

# بهینه سازی کوره و راکتور لوله‌ای صنعتی فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار با استفاده از الگوریتم ژنتیک

مهدی باقری، شهره فاطمی\*<sup>+</sup>، بهنام تیراندازی

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

سعید غنی یاری بنیس

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

**چکیده:** در پژوهش حاضر، مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند ریفرمینگ متان با بخار و تبدیل آن به گاز سنتز با شرایط صنعتی در بستر ثابت کاتالیستی در داخل کوره با کمک مدل پراکندگی محوری و سینتیک‌های غیر خطی ارایه شده است. برای ارزش‌گذاری و اطمینان از مدل، نتیجه‌های آن با مقدارهای حاصل از نرم افزار تجاری (Hysys) و نیز با داده‌های خروجی فرایند واقعی مورد مقایسه قرار گرفته است. با توجه به نتیجه‌های حاصل، مدل از هم‌گرایی بالاتر و خطای کم‌تری نسبت به نرم افزار تجاری (Hysys) برخوردار است. از الگوریتم ژنتیک به منظور بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی فرایند با تعریف تابع‌های هدف بر مبنای کمینه‌سازی میزان مصرفی در خوراک و بیشینه‌سازی مقدار کربن منواکسید در گاز سنتز تولیدی استفاده شده است. نتیجه‌های بهینه‌سازی در سه مورد متفاوت حاصل شده‌اند. مورد اول براساس شرایط عملکرد واحد صنعتی و مورد دوم براساس اثر تغییرهای قید موجود بر دمای جداره خارجی لوله‌های راکتور و مورد سوم نیز بر مبنای تغییر در مقدارهای تخلخل بستر کاتالیستی صورت پذیرفته است. نتیجه‌های حاصل به پژوهشگر اجازه می‌دهد که افزون بر اصلاح و توسعه فرایند برای افزایش کیفیت فرآورده، اثر گذشت زمان و نیاز به اصلاح شرایط عملکردی واحد به منظور عملکرد بهینه را مد نظر قرار دهد.

**واژه‌های کلیدی:** مدل‌سازی ریاضی، بهینه‌سازی، ریفرمینگ گاز طبیعی، مدل پراکندگی، الگوریتم ژنتیک.

**KEY WORDS:** Mathematical modeling, Optimization, Natural gas reforming, Dispersion model, Genetic algorithm.

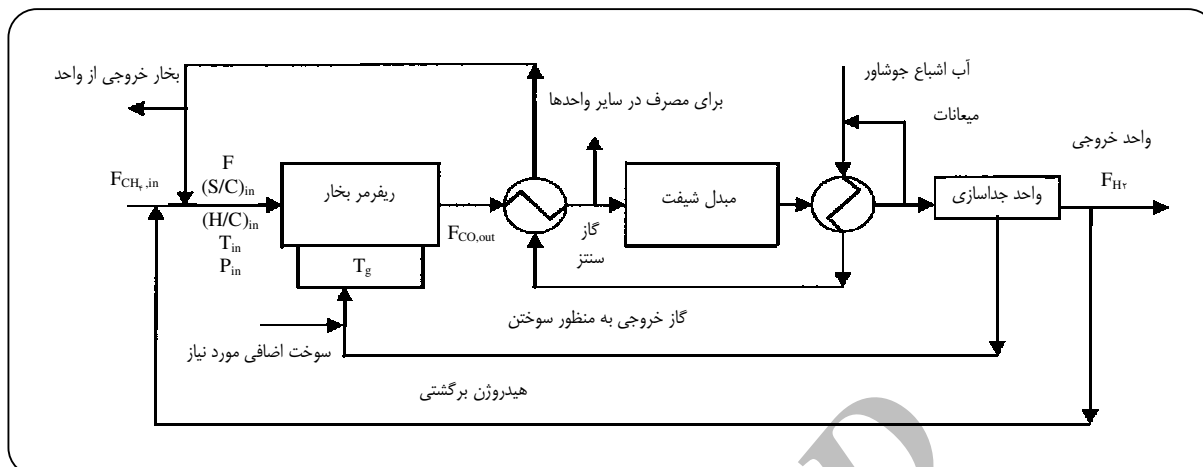
## مقدمه

هیدروژن و کربن منواکسید است که در فرایندهای متنوع صنایع پتروشیمی (سنتز متانول، فیشر تروپش و اکسوالکل‌ها)، دارویی و متالورژی (مانند احیای مستقیم سنگ آهن) کاربرد وسیعی یافته است. در ضمن امکان بهره‌برداری از هیدروژن و کربن منواکسید

در حال حاضر ریفرمینگ گاز طبیعی به وسیله بخار آب روی بستر ثابت کاتالیستی اقتصادی و مناسب‌ترین روش تولید صنعتی گاز سنتز است. بیش از ۷۵ درصد خوراک مصرفی واحدهای ریفرمر بخار دنیا، گاز طبیعی است. گاز سنتز، ترکیبی از

+E-mail: shfatemi@ut.ac.ir

\*عده دار مکاتبات



شکل ۱- شمایی کلی از واحد ریفرمینگ بخار متان [۵].

