

بهینه‌سازی شرایط عملیاتی سنتز فیشر - تروپش در راکتورهای دوغابی با هدف تولید محصولات مختلف

فائزه پورآهنگریان، محمدتقی صادقی* و محمدامین ثباتی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۸/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۲۴

چکیده

در سال‌های اخیر، سنتز فیشر- تروپش به‌عنوان یک فرآیند مهم شیمیایی برای تبدیل گاز سنتز به سوخت‌های مایع با ارزش مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش یک مدل گزینش‌پذیری محصول همراه با هیدرودینامیک راکتور دوغابی برای پیش‌بینی توزیع محصولات سنتز فیشر- تروپش در راکتور دوغابی به کار برده شده است. نتایج مدل‌سازی نشان می‌دهد که عوامل مختلفی مثل دما، فشار عملیاتی، ماندگی کاتالیزور و سرعت ظاهری گاز روی میزان تبدیل گاز سنتز و توزیع محصولات هیدروکربنی تأثیر مهمی دارد. در این مطالعه، بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی برای به حداکثر رساندن تولید محصولات هیدروکربنی با الگوریتم‌های ژنتیک، شبیه‌سازی تبرید و روش‌های مبتنی بر گرادیان انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد در نسبت H_2/CO زیاد و ماندگی کم کاتالیزور، تولید محصولاتی مثل نفتا، دیزل و واکس افزایش می‌یابد. همچنین برای به حداکثر رساندن تولید الفین‌ها نسبت به سایر محصولات به نسبت H_2/CO کم و ماندگی زیاد کاتالیزور نیاز است. لازم به ذکر است که برای به حداکثر رساندن تمامی محصولات، فشار بالایی مورد نیاز است.

کلمات کلیدی: سنتز فیشر - تروپش، راکتور دوغابی، بهینه‌سازی، الگوریتم ژنتیک، الگوریتم شبیه‌سازی تبرید

مقدمه

دوغابی نسبت به راکتورهای بستر ثابت برای انجام این فرآیند مورد توجه قرار گرفته است. مدل‌های متعددی در مقالات برای مدل‌سازی سنتز فیشر- تروپش در راکتور دوغابی ارائه شده است. در مطالعه حاضر، مدل توزیع محصول برای هیدروکربن‌های خطی (ORPDM)^۱ که در سال ۱۹۹۹ توسط Van der Laan پیشنهاد گردیده، برای پیش‌بینی گزینش‌پذیری محصولات واکنش سنتز فیشر- تروپش اعم از الفین‌ها، پارافین‌ها و گازهای سبک به کار رفته است.

در سال‌های اخیر به دلیل افزایش قیمت نفت، واکنش سنتز فیشر- تروپش به یک موضوع مورد علاقه در زمینه تبدیل گاز طبیعی به سوخت‌های مایع تبدیل شده است. طبق این واکنش، گاز سنتز که مخلوطی از هیدروژن و مونوکسید کربن است از طریق واکنش‌های شیمیایی به محصولاتی چون پارافین‌ها، الفین‌های مختلف و هیدروکربن‌های خطی تبدیل می‌شود. اخیراً، استفاده از راکتورهای ستون حبابی

نحوی که بتوان تولید محصولات مطلوب را نسبت به سایر محصولات به حداکثر رساند. در این مطالعه، راکتور ستون حبابی دوغابی سنتز فیش-تروپش بر مبنای کاتالیزور آهن که در رژیم جریانی به شدت آشفته کار می‌کند، بررسی شده است.

مدل‌سازی ریاضی

مدل سینتیکی و ارزیابی گزینش‌پذیری هیدروکربنها

عبارت‌های سینتیکی زیر به ترتیب برای واکنش‌های سنتز فیش-تروپش و جابه‌جایی گاز-آب که بر روی کاتالیزور رسوبی آهن انجام شد، مورد استفاده قرار گرفت [۴]:

$$R_{FT} = \frac{k p_{CO} p_{H_2}^{1/2}}{(1 + a p_{CO} + b p_{CO_2})} \quad (3)$$

$$R_{WGS} = \frac{k_{WGS} (p_{CO} p_{H_2O} - p_{CO_2} p_{H_2} / K_p)}{(p_{CO} + k p_{H_2O})^2} \quad (4)$$

ثابت تعادل (Kp) از مطالعات Van der Laan و Beenackers به دست می‌آید [۱].

گزینش‌پذیری محصولات الفینی و پارافینی با استفاده از مدل زیر موسوم به ORPDM محاسبه می‌شود:

$$\alpha_n = \frac{p}{to / (1 + k_R e^{cn}) + 1 + p} \quad (5)$$

$$m_{C_n H_{2n+2}} = \theta_1 \prod_{i=2}^n \alpha_i \quad (6)$$

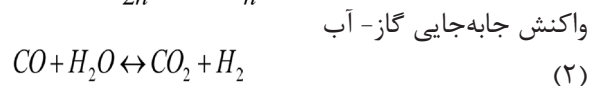
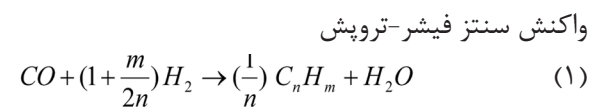
$$m_{C_n H_{2n}} = \frac{to}{1 + k_R e^{cn}} \theta_1 \prod_{i=2}^n \alpha_i \quad (7)$$

پارامترهای سینتیکی مورد نیاز مدل در جدول ۱ آورده شده است.

مدل‌سازی

مدل انتخاب شده در این تحقیق، مدلی است که در آن حباب‌های بزرگ به صورت جریان لوله‌ای^۲ و حباب‌های کوچک و فاز مایع به صورت جریان کاملاً همزده^۳ در نظر گرفته می‌شود [۱].

در مدل مذکور هر دو واکنش سنتز فیش-تروپش و جابه‌جایی گاز-آب در نظر گرفته می‌شود [۱]:



چگونگی اثر سرعت گاز و ماندگی کاتالیزور روی میزان تبدیل محصول، توسط محققین مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. اگرچه در تعداد کمی از مطالعات، چگونگی اثر پارامترها بر توزیع محصول بررسی شده است. در سال ۲۰۰۶ Fabiano و Fernandes، از روش شبه نیوتن و تفاضل محدود به منظور تولید حداکثری محصولات مطلوب مثل بنزین و دیزل استفاده کردند. در تحقیق این گروه، بهینه‌سازی محصولات هیدروکربنی به منظور رسیدن به بهترین شرایط عملیاتی انجام شد [۲]. در همان سال، این دو محقق، با در نظر گرفتن اطلاعات تجربی سینتیکی، شبکه عصبی مصنوعی^۱ را به عنوان جایگزین مناسب مکانیزم واکنش سنتز فیش-تروپش برای بهینه کردن محصولات بر مبنای تعداد کمی از داده‌های آزمایشگاهی برای واکنش، مورد استفاده قرار دادند. خروجی شبکه عصبی، کسر وزنی محصول و میزان تبدیل بر مبنای شرایط عملیاتی بوده است [۳].

