

# مروری بر کاربرد روش‌های کاتالیز ترکیبی در طراحی کاتالیزورهای ناهمگن

سیدرضا نبوی<sup>۱\*</sup>، توحید محمودی بادکی<sup>۲</sup>، علیقلی نیائی<sup>۲</sup>

۱- بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

۲- تبریز، دانشگاه تبریز، گروه شیمی کاربردی و مهندسی شیمی، آزمایشگاه فناوری فرایندهای شیمیایی

پیام نگار: [srnabavi@umz.ac.ir](mailto:srnabavi@umz.ac.ir)

## چکیده

کاربرد گسترده و روز افزون کاتالیزورهای ناهمگن در صنایع موجب شده است تا جهت کاهش هزینه‌ها و تسریع در امر تحقیق، توسعه و تجاری‌سازی، از روش‌های جدید در طراحی کاتالیزورها استفاده شود. کاربرد روش‌های کاتالیز ترکیبی به عنوان روش‌های جدید در طراحی کاتالیزور رو به گسترش است. در این مقاله به بررسی انواع روش‌های کاتالیز ترکیبی شامل طراحی و تحلیل آماری آزمایش‌ها، الگوریتم ژنتیکی و روش شبه مدل‌سازی پرداخته می‌شود.

**کلمات کلیدی:** طراحی کاتالیزورهای ناهمگن، طراحی و تحلیل آماری آزمایش‌ها، الگوریتم ژنتیکی، شبکه‌های عصبی

## ۱- مقدمه

کاتالیزورها موادی هستند که موجب افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی و افزایش گزینش‌پذیری محصول مطلوب گردیده و به سه گروه اصلی تقسیم می‌شوند: همگن، ناهمگن و آنزیم‌ها. مجزا بودن کاتالیزور از فاز واکنش که جداسازی آسانتر و کم هزینه‌تر محصولات را به دنبال دارد، از یکسو و از سوی دیگر راحت‌تر بودن مطالعات مربوط به افزایش مقیاس فرایندهای ناهمگن سبب می‌شود تا کاتالیزورهای ناهمگن اهمیت بیشتری در صنایع نسبت به هموزن داشته باشند [۱]؛ اما پیشنهاد یک کاتالیزور ناهمگن بهینه برای یک فرایند جدید به دلیل ناشناخته بودن مکانیسم واکنش و پیچیدگی فرمولبندی کاتالیزور بسیار دشوار است [۲].  
طراحی کاتالیزور تعیین ترکیب بهینه از خواص مکانیکی،

(شیمیایی/ فیزیکی) و کاتالیزوری است و می‌تواند به دو صورت انجام پذیرد: روش مستقیم که بر پایه شناخت کامل واکنش کاتالیزوری و تعیین نقش هر یک از اجزای کاتالیزور در واکنش است. این کار بسیار زمان‌بر و هزینه‌بر است. روش غیر مستقیم که در آن عملکرد کاتالیزور به فرمولاسیون آن نسبت داده می‌شود. این روش مبتنی بر توسعه مدل‌های تجربی است که در بیشتر موارد نتایج قابل قبولی بدست می‌دهد، اما قدرت برون‌یابی آنها ضعیف است. در این روش حداقل اطلاعات درباره سیستم مورد مطالعه ضروری است [۳].

از جمله شرایط مؤثر بر عملکرد کاتالیزور که در طراحی باید در مدنظر قرار گیرد عبارتند از: (۱) شرایط سنتز (دمای سنتز، روش سنتز، نوع آغشته سازی) (۲) فرمولبندی کاتالیزور (نوع پایه<sup>۱</sup>، نوع

1. Impregnation Type  
2. Support

همکارانش<sup>۱۰</sup> است که از سامانه میکروراکتور چند کانالی برای بررسی عملکرد کاتالیزورهای ژئولیتی در تبدیل سیکلوپروپان استفاده کردند [۳]. امروزه شرکت‌های بزرگ نظیر BASF, Bayer, Degussa, Exxon, DuPont تجهیزات آزمایشی با عملکرد بالا<sup>۱۱</sup> (HTE) را که برای مطالعات کاتالیز ترکیبی ضروری هستند، دارند [۸]. محققین شرکت Dow معتقدند بکارگیری این تکنولوژی‌ها موجب جلب رضایت بیشتر مشتریان خواهد شد و توان رقابتی شرکت را در سطح بازار بالا خواهد برد [۹].

بسیاری از مراکز دانشگاهی امکان انجام این تکنیک را به دلیل نیاز به امکانات زیاد، ندارند ولی در این میان مراکز تحقیقاتی می‌توانند با فراهم ساختن این امکانات برای محققین نقش مهمی در دستیابی به فناوری‌های جدید ایفا نمایند.

در این مقاله به بررسی انواع روش‌های کاتالیز ترکیبی که در بهینه سازی شرایط سنتز و تست کاتالیزورهای ناهمگن بکار رفته‌اند، می‌پردازیم. در ابتدا از روش طراحی و تحلیل آماری آزمایش‌ها شروع کرده، سپس کاربرد الگوریتم ژنتیکی و روش جفت‌کردن شبکه عصبی با الگوریتم ژنتیکی (روش شبه‌مدل‌سازی) را بررسی می‌کنیم و بیشتر سعی می‌شود تا مفاهیم مربوطه تشریح گردد.

## ۲- انواع روش‌های کاتالیز ترکیبی

### ۲-۱ طراحی و تحلیل آماری آزمایش‌ها

طراحی آزمایش‌ها مطالعه و بررسی توأم چندین متغیر در یک فرایند می‌باشد. با ترکیب کردن چندین متغیر در یک مطالعه به جای انجام مطالعات مجزا برای هر یک از آنها علاوه بر کاهش تعداد آزمایش‌ها، درک بهتری در مورد فرایند حاصل می‌گردد و همچنین از نظر زمان و هزینه به صرفه‌تر است. این، دقیقاً نقطه مقابل روش بررسی یک فاکتور در هر زمان است که باعث محدود شدن میزان آگاهی و به هدر رفتن داده‌ها می‌گردد. به علاوه، مطالعات یک متغیر در هر زمان هیچ گونه تضمینی در مورد شناسایی اثرات خاص ناشی از ترکیب متغیرها (اثر متقابل متغیرها) فراهم نمی‌سازد. استفاده از روش‌های طراحی و تحلیل آماری شامل سه مرحله اساسی است: (۱) انتخاب روش طراحی آزمایش (۲) مدل‌سازی نتایج و تخمین ضرایب مدل و پیش‌بینی پاسخ (۳) بررسی صحت مدل و نتایج [۱۰]. در کاربرد

فلز واسطه و مقدار آن، نوع تقویت‌کننده الکترونی و ساختاری<sup>۱</sup> و مقدار هر کدام. (۳) شرایط تهیه و فراورش (دما، زمان و اتمسفر تکلیس، زمان و دمای احیا) [۴].