گرماهای ویژه، آنتالپی واکنش‌ها و ضریب‌های رسانای حرارتی به صورت تابعی از دما در حل معادله‌های این مقاله را از سایر تلاش‌های مشابه متفاوت می‌سازد. در ضمن با استفاده از نرم افزارهای تجاری متداول (Hysys) این واحد شبیه سازی و در ادامه نتیجه‌های حاصل از آن با مدل ارائه شده به وسیله مقاله و داده های تجربی مربوط به واحد ریفرمینگ بخار متان مجتمع پتروشیمی فن آوران مقایسه و ارزشیابی می‌شود. در ادامه به منظور بهینه‌سازی فرایند با هدف بیشینه‌سازی میزان تولید کربن منواکسید همراه با کمینه سازی میزان متان مصرفی در خوراک از الگوریتم ژنتیک که در سال‌های اخیر به‌عنوان ابزاری قدرتمند در بهینه‌سازی مقبولیت زیادی یافته سود جسته شده است و در نتیجه پارامترهای فرایند بهینه سازی شده‌اند.

### شرح فرایند

شکل ۱ بیانگر شمایی ساده و کلی از واحد ریفرمینگ بخار متان است. گاز طبیعی به عنوان خوراک قبل از ورود به ریفرمر با نسبت مناسب از بخار و هیدروژن برگشتی مخلوط می‌شود. شایان ذکر است که به کارگیری بخار کمی بیش از نسبت استوکیومتری سبب بهبود واکنش‌های ریفرمینگ و جلوگیری از تشکیل کک می‌شود. به کارگیری اندکی هیدروژن نیز در جریان برگشتی سبب نگهداری سطوح فعال کاتالیست در قسمت ابتدایی لوله های ریفرمر به هنگام ورود خوراک می‌شود [۳]. واکنش‌های ریفرمینگ به شدت گرماگیر هستند و به صورت موازی رخ می‌دهند، که در بخش بعد نیز معرفی شده‌اند.

به عنوان فراورده‌های جداگانه در صنایع پالایشگاهی و شیمیایی (تولید آمونیاک و ...) نیز فراهم است.

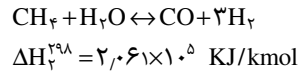
با توجه به میزان بالای تولید گاز هیدروژن در فرایند مذکور و نقش رو به گسترش آن به عنوان منبع پاک و به صرفه انرژی، در سال‌های اخیر این فرایند از اهمیت بیشتری برخوردار شده است. مدل سازی و بهینه سازی واحد ریفرمینگ بخار به دلیل حجم بالای سرمایه گذاری و هزینه های مصرفی انرژی، همواره مورد توجه و عنایت پژوهشگران قرار داشته است. مقاله‌های متعدد در این زمینه نیز گواهی بر تلاش‌های صورت گرفته و اهمیت موضوع هستند [۱-۴]. در حال حاضر گاز سنتز از سه روش، ریفرمینگ بخار (TFR)<sup>(۱)</sup> و ریفرمینگ اتوترمال (ATR)<sup>(۲)</sup> و ترکیبی از این دو روش تولید می‌شود [۴].

به دلیل وسعت کاربرد روش اول در این مقاله نیز به بررسی آن پرداخته شده است. با عنایت به مقاله‌های پیشین در زمینه مدل‌سازی، شبیه‌سازی و بررسی تاثیر میزان انتقال حرارت از کوره به بستر کاتالیستی، در پژوهش حاضر سعی شده با استفاده از حل هم‌زمان معادله‌های جرم و انرژی و رابطه‌های سینتیکی مناسب و در نظر گرفتن افت فشار بستر کاتالیستی مدلی جامع به منظور پیش بینی رفتار دقیق ریفرمر در شرایط پایا ارائه و در ادامه با استفاده از الگوریتم ژنتیک اقدام به بهینه سازی پارامترهای عملیاتی فرایند می‌شود. در نظر گرفتن تغییرهای سرعت (ناشی از تغییرهای چگالی)، لحاظ بخشی اثر پراکندگی محوری، پیروی ضریب کلی انتقال حرارت در طول راکتور و تعیینه پارامترهای

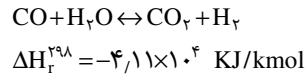
(۱) Tubular fired reforming

(۲) Autothermal reforming

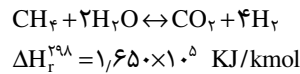
ریفرمینگ



انتقال گاز آب



ریفرمینگ (متاناسیون)