بهینه‌سازی بر مبنای روش شبه نیوتنی وقت‌گیر بوده و امکان توقف بهینه‌سازی در نقاط بهینه محلی وجود دارد. همچنین برای بهینه‌سازی به کمک شبکه عصبی، به محدوده وسیعی از داده‌های تجربی قابل اعتماد نیاز است که ممکن است در دسترس نباشد؛ بنابراین با توجه به اینکه الگوریتم‌های تکاملی، از روش‌های قدرتمند بهینه‌سازی به شمار می‌روند، بهینه‌سازی محصولات سنتز فیش-تروپش به کمک این الگوریتم‌ها کمک شایانی به کاهش هزینه‌های واحدهای صنعتی می‌کند. بنابراین، هدف اصلی این پژوهش، یافتن شرایط بهینه به کمک الگوریتم‌های تکاملی است، به

1. Artificial Neural Network
2. Plug
3. Mixed

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی مدل مذکور [۱]

| پارامتر | مقدار | پارامتر | مقدار |
|---|--------|---------|---|
| $R_{CO_2}(\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1})$ | ۰/۰۳۳۹ | t_p^1 | ۶/۵ |
| $a=(\text{MPa}^{-1})$ | ۰/۱۸۵ | t_p^2 | ۱/۷ |
| $b=(\text{MPa}^{-1})$ | ۰/۶۵۶ | c | ۰/۳۵ |
| $k_{\text{WGS}}=\text{mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}$ | ۰/۰۲۹۲ | k_R^2 | $17.6k_R e^{2c}$ |
| K(-) | ۳/۰۷ | p | $14 p_{H_2}^{-0.26} p_{CO}^{0.4}$ |
| K_p | ۸۵/۸۱ | to | $3.71 p_{H_2}^{0.5}$ |
| | | k_R | $8 \times 10^{-5} \frac{p_{CO}^{0.4} p_{H_2}^{0.4}}{\varphi_{v,m} w}$ |

فیشر- تروپیش هستند که این پارامترها از معادلات Krishna به دست آید [۴]. برای محاسبه خواص فیزیکی مایع، فرض می‌شود که مخلوط محصولات مختلف واکنش فیشر-تروپیش مشابه یک هیدروکربن پارافینی با ۲۸ کربن ($C_{28}H_{56}$) می‌باشد. خواص فیزیکی در دمای ۵۲۳ K با روابط توسعه یافته Marano و Holder حدس زده می‌شود [۵]. جدول ۳ خواص فیزیکی و شرایط عملیاتی راکتور مورد استفاده را نشان می‌دهد. ضرایب هنری برای CO ، CO_2 ، H_2 ، H_2O ، N_2 و هیدروکربن‌های سبک (C_1-C_3) از روابط Marano و Holder به دست آمد [۵]. ثوابت تعادل بین مایع و بخار برای گازها و هیدروکربن‌های سبک (C_1-C_3) به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{H_i^\infty \phi_i}{p} \quad (9)$$

برای سایر هیدروکربن‌ها، K-value از رابطه زیر قابل

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^\infty P_{i,sat} \phi_i}{p} \quad \text{محاسبه است:} \quad (10)$$

اجزای نهایی محصولات الفینی و پارافینی در فاز گاز و مایع در خروجی راکتور با استفاده از محاسبات فلش به دست می‌آید [۱]:

$$\rho_P \bar{\epsilon}_L \epsilon_P V_R R_{FT} \sum_i \frac{m_i}{n m_i} = U_G^H A y_i C_G + U_S A x_i C_L \quad (11)$$

در مطالعه حاضر، مدل جامع راکتور، شامل یک سیستم معادلات دیفرانسیل معمولی و معادلات جبری با شرایط مرزی مربوطه است.

فرضیات اعمال شده در این مدل، عبارتند از:

- ۱- مقاومت انتقال جرم مایع-گاز در فاز مایع قرار دارد.
- ۲- حباب‌های بزرگ به دلیل سرعت صعود بالا (۲-۱ m/s) در رژیم جریان لوله‌ای می‌باشند.
- ۳- الگوی جریان فاز گاز در حباب‌های کوچک و فاز مایع به صورت کاملاً همزده می‌باشد.
- ۴- محصولات هیدروکربنی الفینی و پارافینی در فاز مایع، در تعادل با خروجی راکتور فرض می‌شود.
- ۵- به دلیل فاز مایع کاملاً همزده، راکتور به صورت هم‌دما عمل می‌کند.
- ۶- مقاومت انتقال جرم و حرارت بین کاتالیزور و مایع به دلیل اندازه کوچک کاتالیزور (۵۰ μm) قابل صرف نظر کردن است.

معادلات موازنه جرم حباب‌های بزرگ، حباب‌های کوچک و فاز مایع و همچنین شرایط مرزی مربوطه در جدول ۲ آورده شده است. در این معادلات ز عدد واکنش‌ها می‌باشد که برای واکنش سنتز فیشر-تروپیش برابر ۱ و برای واکنش جابه‌جایی گاز-آب برابر ۲ فرض می‌شود. به دلیل فرض هم‌دما بودن راکتور، از معادله موازنه انرژی در مدل‌سازی صرف نظر می‌شود. همچنین سرعت ظاهری گاز تابع خطی از میزان تبدیل کلی CO فرض می‌شود [۱]:

$$U_G = (1 + \alpha_c x_{CO+H_2}) U_G^in = (1 + \alpha_c \frac{1+u}{1+F}) x_{H_2} U_G^in \quad (A)$$

مقدار (α_c) فاکتور انقباض در این مطالعه ۰/۵- در نظر گرفته شده است. مهم‌ترین پارامترهای هیدرودینامیکی، ماندگی گاز حباب‌های بزرگ و کوچک در حضور جامدات، تحت شرایط واکنش

