

بررسی تاثیر مشخصات خوراک بر توزیع محصولات خروجی در یک ریفرمر اتوترمال صنعتی و بهینه سازی آن به وسیله الگوریتم ژنتیک

مهدی حمدی گمچیⁱ؛ رحمت ستوده قره باغⁱⁱ؛ نوید مستوفیⁱⁱⁱ؛ فرهنگ جلالی فراهانی^{iv}

چکیده

در این مقاله، ریفرمر اتوترمال تولید گاز سنتز از متان بررسی شده است. با توجه به شرایط عملیاتی ریفرمر واکنش‌های اصلی معرفی شدند. بر پایه این واکنش‌ها، یک مدل همگن و در حالت پایا برای راکتور به دست آمد و تاثیر تغییرات دمای خوراک، نسبت اکسیژن به کربن و نسبت بخار به کربن بر روی میزان تبدیل متان و توزیع محصولات خروجی بررسی شد. نتایج این بررسی با داده‌های طراحی مقایسه شد و تطابق خوبی بین آنها مشاهده گردید. نتایج نشان داد که نسبت اکسیژن به کربن و نسبت بخار به کربن بیشترین تاثیر را روی عملکرد ریفرمر دارند. همچنین برای بررسی افزایش کمیت گاز سنتز تولیدی عدد Sn معرفی شد و مقادیر بهینه نسبت اکسیژن به کربن و نسبت بخار به کربن برای دست یافتن به Sn مناسب و درصد تبدیل بالای متان به وسیله الگوریتم ژنتیک به دست آمدند.

کلمات کلیدی

ریفرمر اتوترمال؛ گاز سنتز؛ بهینه سازی؛ الگوریتم ژنتیک؛ ریفرمینگ

Effect of Feed Specifications on an Industrial Autothermal Reformer Performance and its Optimization Using Genetic Algorithm

Mehdi Hamdi-Gamchi; Rahmat Sotudeh-Gharebagh; Navid Mostoufi; Farhang Jalali Farahani

ABSTRACT

In this article, the autothermal reformer of the synthesis gas production from methane has been investigated considering the main reactions occurred under the operating conditions prevailing in the reformer. A homogeneous steady model was proposed for the reactor in order to study the effect of operating conditions and feed specifications on methane conversion and product distribution. The results were compared with the design data of an industrial plant and a close agreement has been observed. The results revealed that O₂/Carbon ratio and Steam/Carbon ratio have the most significant contribution on reformer performance. To investigate the quality of the produced synthesis gas with the aim of more methanol production, the Sn number was introduced and the optimum values for the reactor operation are obtained in terms of the Sn number using the genetic algorithm.

ⁱ دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران

ⁱⁱ دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران: sotudeh@ut.ac.ir

ⁱⁱⁱ دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران

^{iv} استاد، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران

KEYWORDS

Autothermal reformer; Synthesis gas; Reforming; Optimization; Genetic algorithm.

PO و واکنش‌های گرماگیر SR باعث بهبود کنترل دمای راکتور و کاهش تشکیل نقاط داغ و جلوگیری از غیر فعال شدن کاتالیست به خاطر رسوب‌گذاری کربن می‌شود. همچنین در گاز سنتز تولیدی از روش اتوترمال می‌توان نسبت هیدروژن به منوکسیدکربن را با کنترل غلظت اکسیژن و آب در خوراک به میزان دلخواه تنظیم کرد.

در برخی از واحدها از ترکیب ریفورمرهای SR و ATR برای تولید گاز سنتز استفاده می‌کنند که به CR^۱ (ریفورمینگ ترکیبی) معروف است. این کار باعث افزایش ظرفیت واحد، انعطاف بیشتر در تعیین نسبت H₂/CO و استفاده همزمان از مزایای SR و ATR می‌شود. شکل (۱) ترکیب ریفورمرها را در فرایند CR نشان می‌دهد. مزیت ویژه پیش‌ریفورمر این است که اجازه می‌دهد فرایند با نسبت پایین بخار به کربن در پیش‌ریفورمر و در ریفورمر با بخار کار کند. این ویژگی از یک سو باعث افزایش صرفه اقتصادی فرایند و از سوی دیگر، با حذف هیدروکربن‌های سنگین، باعث جلوگیری از تشکیل کربن بر روی کاتالیست ریفورمر با بخار می‌شود.

۲- شرح فرایند

گاز طبیعی گوگردزدایی شده و اشباع شده، به وسیله بخار به دو قسمت تقسیم می‌شود؛ کمتر از نیمی از آن با بخار اضافی مخلوط می‌گردد تا نسبت بخار به کربن mole/mole ۱/۸ به دست آید؛ سپس وارد پیش‌ریفورمر می‌شود تا ریفورمینگ ابتدایی در آن انجام شود. جریان خروجی پس از گرم شدن بیشتر وارد ریفورمر با بخار می‌شود که در آن، واکنش‌های اصلی تبدیل گاز طبیعی به گاز سنتز انجام می‌شوند تا مواد داخل ریفورمر به تعادل شیمیایی و ترمودینامیکی برسند. همان طور که گفته شد، گرمای لازم برای انجام واکنش‌ها از طریق احتراق تأمین می‌شود. درصد تبدیل متان در ریفورمر با بخار کامل نیست؛ بنابراین گاز خروجی از آن با بخش دیگر گاز طبیعی اشباع ترکیب و وارد ریفورمر اتوترمال می‌شود.

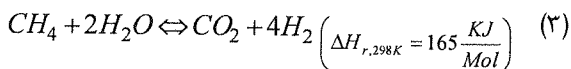
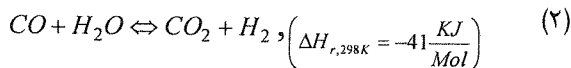
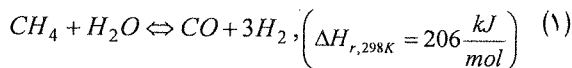
این ریفورمر؛ که قلب کل فرایند است، یک سیلندر است که در قسمت بالا به صورت مخروطی شکل درآمده و قطر آن کم می‌شود و محفظه احتراق با طراحی خاص مشعل اکسیژن آن در این قسمت قرار دارد. قسمت انتهایی ریفورمر؛ که قطر بزرگی دارد، شامل بستر کاتالیستی است. خوراک گاز طبیعی و اکسیژن به صورت دو جریان مجزا به داخل ریفورمر فرستاده

۱- مقدمه

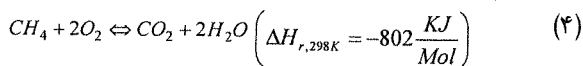
تبدیل متان به هیدروژن و سوخت‌های مایع، امروزه از نظر اقتصادی اهمیت زیادی دارد. گاز طبیعی؛ که بیشتر آن را متان تشکیل می‌دهد، تقریباً به مقدار مساوی با نفت خام در زمین وجود دارد؛ اما مقدار خیلی کمتری از آن استفاده شده است. بنا بر تخمین‌های جدید، تولید نفت خام تا سال ۲۰۴۰ به شدت کاهش خواهد یافت [۱] در حال حاضر، بیشترین تلاش‌ها در این زمینه، تبدیل گاز طبیعی به سوخت‌های مایع و ایجاد یک منبع جدید انرژی سبز با ارزش افزوده بالا است.