معادله‌های سینتیکی ریفرمینگ متان نشان می‌دهد که در این واکنش‌ها CO و CO<sub>2</sub> هر دو تولید می‌شوند و سرعت مصرف متان وابسته به فشار جزئی آن است. در ضمن اثر فشار بر سرعت اولیه واکنش‌ها بیانگر این موضوع است که مرحله کنترل کننده سرعت، واکنش بین اجزای جذب شده روی سطح کاتالیست می‌باشد. با توجه به بررسی‌های سینتیکی انجام شده معادله‌های سرعت به شکل لانگمیر - هینشروود که نشان دهنده محدودکنندگی واکنش به وسیله‌ی مواد تولیدی و بخار آب است ارائه شده‌اند. در ضمن ثابت‌ها و پارامترهای معادله‌های مدل سینتیکی مذکور نیز در جدول پیوست ۱ آمده است [۶].

$$r_1 = \frac{k_1 (P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} / P_{\text{H}_2}^{3/2}) (1 - (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} / K_{p1} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}))}{(\text{den})^2} \quad (1)$$

$$r_2 = \frac{k_2 (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} / P_{\text{H}_2}^{1/2}) (1 - (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} / K_{p2} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}))}{(\text{den})^2} \quad (2)$$

$$r_3 = \frac{k_3 (P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}^{1/2}) (1 - (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} / K_{p3} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}))}{(\text{den})^2} \quad (3)$$

$$\text{den} = 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}} P_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{H}_2\text{O}} (P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}) \quad (4)$$

$$K_i = A_i \exp \left[ -\frac{B_i}{T} \right] \quad (5)$$

کاتالیست مورد استفاده در سینتیک مذکور از نوع Ni/Alumina و استوانه‌ای شکل که ویژگی‌های فیزیکی آن در پیوست موجود است.

از گاز سنتز داغ خروجی ریفرمر برای تولید بخار با فشار خیلی بالا به منظور اختلاط با گاز ورودی یا مصارف خارج از واحد مذکور استفاده می‌شود [۳ و ۵].

در طراحی و عملیات واحدهای ریفرمینگ، تولید بخار با فشار بالا برای مصارف خارجی دارای ارزش و اهمیتی معادل با تولید هیدروژن به وسیله‌ی واحد مذکور است. گاز سنتز خنک شده به مبدل وارد و در آنجا واکنش انتقال صورت پذیرفته و هیدروژن اضافی نیز تولید می‌شود. جریان غنی از هیدروژن خروجی از مبدل، سرد شده و گاز هیدروژن آن از سایر گازهای خروجی<sup>(۱)</sup> در واحد جداسازی (PSA)<sup>(۲)</sup> جدا می‌شود که از آنها به همراه سوخت اضافی برای به کارگیری در کوره استفاده می‌کنند [۳]. میزان پیشرفت واکنش‌های گرماگیر ریفرمینگ به شدت تحت تاثیر سرعت انتقال حرارت از کوره به بستر کاتالیستی (دانه‌ها و گازهای واکنش دهنده) و مقاومت‌های نفوذی است، که در این مدل نیز به آنها پرداخته شده است.

## مدل‌سازی

### مدل سینتیک

تلاش‌های فراوانی در مورد شناخت مکانیسم و سینتیک واکنش‌های ریفرمینگ بخار متان از سال‌های ۱۹۵۰ میلادی تا به امروز صورت پذیرفته و نتیجه‌های متفاوتی نیز در این زمینه منتشر شده است. این فرایند نه تنها شامل انتقال و نفوذ واکنش دهنده‌ها و فراورده‌های بین فاز بالک و سطوح کاتالیست است، بلکه شامل چندین واکنش به طور موازی و سری نیز است. تغییر در توزیع اندازه‌ی ذره‌ها و اجزای کاتالیست و گستره عملکردی دما و فشار می‌تواند منجر به تغییر مکانیسم و سینتیک این واکنش‌ها شود. از این رو، استفاده از سینتیک‌های یکسان تنها با تغییر در پارامترهای مدل، در صورت بهره‌گیری از کاتالیست‌های متفاوت امکان‌پذیر نمی‌باشد [۶ و ۷]. به همین سبب، پژوهش و مطالعه به منظور ارائه رابطه‌هایی مناسب و جامع با وجود انواع کاتالیست‌ها و در گستره‌های عملیاتی متفاوت همچنان ادامه یافته است. مدل سینتیکی زیر که در سال ۲۰۰۱ میلادی توسط *Hou* و *Hughes* [۶] پیشنهاد شده، افزون بر هم‌خوانی کاتالیست مصرفی، دارای دقت و توانایی بالا در پیش‌گویی گستره‌های وسیعی از دما و فشار و نسبت‌های مولی متان، بخار است. در بین واکنش‌هایی که در این فرایند صورت می‌گیرد، معادله‌های زیر از سایرین مهم‌تر هستند.

(۱) Off-gas

(۲) Pressure swing adsorption

## مدل راکتور

## فرضیات مدل

با عنایت به رفتار مشابه تمامی لوله های کاتالیستی، به بررسی و مدل سازی نماینده ای از آنها پرداخته شده است. در شرایط عملیاتی راکتور، لوله کاتالیستی به عنوان راکتور بستر ثابت در نظر گرفته و از گرادیان شعاعی غلظت و دما در لوله ها صرف نظر شده و همچنین با توجه به اندازه ی کوچک دانه های کاتالیست از گرادیان غلظت و دما در داخل آنها اغماض شده است. در مدل ارایه شده، گاز طبیعی به صورت متان خالص در نظر گرفته شده است [۶ و ۸].