جدول ۲- معادلات موازنه جرم برای فازهای در نظر گرفته شده [۱]

| موازنه جرم | |
|--|-----------|
| $\frac{d(U_G - U_{DF}) C_{i,G}^{L, \text{gas}}}{dh} + (k_L a)_i^{L, \text{gas}} \left[\frac{C_{i,G}^{L, \text{gas}}}{m_i^{GL}} - C_{i,L} \right] = 0$ | حباب بزرگ |
| $\frac{U_{DF}}{H} (C_{i,G}^{\text{in}} - C_{i,G}^{\text{small}}) = (k_L a)_i^{\text{small}} \left[\frac{C_{i,G}^{\text{small}}}{m_i^{GL}} - C_{i,L} \right]$ | حباب کوچک |
| $\frac{1}{H} \int_0^H (k_L a)_i^{L, \text{gas}} \left(\frac{C_{i,G}^{L, \text{gas}}}{m_i^{GL}} - C_{i,L} \right) dh + (k_L a)_i^{\text{small}} \left(\frac{C_{i,G}^{\text{small}}}{m_i^{GL}} - C_{i,L} \right) + \varepsilon_p \varepsilon_L \rho_p \sum_{j=1}^n v_{ij} R_j - \frac{U_s}{H} C_{i,L} = 0$ | فاز مایع |
| $h = 0 \quad C_{i,G}^{L, \text{gas}} = C_{i,G}^{\text{in}}$ | شرط مرزی |

جدول ۳- شرایط عملیاتی و خواص فیزیکی [۱]

| مقدار | خواص فیزیکی و شرایط عملیاتی |
|---|-----------------------------------|
| D=8 | قطر راکتور (m) |
| H=24 | ارتفاع پخش (m) |
| P=1-3 | فشار (MPa) |
| T=523 | دما (K) |
| $\varepsilon_p = 0.2-0.35$ | غلظت کاتالیزور ($m^3 m^{-3}$) |
| $U_G = 0.15-0.4$ | سرعت ظاهری گاز ($m s^{-1}$) |
| $U_G = 0.01$ | سرعت ظاهری دوغابی ($m s^{-1}$) |
| $F=0.5-2$ و $y_{CO_2} = 0.05$ و $y_{\text{inert}} = 0.05$ | اجزای خوراک (-) |
| $d_p = 50 \times 10^{-6}$ | قطر کاتالیزور (m) |
| $\rho_p = 1975$ | دانسیته کاتالیزور ($kg m^{-3}$) |
| $w_p = \frac{\varepsilon_p \rho_p}{\varepsilon_p (\rho_p - \rho_L) + \rho_L}$ | جزء وزنی کاتالیزور (-) |
| $\rho_s = \varepsilon_p \rho_p + (1 - \varepsilon_p) \rho_L$ | دانسیته دوغاب ($kg m^{-3}$) |
| $\eta_s = \eta_L (1 + 4.5 \varepsilon_p)$ | ویسکوزیته دوغاب (Pa.s) |

عملیاتی شامل فشار، نسبت H_2/CO ، سرعت ظاهری گاز و ماندگی کاتالیزور، به منظور به حداکثر رساندن محصولات، با الگوریتم‌های ژنتیک، شبیه‌سازی تبرید و روش SQP انجام شد.

الگوریتم ژنتیک

اولین مرحله در بهینه‌سازی تعریف تابع هدف می‌باشد. اجزای اصلی در الگوریتم ژنتیک عبارتند از: ژن، کروموزوم و جمعیت. ژن به هر متغیر تصمیم‌گیری گفته می‌شود و کروموزوم مجموعه‌ای کامل از ژن‌ها می‌باشد. بنابراین تابع هدف تابعی از کروموزوم‌ها است و جمعیت به‌عنوان مجموعه‌ای از کروموزوم تعریف می‌شود.

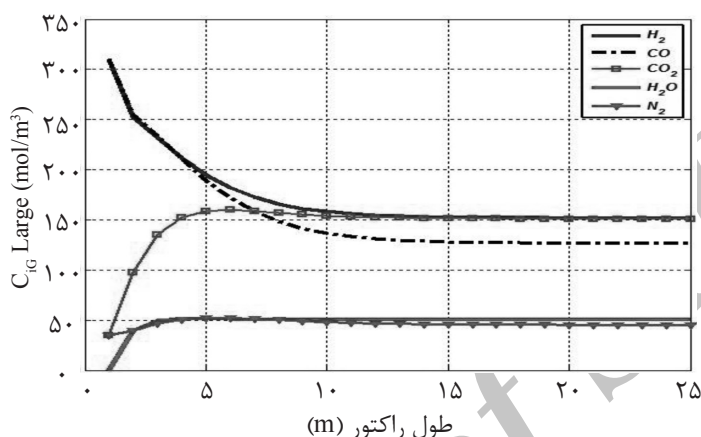
مجموعه معادلات از لحاظ عددی با طرح تفاضل پس‌رو با استفاده از نرم‌افزار MATLAB حل می‌شود. تغییرات غلظت اجزای خوراک در خروجی و طول راکتور و پس از حل معادلات مدل به ترتیب در جدول ۴ و شکل ۱ ارائه شده است. $C_{i,Gout}^{large}$ غلظت حباب‌های بزرگ جز i در فاز گاز در خروجی راکتور، $C_{i,G}^{small}$ غلظت حباب‌های کوچک جز i در فاز گاز، $C_{i,L}$ غلظت جز i در فاز مایع و $C_{i,G}^{in}$ غلظت جز i در فاز گاز در ورودی راکتور است.

بهینه‌سازی

بهینه‌سازی سنتز فیشر- تروپش در دمای ثابت ۵۲۳ K با جستجو برای یافتن بهترین شرایط

جدول ۴- غلظت اجزای به دست آمده از مدل سازی در خروجی راکتور

| اجزا | m_i^{GL} | $D_i(10^{-8}m^2/s)$ | C_{iG}^n (mol/m ³) | $C_{iG}^{L, out}$ (mol/m ³) | C_{iG}^{small} (mol/m ³) | C_{iL} (mol/m ³) |
|------------------|------------|---------------------|----------------------------------|---|--|--------------------------------|
| H ₂ | ۵/۴۰ | ۳/۸۵ | ۳۱۰/۵ | ۱۵۱/۷۱۴۷ | ۱۵۴/۱۳۳۵ | ۲۸/۰۶۸۷ |
| CO | ۴/۴۵ | ۱/۵۳ | ۳۱۰/۵ | ۱۲۶/۵۱۸۹ | ۱۳۰/۲۵۲۴ | ۲۸/۳۹۶۱ |
| CO ₂ | ۲/۳۱ | ۱/۲۶ | ۳۴/۵ | ۱۵۰/۸۸۸۹ | ۱۴۹/۴۹۳۵ | ۶۵/۱۰۰۲ |
| H ₂ O | ۰/۸۳ | ۱/۸۹ | . | ۵۰/۱۵۸۳ | ۴۹/۹۸۰۱ | ۶۰/۲۳۱۱ |
| N ₂ | ۵/۶۹ | ۱/۵۴ | ۳۴/۵ | ۴۵/۲۶۹۳ | ۴۴/۹۳۸۷ | ۷/۹۵ |



شکل ۱- نمودار تغییرات غلظت اجزای تشکیل دهنده خوراک در شرایط عملیاتی مورد نظر

برای پذیرش جواب‌های بدتر وجود خواهد داشت. بنابراین الگوریتم به سمت یک جواب خوب همگرا می‌شود [۷].