اولین مرحله، تبدیل متان به مایعات، تولید گاز سنتز است. سه روش معمول برای تولید گاز سنتز وجود دارد: فرایند SR^۱ (ریفورمینگ با بخار)، فرایند اکسیداسیون جزئی و فرایند ATR^۲. روش سنتزی تولید گاز سنتز فرایند SR است. این فرایند به مدت ۷۰ سال روش غالب تولید گاز سنتز بوده است [۲]. فرایند SR به طور گسترده مطالعه شده است [۳]-[۵]. در این فرایند، بخار با متان در حضور کاتالیست واکنش داده و هیدروژن، مونواکسید کربن و دی‌اکسید کربن تولید می‌شود. این فرایند بشدت گرماگیر است؛ بنابراین لازم است گرمای مورد نیاز برای انجام واکنش به نحوی از طریق مبدل‌های حرارتی تأمین شود. ساختار راکتور با مبدل‌های حرارتی آن باعث می‌شود سیستم ریفورمینگ بسیار حجیم شود [۶]. با وجود آنکه فرایند SR به طور پیوسته با بهبود کاتالیست، شرایط عملیاتی و سیستم انتقال حرارت به راکتور پیشرفت کرده است؛ اما یکی از معایب مهم آن، نیاز آن به انرژی بسیار زیاد است؛ زیرا تنها ۵۰ درصد از انرژی حاصل از احتراق به درون لوله‌ها انتقال می‌یابد. همچنین نسبت H₂/CO حدود ۲ در این فرایند، برای فرایندهای پایین دستی از جمله فرایند فیشر-تروپس^۳ بسیار بزرگ است [۲]. برای رفع مشکل انتقال حرارت در فرایند SR، فرایند PO به عنوان یک جایگزین برای تولید هیدروژن و گاز سنتز مطرح شد [۷]-[۸]. این فرایند گرم‌زاست و در آن، دما می‌تواند به بیش از ۱۰۰۰ °C افزایش یابد. این مشخصه اجازه می‌دهد فرایند به صورت آدیاباتیک کار کند. البته، بالا بودن دمای بستر کاتالیست در روش PO باعث کاهش گزینش پذیری گاز سنتز می‌شود [۹]. فرایند ATR اثرات گرمایی SR و PO را با هم ترکیب می‌کند [۱۰]. دو فرایند فوق به طور همزمان انجام می‌شوند. گرمای تولید شده با PO به وسیله فرایند SR جذب و در نتیجه دمای کلی کاهش می‌یابد. ترکیب واکنش‌های گرم‌زای

واکنش‌های اصلی فرایند SR عبارتند از:



برای مدل سازی فرایند PO، ترکیب واکنش‌های مختلفی در نظر گرفته شده است [۱۲]، [۱۳]. در این کار ترکیبی را که هوانگ و همکاران^۶ [۶] استفاده کرده اند برای مدل سازی ریفرمر استفاده شده است؛ زیرا نوع کاتالیست استفاده شده توسط آنان با کاتالیست ریفرمر مورد بررسی یکسان است. هوانگ و همکارانش برای مدل سازی ریفرمر اتوترمال ترکیب واکنش‌های (۱) تا (۳) را با واکنش احتراق کامل متان (واکنش ۴) در نظر گرفتند.



۲-۳- سینتیک واکنش‌ها

هوانگ و همکارانش برای واکنش‌های عنوان شده از سینتیکی که ژو و فرامنت^{۱۴} [۱۴] ارایه کرده اند برای واکنش‌های (۱) تا (۳) و سینتیکی را که تریم و لام^{۱۵} [۱۵] ارایه کرده‌اند برای واکنش احتراق کامل استفاده کردند. این روابط به صورت زیر هستند:

$$R_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{e1}} \right) \times \frac{1}{Den^2} \quad (5)$$

$$R_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{e2}} \right) \times \frac{1}{Den^2} \quad (6)$$

$$R_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K_{e1}} \right) \times \frac{1}{Den^2} \quad (7)$$

$$R_4 = \frac{k_4 P_{CH_4} P_{O_2}^{1/2}}{(1 + K_{CH_4}^C P_{CH_4} + K_{O_2}^C P_{O_2}^{1/2})^2} \quad (8)$$

$$Den = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

در روابط بالا R_1 تا R_4 سرعت واکنش‌های (۱) تا (۴)

می باشند. $k_j = k_{0j} \times e^{\frac{-E_j}{RT}}$ ($j=1,2,3,4$)، ثابت‌های سرعت واکنش هستند. مقادیر k_{0j} و E_j در جدول (۱) آورده شده‌اند. K_{ej}

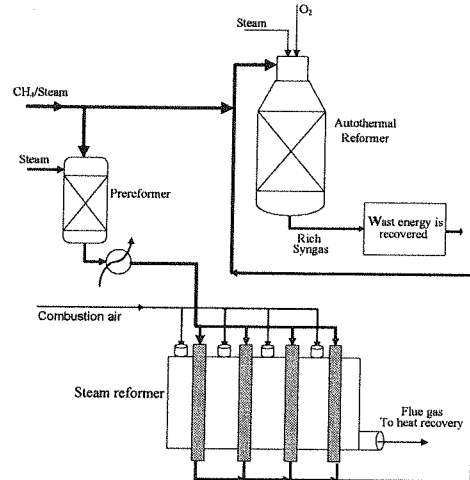
ثابت تعادلی واکنش است (جدول ۲). $K_i^C = K_{0i}^C \times e^{\frac{-\Delta H_i^C}{RT}}$

جذب جزء i ($i=CH_4, O_2$) در واکنش احتراق (۴) و

جذب جزء i ($i=CH_4, CO, H_2, H_2O$) در $K_i = K_{0i} \times e^{\frac{-\Delta H_i}{RT}}$

واکنش‌های (۱-۳) است و مقادیر آن در جدول (۳) عنوان شده است.