با در نظر گرفتن انجام واکنش ها در شرایط پایا و برقراری بیلان های جرم، انرژی و پیوستگی و به کارگیری معادله ی افت فشار و حل همزمان آنها در برنامه توزیع غلظت، دما و فشار در طول راکتور حاصل می شود.

## بیلان جرم

با در نظر گرفتن بیلان جرم و شرط های مرزی برای هر یک از اجزا خواهیم داشت:

$$\varepsilon_b D_{zCH_4} \frac{\partial^2 (C_{CH_4})}{\partial Z^2} - \frac{\partial (C_{CH_4} u)}{\partial Z} + (1 + \varepsilon_b) \rho_{cat} (-r_1 - r_2) = 0 \quad (6)$$

$$\varepsilon_b D_{zCO} \frac{\partial^2 (C_{CO})}{\partial Z^2} - \frac{\partial (C_{CO} u)}{\partial Z} + (1 + \varepsilon_b) \rho_{cat} (r_1 - r_2) = 0 \quad (7)$$

$$\varepsilon_b D_{zH_2O} \frac{\partial^2 (C_{H_2O})}{\partial Z^2} - \frac{\partial (C_{H_2O} u)}{\partial Z} + (1 - \varepsilon_b) \rho_{cat} (-r_1 - r_2 - 2r_3) = 0 \quad (8)$$

$$\varepsilon_b D_{zCO_2} \frac{\partial^2 (C_{CO_2})}{\partial Z^2} - \frac{\partial (C_{CO_2} u)}{\partial Z} + (1 - \varepsilon_b) \rho_{cat} (r_2 + r_3) = 0 \quad (9)$$

$$\varepsilon_b D_{zH_2} \frac{\partial^2 (C_{H_2})}{\partial Z^2} - \frac{\partial (C_{H_2} u)}{\partial Z} + (1 - \varepsilon_b) \rho_{cat} (3r_1 + r_2 + 4r_3) = 0 \quad (10)$$

شرایط مرزی:

$$Z=0 \quad ; \quad C=C_i^{in} \quad (11)$$

$$Z=L \quad ; \quad \frac{\partial C_i}{\partial Z} = 0 \quad (12)$$

بیلان جرم کلی (معادله ی پیوستگی) نیز به وسیله ی معادله ی زیر بیان می شود:

$$\nabla \cdot (\rho_g u) = 0 \quad (13)$$

از سری معادله های (۱۴) می توان به منظور محاسبه ضریب نفوذ مولکولی اجزا (به صورت دو به دو) سود جست. در این مجموعه  $\sigma$  پارامتر اندازه،  $\varepsilon$  پارامتر انرژی،  $M_i$ ،  $V_c$  و  $\Omega$  جرم مولکولی جز  $i$  و حجم بحرانی و  $k$  نیز ثابت بولتزمن و پارامتر دما هستند [۸].

$$D_{i,j} = \frac{T^{1/5}}{\rho \sigma_{i,j}^2 \Omega_D} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/5} \times \left( 0.0027 - 0.0005 \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/5} \right) \quad (14)$$

$$\sigma_{i,j} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \text{ \AA} \quad ; \quad \varepsilon_{i,j} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2}$$

$$\Omega_D = \left( 44.724 (k_B T / \varepsilon_{i,j})^{-4.9} + 1.911 (k_B T / \varepsilon_{i,j})^{-1.575} \right)^{1/2}$$

$$\varepsilon/k = 0.75 T_C \quad ; \quad \sigma = 0.841 V_C^{1/3}$$

معادله ی (۱۵) نیز برای محاسبه ضریب نفوذ هر جز در مخلوط گاز با استفاده از ضریب نفوذ دوتایی (معادله ی Giddins-Fuller-Schetter) است [۸].

$$D_{im} = \frac{1 - y_i}{\sum_{j=1}^n \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad (15)$$

و ضریب های نفوذ پراکندگی محوری هر جز ( $D_{zi}$ ) از معادله ی (۱۶) و با محاسبه عددهای  $Re$  و  $Sc$  حاصل می شود [۹].

$$\frac{\varepsilon_b D_{zi}}{D_{im}} = 20 + 0.75 Sc Re \quad ; \quad Re = \frac{\rho u \varepsilon_b d_p}{\mu_m} \quad ; \quad Sc = \frac{\mu_m}{\rho D_{im}} \quad (16)$$

با محاسبه ی ضریب های مذکور و پارامتر مدل پراکندگی متوسط مخلوط ( $\bar{D}_z / UL$ ) که از مرتبه بزرگی هزارم است، مشخص می شود که رژیم جریان در گستره ی جریان قالبی (Plug Flow) است و در نتیجه ترم اول (مشتق دوم) معادله های