الگوریتم SQP^۱

روش مشتقی به کار رفته در این تحقیق، تابع Fmincon در نرم افزار MATLAB می‌باشد. در تابع Fmincon یک روش مبتنی بر گرادیان استفاده می‌شود که برای حل مسائلی که هم تابع هدف و هم قيود بهینه‌سازی پیوسته هستند و مشتق اول آنها نیز پیوسته است، طراحی شده است [۸]. این روش برای توابع هدف چند متغیره با قيود به کار می‌رود. برای حداقل کردن توابع، از Fmincon نقطه‌ای مثل x_0 به عنوان حدس اولیه شروع می‌کند و حداقل تابع را می‌یابد. الگوریتم به کار رفته در این روش، الگوریتم SQP می‌باشد [۸].

بعد از معرفی الگوریتم‌های بهینه‌سازی به تعریف توابع هدف برای بهینه‌سازی می‌پردازیم.

الگوریتم ژنتیک با جمعیت اولیه که به صورت تصادفی ایجاد شده است، شروع می‌شود [۶].

الگوریتم شبیه‌سازی تبرید

برای حل یک مسأله بهینه‌سازی، به روش شبیه‌سازی تبرید، ابتدا از یک جواب اولیه شروع می‌شود و سپس در یک حلقه تکرار به سمت جواب‌های همسایه ادامه می‌یابد. اگر جواب همسایه بهتر از جواب فعلی باشد، الگوریتم آن را به عنوان جواب فعلی انتخاب می‌نماید (به طرف آن حرکت می‌کند). در غیر این صورت، الگوریتم آن جواب را با احتمال $\exp(-\Delta E/T)$ به عنوان جواب فعلی می‌پذیرد. در این رابطه ΔE تفاوت بین تابع هدف جواب فعلی و جواب همسایه است و T یک متغیر به نام دما است. در هر دما، چندین تکرار اجرا می‌شود و سپس دما به آرامی کاهش داده می‌شود. در گام‌های اولیه، دما خیلی بالا قرار داده می‌شود تا احتمال بیشتری برای پذیرش جواب‌های بدتر وجود داشته باشد. با کاهش تدریجی دما، در گام‌های پایانی احتمال کمتری

1. Sequential Quadratic Programming

مسأله بهینه‌سازی

انتخاب تابع هدف

به‌شمار می‌رود و آلودگی زیست محیطی کمتری دارد [۱۱].

انتخاب متغیرهای تصمیم‌گیری

متغیرهایی که بیشترین تأثیر را بر میزان تولید محصولات مطلوب دارند، به‌عنوان متغیرهای تصمیم‌گیری انتخاب می‌شوند. اثر هر یک از متغیرها بر روی میزان تبدیل محصولات در شکل ۲ رسم شده است.

اثر نسبت H_2/CO

به‌طور کل، افزایش نسبت H_2/CO ، میزان تبدیل گاز سنتز را افزایش می‌دهد. با نزدیک شدن این نسبت به عدد ۲، مقدار گاز سنتز که در واکنش‌های سنتز فیشر-تروپش و جابه‌جایی گاز-آب به هیدروکربن تبدیل می‌شود، افزایش می‌یابد. (شکل شماره ۲)

اثر فشار کل

فشار کل بر فشار جزئی تک تک اجزا اثر می‌گذارد. با توجه به گازی بودن واکنش دهنده‌ها و محصولات، فشار کل بر روی غلظت محصولات تأثیرگذار است و با افزایش فشار کل، میزان تبدیل افزایش می‌یابد. (شکل شماره ۲)

اثر ماندگی کاتالیزور

افزایش در میزان بار گذاری کاتالیزور در راکتور، میزان تبدیل CO را افزایش خواهد داد. بازدهی تولید هیدروکربن‌ها هنگامی که کاتالیزور بیشتری مورد استفاده قرار می‌گیرد، افزایش می‌یابد. (شکل شماره ۲)

اثر سرعت ظاهری گاز

با توجه به اینکه سرعت ظاهری گاز تحت تأثیر میزان تبدیل می‌باشد، هر چه سرعت ظاهری گاز افزایش می‌یابد، میزان تبدیل کمتر می‌شود. به این دلیل که با افزایش سرعت ظاهری گاز، زمان ماند کاهش می‌یابد و واکنش دهنده‌ها فرصت کمتری دارند تا به محصولات تبدیل شوند؛ در نتیجه از میزان تبدیل کاسته می‌شود (شکل ۲).

بسته به این که فرآیند $LTFT$ ^۱ و یا $HTFT$ ^۲ برای سنتز فیشر-تروپش مدنظر باشد، محصولات تولیدی متفاوت بوده و فرآیندهای پالایشی مورد نیاز برای خالص‌سازی محصول نیز متفاوت خواهد بود. با توجه به دمای واکنش (۵۲۳ K)، واکنش از نوع $LTFT$ است. در روش $LTFT$ هیدروکربن‌های مختلفی تولید می‌شود که مهم‌ترین آن‌ها در کاربردهای صنعتی عبارتند از:

(۱) الفین‌های C_5-C_8 که به‌عنوان منومر همراه در تولید پلی اتیلن به‌کار می‌رود. پلی اتیلن یکی از ساده‌ترین و ارزان‌ترین پلیمرها و پرکاربردترین ماده پلاستیکی در جهان است [۹].