می‌شود. در محفظه احتراق، دو جریان به تدریج مخلوط می‌شود و عملیات احتراق صورت می‌گیرد. در این ریفرمر ابتدا واکنش اکسایش و سپس در مجاورت کاتالیزور باقیمانده واکنش‌های ریفرمینگ انجام می‌شود. جریان غنی گاز سنتز، ریفرمر را در دمای بالایی (حدود ۹۷۵°C) ترک می‌کند. این گاز مقدار قابل توجهی انرژی دارد که در مراحل مختلفی بازیابی می‌شود. در تحقیق حاضر، ریفرمر اتوترمال بررسی شده است؛ زیرا این ریفرمر قسمت اصلی و نهایی فرایند ریفرمینگ است؛ بنابراین عملکرد آن بر عملکرد کل فرایند تاثیر زیادی خواهد داشت. همچنین از آنجا که یکی از جریان‌های ورودی به آن، اکسیژن است که هزینه تولید آن بسیار زیاد است؛ بنابراین بهبود عملکرد ریفرمر باعث کاهش هزینه ریفرمر و تولید گاز سنتز با مشخصات مطلوب خواهد شد.



شکل (۱) شمای فرایند CR

برخی از پژوهشگران [۶]، [۱۱] فرایند ATR را بررسی کرده اند؛ اما بیشتر این پژوهش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی به منظور تولید هیدروژن برای پیل‌های سوختی بوده است. در این تحقیق، ریفرمر اتوترمال صنعتی برای تولید گاز سنتز با مدل ریاضی بررسی، و پس از شناسایی پارامترهای مؤثر بر عملکرد آن شرایط بهینه عملیاتی مشخص شده است.

۳- مدل سازی راکتور

برای مدل سازی راکتور ابتدا با توجه به شرایط آن، واکنش‌های اصلی سیستم مشخص شده و بعد از تعیین مدل مناسب، معادلات ریاضی آن به دست آمده است؛ سپس این معادلات به طور همزمان حل شدند تا مشخصات جریان خروجی راکتور به دست آید.

۳-۱- واکنش‌های حاکم بر سیستم

فرایند ریفرمینگ اتوترمال ترکیب فرایندهای SR و PO است.

جدول (۱): پارامترهای سینتیکی

واکنش	k0j(kmol/Kg cat h)	Ej(kJ/kmol)
(۱)	۴/۲۲۵×۱۰ ^{-۵} bar ^{-۰/۵}	۲۰۴۰۰
(۲)	۱/۹۵۵×۱۰ ^{-۶} bar ^{-۱}	۲۴۰۱۰۰
(۳)	۱/۰۲×۱۰ ^{-۵} bar ^{-۰/۵}	۶۷۱۲۰
(۴)	۵/۸۵۲×۱۰ ^{-۱۷} ×bar ^{-۱/۵}	۲۳۲۹۰۰

جدول(۲): ثابت های تعادلی واکنش ها

واکنش	Equilibrium constant K0j
(۱)	۵/۷۵×۱۰ ^{-۱۲} exp(-۱۱۴۷۶/T) (bar ^۲)
(۲)	۱/۲۶×۱۰ ^{-۲} exp(۴۶۳۹/T)
(۳)	۷/۲۴×۱۰ ^{-۱۰} exp(-۲۱۶۴۶/T) (bar ^۲)

جدول (۳): ثابت های جذب اجزا

اجزاء	K0j (bar-1)	Hi (kJ/kmol)
O2(combustion)	۴/۰۲×۱۰ ^{-۵}	۱۰۳۵۰۰
CH4(combustion)	۵/۰۸×۱۰ ^{-۴} bar ^{-۰/۵}	۶۶۲۰۰
CO	۸/۲۳×۱۰ ^{-۵}	-۷۰۶۵۰
H2	۶/۱۲×۱۰ ^{-۹}	-۸۲۹۰۰
CH4	۶/۶۵×۱۰ ^{-۴}	-۲۸۲۸۰
H2O	۱/۷۷×۱۰ ^{-۵} bar	۸۸۶۸۰

(۴) آورده شده است. مدل ریاضی شامل شش معادله موازنه جرم و یک معادله موازنه انرژی می باشد. این معادلات به صورت زیر می باشند [۱۷]:

$$\text{موازنه جرم:} \quad (۹) \quad \frac{dF_i}{dV} = r_i$$

که در آن، F_i دبی مولی اجزا (kmole/h)، r_i سرعت واکنش اجزا (kmole/kgcat.h) و V حجم ریفرمر (m^3) است.

موازنه انرژی:

$$(۱۰) \quad \frac{dT}{dV} = \frac{Q + \sum (\Delta H_{rj} \times R_j)}{\sum (F_i \times C_{p_i})}$$

که در آن، Q گرمای گرفته شده از ریفرمر به وسیله آب جاکت (kJ/h)، ΔH_{rj} گرمای واکنش در $298^\circ K$ ($kJ/kmole$)، C_{p_i} گرمای ویژه اجزا ($kJ/kmole.C$) و T دمای ریفرمر ($^\circ C$) است. دستگاه معادلات فوق با استفاده از Solver های حل دستگاه معادلات Stiff نرم افزار MATLAB حل شده است.

جدول(۴): مشخصات خوراک ورودی و مشخصات راکتور

مقدار	مشخصات خوراک ورودی و مشخصات راکتور
۶۳۹۱	دبی مولی متان ورودی (kmole/h)
۹۰۵۶/۸	دبی مولی بخار ورودی (kmole/h)
۶۶۱/۷	دبی مولی CO ₂ ورودی (kmole/h)
۳۴۲/۹	دبی مولی CO ورودی (kmole/h)
۳۴۸۸/۶	دبی مولی هیدروژن ورودی (kmole/h)
۳۳۰/۱	دبی مولی نیتروژن ورودی (kmole/h)
۳۵۵۷/۸	دبی مولی اکسیژن ورودی (kmole/h)
۶۰۸	دمای خوراک ورودی (°C)
۴/۵	طول بستر کاتالیست (m)
۴/۹	قطر بستر کاتالیست (m)
۸۰۰	چگالی کاتالیست (Kg/m ³)
۴۱۸۹۰۰۰	گرمای گرفته شده از راکتور به وسیله آب (KJ/h)

۴- نتایج و بحث

۴-۱- بررسی اعتبار مدل سازی

مقایسه نتایج به دست آمده از مدل سازی با داده های طراحی واحد صنعتی در جدول(۵) نشان می دهد که نتایج مدل سازی از دقت خوبی برخوردار است. شکل (۲) تغییرات دبی مولی اجزا را در طول راکتور نشان می دهد. همان طور که از شکل پیداست، واکنش ها در طول کوچکی از بستر کامل شده و اجزا به تعادل شیمیایی و ترمودینامیکی رسیده اند. دلیل این پدیده، سرعت بالای واکنش های PO و ATR است که باعث کاهش حجم لازم راکتور می شود. دلیل دیگر، فرض کامل بودن فعالیت کاتالیست است که باعث می شود طول بستر لازم برای کامل شدن واکنش ها کاهش یابد. برای اثبات این مسأله یک

۳-۳- مدل ریاضی ریفرمر

برای ریفرمر مدل همگن یک بعدی در نظر گرفته شده است [۱۶]. در این مدل سازی فرضیات زیر انجام شده است:

۱- با توجه به زیاد بودن قطر راکتور و کاتالیستی بودن آن و همچنین سرعت بالای گاز در داخل راکتور از تغییرات شعاعی صرف نظر شده است. از طرفی چون در این پژوهش، ترکیب گاز خروجی مد نظر است و نه پروفایل راکتور، با توجه به تعادلی بودن واکنش ها و به تعادل رسیدن آنها در قسمت کوچکی از راکتور عملاً گرادیان عرضی تأثیری در ترکیب درصد جریان خروجی ندارد.