ضریب رسانش اجزا، به عنوان تابعی از دما (جدول پیوست ۲) منظور شده‌اند [۱۳ و ۱۴]. با توجه به نزدیکی مقادیر ضریب تراکم پذیری در ابتدا و انتهای راکتور به واحد در تخمین رفتار گاز در طول راکتور می‌توان با دقتی بالا از معادله‌های گاز ایده آل سود جست. از این‌رو، چگالی از معادله‌ی زیر در معادله‌های بالا جایگزین می‌شود.

$$\rho = \frac{PM_{av}}{RT} \quad (25)$$

جرم مولکولی متوسط به صورت متوسط مولی جرم مولکولی اجزا منظور می‌شود. عبارت ضریب کلی انتقال حرارت نیز بر مبنای سطح خارجی از معادله‌ی (۲۴) که به صورت تابعی از  $z$  است، محاسبه می‌شود.

$$U_o(z) = \frac{1}{(\frac{1}{h_c} + \frac{1}{h_{wo}}) + (\ln(R_o/R_i)R_o/k_w) + R_o/R_i h_{wi}} \quad (26)$$

$k_w$  ضریب رسانایی حرارتی دیواره راکتور به صورت تابعی از دما و  $h_c$  و نیز ضریب انتقال حرارت جابه جایی در سمت خارجی راکتور است که معادله‌های متفاوتی به منظور محاسبه آن در مقاله‌ها و مراجع ارایه شده است. میزان دقت و درستی این روابط در شرایط مختلف توسط *Grevskott* و همکارانش بررسی و در نهایت در این مدل از معادله‌ی زیر استفاده شده است [۱۱].

$$h_c = \frac{0.727k_f \left( \frac{d_o u \rho_g}{\mu_g} \right)^{0.8} \times \left( \frac{\mu_g C_{pg}}{k_f} \right)^{0.33}}{d_o} \quad (27)$$

سهم مهمی از انتقال حرارت در سمت خارجی راکتور را انتقال حرارت تشعشی بر عهده دارد. به منظور محاسبه این سهم، از ضریب انتقال حرارت تشعشی  $h_{wo}$  که از معادله‌ی زیر مشخص می‌شود، سود جست شده است [۴]:

$$h_{wo} = \xi \sigma (T_g^4 - T_{wo}^4) / (T_g - T_{wo}) \quad (28)$$

معادله‌ی زیر به منظور محاسبه‌ی ضریب انتقال حرارت جابه‌جایی  $h_{wi}$  در عبور گاز از بستر ثابت کاتالیستی (با ذره‌های استوانه‌ای) پیشنهاد شده که  $d_p$  در آن به صورت قطر متوسط ذره‌ها تعریف شده است [۱۵].

بیان جرم مقادیرهای کوچکی هستند، لکن وجود این عبارت‌ها مهم سبب افزایش پایداری حل ریاضی و جلوگیری از مشکلات عددی در مدل و بهینه‌سازی ریاضی می‌شود، و هم دقت محاسبه‌ها را افزایش می‌دهد.

### معادله‌ی فشار در بستر ثابت

معادله‌ی سرعت براساس قانون دارسی به صورت زیر است:

$$u = -\lambda \nabla P \quad (17)$$

$\lambda$  نیز مطابق معادله‌ی ارگن به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\lambda = \left( \frac{150 \mu_g (1 - \epsilon_b)^2}{(\phi d_k)^2 \epsilon_b^3} + 1.75 \frac{\rho_g |u| (1 - \epsilon_b)}{\phi d_k \epsilon_b^2} \right)^{-1} \quad (18)$$

با جایگزینی معادله‌ی سرعت دارسی در بیان جرم معادله‌ی (۱۹) فشار حاصل می‌شود:

$$-\nabla \cdot (\rho_g \lambda \nabla P) = 0 \quad (19)$$

شرایط مرزی معادله‌ی بالا عبارت‌اند از:

$$Z=0 ; P=P_{in} \quad (20)$$

$$Z=L ; \rho_{g,out} u_{z,out} = \rho_{g,in} \bar{u}_{z,in} \quad (21)$$

شرط مرزی معادله‌ی فشار در خروج براساس معادله‌ی پیوستگی و با فرض پروفیل سرعت یکنواخت در خروج مطابق معادله‌ی بالا بیان شده است [۱۰-۱۲].