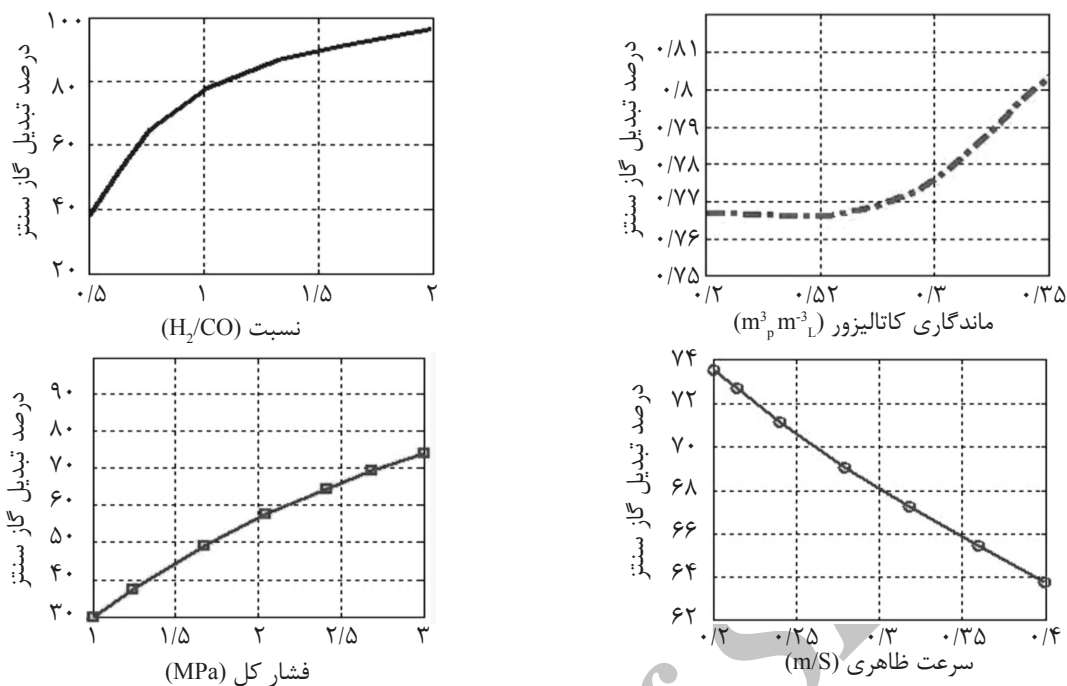
(۲) الفین‌های $C_{13}-C_{18}$ که الفین‌هایی با زنجیر طولانی‌تر، می‌توانند به الکل‌های خطی تبدیل شوند. الکل‌ها در تولید مواد شوینده زیست تخریب پذیر به کار برده می‌شوند [۹].

(۳) برش‌های سنگین که بیشتر به حالت جامد بوده و به‌عنوان منبع سوختی مناسب نمی‌باشند (مانند واکس) واکس‌های به‌دست آمده از سنتز فیشر-تروپش در صنایع مختلفی از جمله صنعت پلاستیک، صنعت رنگ، صنعت چسب، جوهر و پوشش‌های پودری کاربرد دارند [۱۰].

(۴) برش‌های هیدروکربنی شامل نفتا (C_8-C_{12}) که خوراک خوبی برای تولید الفین‌هایی با تعداد اتم کربن کمتر مخصوصاً اتیلن می‌باشد. تقاضای نفتا بیش از ۲۲۰ میلیون تن در سال است که بیشتر به‌دلیل افزایش تقاضا برای مواد اولیه پتروشیمی می‌باشد [۱۱].

(۵) برش‌های نفت سفید و گازوییل (برش‌های میان تقطیر) مانند دیزل ($C_{13}-C_{18}$) که بالا بودن راندمان حرارتی گازوییل در مقایسه با بنزین سبب شده استفاده از خودروهای دیزلی در جهان با استقبال بیشتری روبه‌رو شود. دیزل به‌دست آمده از فرآیند GTL در مقایسه با دیزل حاصل از نفت خام عدد ستان بیشتری دارد. در نتیجه سوخت بسیار مناسبی

1. Low Temperature Fischer Tropsch
2. High Temperature Fischer Tropsch



شکل ۲- تاثیر هر یک از متغیرهای تصمیم‌گیری بر میزان تبدیل گاز سنتز

اولیه در جدول ۵ و شرایط بهینه به‌دست آمده از الگوریتم ژنتیک در جدول ۶ ارائه شده است. با توجه به اعداد جدول ۶ می‌توان بیان نمود که برای به حداکثر رساندن تمامی محصولات، فشار بالا مورد نیاز است. شرایط بهینه گزارش شده نشان می‌دهد که برای به حداکثر رساندن محصولات الفینی، به ماندگی زیاد کاتالیزور و نسبت H₂/CO کم و برای به حداکثر رساندن محصولات پارافینی به ماندگی کم کاتالیزور و نسبت H₂/CO زیاد نیاز است. در جدول ۷ نتایج شرایط بهینه به‌دست آمده از الگوریتم شبیه‌سازی تبرید برای به حداکثر رساندن محصولات مطلوب آورده شده است. با توجه به اینکه الگوریتم‌های ژنتیک و شبیه‌سازی تبرید، از جمله الگوریتم‌های تصادفی می‌باشند ممکن است جواب حاصل از دو الگوریتم کاملاً مشابه نباشد. همان‌گونه که از اعداد جدول ۷ نیز مشخص است، نتایج دو الگوریتم در برخی موارد اختلاف جزئی دارند، ولی در مجموع می‌توان بیان کرد که هر دو الگوریتم تقریباً به یک جواب همگرا شده‌اند. جدول شماره ۸ شرایط بهینه به‌دست آمده از الگوریتم SQP را نشان می‌دهد. روش‌های مبتنی بر گرادیان در بهینه‌های محلی به دام می‌افتند و نمی‌توانند نقاط بهینه کلی را گزارش کنند.

قیود

متغیرهای تصمیم‌گیری انتخاب شده، مهم‌ترین پارامترها در طراحی راکتورهای دوغابی سنتز فیش-تروپش می‌باشند. بنابراین دامنه عملیاتی این متغیرها را می‌توان به‌عنوان قیدهای بهینه‌سازی مطرح کرد [۱]. پس مسأله بهینه‌سازی به‌صورت زیر قابل تعریف است:

تابع هدف: به حداکثر رساندن بازدهی محصولات:

$$\left(\frac{g \text{ product}}{g \text{ total hydrocarbon}} \right)$$

$$\max\{\Phi = \sum w_i\}$$

$$1 \leq P_T \leq 3 \text{ Mpa} \quad 0.15 \leq U_0 \leq 0.4 \quad 0.2 \leq \varepsilon_p \leq 0.35 \quad 0.5 \leq H_2/CO \leq 2$$

بهینه‌سازی راکتور دوغابی سنتز فیش-تروپش با جستجو برای یافتن شرایط عملیاتی بهینه، به منظور به حداکثر رساندن محصولات مطلوب نسبت به سایر محصولات، با الگوریتم‌های تکاملی ژنتیک و شبیه‌سازی تبرید و همچنین روش مبتنی بر گرادیان انجام گردید و در نهایت، نتایج حاصل از این الگوریتم مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در ادامه ارائه می‌شود.