۲- افت فشار در طول راکتور کم است (فشار کل ۳۶ bar بوده و افت فشار ۱ bar است) بنابراین تغییرات فشار در طول راکتور در نظر گرفته نشده است.

۳- فعالیت کاتالیست ثابت فرض شده است. از آنجا که ریفرمر مورد بررسی یک ریفرمر صنعتی است و کاتالیست آن برای یک دوره زمانی سه تا چهار ساله (با توجه به غیر فعال شدن کاتالیست) بارگزاری شده است، برای یک مدت چند ساله می توان فرض ثابت بودن فعالیت کاتالیست را در نظر گرفت.

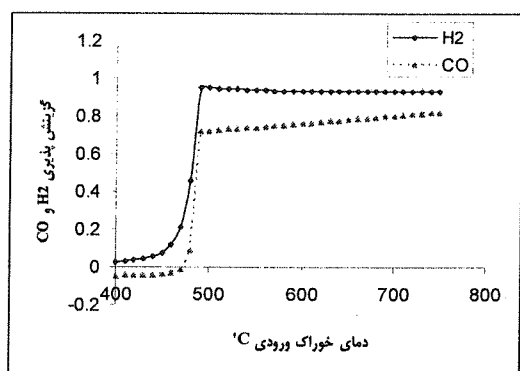
۴- فرض شده است که تمامی واکنش ها شامل واکنش احتراق و واکنش های تولید گاز سنتز در قسمت کاتالیستی انجام می شود.

مشخصات خوراک ورودی و مشخصات ریفرمر در جدول

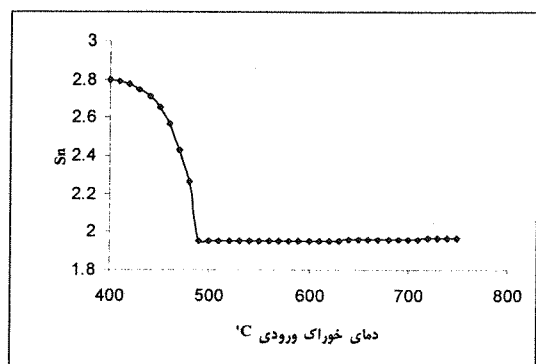
$$S_{CO} = \frac{(F_{CO(out)} - F_{CO(in)})}{F_{CH_4(in)}} \quad (12)$$

شکل (۴) گزینش پذیری CO و H₂ را بر حسب دمای خوراک ورودی نشان می‌دهد. گزینش پذیری CO و H₂ تا دمای ۵۰۰°C با افزایش دما افزایش می‌یابد سپس تقریباً مستقل از دما می‌شود. این پارامتر (در زمانی که تبدیل متان به حداکثر مقدار خود رسیده باشد) زیاد به دمای خوراک ورودی حساس نیست و بیشتر تابع نسبت بخار به کربن و نسبت اکسیژن به کربن است. از آنجا که از گاز سنتز تولید شده برای تولید متانول استفاده می‌شود، بنابراین ترکیب محصولات خروجی باید به گونه‌ای باشد تا بیشترین میزان تولید متانول به دست آید. بدین منظور از عدد Sn که به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۸]، استفاده می‌شود:

$$S_n = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \quad (13)$$



شکل (۴): تاثیر دمای خوراک ورودی بر گزینش پذیری CO و H₂ هر چه مقدار Sn کمتر باشد میزان تولید متانول افزایش می‌یابد؛ ولی برای مقادیر کوچک تر از دو، به دلیل افزایش محصولات جانبی میزان تولید متانول کاهش می‌یابد؛ بنابراین مقدار بهینه این عدد باید در حدود عدد دو باشد. این پارامتر چون از ترکیب درصد محصولات به دست می‌آید در زمانی که تبدیل متان کامل شده است، مستقل از دمای خوراک ورودی می‌شود (شکل ۵).

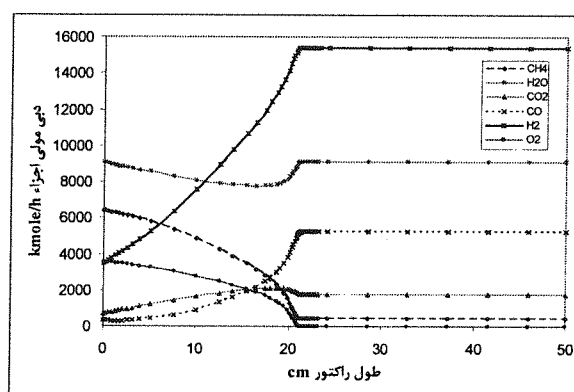


شکل (۵): تغییرات Sn بر حسب دمای خوراک ورودی

ضریب غیر فعال شدن ثابت و برابر ۰/۵ برای کاتالیست فرض شد و مشاهده گردید که در این حالت طول بستر لازم برای کامل شدن واکنش‌ها به دو برابر افزایش می‌یابد.

جدول (۵): مقایسه نتایج مدل سازی با داده های تجربی

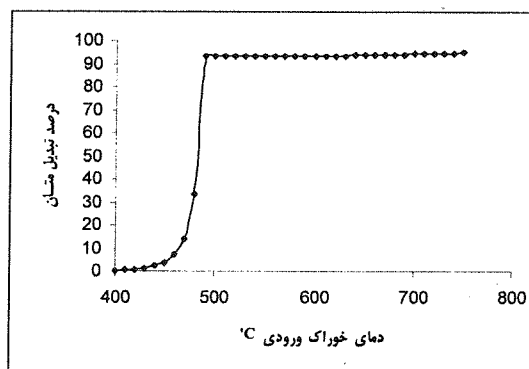
مشخصات جریان خروجی	نتایج مدل	داده های طراحی	خطای نسبی %
متان (kmole/h)	۴۸۷/۵	۴۷۵/۲	۲/۵۹
بخار آب (kmole/h)	۹۰۴۰	۸۹۴۸/۳	۱/۰۲
CO ₂ (kmole/h)	۱۸۸۹/۵	۱۸۳۶	۲/۹۱
CO (kmole/h)	۵۰۱۸/۶	۵۲۱۹	۳/۸۳
میدروژن (kmole/h)	۱۵۲۷۱	۱۵۴۵۷/۶	۱/۲۱



شکل (۲): توزیع مواد در طول راکتور

۲-۴- اثر دمای ورودی بر روی توزیع محصولات

شکل (۳) تاثیر دمای خوراک ورودی را بر میزان تبدیل متان نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که برای شروع واکنش، دمای خوراک ورودی حداقل باید ۵۰۰°C باشد.