### بیان انرژی

$$k_b A_c \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} - \rho u A_c C_{pt} \frac{\partial T}{\partial Z} + U_{o,z} \pi R_o (T_g - T) + \sum_{j=1}^2 (\Delta H_{rj}) T_j A_c \rho_{cat} (1 - \epsilon_b) = 0 \quad (22)$$

$$\sum_{j=1}^2 (\Delta H_{rj}) T_j A_c \rho_{cat} (1 - \epsilon_b) = 0$$

شرایط مرزی معادله‌ی بالا به صورت زیر تعریف شده است:

$$Z=0 ; T=T_{in} \quad (23)$$

$$Z=L ; \frac{\partial T}{\partial Z} = 0 \quad (24)$$

در معادله‌ی بالا  $C_{pt}$  گرمای ویژه کلی و  $k_b$  نیز ضریب رسانش متوسط بستر که به صورت مجموع گرمای ویژه مولی و

کمیته سازی تابع‌های هدف مذکور با عنایت به قید موجود بر دمای خارجی دیواره لوله در معادله‌ی (۳۲) که با توجه به میزان استقامت آلیاژ به کار رفته و مسائل ایمنی تعیین می‌شود، صورت می‌پذیرد.  $u$  نیز تابعی از متغیرهای  $F$ ،  $T_g$ ،  $(H/C)_{in}$ ،  $(S/C)_{in}$  و  $P_{in}$  است. گستره‌ی متغیرهای تصمیم‌گیری در نظر گرفته شده به منظور بهینه سازی به شرح زیر هستند:

$$775 \leq T_{in} \leq 930 \text{ K} \quad (33)$$

$$2200 \leq P_{in} \leq 2800 \text{ kPa} \quad (34)$$

$$2.0 \leq (S/C)_{in} \leq 6.0 \quad (35)$$

$$0.7 \leq (H/C)_{in} \leq 0.6 \quad (36)$$

$$1400 \leq T_g \leq 1700 \text{ K} \quad (37)$$

$$8500 \leq F \leq 20000 \text{ kmol/h} \quad (38)$$

$H$  موجود در نسبت  $(H/C)_{in}$  تنها در برگریخته جریان بازگشتی هیدروژن است و مقدار تجربی  $10^9$  نیز در رابطه (۳۱) به منظور جلوگیری از مشکلات عددی و هم مرتبه سازی مقادیر  $I_1$  و  $I_2$  است [۲ و ۳].

حد پایین دمای گاز ورودی با توجه به محدودیت‌های ترمودینامیکی به منظور جلوگیری از تشکیل صمغ روی کاتالیست و حد بالای آن نیز با توجه به حداکثر گرمایش به وسیله‌ی گازهای دودکش در قسمت جا به جایی مشخص می‌شود. حد بالا و پایین فشار ورودی به ترتیب به وسیله‌ی فشار نرمال هیدروژن تولیدی واحد و فشار گاز طبیعی تعیین و در مورد  $(S/C)_{in}$  نیز عدد ۲ به منظور جلوگیری از تشکیل کربن بر کاتالیست مشخص می‌شود. نسبت‌های بالای  $(S/C)_{in}$  به دلیل نیاز به گرمادهی بخار اضافی تا دمای خروجی ریفرمر و خنک سازی آن در جریان پایین دست، تاثیر زیادی بر اقتصاد فرایند دارد و حداکثر میزان گزارش شده آن در صنایع معادل ۶ است.

میزان هیدروژن واقعی تولیدی در واحد با میزان مطلوب تولیدی آن به عنوان یکی از قیود بهینه‌سازی یکسان فرض شده‌اند. ماکسیمم نسبت  $(H/C)_{in}$  به دلیل جلوگیری از میزان بازگشتی غیر ضروری معادل ۰/۶، منظور شده و گستره‌ی مشخص شده در مورد دمای گاز کوره  $T_g$  با توجه به شرایط نرمال عملکرد کوره‌های ریفرمر صنعتی و در نهایت گستره دبی کل مولی ورودی  $F$  با توجه به گستره مجاز نوسان دبی و ملاحظات افت فشار به ترتیب ۸۰ تا

$$h_{wi} = \frac{k_i}{d_p} \left( 2.58 \left( \frac{d_p u_i \rho_i}{\mu_i} \right)^{0.7} \left( \frac{C_{Pt} \mu_i}{k_i} \right)^{0.33} + 0.7094 \left( \frac{d_p u_i \rho_i}{\mu_i} \right)^{0.7} \left( \frac{C_{Pt} \mu_i}{k_i} \right)^{0.4} \right) \quad (29)$$

به منظور ارزش گذاری مدل و اعتبار سازی آن، ابتدا نتیجه‌های حاصل از مدل ارائه شده و نرم افزار شبیه ساز (Hysys) با داده‌های تجربی در قسمت نتیجه‌های مقایسه شده و در ادامه پس از انجام مدل‌سازی و ارزش‌گذاری مدل مرحله بهینه‌سازی بر اساس الگوریتم ژنتیک اجرا می‌شود.