در یک تقسیم‌بندی دیگر می‌توان سه روش برای طراحی کاتالیزور ارائه کرد: (۱) روش آزمون و خطا یا بررسی یک فاکتور در هر زمان<sup>۲</sup> (۲) استفاده از سیستم‌های خبره<sup>۳</sup> و (۳) روش‌های کاتالیز ترکیبی<sup>۴</sup> [۵].

در روش آزمون و خطا معمولاً یک فاکتور در چند آزمایش تغییر داده می‌شود و پس از بررسی و تفسیر نتایج آزمایشی (که معمولاً به روش‌های شناسایی<sup>۵</sup> کاتالیزور نیاز دارد) تصمیم گرفته می‌شود که در مرحله بعد چه آزمایشی انجام شود؛ این روش جستجو، مبتنی بر مطالعات جامع و درک کامل بوده (اکتشاف علمی) و بسیار وقت‌گیر است و با توجه به وسیع بودن فضای جستجو، عمدتاً به یافتن کاتالیزور بهینه نمی‌انجامد.

سیستم‌های خبره نرم‌افزاری بودند که در آن‌ها برای شروع کار بعضی از اطلاعات کاتالیزوری به صورت داده بکار می‌رفت، سپس ابزار استنباطی بر پایه مکانیسم کاتالیزوری می‌بایستی توسعه می‌یافت تا اطلاعات مفید بدست آید. این نرم‌افزارها هر چند در نوع خود بی‌نظیر بودند ولی به دلیل عدم قابلیت کاربرد عمومی، چندان مورد توجه واقع نشدند، از این موارد می‌توان به Catalyst و GACD اشاره کرد [۵]. این دو روش را می‌توان جزو روش‌های مستقیم دانست.

کاتالیز ترکیبی<sup>۷</sup> روشی است که در آن تعداد زیادی کاتالیزور، عمدتاً با استفاده از روبات‌ها، به صورت موازی سنتز و مورد آزمون قرار می‌گیرند. به دلیل تعداد زیاد داده‌های آزمایشی تولید شده، توسعه تکنیک‌های قدرتمند مدیریت و پردازش داده<sup>۸</sup> و سیستم مدیریت پایگاه داده‌ها<sup>۹</sup> و روش‌های بهینه‌سازی، مورد نیاز است تا از یک طرف تعداد آزمایش‌های لازم کاهش یابد و از طرف دیگر روابط بین عملکرد و فرمولبندی کاتالیزور به خوبی درک شوند [۷]. نخستین کاربرد این روش‌ها در زمینه کاتالیزور مربوط به کار کریر و

1. Electronic and Structural Promoter
2. One Factor at a Time
3. Expert Systems
4. Combinatorial Catalysis
5. Characterization Methods
6. Scientific Discovery
7. Combinatorial Catalysis
8. Data Management and Mining Techniques
9. Database Management

10. Career

11. High Throughput Experimentation (HTE)

بر اساس یکی از سه مشخصه کیفیت (بزرگ‌تر بهتر، کوچک‌تر بهتر، متوسط بهتر) انجام می‌شود. مشخصه کیفی برای مسائل ماکزیمم سازی طبق رابطه (۱) تعریف می‌شود.

$$\eta = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (1)$$

در رابطه فوق  $\eta$  نسبت سیگنال به نویز (S/N)،  $y$  پاسخ و  $n$  تعداد تکرار آزمایش‌ها می‌باشد. برای حالتی که تکرار آزمایش نداریم و با فرض عدم وجود تداخل بین فاکتورها، اثر فاکتور  $i$  روی پاسخ، از طریق محاسبه میانگین پاسخ در سطوح متفاوت از آن فاکتور مطابق رابطه (۲) بدست می‌آید.

$$\bar{\eta}_A = \frac{y_{A1} + y_{A2} + y_{A3} + y_{A4}}{4} \quad (2)$$

پیش‌بینی مدل برای طرح آزمایشی با چهار فاکتور از رابطه (۳) بدست می‌آید،

$$\eta = \bar{\eta} + (M_{Ai} - \bar{\eta}) + (M_{Bj} - \bar{\eta}) + (M_{Ck} - \bar{\eta}) + (M_{Dl} - \bar{\eta}) + error \quad (3)$$

که در آن  $\bar{\eta}$  میانگین کل پاسخ‌ها و  $M_{Di}$ ،  $M_{Ck}$ ،  $M_{Bj}$ ،  $M_{Ai}$  به ترتیب بهترین پاسخ‌ها برای فاکتورهای A، B، C و D به ترتیب در سطوح  $i$ ،  $j$ ،  $k$  و  $l$  می‌باشد و خطا بیانگر خطای آزمایش است، که برای محاسبه آن از روش ادغام کردن فاکتورها استفاده می‌شود (چون خطا درجه آزادی ندارد)؛ بدین صورت که تحلیل واریانس روی داده‌ها انجام می‌شود و مجموع مقادیر واریانس برای فاکتورهای با سهم کم به عنوان واریانس خطا در نظر گرفته می‌شود. البته ادغام کردن تا جایی انجام می‌شود که درجه آزادی کل پارامترهای ادغام شده تقریباً برابر با نصف درجه آزادی کل شود. برای مواردی که خطا درجه آزادی دارد، ادغام کردن فاکتورها انجام نمی‌شود [۱۱].

ازدمیر<sup>۳</sup> و همکارانش روش طراحی تاگوچی را برای بهینه سازی

طراحی آزمایش‌ها برای طراحی کاتالیزور ناهمگن باید توجه داشت که کاتالیزور تک جزئی است یا چند جزئی. در کاتالیزور تک جزئی فاکتورهای انتخابی مستقل از هم هستند ولی در کاتالیزور چند جزئی ترکیب درصد اجزای تشکیل دهنده کاتالیزور، مستقل از هم نیستند؛ از اینرو باید از طراحی آزمایش مناسب برای هر کدام استفاده شود.

از میان روش‌های طراحی آزمایش‌ها می‌توان به روش فاکتوریل کامل و جزئی، روش طراحی ترکیب مرکزی (CCD)<sup>۱</sup> و روش طراحی تاگوچی اشاره کرد. روش فاکتوریل، روش مناسبی برای مطالعه همزمان اثر چندین متغیر مؤثر بر عملکرد کاتالیزور و برهمکنش‌های احتمالی بین آنها می‌باشد. به عنوان مثال برای یک کاتالیزور دارای ۳ فاکتور که هر یک از آنها در ۴ سطح تغییر می‌کنند به  $4^3=64$  آزمایش نیاز است. در بیشتر مواقع به منظور کاهش تعداد آزمایش‌ها و صرفه جویی در وقت و هزینه، کسری از تعداد کل ترکیبات ممکن مورد آزمایش قرار می‌گیرد که روش‌های فاکتوریل جزئی نامیده می‌شوند [۱۰]؛ از جمله این روش‌ها طراحی تاگوچی است که تعداد آزمایش‌ها را برای مورد فوق به ۹ آزمایش کاهش می‌دهد.