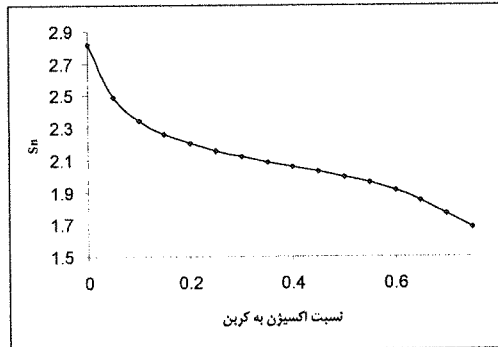
شکل (۳): درصد تبدیل متان بر حسب دمای خوراک ورودی

گزینش پذیری CO و H₂ (مواد تشکیل دهنده گاز سنتز)، به عنوان یکی از پارامترهای مهم در فرایندهای تولید گاز سنتز به صورت زیر تعریف می‌شوند:

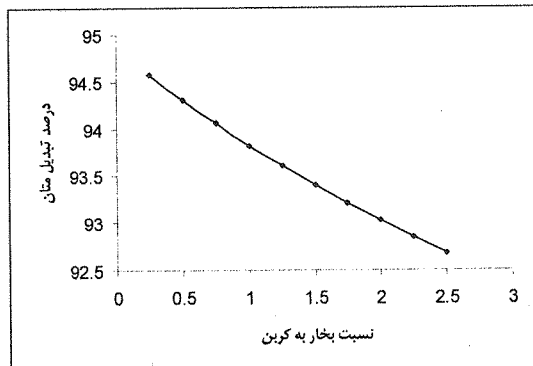
$$S_{H_2} = \frac{(F_{H_2(out)} - F_{H_2(in)})}{2 \times F_{CH_4(in)}} \quad (11)$$

۴-۳- اثر نسبت اکسیژن به کربن (O_2/C)

به مقدار کمی کاهش یافته است. این بدین خاطر است که با افزایش بخار در جریان گاز واکنش (۱) بیشتر پیشرفت کرده و دمای بستر را کاهش می‌دهد؛ ولی این پدیده زیاد تأثیر گذار نیست چون انرژی تولید شده با واکنش (۴)، سیستم واکنش‌ها را کنترل می‌کند؛ و از آنجاکه مقدار این انرژی به خاطر ثابت بودن اکسیژن، ثابت است؛ بنابراین میزان تبدیل متان تغییر زیادی نمی‌کند.



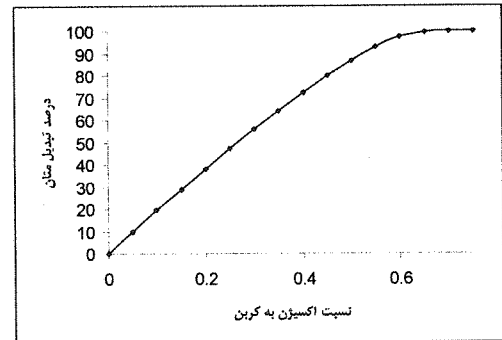
شکل (۸): تغییرات Sn بر حسب نسبت اکسیژن به کربن



شکل (۹): درصد تبدیل متان بر حسب نسبت بخار به کربن

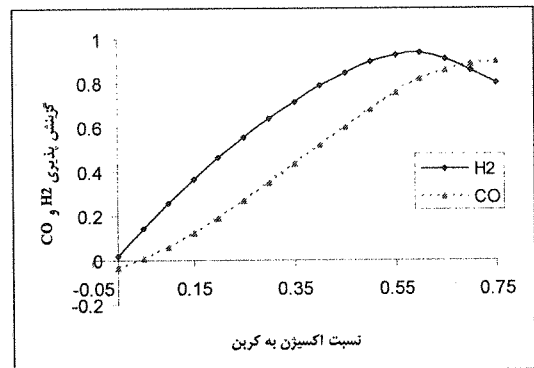
گزینه پذیرنده H_2 و CO با تغییر نسبت بخار به کربن به طور معکوس نسبت به هم تغییر می‌کنند (شکل ۱۰). با افزایش مقدار بخار در خوراک، پیشرفت واکنش (۱) بیشتر می‌شود؛ ولی به دلیل آنکه واکنش فوق‌گرمایر است، دمای راکتور کاهش می‌یابد. در نتیجه، طبق قانون لوشاتلیه شرایط برای پیشرفت واکنش گرمای (۲) فراهم می‌شود که باعث مصرف CO و کاهش میزان تولید و گزینه پذیرنده این ماده در جریان محصول می‌شود.

شکل (۶) میزان تبدیل متان بر حسب نسبت اکسیژن به کربن را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که تبدیل متان بشدت تابع نسبت اکسیژن به کربن است. در حقیقت، چون میزان پیشرفت واکنش گرمای (۴) به مقدار اکسیژن ورودی دارد و از طرف دیگر، این واکنش انرژی مورد نیاز واکنش‌های دیگر را تأمین می‌کند، در نتیجه نسبت اکسیژن به کربن نقش زیادی در عملکرد راکتور اتوترمال دارد.



شکل (۶): درصد تبدیل متان بر حسب نسبت اکسیژن به کربن

گزینه پذیرنده H_2 و CO با افزایش مقدار نسبت اکسیژن به کربن افزایش می‌یابد (شکل ۷). این پارامتر در نسبت اکسیژن به کربن حدود ۰/۶ بیشترین مقدار را دارد؛ سپس کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش این است که زمانی که تبدیل متان کامل می‌شود از یک طرف به خاطر کاهش متان در جریان گاز و از طرف دیگر، به خاطر عدم تأمین انرژی مورد نیاز به وسیله واکنش (۱)، واکنش‌های گرمایر تولید گاز سنتز در جهت عکس پیش رفته و از مقدار گاز سنتز کاسته می‌شود.



شکل (۷): گزینه پذیرنده CO و H_2 بر حسب نسبت اکسیژن به کربن
شکل (۸) تغییرات Sn را بر حسب نسبت اکسیژن به کربن نشان می‌دهد که از کاهش تدریجی مقدار Sn حکایت دارد.