## بهینه سازی

### تعیین تابع‌های هدف و قیود

اقتصاد واحد‌های عملیاتی ریفرمینگ بخار به هزینه خوراک، سوخت اضافی مصرفی کوره و میزان بخار تولیدی واحد (این بخار را در اثر حرارت ناشی از وقوع واکنش‌های گرمازا در واحد تولید می‌نمایند) وابسته است. انتخاب توابع هدف مناسب باید بر مبنای برآورد سه شرط بالا صورت پذیرد. کاهش دبی خوراک مصرفی (متان ورودی به واحد) به علت کاهش نرخ واکنش‌های گرماگیر ریفرمر منجر به کاهش هزینه‌های سوخت مصرفی می‌شود، از این رو تنها نیاز به تعیین دو تابع هدف مستقل به منظور یافتن کمیته میزان دبی متان مصرفی و بیشینه میزان بخار تولیدی خروجی از واحد است [۳ و ۵].

دماهای خروجی بالاتر ریفرمر سبب پیشرفت واکنش‌های گرماگیر ریفرمینگ و افزایش  $CO$  تولیدی و در نتیجه پیشرفت واکنش گرمازای انتقال در جهت رفت و تشدید افزایش دما شده، که آن هم منجر به افزایش بخار تولیدی از واحد می‌شود. از آنجا که فرایند فیشر تروپیش و سایر فرایندهایی که از گاز سنتز استفاده می‌کنند، به نسبت‌های بالایی از  $CO/H_2$  نیاز دارند. بیشینه تولید  $CO$  به عنوان تابع هدف دوم (که افزایش بخار تولیدی را در اثر وقوع واکنش‌های گرمازا نیز به همراه خواهد داشت) در نظر گرفته شده است.

$$\text{Min } I_1(u) = F_{CH_4, in} \quad (30)$$

$$\text{Min } I_2(u) = 10^9 / F_{CO, out} \quad (31)$$

$$T_{w, o} \leq 1250 \text{ K} \quad (32)$$

### تابع ارزش

پس از انجام عمل لقاح و جهش لازم است که از میان کروموزوم‌ها تعدادی به منظور تشکیل جامعه جدید انتخاب شوند. اساس انتخاب این کروموزوم‌ها تابع‌های ارزش هستند، به بیانی ساده‌تر، میزان انحراف مقادارهای محاسباتی از مقادارهای اندازه‌گیری معیار سنجش و انتخاب کروموزوم‌های شایسته است. مفهوم انتخاب در الگوریتم ژنتیک به دو بخش انتخاب کروموزوم‌های مناسب برای تشکیل جامعه جدید و انتخاب کروموزوم‌های مناسب به‌منظور عمل لقاح تقسیم می‌شود.

### پیاده‌سازی الگوریتم

در ابتدا یک جمعیت اولیه تشکیل و با توجه به تابع هدف ارزش یابی می‌شود. سپس کروموزوم‌های والدین انتخاب و تحت عملگرهای ژنتیکی مذکور قرار می‌گیرند، تا جمعیت دوم به وجود آید. این عمل تا برآورده ساختن شروط پایان الگوریتم ادامه می‌یابد. در ادامه با توجه به لزوم بهینه‌سازی دو تابع هدف به‌صورت هم‌زمان از روشی موسوم به NSGA<sup>(۶)</sup> در مسایل بهینه‌سازی چند منظوره که توسط *Deb* و *Srinivas* [۱۸] ارایه شده، استفاده شده است. در روش مذکور توابع هدف به صورت منفرد و جداگانه بهینه شده و سپس سعی در یافتن مقادارهای بهینه تمامی تابع‌های هدف به صورت هم‌زمان، با بهره‌گیری از مقادارهای شایستگی<sup>(۷)</sup> در فضای جستجوی گسترده‌تر صورت می‌پذیرد که از جمله مزایای آن افزایش سرعت اجرای برنامه است. با استفاده از الگوریتم مشخص شده بر مبنای NSGA و کد نویسی در نرم‌افزار MATLAB بهینه‌سازی انجام شده و پارامترهای ژنتیکی مورد استفاده برنامه در جدول پیوست ۳ آورده شده است [۳ و ۱۷].

### نتیجه‌ها و بحث

#### ارزش گذاری مدل

شرایط راکتور صنعتی و کاتالیست فرایند در جدول ۱ ارایه شده‌اند، بر این اساس و با توجه به مشخصات خوراک و شرایط عملیاتی که در جدول ۲ آورده شده است.

۱۲۰ درصد میزان واقعی آن در نظر گرفته شده است. باید توجه شود که با تعیین F درجه آزادی مسأله منفی نمی‌گردد، زیرا که  $(S/C)_{in}$  و  $(H/C)_{in}$  بیانگر نسبت‌های مولی می‌باشند و نه دبی‌های مولی [۳].

### الگوریتم ژنتیک

از آنجا که دو تابع هدف مذکور باید به طور هم‌زمان برآورده شوند و با توجه به وجود قید بر آنها و مشخص بودن حدود متغیرهای تصمیم‌گیری در حل این مسأله از الگوریتم ژنتیک که در سال‌های اخیر به عنوان ابزار قدرتمندی در بهینه‌سازی مسایل گوناگون ریاضی از اهمیت و مقبولیت زیادی برخوردار گردیده، استفاده شده است [۳، ۱۶ و ۱۷].