روش تاگوچی جزء مهم‌ترین روش‌ها در کنترل کیفی است که در آن سعی می‌شود تا ضمن کاهش دامنه نتایج، انحراف از مقدار هدف نیز تا حد ممکن کاهش یابد. اگر کلیه فاکتورها سطوح یکسانی داشته باشند، می‌توان از آرایه‌های اورتوگونال استاندارد استفاده کرد که در منابع موجود است. در یک آرایه اورتوگونال هر یک از سطوح یک فاکتور فقط یک‌بار با سطوح دیگر فاکتورها بررسی می‌شود. استفاده از آرایه‌های اورتوگونال ضمن کاهش تعداد آزمایشات، امکان تعیین اثرات عمده<sup>۲</sup> هر کدام از فاکتورها را نیز ممکن می‌سازد. در اکثر کاربردهای عملی، بررسی فاکتورها در بیش از دو سطح (رفتر غیر خطی) انجام می‌شود، در این حالت باید از عملیات کاهش ستون استفاده کنیم. در بیشتر اوقات نیز تداخل بین متغیرها پیش می‌آید، که در این حالت باید با انتخاب آرایه مناسب، تداخل بین فاکتورها را نیز در نظر بگیریم.

برای تحلیل آزمایش‌ها، در آزمایش با یک اجرا در هر موقعیت آزمایشی روش تحلیل استاندارد دنبال می‌شود که برای حالت بهینه

1. Central Composite Design (CCD)  
2. Main Effects

3. Azdemir

که در آن  $\beta_0$  نشان دهنده میانگین کلی پاسخ ها،  $\beta_i$  نشان دهنده اثر اصلی هر متغیر،  $\beta_{ij}$  نشان دهنده اثرات دو تایی متغیرها و  $\beta_{ii}$  نشان دهنده اثرات درجه دوم هر کدام از متغیرها است. برای انطباق دادن یک چند جمله‌ای درجه دوم در معادله بالا هر متغیر باید در بیشتر از دو سطح تغییر کند، حداقل سه سطح بالا، میانه و پایین که با  $+1$ ،  $0$ ، و  $-1$  نشان داده می‌شود، مورد نیاز است. روش CCD مخلوطی از یک طراحی فاکتوریل کامل در دو سطح  $+1$  و  $-1$  به همراه طراحی خاصی از همان فاکتورها در سه سطح  $+1$ ،  $0$ ، و  $-1$  می‌باشد که مجموعاً هر متغیر در پنج سطح مختلف مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. در این شیوه تعداد آزمایش‌ها برابر  $(2^k + 2k + 1)$  است که در آن  $k$  تعداد متغیرها است.

دو نوع طراحی آزمایش مربوط به روش CCD عبارتند از: عمودی و چرخشی.

در نوع عمودی، مقادیر متغیرها طوری محاسبه می‌شوند که کوواریانس‌های متغیرهای مستقل بکار رفته در چند جمله‌ای صفر باشد؛ به عبارت دیگر این متغیرها هیچ گونه وابستگی به یکدیگر نداشته باشند. در این روش مقدار  $\alpha$  از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\alpha = (2^k + 2k + 1)^{0.25} \quad (7)$$

نوع دوم آن طراحی چرخشی است، در این طراحی فرض می‌شود که تمام نقاطی که فاصله آنها از مرکز یکسان است پاسخی که از معادله می‌گیرند، یکسان می‌باشد. مقدار  $\alpha$  از رابطه زیر بدست می‌آید [10]:

$$\alpha = (2^k + 2k + 1)^{0.5} - (2^k \times (2^k / 4)) \quad (8)$$

کومیاتی<sup>5</sup> و همکارانش روش طراحی ترکیب مرکزی را برای بررسی اثر پارامترهای عملیاتی در تبدیل کاتالیزوری متان در حضور اتیلن، به هیدروکربن‌های در دامنه بنزین، با کاتالیزور W/HZSM-5 بررسی کردند. پارامترهای مورد مطالعه عبارتند بودند از: دمای عملیاتی، غلظت اتیلن در خوراک و مقدار آغشته سازی تنگستن. گزینش‌پذیری برای هیدروکربن‌های  $C_5^+$ ، هیدروکربن‌های غیر آروماتیکی ( $C_5-C_{10}$ ) و هیدروکربن‌های آروماتیکی به صورت سه

شرایط روش سول ژل در طراحی کاتالیزور  $(Pt-SnO_2)/Al_2O_3$  برای اکسایش در دمای پایین کربن مونوکسید در جریان غنی شده با هیدروژن بکار بردند. غلظت‌های  $HNO_3$ ،  $H_2O$  و آلومینیم نیترات و سرعت هم زدن در فرایند سول ژل برای دستیابی به ماکزیمم تبدیل کربن مونوکسید بهینه شدند. طبق پیش بینی، سطوح پایین  $H_2O$  و  $HNO_3$  و سطوح بالای آلومینیم نیترات و سرعت هم زدن، مقدار پاسخ را افزایش می‌دهد که با نتایج آزمایشات مطابقت داشته است [12].

مدلی که برای جستجوی کاتالیزور با فاکتورهای  $x_i$  برازش می‌شود عبارتست از:

$$E(y) = \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

که در آن تمام اثرات اصلی و برهمکنش‌های دو فاکتوری بین اجزا در نظر گرفته شده است. با این مدل امکان کنار گذاشتن سریع فاکتورهای با اثر اندک فراهم می‌شود که برای مرحله غربال‌گری<sup>1</sup> در طراحی کاتالیزور مناسب است. اگر در رابطه فوق  $x_i$  ترکیب درصد اجزای تشکیل دهنده یک کاتالیزور چند جزئی باشد، در اینصورت، شرط زیر نیز به مسئله اضافه می‌شود:

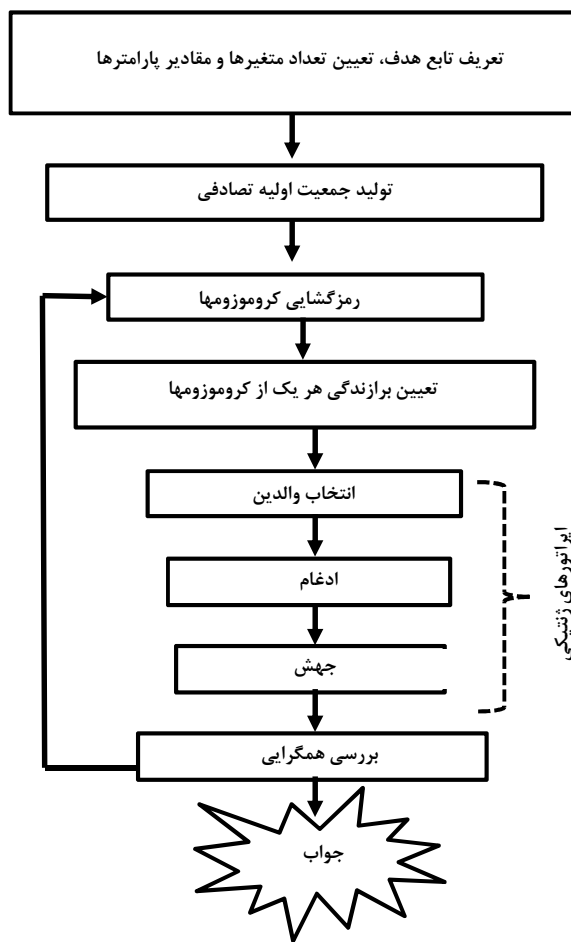
$$\sum_{i=1}^k x_i = 1 \quad (5)$$

در این حالت از روش‌های طراحی مخلوط<sup>2</sup> نظیر simplex centroid و simplex lattice استفاده می‌شود. برای بهینه‌سازی فرمولبندی کاتالیزور از روش‌های طراحی ترکیب مرکزی<sup>3</sup> و (باکس-بنکین)<sup>4</sup> استفاده می‌گردد [13].

در روش CCD معادله‌ای که برای بیان رابطه بین متغیرها و پاسخ مورد استفاده قرار می‌گیرد به صورت زیر است:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^p \beta_i x_i + \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^p \beta_{ii} x_i^2 \quad (6)$$

1. Screening
2. Mixture Design
3. Central Composite Design
4. Box- Behnken



شکل ۱- نمودار الگوریتم ژنتیکی [۱۶]

در قیاس با زبان زیست‌شناختی، در اینجا یک ژن یک متغیر را نشان می‌دهد و یک کروموزوم کل متغیرهای در نظر گرفته شده در هر آزمایش است. مجموعه‌ای از کروموزوم‌ها یک کتابخانه کاتالیزوری را تشکیل می‌دهند که جمعیت<sup>۶</sup> نامیده می‌شود. جستجوی دامنه وسیع از ترکیبات برای پوشاندن خوب فضای جستجو توسط اپراتورهای تصادفی ایجاد می‌شود و از طرف دیگر فرایند بهینه‌سازی با انتخاب بهترین فرمولبندی‌ها برای هر نسل تضمین می‌شود. رمزگذاری<sup>۷</sup> متغیرها که اولین مرحله محسوب می‌شود در واقع بیان مسئله به زبان کامپیوتری است. بدیهی است اگر این مرحله صحیح انجام نشود، به جواب مطلوبی دست نخواهیم یافت. در رمزگذاری متغیرها باید نکات زیر را مد نظر داشت: (۱) انواع متفاوت متغیرها را می‌توان بطور همزمان و در یک کروموزوم رمزگذاری کرد: متغیرهای

6. Population  
7. Coding

پاسخ مجزا در نظر گرفته شد و برای هر کدام یک مدل درجه دو بر حسب سه پارامتر مستقل انتخابی، بدست آمد [۱۴].

با توجه به اینکه انواع مختلفی از روش‌های DOE با قابلیت‌های مختلف وجود دارد، لذا استفاده از چند مرحله طراحی آزمایش با حجم کم به استفاده از یک مرحله با تعداد آزمایش‌های زیاد ارجحیت دارد. در این روش که به DOE متوالی<sup>۱</sup> یا طراحی تقویت شده<sup>۲</sup> نیز معروف است، از نتایج حاصل از DOE قبلی برای طراحی آزمایش‌های بعدی استفاده می‌شود ضمن اینکه کار با DOE مناسب برای غربال‌گری شروع و با DOE مناسب برای بهینه‌سازی خاتمه می‌یابد [۱۳].

از آنجا که در روش‌های طراحی آزمایش برای هر متغیر چند سطح در نظر گرفته می‌شود و پاسخ (عملکرد کاتالیزوری) در چند مجموعه از سطوح متغیرها اندازه‌گیری می‌شود، احتمال دست‌یابی به حالت بهینه که معمولاً در دامنه کوچکی از متغیرها قرار دارد، بسیار کم است و از طرف دیگر مدل‌های ساده آماری در بیشتر اوقات پیش‌بینی خوبی از عملکرد کاتالیزوری ارائه نمی‌دهند [۱۵]؛ از اینرو تلاش جهت استفاده از روش‌های جدیدتری که در ادامه بیان می‌شوند، تکرار می‌گردد.

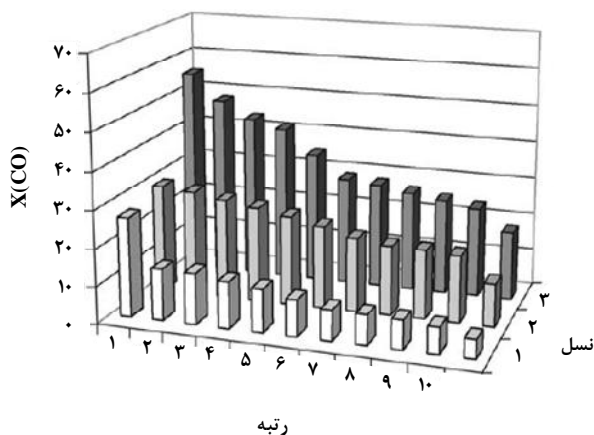
## ۲-۲ الگوریتم‌های ژنتیکی

در الگوریتم‌های ژنتیکی با الگویی از فرایند تکاملی گونه‌های زنده و با استفاده از اپراتورهای (مشابه- جفت‌گیری)<sup>۳</sup>، ادغام<sup>۴</sup> و جهش<sup>۵</sup> هر یک از کاتالیزورها به صورت اطلاعات ژنتیکی (کروموزوم) نشان داده می‌شوند و با پیروی از قانون بقای اصلح، کاتالیزورهای با عملکرد بهتر انتخاب می‌شوند. در هر نسل تعدادی از بهترین کاتالیزورها انتخاب می‌شوند تا بر حسب عملکردشان که به صورت یک تابع هدف (نظیر بهره محصول مطلوب) تعریف می‌شود، زاد و ولد کنند و جمعیت (کاتالیزورهای) جدید توسط اپراتورهای ژنتیکی تولید می‌شود [۱۶]. شمایی از الگوریتم ژنتیکی در شکل (۱) نشان داده شده است.