۴-۴- اثر نسبت بخار به کربن (S/C)

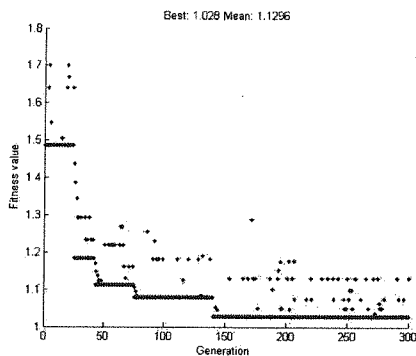
شکل (۹) اثر نسبت بخار به کربن را بر میزان تبدیل متان نشان می‌دهد. درصد تبدیل متان با افزایش نسبت بخار به کربن

۵-۱- الگوریتم ژنتیک

الگوریتم ژنتیک روشی برای حل مسائل بهینه‌سازی است که بر پایه انتخاب طبیعی بنا شده است. این فرایند باعث تکامل تدریجی زیستی می‌شود. الگوریتم ژنتیک به طور پیوسته یک جمعیت از جواب‌های ممکن را بهبود می‌دهد. در هر مرحله، الگوریتم ژنتیک یک سری از افراد تشکیل دهنده جمعیت کنونی را به صورت تصادفی به عنوان پدر و مادر انتخاب می‌کند و از آنها برای تولید نسل بعد استفاده می‌کند و در طول نسل‌های متمادی، جمعیت به سمت یک جواب بهینه تکامل پیدا می‌کند. یکی از ویژگی‌های الگوریتم ژنتیک این است که به حدس اولیه زیاد حساس نیست و در نهایت، جواب بهینه را بخوبی حدس می‌زند. در این مسأله تعداد نسل‌ها ۳۰۰ و تعداد افراد جمعیت ۶ (سه برابر تعداد متغیرها) در نظر گرفته شده است تا الگوریتم بتواند ناحیه وسیعی از جواب‌ها را جستجو کند.

۵-۲- نتایج بهینه سازی

چون الگوریتم ژنتیک همیشه دنبال مقدار کمینه تابع هدف می‌گردد، بنابراین در مسایلی که هدف پیدا کردن بیشینه یک تابع باشد (مثل این مسأله)، تابع هدف باید در یک منفی ضرب شود تا مقدار بیشینه با مقدار کمینه جایگزین شود. شکل (۱۱) مقدار تابع هدف را در طول نسل‌های متمادی نشان می‌دهد که مبین نیل تابع به مقدار بهینه خود است [۱۹].



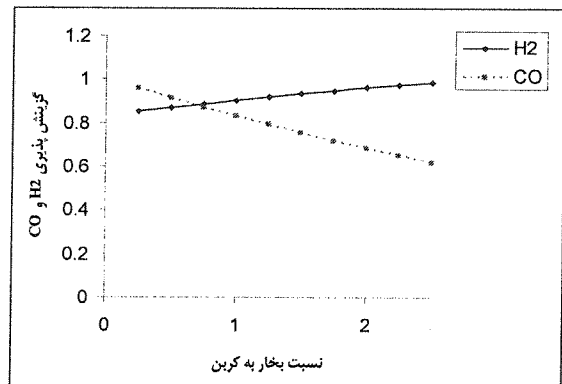
شکل (۱۱): مقادیر تابع هدف بر حسب توالی نسل‌ها

الگوریتم ژنتیک مقادیر بهینه را برای نسبت‌های اکسیژن به کربن و بخار به کربن به ترتیب ۰/۵۴۹ و ۱/۴۱۸ به دست آورده است. جدول (۶) مقدار Sn و درصد تبدیل متان را پیش و پس از بهینه‌سازی نشان می‌دهد.

جدول (۶): مقایسه نتایج بهینه سازی

داده‌های طراحی	پس از بهینه سازی	پیش از بهینه سازی	
۱/۹۳۱	۱/۹۶	۱/۹۳۷	Sn
۹۲/۵۶	۹۲/۶۴	۹۲/۳۷	درصد تبدیل متان %

نتایج نشان می‌دهد که مقدار Sn به مقدار زیادی بهبود یافته



شکل (۱۰): گزینه پذیرنده CO و H₂ بر حسب نسبت بخار به کربن

۵- بهینه سازی ریفرمر

نتایج نشان می‌دهد که برای شروع واکنش‌ها دمای خوراک باید از مقدار مشخصی بیشتر باشد؛ در حالی که این عامل در توزیع محصولات ریفرمر نقش زیادی ندارد؛ ولی مقدار نسبت اکسیژن به کربن و نسبت بخار به کربن در توزیع محصولات خروجی و کنترل عملکرد ریفرمر نقش زیادی دارند؛ بنابراین این دو پارامتر برای بهینه‌سازی عملکرد ریفرمر شدند. همان‌گونه که گفته شد ریفرمر مورد بررسی یک ریفرمر صنعتی است و با توجه به ظرفیت بالای واحد، بهینه‌سازی عملکرد ریفرمر می‌تواند باعث افزایش بازده و کاهش هزینه‌های واحد شود. بدین منظور عملکرد راکتور باید به گونه‌ای باشد که مقدار تولید گاز سنتز بیشینه باشد. علاوه بر این، ترکیب گاز سنتز باید به گونه‌ای باشد که در فرایند هدف بیشترین محصول مطلوب را تولید کند. در اینجا چون از گاز سنتز تولیدی برای تولید متانول استفاده می‌شود، بنابراین ترکیب گاز سنتز تولیدی باید به گونه‌ای باشد تا Sn نزدیک مقدار بهینه باشد تا بازده تولید متانول در راکتورهای پایین دستی افزایش یابد. در فرایند صنعتی میزان بهینه Sn برابر ۲/۰۷۵ است. برای گاز سنتز خروجی از ریفرمر اتوترمال این عدد ۱/۹۶ است که با استفاده از جریان برگشتی از راکتور سنتز متانول و جریان هیدروژن ورودی از واحد PSA^۸، مقدار بهینه سازی به دست می‌آید. تعریف ریاضی مسأله بهینه‌سازی به صورت زیر است:

$$\text{Maximization of } (X-Sn) \quad (14)$$

$$X(O_2/C, S/C) = \frac{F_{CH_4, in} - F_{CH_4, out}}{F_{CH_4, in}} \quad (15)$$

$$Sn(O_2/C, S/C) = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \quad (16)$$

$$750 \leq T_{out} \leq 1050 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (17)$$