نتایج و بحث

مقادیر پارامترهای الگوریتم ژنتیک پس از ارزیابی

جدول ۵- پارامترهای در نظر گرفته شده برای الگوریتم ژنتیک

| پارامتر | مقدار |
|---------------|-------|
| تعداد جمعیت | ۱۰۰۰ |
| تعداد نخبه‌ها | ۳ |
| نرخ ادغام | ۰/۸ |
| نرخ مهاجرت | ۰/۲ |
| تعداد نسل | ۱۰۰۰ |

جدول ۶- شرایط بهینه به دست آمده از الگوریتم ژنتیک به منظور به حداکثر رساندن محصولات

| تولید ماکزیمم محصولات | P(MPa) | U_G (m/s) | ϵ_p | H ₂ /CO |
|---|--------|-------------|--------------|--------------------|
| نفتا | ۲/۸۱ | ۰/۲۵۳ | ۰/۲۰۱ | ۱,۵۴۴ |
| دیزل | ۲/۹ | ۰/۲۵ | ۰/۲۴ | ۱,۶۷ |
| واکس (C ₁₃ -C ₁₈) | ۲/۸ | ۰/۱۵۲ | ۰/۲۰۷ | ۱,۹۸ |
| الفین (C ₅ -C ₈) | ۲/۷ | ۰/۱۶۷ | ۰/۳۵ | ۰,۵۵ |
| الفین (C ₁₃ -C ₁₈) | ۳ | ۰/۱۶۲ | ۰/۳۵ | ۰,۷۵ |

جدول ۷- شرایط بهینه به دست آمده از الگوریتم شبیه‌سازی تبرید به منظور به حداکثر رساندن محصولات

| تولید ماکزیمم محصولات | P(MPa) | U_G (m/s) | ϵ_p | H ₂ /CO |
|---|--------|-------------|--------------|--------------------|
| نفتا | ۲/۸ | ۰/۲۴۷ | ۰/۲۰۳ | ۱/۵۷ |
| دیزل | ۲/۸۶ | ۰/۲۳ | ۰/۲۴ | ۱/۵ |
| واکس (C ₁₃ -C ₁₈) | ۲/۵۷ | ۰/۱۵۹ | ۰/۲۰۱ | ۱/۸۸ |
| الفین (C ₅ -C ₈) | ۲/۶۵ | ۰/۱۷ | ۰/۳ | ۰/۶۲ |
| الفین (C ₁₃ -C ₁₈) | ۲/۷ | ۰/۱۷ | ۰/۳ | ۰/۷۸ |

جدول ۸- شرایط بهینه به دست آمده از الگوریتم SQP به منظور به حداکثر رساندن محصولات

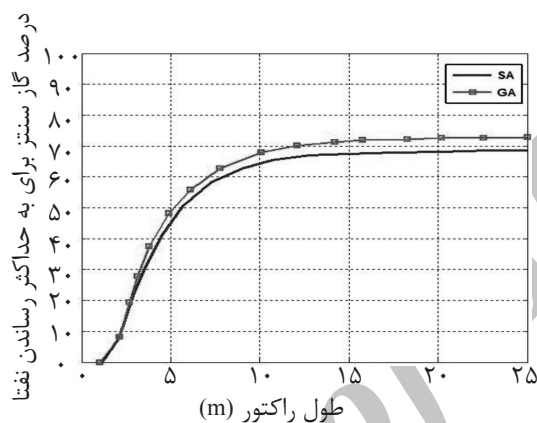
| تولید ماکزیمم محصولات | P(MPa) | U_G (m/s) | ϵ_p | H ₂ /CO |
|---|--------|-------------|--------------|--------------------|
| نفتا | ۳ | ۰/۲ | ۰/۲۵ | ۲ |
| دیزل | ۳ | ۰/۲ | ۰/۲۵ | ۱/۶ |
| واکس (C ₁₃ -C ₁₈) | ۳ | ۰/۲۸ | ۰/۲۵ | ۱/۶ |
| الفین (C ₅ -C ₈) | ۳ | ۰/۳ | ۰/۲۵ | ۰/۶ |
| الفین (C ₁₃ -C ₁₈) | ۳ | ۰/۳۸ | ۰/۲۵ | ۰/۶ |

الگوریتم ژنتیک نسبت به دو الگوریتم دیگر بیشتر است. توزیع محصولات به دست آمده از الگوریتم ژنتیک، برای محصول نفتا، دیزل و واکس تقریباً ۵٪، الفین‌های C₅-C₈ حدوداً ۳٪ و الفین‌های C₁₃-C₁₈ تقریباً ۱٪ بیشتر از الگوریتم شبیه‌سازی تبرید است. میزان تبدیل گاز سنتز در تولید هریک از محصولات مورد نظر با توجه به شرایط بهینه دو روش تکاملی در شکل‌های ۳ تا ۷ رسم شده است.

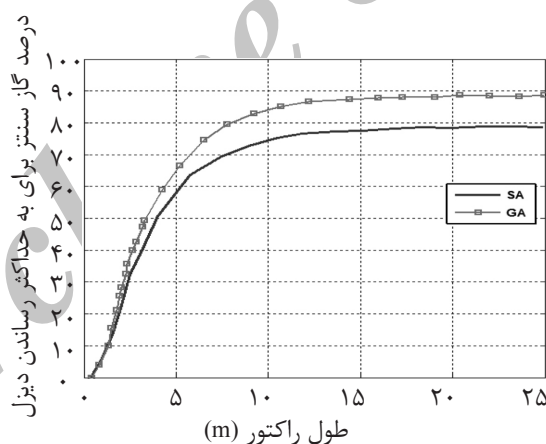
از اعداد جدول ۸ نیز مشخص است که نتایج حاصل از این روش برای به حداکثر رساندن محصولات با نتایج دو الگوریتم تکاملی یعنی الگوریتم‌های ژنتیک و شبیه‌سازی تبرید متفاوت می‌باشد. در جدول ۹ مقایسه‌ای بین سه الگوریتم در مقدار تولید شده محصولات بر حسب جزء وزنی آورده شده است. همان‌طور که از داده‌های جدول ۹ مشخص است، جزء وزنی به دست آمده برای تولید هر یک از محصولات مطلوب، در صورت استفاده از

جدول ۹- مقایسه بین مقادیر تولید شده محصولات بر حسب جز وزنی

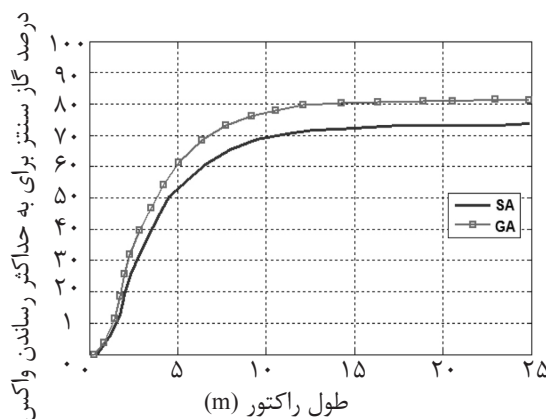
| مدل سازی اولیه بدون اعمال الگوریتم های بهینه سازی | روش های مبتنی بر گرادینان | الگوریتم شبیه سازی تبرید | الگوریتم ژنتیک | تابع هدف: به حداکثر رساندن محصولات |
|---|---------------------------|--------------------------|----------------|---|
| ۰/۱۰۹۶ | ۰/۱۱۱ | ۰/۱۱۳ | ۰/۱۱۴۳ | نفتا |
| ۰/۱۲۵۳ | ۰/۱۲۶۲ | ۰/۱۲۸۲ | ۰/۱۲۸۸ | دیزل |
| ۰/۲۵۷۶ | ۰/۲۷۰۱ | ۰/۲۷۲۹ | ۰/۲۷۹۹ | واکس (C ₁₃ -C ₁₈) |
| ۰/۱۰۳۰ | ۰/۱۰۵۹ | ۰/۱۰۶۶ | ۰/۱۰۹۷ | الفین (C ₅ -C ₈) |
| ۰/۰۱۰۲ | ۰/۰۱۰۴ | ۰/۰۱۰۵ | ۰/۰۱۰۶ | الفین (C ₁₃ -C ₁₈) |