1. Sequential DOE  
2. Augmented Design  
3. Mating  
4. Cross-Over  
5. Mutation

جدول ۱- اجزای بکار رفته در طراحی کاتالیزورهای واکنش انتقال (آب-گاز) [۱۹]

تعداد عناصر هر گروه	کسر وزنی (wt. %)	اجزاء	گروه
۱	۹۳-۹۹/۵	( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), ZrO <sub>2</sub>	پایه
۱۲	۰/۱-۵	Fe, Ce, Cr, V, Mn, Co, La, Sm	عناصر اصلی
۲ و ۱	۰/۱-۱/۰	Pt, Ru, Cu	فلزات گرانبها
۲ و ۱	۰/۰۵-۰/۵	Ca, Li, Cs	تقویت کننده‌ها



شکل ۲- افزایش میزان تبدیل CO در سه نسل متوالی با استفاده از آلگوریتم ژنتیکی (شرایط آزمایش:  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $3\% \text{CO}$ ,  $37\% \text{H}_2$ ,  $14\% \text{CO}_2$ ,  $23\% \text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta r$ ,  $\text{GSHV}=3000 \text{ h}^{-1}$ ,  $X_{\text{CO,eq}}=88\%$ )

هر چند نرم افزارهای بر پایه آلگوریتم ژنتیکی نیز برای طراحی کاتالیزور توسعه یافته است؛ نظیر EvACAT توسط شرکت ACA [۱۵ و ۲۰]، ولی در مقایسه با سایر زمینه‌ها که از الگوریتم‌های ژنتیکی بطور گسترده‌ای استفاده می‌شود، در زمینه کاتالیزور شرایط متفاوت است: اندازه جمعیت نسبتاً محدود و بایاس سیستماتیک (۱۰-۵٪)، عدم وجود نرم افزارهای کاربرپسند و وجود پاسخ‌های مثبت اشتباهی<sup>۵</sup> کار با GA را دشوار می‌سازد [۱۵]؛ از اینرو این روش هم به تنهایی چندان مورد توجه نیست.

کمی (زمان، دما، مقدار فلز، فشار) و متغیرهای کیفی (نوع فلز، نوع ساپورت). (۲) تعداد بیت‌ها برای هر ژن می‌تواند متفاوت باشد. (۳) رمزگذاری متغیرهای کمی با در نظر گرفتن دامنه تغییرات و دقت مورد نیاز انجام می‌شود. هر چند با انتخاب تعداد زیاد بیت‌ها می‌توان به دقت بالاتری دست یافت؛ اما باید محدودیت‌های عملی در انجام یا تهیه کاتالیزور را نیز در نظر داشت [۱۷، ۱۸]. آلگوریتم ژنتیکی به دو صورت دودویی<sup>۱</sup> و حقیقی<sup>۲</sup> توسعه یافته است. در حالت دودویی متغیرها به صورت ۰ و ۱، کد می‌شوند و در حالت حقیقی از مقدار حقیقی متغیرها مستقیماً استفاده می‌شود. باید توجه داشت که یافتن کاتالیزورهای متفاوت با عملکرد خوب به یافتن یک فرمولبندی در هر نسل ارجحیت دارد، زیرا در مراحل بعدی پارامترهای دیگری نظیر مسموم شدن، پایداری و هزینه در نظر گرفته می‌شوند و ممکن است رتبه بندی کاتالیزور تغییر کند.

گروبرت<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۹] از آلگوریتم ژنتیکی برای طراحی کاتالیزورهای جدید با مقدار مس کم ( $1 < \text{wt} \%$ ) در واکنش جابجایی (گاز-آب)<sup>۴</sup> استفاده کردند. کاتالیزورهای صنعتی برای این واکنش حاوی مقدار بالایی مس هستند که اکسایش سریع مس و تعداد مراحل احیای کاتالیزور را افزایش می‌دهد. کاهش مقدار مس، ضمن کاهش هزینه‌های احیای کاتالیزور امکان استفاده از این کاتالیزورها را در فرایندهای تولید هیدروژن برای پیل‌های سوختی ممکن می‌سازد. ابتدا بر پایه دانش شیمی، ترکیبات مختلفی سنتز و تست شدند و در مرحله دوم با اعمال این محدودیت که کاتالیزورهای حاصل حاوی مقادیر کمتر از  $1 \text{ wt} \%$  مس باشند، جمعیت جدیدی از کاتالیزورها از روی کاتالیزورهای مرحله قبلی تشکیل شد. اجزای بکار رفته در این کاتالیزورها در جدول (۱) آورده شده است. اندازه جمعیت بکار رفته ۳۶ بود. بهبود در فرمولاسیون کاتالیزورها تنها با سه بار اجرای آلگوریتم در شکل (۲) نشان داده شده است.

میزان تبدیل CO در شرایط واکنش برای کاتالیزور صنعتی ( $\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{37}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، ۲۱)، ۸۸٪ و برای کاتالیزور بهینه جدید که تنها با سه بار اجرای آلگوریتم ( $\text{Pt}_{0.0075}/\text{ZrO}_{2.098}$ ) بدست آمد. ۵۵٪ بدست

1. Binary
2. Real
3. Grubert
4. Water-Gas Shift Reaction

5. False-Positive

در طراحی کاتالیزور از شبکه‌های عصبی به دو منظور استفاده می‌شود: (۱) به عنوان روش مدل‌سازی که داده‌های ورودی و خروجی فرایند کاتالیزوری را بهم ارتباط می‌دهد. (۲) به عنوان روش طبقه‌بندی‌کننده<sup>۶</sup> در استخراج اطلاعات از آنالیزهای طیفی در روش‌های تعیین رابطه کمی (فعالیت- ساختار) (QSAR)<sup>۷</sup> و (فعالیت- خواص) (QSPR)<sup>۸</sup> [۲۴]. در این حالت نیاز به روش‌های شناسایی<sup>۹</sup> HTE می‌باشد و عمدتاً برای مرحله غربال‌گری بکار می‌رود. کورما<sup>۱۰</sup> و همکارانش از شبکه عصبی از نوع Kohonen برای طبقه‌بندی نتایج طیفی حاصل از پراش پرتو<sup>۱۱</sup> استفاده کردند و در ادامه توصیف‌گرهای طیفی حاصل را برای مدل‌سازی عملکرد کاتالیزور متخلخل<sup>۱۲</sup> تیتانیم سیلیکاتی در اپوکسایش سیکلوهگزن با (t- بوتیل هیدروپروکسید) به عنوان اکسیدکننده بکار بردند [۲۵].