$$0 \leq O_2/C \leq 0.6 \text{ (Constrains)} \quad (18)$$

$$0 \leq S/C \leq 1.6 \quad (19)$$

- Hurtado, P., Ordóñez, S., Sastre, H., Díez, F.V., "Development of a kinetic model for the oxidation of methane over Pd/Al₂O₃ at dry and wet conditions", Applied Catalysis B: Environmental 51 (2004) 229-238
- Biesheuvel, P.M., and Kramer, G.J., "Two-Section Reactor Model for Autothermal Reforming of Methane to Synthesis Gas", AIChE Journal Vol. 49 No. 7 (2003)
- Takeguchi, T., Furukawa, S.N., Inoue, M., and Eguchi, K., "Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO-CeO₂-ZrO₂ solid solution", Applied Catalysis A: General 240 (2003) 223-233
- Hoang, D.L., Chan, S.H., Ding, O.L., "Hydrogen production for fuel cells by autothermal reforming of methane over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support", Journal of Power Sources 159 (2006) 1248-1257
- M. Bizzi L. Basini G. Saracco V. Specchia, "Short contact time catalytic partial oxidation of methane: analysis of transport phenomena effects", Chemical Engineering Journal 90 (2002) 97-106
- Elmasides, C., Ioannides, T., and Verykios, X.E., "Kinetic Model of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Over Ru/TiO₂ Catalyst", AIChE Journal Vol. 46 No. 6 (2000)
- Xu, J., and Froment, G.F., "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics", AIChE J. 35 (1989) 88-96.
- D.L. Trimm, C.W. Lam, "The combustion of methane on platinum-alumina fibre catalysts—III. The kinetics of the water gas shift reaction", Chemical Engineering Science. 36 (1981) 224-226
- N. Rezaie, A. Jahanmiri, B. Moghtaderi, M.R. Rahimpour, "A comparison of homogeneous and heterogeneous dynamic models for industrial methanol reactors in the presence of catalyst deactivation", Chemical Engineering and Processing 44 (2005) 911-921
- Fogler, H.S., "Elements of Chemical Reaction Engineering" Prentice Hall 1999
- Operating manual of ZAGROS petrochemical plant, 2004
- حمدی گمچی، مهدی؛ بهینه سازی دینامیکی ریفرمر اتوترمال پتروشیمی زاگرس، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، ۱۳۸۵
- [۸] است؛ ولی درصد تبدیل متان با وجود آنکه بیشتر است؛ ولی مقدار افزایش بسیار کم است. این بدین دلیل است که Sn و درصد تبدیل متان هر دو بشدت تابع نسبت اکسیژن به کربن هستند و در حالی که با افزایش این نسبت درصد تبدیل افزایش می‌یابد؛ ولی Sn کاهش یافته و از مقدار بهینه دور می‌شود؛ بنابراین نسبت اکسیژن به کربن در مقداری که Sn بهینه باشد ثابت مانده و بهینه‌سازی بیشتر Sn، به وسیله نسبت بخار به کربن انجام می‌شود که تأثیر زیادی روی درصد تبدیل متان ندارد.
- [۹] هستند و در حالی که با افزایش این نسبت درصد تبدیل افزایش می‌یابد؛ ولی Sn کاهش یافته و از مقدار بهینه دور می‌شود؛ بنابراین نسبت اکسیژن به کربن در مقداری که Sn بهینه باشد ثابت مانده و بهینه‌سازی بیشتر Sn، به وسیله نسبت بخار به کربن انجام می‌شود که تأثیر زیادی روی درصد تبدیل متان ندارد.
- [۱۰] هستند و در حالی که با افزایش این نسبت درصد تبدیل افزایش می‌یابد؛ ولی Sn کاهش یافته و از مقدار بهینه دور می‌شود؛ بنابراین نسبت اکسیژن به کربن در مقداری که Sn بهینه باشد ثابت مانده و بهینه‌سازی بیشتر Sn، به وسیله نسبت بخار به کربن انجام می‌شود که تأثیر زیادی روی درصد تبدیل متان ندارد.
- [۱۱] هستند و در حالی که با افزایش این نسبت درصد تبدیل افزایش می‌یابد؛ ولی Sn کاهش یافته و از مقدار بهینه دور می‌شود؛ بنابراین نسبت اکسیژن به کربن در مقداری که Sn بهینه باشد ثابت مانده و بهینه‌سازی بیشتر Sn، به وسیله نسبت بخار به کربن انجام می‌شود که تأثیر زیادی روی درصد تبدیل متان ندارد.
- [۱۲] راکتور اتوترمال یک واحد صنعتی به صورت تئوری و به عنوان یک راکتور لوله‌ای مدل سازی شد. این مدل شامل چهار واکنش و شش ماده واکنش دهنده به اضافه یک ماده بی اثر است. مقایسه نتایج با داده‌های طراح نشان داد مدل ارائه شده از دقت خوبی برخوردار است. نتایج نشان داد که عملکرد راکتور و توزیع محصولات نخست تابع نسبت O₂/C و سپس تابع نسبت S/C است. در حقیقت، واکنش‌های (۱) و (۴) کنترل کننده اصلی عملکرد راکتور هستند. بسته به اینکه شرایط عملیاتی راکتور برای پیشرفت کدام واکنش مناسب تر باشد، آن واکنش در توزیع محصولات و دمای خروجی تأثیر بیشتری می‌گذارد. عملکرد ریفرمر با استفاده از کنترل دو نسبت یاد شده وبا الگوریتم ژنتیک بهینه شده و ترکیب درصد مناسب برای تولید بیشتر متانول به دست آمد.
- [۱۳] راکتور اتوترمال یک واحد صنعتی به صورت تئوری و به عنوان یک راکتور لوله‌ای مدل سازی شد. این مدل شامل چهار واکنش و شش ماده واکنش دهنده به اضافه یک ماده بی اثر است. مقایسه نتایج با داده‌های طراح نشان داد مدل ارائه شده از دقت خوبی برخوردار است. نتایج نشان داد که عملکرد راکتور و توزیع محصولات نخست تابع نسبت O₂/C و سپس تابع نسبت S/C است. در حقیقت، واکنش‌های (۱) و (۴) کنترل کننده اصلی عملکرد راکتور هستند. بسته به اینکه شرایط عملیاتی راکتور برای پیشرفت کدام واکنش مناسب تر باشد، آن واکنش در توزیع محصولات و دمای خروجی تأثیر بیشتری می‌گذارد. عملکرد ریفرمر با استفاده از کنترل دو نسبت یاد شده وبا الگوریتم ژنتیک بهینه شده و ترکیب درصد مناسب برای تولید بیشتر متانول به دست آمد.
- [۱۴] راکتور اتوترمال یک واحد صنعتی به صورت تئوری و به عنوان یک راکتور لوله‌ای مدل سازی شد. این مدل شامل چهار واکنش و شش ماده واکنش دهنده به اضافه یک ماده بی اثر است. مقایسه نتایج با داده‌های طراح نشان داد مدل ارائه شده از دقت خوبی برخوردار است. نتایج نشان داد که عملکرد راکتور و توزیع محصولات نخست تابع نسبت O₂/C و سپس تابع نسبت S/C است. در حقیقت، واکنش‌های (۱) و (۴) کنترل کننده اصلی عملکرد راکتور هستند. بسته به اینکه شرایط عملیاتی راکتور برای پیشرفت کدام واکنش مناسب تر باشد، آن واکنش در توزیع محصولات و دمای خروجی تأثیر بیشتری می‌گذارد. عملکرد ریفرمر با استفاده از کنترل دو نسبت یاد شده وبا الگوریتم ژنتیک بهینه شده و ترکیب درصد مناسب برای تولید بیشتر متانول به دست آمد.
- [۱۵] راکتور اتوترمال یک واحد صنعتی به صورت تئوری و به عنوان یک راکتور لوله‌ای مدل سازی شد. این مدل شامل چهار واکنش و شش ماده واکنش دهنده به اضافه یک ماده بی اثر است. مقایسه نتایج با داده‌های طراح نشان داد مدل ارائه شده از دقت خوبی برخوردار است. نتایج نشان داد که عملکرد راکتور و توزیع محصولات نخست تابع نسبت O₂/C و سپس تابع نسبت S/C است. در حقیقت، واکنش‌های (۱) و (۴) کنترل کننده اصلی عملکرد راکتور هستند. بسته به اینکه شرایط عملیاتی راکتور برای پیشرفت کدام واکنش مناسب تر باشد، آن واکنش در توزیع محصولات و دمای خروجی تأثیر بیشتری می‌گذارد. عملکرد ریفرمر با استفاده از کنترل دو نسبت یاد شده وبا الگوریتم ژنتیک بهینه شده و ترکیب درصد مناسب برای تولید بیشتر متانول به دست آمد.
- [۱۶] راکتور اتوترمال یک واحد صنعتی به صورت تئوری و به عنوان یک راکتور لوله‌ای مدل سازی شد. این مدل شامل چهار واکنش و شش ماده واکنش دهنده به اضافه یک ماده بی اثر است. مقایسه نتایج با داده‌های طراح نشان داد مدل ارائه شده از دقت خوبی برخوردار است. نتایج نشان داد که عملکرد راکتور و توزیع محصولات نخست تابع نسبت O₂/C و سپس تابع نسبت S/C است. در حقیقت، واکنش‌های (۱) و (۴) کنترل کننده اصلی عملکرد راکتور هستند. بسته به اینکه شرایط عملیاتی راکتور برای پیشرفت کدام واکنش مناسب تر باشد، آن واکنش در توزیع محصولات و دمای خروجی تأثیر بیشتری می‌گذارد. عملکرد ریفرمر با استفاده از کنترل دو نسبت یاد شده وبا الگوریتم ژنتیک بهینه شده و ترکیب درصد مناسب برای تولید بیشتر متانول به دست آمد.
- [۱۷] راکتور اتوترمال یک واحد صنعتی به صورت تئوری و به عنوان یک راکتور لوله‌ای مدل سازی شد. این مدل شامل چهار واکنش و شش ماده واکنش دهنده به اضافه یک ماده بی اثر است. مقایسه نتایج با داده‌های طراح نشان داد مدل ارائه شده از دقت خوبی برخوردار است. نتایج نشان داد که عملکرد راکتور و توزیع محصولات نخست تابع نسبت O₂/C و سپس تابع نسبت S/C است. در حقیقت، واکنش‌های (۱) و (۴) کنترل کننده اصلی عملکرد راکتور هستند. بسته به اینکه شرایط عملیاتی راکتور برای پیشرفت کدام واکنش مناسب تر باشد، آن واکنش در توزیع محصولات و دمای خروجی تأثیر بیشتری می‌گذارد. عملکرد ریفرمر با استفاده از کنترل دو نسبت یاد شده وبا الگوریتم ژنتیک بهینه شده و ترکیب درصد مناسب برای تولید بیشتر متانول به دست آمد.
- [۱۸] راکتور اتوترمال یک واحد صنعتی به صورت تئوری و به عنوان یک راکتور لوله‌ای مدل سازی شد. این مدل شامل چهار واکنش و شش ماده واکنش دهنده به اضافه یک ماده بی اثر است. مقایسه نتایج با داده‌های طراح نشان داد مدل ارائه شده از دقت خوبی برخوردار است. نتایج نشان داد که عملکرد راکتور و توزیع محصولات نخست تابع نسبت O₂/C و سپس تابع نسبت S/C است. در حقیقت، واکنش‌های (۱) و (۴) کنترل کننده اصلی عملکرد راکتور هستند. بسته به اینکه شرایط عملیاتی راکتور برای پیشرفت کدام واکنش مناسب تر باشد، آن واکنش در توزیع محصولات و دمای خروجی تأثیر بیشتری می‌گذارد. عملکرد ریفرمر با استفاده از کنترل دو نسبت یاد شده وبا الگوریتم ژنتیک بهینه شده و ترکیب درصد مناسب برای تولید بیشتر متانول به دست آمد.
- [۱۹] راکتور اتوترمال یک واحد صنعتی به صورت تئوری و به عنوان یک راکتور لوله‌ای مدل سازی شد. این مدل شامل چهار واکنش و شش ماده واکنش دهنده به اضافه یک ماده بی اثر است. مقایسه نتایج با داده‌های طراح نشان داد مدل ارائه شده از دقت خوبی برخوردار است. نتایج نشان داد که عملکرد راکتور و توزیع محصولات نخست تابع نسبت O₂/C و سپس تابع نسبت S/C است. در حقیقت، واکنش‌های (۱) و (۴) کنترل کننده اصلی عملکرد راکتور هستند. بسته به اینکه شرایط عملیاتی راکتور برای پیشرفت کدام واکنش مناسب تر باشد، آن واکنش در توزیع محصولات و دمای خروجی تأثیر بیشتری می‌گذارد. عملکرد ریفرمر با استفاده از کنترل دو نسبت یاد شده وبا الگوریتم ژنتیک بهینه شده و ترکیب درصد مناسب برای تولید بیشتر متانول به دست آمد.