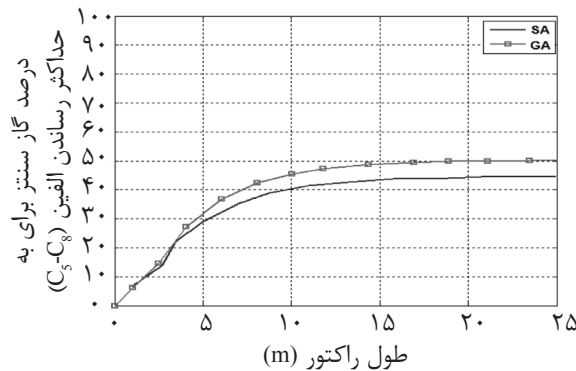
شکل ۳- میزان تبدیل با هدف افزایش تولید نفتا با استفاده از دو روش الگوریتم ژنتیک (GA) و شبیه سازی تبرید (SA)



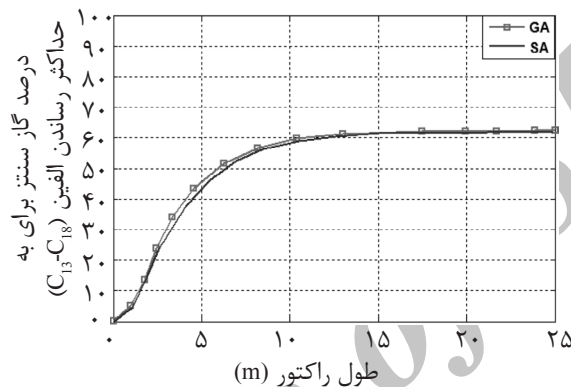
شکل ۴- میزان تبدیل با هدف افزایش تولید دیزل با استفاده از دو روش الگوریتم ژنتیک (GA) و شبیه سازی تبرید (SA)



شکل ۵- میزان تبدیل با هدف افزایش تولید واکس با استفاده از دو روش الگوریتم ژنتیک (GA) و شبیه سازی تبرید (SA)



شکل ۶- میزان تبدیل با هدف افزایش تولید الفین‌های C_5-C_8 با استفاده از دو روش الگوریتم ژنتیک (GA) و شبیه‌سازی تبرید (SA)

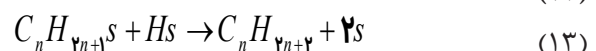
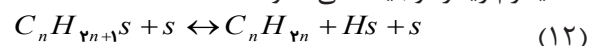


شکل ۷- میزان تبدیل با هدف افزایش تولید الفین‌های $C_{13}-C_{18}$ با استفاده از دو روش الگوریتم ژنتیک (GA) و شبیه‌سازی تبرید (SA)

واکنش تولید الفین‌ها و پارافین‌ها است، می‌توان گفت که تولید الفین‌ها به مکان‌های کاتالیزوری (s) و تولید پارافین‌ها به هیدروژن‌هایی که بر سطح فعال کاتالیزور جذب شده‌اند (Hs) وابسته است. بنابراین، با افزایش مقدار کاتالیزور در واقع تعداد مکان‌های فعال کاتالیزوری افزایش می‌یابد. از طرفی افزایش s همان افزایش θ در معادله ۱۴ است. پس می‌توان نتیجه گرفت با افزایش ماندگی کاتالیزور، نرخ تولید الفین‌ها افزایش می‌یابد. نتایج الگوریتم ژنتیک نیز مؤید همین مطلب است. یعنی برای به حداکثر رساندن الفین‌ها نسبت به سایر محصولات، به ماندگی بالای کاتالیزور نیاز است. اما نرخ تولید پارافین‌ها به میزان هیدروژن‌های جذب شده بر مکان‌های فعال کاتالیزوری بستگی دارد. بنابراین، هنگامی که هیدروژن‌های جذب شده بر روی کاتالیزور زیاد می‌شود، ماندگی کاتالیزور کاهش یافته (مکان‌های فعال توسط هیدروژن‌ها اشغال شده‌اند) و نرخ تولید پارافین‌ها افزایش می‌یابد.

با توجه به این شکل‌ها، می‌توان گفت در شرایط بهینه میزان تبدیل به‌دست آمده از الگوریتم ژنتیک برای هریک از محصولات نسبت به الگوریتم شبیه‌سازی تبرید بیشتر می‌باشد.

یافته‌های این پژوهش نشان داد که برای به حداکثر رساندن محصولات مثل نفتا، دیزل و واکس به عنوان محصول مطلوب، لازم است ماندگی کاتالیزور کم و نسبت H_2/CO زیاد باشد. همچنین برای به حداکثر رساندن محصولات الفینی به‌عنوان محصول مطلوب، به ماندگی بالای کاتالیزور و نسبت H_2/CO کم، نیاز است. نتایج بیان شده با توجه به مکانیزم زیر توجیه می‌شود [۱]:



$$R_{C_n H_{\nu_n}} = \frac{k_{t\omega} \theta_v \theta_n}{1 + k_R e^{c_n}} \quad (14)$$

$$R_{C_n H_{\nu_{n+2}}} = k_{tp} \theta_H \theta_n \quad (15)$$

طبق معادلات ۱۲ و ۱۳ که به ترتیب نشان‌دهنده

در بین روش‌های بهینه‌سازی به کار رفته، الگوریتم ژنتیک همواره وقت گیرتر بوده و به زمان بیشتری برای همگرایی نسبت به دو الگوریتم دیگر نیاز دارد. اما با توجه به شرایط بهینه به دست آمده از هر سه روش، می‌توان بیان نمود که توزیع محصول به دست آمده از روش الگوریتم ژنتیک نسبت به دو الگوریتم دیگر مناسب‌تر است.