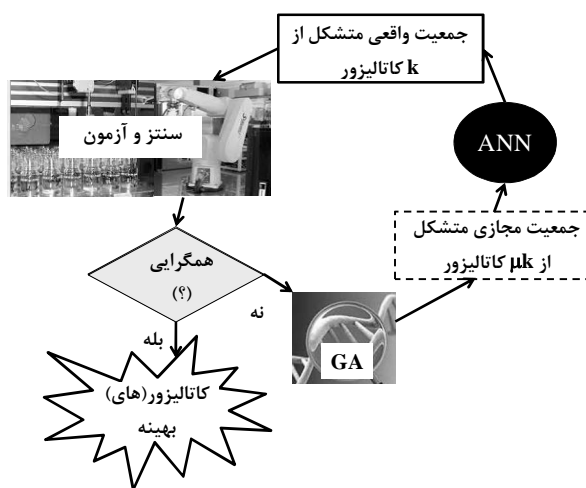
برای مدل‌سازی از شبکه‌های عصبی پرسپترون چند لایه‌ای (MLP)<sup>۱۳</sup> استفاده می‌شود. این شبکه‌ها شامل یک لایه ورودی، دو یا سه لایه میانی مخفی و یک لایه خروجی است. تعداد نرون‌ها در لایه‌های ورودی و خروجی به ترتیب برابر است با تعداد متغیرهای بکار رفته در طراحی کاتالیزور و تعداد پاسخ‌های در نظر گرفته شده برای بررسی عملکرد کاتالیزور نظیر میزان تبدیل و بهره محصول مطلوب. تعداد بهینه نرون‌ها در لایه‌های میانی باید با بررسی عملکرد شبکه عصبی در مدل‌سازی داده‌ها تعیین شود. ارتباط نرون‌های موجود در لایه‌ها از طریق ماتریسهای ضرایب وزنی صورت می‌گیرد [۲۴]. البته بر حسب میزان ارتباط نرون‌ها با یکدیگر، شبکه‌های عصبی بر دو نوع یکپارچه<sup>۱۴</sup> و چند قسمتی<sup>۱۵</sup> تقسیم می‌شوند. اخیراً کاربردی از شبکه‌های عصبی چند قسمتی گزارش شده است [۲۶] در این کار شرایط تهیه و آزمایش کاتالیزور (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) تقویت شده با فلزات نجیب و قلبایی خاکی، برای اکسایش مونواکسیدکربن، به صورت فاکتورهای مجزا از هم ولی با یک شبکه مدل‌سازی شدند. نتایج نشان داد که دقت مدل بهبود یافته است.

6. Classification
7. Quantitative-Structure Activity Relationship (QSAR)
8. Quantitative-Structure Property Relationship (QSPR)
9. High Throughput Characterization
10. Corma
11. X-Ray Diffraction (XRD)
12. Mesopore
13. Multi Layer Perceptron (MLP)
14. Monolithic
15. Modular

## ۲-۳ روش شبه‌مدل‌سازی<sup>۱</sup>: جفت‌کردن شبکه عصبی با الگوریتم ژنتیکی

در این روش از ترکیب شبکه عصبی و الگوریتم ژنتیکی استفاده می‌شود. مطابق شکل (۳) اپراتورهای ژنتیکی برای تولید کاتالیزورهای مجازی<sup>۲</sup> (کتابخانه کاتالیزوری<sup>۳</sup>) بکار می‌روند و انتخاب کاتالیزورهای مناسب از بین آنها، با شبکه عصبی انجام می‌شود که در ادامه کاتالیزورهای بهینه پیشنهادی ساخته و آزمایش می‌شوند (شکل (۳)) [۲۱]. در این حالت تعداد کاتالیزورهایی که باید آزمایش شوند، بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. در علوم کامپیوتری این روش‌ها را اصطلاحاً روش‌های شبه مدل‌سازی می‌نامند و در علوم مهندسی با عنوان روش‌های هیبریدی<sup>۴</sup> از آنها یاد می‌شود [۲۲].

وقتی ساختمان مدل تنها بر مبنای داده‌های مشاهده شده باشد و یا به عبارتی یک مدل با رفتار (ورودی- خروجی) داشته باشیم در اصل با مدل جعبه سیاه<sup>۵</sup> سروکار داریم. در مدل جعبه سیاه ساختار مدل، بیانگر ساختار فیزیکی سیستم نیست؛ بنابراین عناصر سازنده ساختار مدل دارای معنای فیزیکی نمی‌باشند [۲۳]. به دلیل تعداد زیاد متغیرها و ارتباط پیچیده بین آنها، فضای طراحی کاتالیزور بسیار پیچیده است. از آنجا که شبکه‌های عصبی توانایی مدل‌سازی سیستم‌های با چندین متغیر و با برهمکنش نامشخص را دارند، کاربرد آنها در طراحی کاتالیزور حائز اهمیت است.



شکل ۳- ترکیب شبکه‌های عصبی و الگوریتم ژنتیکی برای غربال مجازی کاتالیزورها [۲۱]

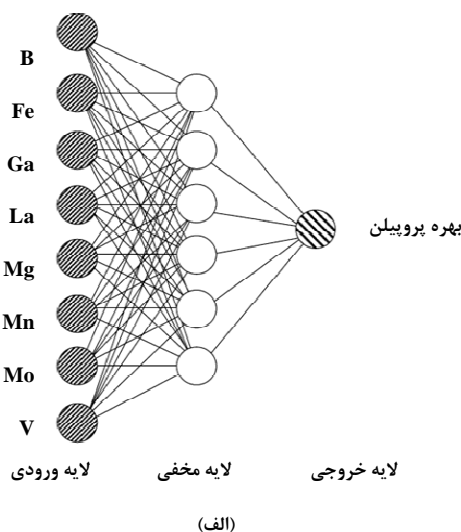
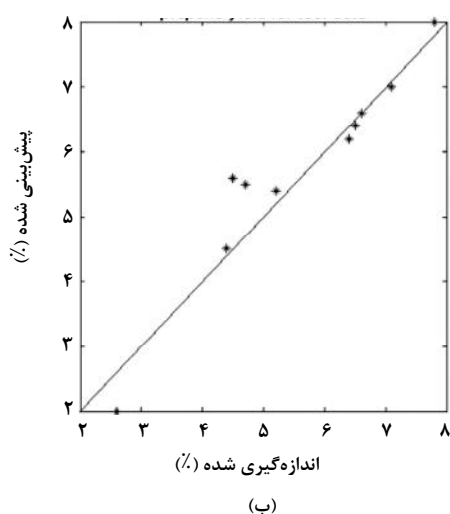
1. Meta-Modeling
2. Virtual Catalysts
3. Catalyst Library
4. Hybrid Methods
5. Black Box