۶- نتیجه گیری

۷- مراجع

- [۱] Horn R., Williams, K.A. Degenstein, N.J. and Schmidt L.D. "Syngas by catalytic partial oxidation of methane on rhodium: Mechanistic conclusions from spatially resolved measurements and numerical simulations" Journal of Catalysis, 242, 92-102, (2006)
- [۲] Zhu, J., Zhang, D., and King, K.D., "Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses", Fuel, 80 899-905 (2001)
- [۳] Xu, J., and Froment, G.F., "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics", AIChE J. 35 (1989) 88-96.
- [۴] Hou, K., Hughes, R., "The kinetics of methane steam reforming over a Ni/α-Al₂O₃ catalyst", Chemical Engineering Journal 82 (2001) 311-328
- [۵] Kvamsdal, H.M., Svendsen, H.F., Hertzberg, T., Olsvik, O., "Dynamic simulation and optimization of a catalytic steam reformer", Chemical Engineering Science 54 (1999) 2697-2706
- [۶] Hoang, D.L., Chan, S.H., "Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications", Applied Catalysis A: General 268 (2004) 207-216
- [۷] Zhang, Y., Li, Z., Wen, X., Liu, Y., "Partial oxidation of methane over Ni/Ce-Ti-O catalysts", Chemical Engineering Journal 121 (2006) 115-123



-
- ˆ Steam Reforming
 - ˆ Autothermal Reforming
 - ˆ Fischer-Tropsch
 - ˆ Combined Reforming
 - ° Hoang et al
 - ˆ Xu and Froment
 - ˆ Trimm and Lam
 - ^ Pressure Swing Adsorption