نماد و علائم اختصاری

| |
|---|
| A : مساحت راکتور (m^2) |
| C : غلظت (mol/m^3) |
| D : قطر راکتور (m) |
| D : ضریب نفوذ (m^2/s) |
| F : نسبت خوراک (H_2/CO) |
| g : شتاب گرانشی زمین (m^2/s) |
| H : ارتفاع پخش (m) |
| H_i : ثابت هنری (Pa) |
| K_i : ثابت تعادل |
| $k_p a$: ضریب انتقال جرم حجمی (s^{-1}) |
| m_i^{GL} : ضریب حلالیت |
| m_i : گزینش پذیری مولی |
| n : عدد کربن |
| P : فشار (Pa) |
| P_i^{sat} : فشار بخار (Pa) |
| R : ثابت عمومی گازها ($J/molK$) |
| R_j : سرعت واکنش ($mol/kg_{cat} s$) |
| T : دما (K) |
| u : نسبت مصرف (H_2/CO) |
| U : سرعت ظاهری (m/s) |
| VR : حجم راکتور (m^3) |
| V_{small} : سرعت صعود حباب‌های کوچک (m/s) |
| i : جزء وزنی محصول (wi) |
| X_{CO+H_2} : میزان تبدیل گاز سنتز |
| X_{H_2} : میزان تبدیل هیدروژن |
| x_i : جزء مولی در فاز مایع |
| y_i : جزء مولی در فاز گاز |

یعنی برای به حداکثر رساندن پارافین‌ها نسبت به سایر محصولات ماندگی کاتالیزور باید کم باشد، نتیجه‌ای که از الگوریتم ژنتیک گرفته شده نیز همین مطلب را بیان می‌کند. از طرفی با توجه به اینکه واکنش تولید الفین‌ها یک واکنش برگشت پذیر است، با افزایش هیدروژن، واکنش تولید الفین به سمت واکنش برگشت که نامطلوب است، سوق پیدا می‌کند. پس برای به حداکثر رساندن الفین‌ها نسبت به سایر محصولات، به هیدروژن کمتر و در واقع به نسبت H_2/CO کمتری نیاز است. برای تولید پارافین‌ها با توجه به اینکه نرخ تشکیل پارافین‌ها به هیدروژن جذب شده روی مکان‌های کاتالیزوری وابسته است، به نسبت H_2/CO بیشتری نیاز است.

نتیجه گیری

می‌توان از سنتز فیشر- تروپش برای تولید هیدروکربن‌های مختلف و سوخت‌های حمل و نقل مایع از گاز طبیعی استفاده نمود. شرایط پلیمریزاسیون می‌تواند برای به حداکثر رساندن تولید یک محصول مثل بنزین، دیزل و واکس‌ها تنظیم شود. در این پژوهش، بهینه‌سازی سنتز فیشر- تروپش با جستجو برای یافتن شرایط عملیاتی بهینه شامل فشار، غلظت H_2/CO ، سرعت ظاهری گاز و ماندگی کاتالیزور در دمای ثابت (۵۲۳ K) انجام شد. با توجه به اینکه محصولات اصلی حاصل از فرآیند سنتز فیشر- تروپش شامل فرآورده‌های میان تقطیر مانند دیزل، نفت سفید و سوخت جت است، تابع هدف بهینه‌سازی براساس این محصولات تعریف می‌شود. نتایج بهینه‌سازی نشان می‌دهد که برای به حداکثر رساندن تمامی محصولات، تقریباً به فشار بالا نیاز است. شرایط عملیاتی بهینه گزارش شده برای به حداکثر رساندن محصولات الفینی شامل ماندگی زیاد کاتالیزور و نسبت H_2/CO کم می‌باشد. برای به حداکثر رساندن محصولات پارافینی به ماندگی کم کاتالیزور و نسبت H_2/CO زیاد نیاز است.

حروف یونانی

 γ : ضریب فعالیت فاز مایع ε : ماندگی η_L : ویسکوزیته مایع (Pa.s) λ : ضریب حرارت هدایتی (W/mK) v_{ij} : ضرایب استوکیومتری ρ : دانسیته (kg/m^3) σ : تنش سطحی (N/m) φ_i : ضریب پوینتینگ φ/W : سرعت فضایی θ : کسری از سطح v : مکان‌های خالی کاتالیزوری

زیرنویس‌ها

 B : حباب بزرگ DF : فاز چگالیده شده G : فاز گاز L : فاز مایع P : فاز کاتالیزور S : فاز دوغاب H : هیدروژن جذب شده

مراجع

- [1]. Van der Laan G. P. and Beenackers A. A. C. M., "Hydrocarbon selectivity model for the gas-solid fischer-tropsch synthesis on precipitated iron catalysts," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 38, pp. 1277-1290, 1999.
- [2]. Fabiano A. and Fernandes N., "Modeling and product grade optimization of fischer-tropsch synthesis in a slurry reactor," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 45, pp. 1047-1057, 2006.
- [3]. Fabiano A. and Fernandes N., "Optimization of fischer-tropsch synthesis using neural networks," Chem. Eng. Technol. Vol. 29, pp. 449-453, 2006.
- [4]. Maretto C., Krishna R., "Modelling of a bubble column slurry reactor for Fischer Tropsch synthesis," Catalysis Today, Vol. 52, pp. 279-289, 1999.
- [5]. Marano J. J. and Holder G. D., "Characterization of Fischer-Tropsch liquids for vapor-liquid equilibria calculations," Fluid Phase Equilibria, Vol. 138, pp. 1-21, 1997.
- [6]. Bayat M., Rahimpour M. R., Moghtaderi B., "Genetic algorithm strategy (GA) for optimization of a novel dual-stage slurry bubble column membrane configuration for Fischer-Tropsch synthesis in gas to liquid (GTL) technology," Journal of Natural Gas Science and Engineering, pp. 555-570, 2011.
- [7]. Bandyopadhyay S., "A simulated annealing-based multiobjective optimization algorithm: AMOSA," IEEE Transactions on evolutionary computational, 2008.
- [8]. Nocedal J. and Wright S. J. "Numerical optimization," Second ed. Springer Series in Operations Research, Springer Verlag, 2006.
- [9]. Gamba S., Pellegrini L. A., Calemma V. and Gambaro C., "Liquid fuels from fischer-tropsch wax hydrocracking: Isomer distribution," Catalysis Today, Vol. 156, pp. 58-64 (2010).
- [10]. Calemma V., Gambaro C., Parker Jr W. O., Carbone R., Giardino R., and Scorletti P., "Middle distillates from hydrocracking of FT waxes: Composition, characteristics and emission properties," Catalysis Today, Vol. 149, pp. 40-46, 2010.
- [11]. Steynberg A. and Dry M., "Fischer-Tropsch Technology," Elsevier Science & Technology Books, 2004.