## ۲-۳-۱ نحوه استفاده از شبکه‌های عصبی پرسپترون چند لایه‌ای در مدل‌سازی عملکرد کاتالیزوری

از شبکه‌های عصبی پرسپترون چند لایه‌ای به سه صورت در مدل‌سازی عملکرد کاتالیزوری استفاده شده است: (۱) استفاده از توصیف‌گرهای گرمایشیمی<sup>۱</sup>، (۲) استفاده از داده‌های تجربی، (۳) ترکیب توصیف‌گرهای گرمایشیمی به همراه داده‌های تجربی. حالت اول که در مورد کاتالیزورهای چندجزئی بکار می‌رود و مشابه استفاده از روش‌های تعیین رابطه کمی بین (فعالیت- ساختار) (QSAR) و (فعالیت- خواص) (QSPR) است که در طراحی دارو استفاده می‌شود و می‌توان از آنها در طراحی کاتالیزورهای همگن نیز استفاده کرد؛ اما در مورد کاتالیزورهای ناهمگن به دلیل پیچیدگی ناشی از وجود چند فاز نظیر فاز بی‌شکل، بلورین و سطوح بین فلزی، انتخاب توصیف‌گرهای مناسب، مشکل و در بسیاری از موارد ناممکن است. توصیف‌گرهای استفاده شده عبارتند از: وزن اتمی، شعاع یونی، چگالی، الکترونگاتیوی، انرژی یونش، دمای ذوب، آنتالپی ذوب شدن و عدد اتمی [۲۱]. روش‌های متفاوتی از سوی محققین جهت رفع این مشکل اتخاذ شده است. از جمله آزمودن توصیف‌گرهای مختلف و انتخاب توصیف‌گرهایی که مدل حاصل از آنها تطابق بهتری با نتایج آزمایش داشته باشد. از این روش در مدل‌سازی عملکرد کاتالیزورهای چندجزئی متشکل از اکسید فلزات در تبدیل اکسایشی متانول در فاز بخار برای تولید هیدروژن استفاده شده است [۲۷].

روش دیگر برای حل مشکل انتخاب توصیف‌گرها، استفاده از داده‌های حاصل از تحلیل طیفی نظیر روش پراش پرتو X (XRD) به همراه متغیرهای طراحی است. از این روش برای بهبود قدرت پیش‌بینی روش QSAR در بهینه‌سازی کاتالیزورهای بر پایه تیتانیم سیلیکات مزوپور برای فرایند اپوکسیددار کردن سیکلوهگزن استفاده شده است [۲۵]. محققین دیگر از داده‌های نیمه تجربی، نظیر استفاده از نظریه مرکز (پیوند-d) به عنوان توصیف‌گر الکترونی برای قدرت پیوند تشکیل شده بین فلز و مولکول جذب شده استفاده کرده‌اند [۶].

روش دوم برای استفاده از شبکه عصبی برای مدل‌سازی رفتار کاتالیزوری با استفاده از داده‌های تجربی است. این روش به مراتب ساده‌تر است و بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. در این حالت ورودی، شبکه عصبی تنها از فاکتورهای طراحی کاتالیزور تشکیل شده است. شمایی از ساختار شبکه پرسپترون سه لایه‌ای بکار رفته برای ارتباط بهره پروپن به ترکیب درصد کاتالیزور چند جزئی بکار رفته در فرایند دی هیدروژن‌دار کردن اکسایشی پروپان به پروپن در شکل (۴) - (الف) و مقادیر پیش‌بینی شده در برابر مقادیر آزمایشی برای داده‌های آزمون (داده‌هایی که برای آموزش شبکه عصبی بکار نرفته‌اند) در شکل (۴) - (ب) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود شبکه عصبی تعمیم‌دهی خوبی دارد [۲۴].



شکل ۴- (الف) ساختار شبکه عصبی پرسپترون سه لایه‌ای بکار رفته برای ارتباط بهره پروپیلن به ترکیب درصد کاتالیزور چند جزئی (ب) همبستگی مقادیر پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده بهره پروپیلن [۲۴]



- با استفاده از روش‌های بهینه‌سازی نظیر الگوریتم‌های ژنتیک، امکان وارد کردن متغیرهای گسسته و کیفی در فرایند طراحی کاتالیزور مقدور می‌باشد.
- روش‌های هیبرید (شبه‌مدل‌سازی) به دلیل بهره‌گیری توأم از توانایی شبکه‌های عصبی در مدل‌سازی عملکرد کاتالیزوری و توانایی الگوریتم ژنتیکی در جستجو و بهینه‌یابی فضای پیچیده، مناسب‌ترین روش در زمینه طراحی کاتالیزور ناهمگن شناخته می‌شود.

### مراجع

- [1] شهزاد جوانشیر، بصیر سید مهدی، کاتالیز هتروژن-طراحی، ساخت و کاربرد کاتالیزورهای جامد (ترجمه)، دانشگاه علم و صنعت، (۱۳۸۱).
- [2] Huang, K., Zhan, X. L., Chen, F. Q., Lü, D. W. "Catalyst design for methane oxidative coupling by using artificial neural network and hybrid genetic algorithm", *Chem. Eng. Sci.*, 58, 81 – 87 (2003).
- [3] Caruthers, J. M., Lauterbach, J. A., Thomson, K. T., Venkatasubramanian, V., Snively, C.M., Bhan, A., Katare, S., and Oskarsdottir, G., "Catalyst design: knowledge extraction from high-throughput experimentation", *J. of Catal.* 216, 98–109 (2003).
- [4] Serra, J. M., Chica, A., Corma, A., "Development of a low temperature light paraffin isomerization catalysts with improved resistance to water and sulphur by combinatorial methods", *App. Catal. A: General* 239, 35–42 (2003).
- [5] Huang, K., Chen, F-Q., Lü, D-W., "Artificial neural network-aided design of a multi-component catalyst for methane oxidative coupling", *Appl. Catal. A: General* 219 61–68 (2001).
- [6] Ozkan, U. S., "Design of Heterogeneous Catalysts", chap. 10, "Theory-Aided Catalyst Design", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [7] Corma, A., Serra, J. M., Argente, E., Botti, V., and Valero S., "Application of Artificial Neural Networks to Combinatorial Catalysis: Modeling and Predicting ODHECatalysts", *CHEMPHYSICHEM* 3, 939 – 945 (2002).
- [8] Dar, Y. L., "High-Throughput Experimentation: A Powerful Enabling Technology for the Chemicals and Materials Industry", *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 34–47 (2004).
- [9] Peil, K. P., Neithamer, D. R., Patrick, D. W., Wilson, B. E., Tucker, Ch. J., "Applications of High Throughput Research at The Dow Chemical Company", *Macromol. Rapid Commun.* 25, 119–126 (2004).
- [10] Zivorad R. Lazic', "Design of Experiments in Chemical Engineering", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2004).
- [11] Roy R., "A prime on Tguchi method", Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

