimental and kinetic modeling," *Chemical engineering research and design*, 120, 2017, pp. 121-137.
4. E. V. Ishchenko, R. V. Gulyaev, T. Yu. Kardash, A. V. Ishchenko, E. Yu. Gerasimov, V. I. Sobolev and V. M. Bondareva, "Effect of Bi on catalytic performance and stability of MoVTeNbO catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane," *Applied Catalysis A: General*, 534, 2017, pp. 58-69.
5. R. Sanchis, D. Delgado, S. Agouram, M. D. Soriano, M. I. Vázquez, E. Rodríguez-Castellón, B. Solsona, J. M. López Nieto, "NiO diluted in high surface area TiO₂ as an efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane," *Applied Catalysis A: General*, 536, 2017, pp. 18-26.
6. T. H. Wolkenstein, "The Electron Theory of Catalysis on Semiconductors," *Advances in Catalysis*, 12, 1960, pp. 189-264.
7. J. L. Andrés, A. Lledós, M. Duran and J. Bertrán, "Electric field acting as catalysts in chemical reactions. An ab initio study of the walden inversion reaction," *Chem. Phys. Lett.*, 153, 1988, pp. 82-85.
8. J. Derefi, R. Mania, "Effect of an External Electric Field on the Oxidation of CO to CO₂ on a Nickel Oxide Catalyst," *Journal of Catalysis*, 35, 1974, pp. 369-375.
9. Y. Sekine, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi, "Catalytic degradation of ethanol in an electric field," *Catalysis Today*, 146, 2009, pp. 183-18.
10. Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Matsukata and E. Kikuchi, "Low temperature steam reforming of methane over metal catalyst supported on CexZr_{1-x}O₂ in an electric field," *Catalysis Today*, 171, 2011, pp. 116-125.
11. K. Oshima, K. Tanaka, T. Yabe, E. Kikuchi and Y. Sekine, "Oxidative coupling of methane using carbon dioxide in an electric field over La-ZrO₂ catalyst at low external temperature," *Fuel*, 107, 2013, pp. 879-881.
12. K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, Sh. Ogo and Y. Sekine, "Low temperature catalytic reverse water gas shift reaction assisted by an electric field," *Catalysis Today*, 232, 2013, pp. 27-32.
13. K. Oshima, T. Shinagawa, M. Haraguchi and Y. Sekine, "Low temperature hydrogen production by catalytic steam reforming of methane in an electric field," *International Journal of hydrogen energy*, 38, 2013, pp. 3003-3011.
14. T. Yabe, K. Mitarai, K. Oshima, S. Ogo and Y. Sekine, "Low-temperature dry reforming of methane to produce syngas in an electric field over La-doped Ni/ZrO₂ catalysts," *Fuel Processing Technology*, 158, 2017, pp. 96-103.
15. X. S. Yi, W.X. Shi, S. L. Yu, X. H. Li, N. Sun and C. He, "Factorial design applied to flux decline of anionic polyacrylamide removal from water by modified polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes," *Desalination*, 274, 2011, pp. 7-12.
16. S. Abbaszadeh, A. R. Keshtkar and M. A. Mousavian, "Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium (VI) and thorium (IV) removal from aqueous solution," *Chem. Eng. J.*, 220, 2013, pp. 161-171.
17. R. Lopez and R. Gomez, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study," *Sol-Gel Sci. Tech.*, 61, 2012, pp. 1-7.
18. L. V. Azároff and J. J. Brophy, *Electronic processes in materials*, McGraw-Hill, New York, Technology & Engineering, 1963.
19. A. Banik and K. Biswas, "AgI alloying in SnTe boosts the thermoelectric performance via simultaneous valence band convergence and carrier concentration optimization," *Sol. Sta. Chem.*, 242, 2016, pp. 43-49.
20. M. A. El-Hadi, S. Saqan, A. Zihlif and G. Ragosa, "Electrical impedance properties of zeolite composites," *Mater Technol Adv Perform Mater Mat. Tech.* 23, 2008, pp. 152-157.
21. Ali Zeinali Varzaneh, J. Towfighi, A. H. Shahbazi Kootenaei and A. Mohamadizadeh, "Effect of cerium and zirconium nanoparticles on the structure and catalytic performance of SAPO-34 in steam cracking of naphtha to light olefins," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 115, 2015, pp. 719-740.
22. P. Onsekizoglu, K. S. Bahcecib and J. Acara, "The use of factorial design for modeling membrane distillation," *J. Membr. Sci.*, 349, 2010 pp. 225-230.
23. N. T. Abdel-Ghani, A. K. Hegazy, G. A. El-Chaghaby and E. C. Lima, "Factorial experimental design for biosorption of iron and zinc using *Typha domingensis* phytomass," *Desalination*, 249, 2009, pp. 343-347.
24. T. E. Köse, "Agricultural residue anion exchanger for removal of dye stuff from wastewater using full factorial design," *Desalination*, 222, 2008, pp. 323-330.
25. D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, Fourth Edition, John Wiley and Sons, New York, 1997.
26. N. K. Nandakumar and E. G. Seebauer, "Relating catalytic activity of d₀ semiconducting metal oxides to the fermi level position," *J. Phys. Chem. C* 1182, 2014, pp. 6873-6881.
27. E. N. Voskresenskaya, V. G. Roguleva and A. G. Anshits, "Oxidant activation over structural defects of oxide catalysts in oxidative methane coupling," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 7, 1995, pp. 101-143.
28. R. K. Grasselli, "Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis," *Top. Cata.*, 21, 2000, pp. 79-88.
29. B. Y. Jibril, "Catalytic performances and correlations with metal oxide band gaps of metal-tungsten mixed oxide catalysts in propane oxydehydrogenation," *React. Kinet. Catal. Lett.*, 86, 2005, pp. 171-177.

English Abstract

Statistical optimization using central composite design for the oxidative dehydrogenation process of LPG fuel on Fe/HZSM-5 in the presence of external electric field

Amin Alamdari¹ and Ramin Karimzadeh^{2*}

1- Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, amin.alamdari@modares.ac.ir

2- Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, ramin@modares.ac.ir

*Correspondent author

(Received: 2017.09.01, Received in revised form: 2017.10.02, Accepted: 2017.10.09)

The changes in the Fermi level at the catalyst surface affects the catalytic activity. One way to change this level is to use an external electric field in the heterogeneous catalytic process. In this research, HZSM-5 was loaded with iron oxide and inserted in an external electric field with the proper strength for analyzing the catalytic activity. This research is the first report presented for the synergistic effect of zeolite and external electric field to produce olefin, which has a higher activity than conventional methods. In a high voltage electric field, the energy band deviates leading to increased activity. The experimental design of the CCD was done using Design-Expert 7.3 software so that the relationship between the four process variables (temperature, electrical current, the distance between the two electrodes, and the amount of metal load) are obtained. The square model was significant for response variables. The results indicate that the maximum yield (50.42%) can be resulted at 662.5°C, 3.67mA intensity of the electric current input, 8mm distance between the two electrodes and 6.73 wt.% loading of the metal.

Keywords: Oxidative dehydration, LPG fuel, Iron oxide, Electric field, HZSM-5