ترکیب توصیف‌گرهای ترموشیمی و داده‌های تجربی نیز برای مدل‌سازی عملکرد کاتالیزورهای ناهمگن بکار رفته است. در این روش داده‌های ترموشیمی معیاری از پتانسیل اجزای کاتالیزور برای انجام واکنش مورد نظر و داده‌های تجربی به عنوان رفتار واقعی کاتالیزور می‌باشند. نیائی و همکاران [۲۸] از این روش برای طراحی کاتالیزور (H-ZSM-5) اصلاح شده با فلزات واسطه برای افزایش بهره‌ بنزین در تبدیل کاتالیزوری متانول به بنزین استفاده کردند. این گروه از ترکیب فاکتورهای آزمایشی (شامل: نوع و مقدار اکسید فلز واسطه، دما و زمان تکلیس، دمای واکنش و نسبت سیلیسیم به آلومینیم در زئولیت) و توصیف‌گرهای گرمایشی (شامل: آنتالپی تشکیل پیوند بین فلز و هیدروژن، آنتالپی ذوب، انرژی یونش اول و شعاع یونی فلز) برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی همزمان کاتالیزورها استفاده کردند. کاتالیزور بدست آمده ( $Cu_{0.0924}/(H-ZSM-5)_{0.9076}$ ) با نسبت سیلیسیم با آلومینیم ۴۰، دمای تکلیس و واکنش به ترتیب برابر با  $490^{\circ}C$  و  $340^{\circ}C$  با بهره بنزین ۱۳٪ بود.

این گروه در کار دیگری از این روش برای طراحی کاتالیزور دو فلزی با پایه (H/(ZSM-5)) به منظور اکسایش کاتالیزوری ترکیبات آلی فرار استفاده کردند [۲۹]. برتری این روش نسبت به دو روش ذکر شده نیاز به داده‌های کمتر، بدون از دست دادن فضای جستجو، جهت ساخت مدل است. لذا در کاهش زمان و کاهش هزینه‌های ساخت می‌تواند مؤثرتر باشد.

### ۳- نتیجه‌گیری

- در این مقاله کاربرد روش‌های کاتالیز ترکیبی در طراحی کاتالیزورهای ناهمگن که شامل روش‌های طراحی آزمایش‌ها، استفاده از الگوریتم‌های ژنتیکی و روش‌های هیبریدی می‌باشد، معرفی گردید و درباره قابلیت آنها بحث شد.
- به دلیل پیچیدگی کاتالیزورهای ناهمگن تعیین مکانیسم دقیق واکنش برای بهینه‌سازی فرمولبندی کاتالیزور، بسیار هزینه‌بر و زمان‌بر است. استفاده از روش‌های کاتالیز ترکیبی می‌تواند ضمن کاهش هزینه‌ها به فرایند طراحی کاتالیزور سرعت ببخشد.
- استفاده از شبکه‌های عصبی در تخمین تابعیت ناخطی بین میزان عملکرد کاتالیزور و متغیرهای طراحی کاتالیزور نسبت به روش‌های دیگر، در توسعه مدل در طراحی کاتالیزور ارجح است.

- [12] Özdemir, C., Nilgün Akin, A., Yıldırım, R., "Low temperature CO oxidation in hydrogen rich streams on Pt-SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using Taguchi method", *App. Catal. A: General*, 258, 145–152 (2004).
- [13] Beltrán-Oviedo, T. A., Batyrshin, I., Domínguez, J. M., "The optimal design of experiments (ODOE) as an alternative method for catalysts libraries optimization", *Catal. Today*, 148: 28–35 (2009).
- [14] Kusmiyati, S. A., N. A., "Production of gasoline range hydrocarbons from catalytic reaction of methane in the presence of ethylene over W/HZSM-5", *Catal. Today*, 106: 271–274 (2005).
- [15] Holena, M., Cukic, T., Rodemerck, U., Linke, D., "Optimization of catalysts using specific, description-based genetic algorithms", *J. Chem. Inf. Model.* 48: 274–282 (2008).
- [16] Haupt, R. L., Haupt, S. E. "Practical genetic algorithms", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2004).
- [17] Wolf, D., Buyevskaya, O. V., Baerns, M. "An evolutionary approach in the combinatorial selection and optimization of catalytic materials", *Appl. Catal. A: General*. 200, 63–77(2000).
- [18] Leardi, R., "Genetic algorithms in chemistry", *J. of Chromatography A*, 1158, 226–233 (2007).
- [19] Grubert, G., Kolf, S., Baerns, M., Vauthey, I., Farrusseng, D., Veen, A. C., Mirodatos, C., Stobbe, E. R., Cobden, P. D., "Discovery of new catalytic materials for the water-gas shift reaction by high-throughput experimentation", *Appl. Catal. A: General*, 306, 17–21(2006).
- [20] Ohrenberg, A., Tçrne, Ch., Schuppert, A., Knab, B. "Application of Data Mining and Evolutionary Optimization in Catalyst Discovery and High-Throughput Experimentation –Techniques, Strategies, and Software", *QSAR Comb. Sci.* 24, 29-37 (2005).
- [21] Farrusseng, D., "High-throughput heterogeneous catalysis", *Surf. Sci. Rep.*, 63: 487-513 (2008).
- [22] Valero, S., Argente, E., Botti, V., Serra, J. M., Serna, P., Moliner, M., Corma, A., "DoE framework for catalyst development based on soft computing techniques", *Comp. and Chem. Eng.* 33, 225–238 (2009).
- [23] Serra, J. M., Corma, A., Chica, A., Argente, E., Botti, V. "Can artificial neural networks help the experimentation in catalysis?", *Catal. Today*. 81:393–403 (2003).
- [24] Corma, A., Serra, J. M., Serna, P., Moliner, M. "Integrating high-throughput characterization into combinatorial heterogeneous catalysis: unsupervised construction of quantitative structure/property relationship models", *J. of Catal.*, 232: 335–341 (2005).
- [25] Günay, M. E., Yildirim, R. "Analysis of selective CO oxidation over promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts using modular neural networks: Combining preparation and operational variables", *Appl. Catal. A, General*, 377,174–180 (2010).
- [26] Günay, M. E., Yildirim, R. "Analysis of selective CO oxidation over promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts using modular neural networks: Combining preparation and operational variables", *Appl. Catal. A, General*, 377,174–180 (2010).
- [27] Umegaki, T., Masuda, A., Omata, K., Yamada, M. "Development of a high performance Cu-based ternary oxide catalyst for oxidative steam reforming of methanol using an artificial neural network", *Appl. Catal. A: General*, 351, 210–216 (2008).
- [28] Niaei, A., Mahmuodi Badiki, T., Nabavi, S. R., Salari, D., Izadkhah, B., Çaylak, N., "Neuro-genetic aided design of modified H-ZSM-5 catalyst for catalytic conversion of methanol to gasoline range hydrocarbons" *J. of Taiw.Inst. of Chem. Eng.* In press (2013).
- [29] Izadkhah, B., Nabavi, S. R., Niaei, A., Salari, D., Mahmuodi Badiki, T., Çaylak, N., "Design and optimization of Bi-metallic Ag-ZSM5 catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds" *J. of Ind.Eng.Chem.*, 18(6), 2083-2091 (2012).