الگوریتم ژنتیک روش جستجوی تصادفی، بر مبنای تکامل طبیعی و ژنتیکی است. هرکدام از پارامترهای تابع هدف به‌وسیله‌ی روش‌های متفاوت به یک ژن یا مجموعه‌ای از ژن‌ها تبدیل می‌شوند و مجموعه ژن‌هایی که برای کل پارامترها تعریف شده‌اند، کروموزوم<sup>(۱)</sup> نامیده می‌شوند. کروموزوم در حقیقت معرف کلیه پارامترهای یک تابع است. مجموعه کروموزوم‌ها تشکیل یک جامعه<sup>(۲)</sup> را می‌دهند و تعداد کروموزوم‌ها بسته به ماهیت مسأله متغیر است. در الگوریتم ژنتیک دو نوع عملگر اصلی وجود دارند:

۱) عملگرهای ژنتیکی که شامل لقاح<sup>(۳)</sup> و جهش<sup>(۴)</sup> هستند.

۲) عملگر تکامل که شامل انتخاب می‌باشد.

عملگر لقاح در حقیقت اصلی‌ترین عملگر الگوریتم ژنتیک محسوب می‌شود. با استفاده از آن و همچنین انتخاب عدد تصادفی، می‌توان کروموزوم‌های کاندید را دو به دو با هم تلفیق نموده و کروموزوم جدید<sup>(۵)</sup> را به وجود آورد. نحوه تشکیل کروموزوم‌های جدید بسته به انتخاب نوع فضای الگوریتم می‌تواند متفاوت است. جهش نیز نقش مهمی در فرایند ژنتیک ایفا می‌کند. در این فرایند ژن‌های مجموعه به صورت تصادفی و با احتمال  $P_m$  که عددی بین صفر و یک می‌باشد، انتخاب و محتوای آنها تغییر می‌کند. عملگر جهش از یک سو باعث دور شدن کروموزوم‌ها از دام مینیمم نسبی و از سوی دیگر نیز سبب بهبود کروموزوم‌ها در وصول پاسخ نهایی می‌گردد [۱۶ و ۱۷].

(۱) Chromosome

(۲) Population

(۳) Crossover

(۴) Mutation

(۵) Offspring

(۶) Nondominating solution genetic algorithm

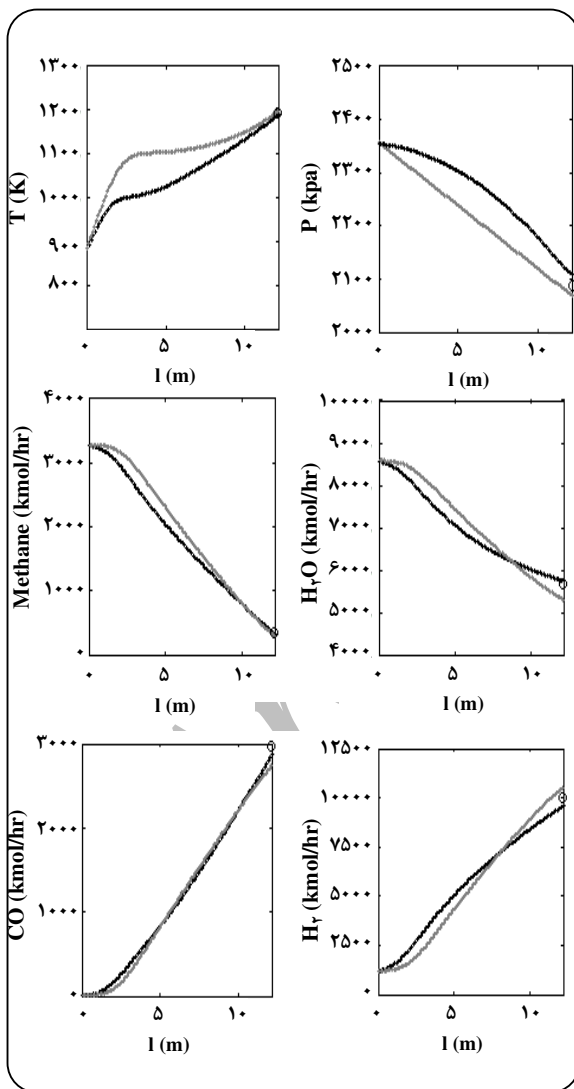
(۷) Fitness value

جدول ۲- مقایسه مقادارهای و خطای نسبی نتیجه‌های حاصل از مدل و شبیه‌ساز با داده‌های تجربی [۱۹].

ویژگی‌ها	ورودی واحد فن آوران	خروجی مدل	خروجی نرم‌افزار	خروجی فن‌آوران	درصد خطای مطلق نسبی نرم افزار (Hysys)	درصد خطای مطلق نسبی مدل
T (K)	۸۸۳٫۲	۱۱۸۹٫۸	۱۱۹۸٫۰	۱۱۹۳٫۲	۰٫۴۱	۰٫۲۸
P(kPa)	۲۳۵۸٫۹	۲۱۰۸٫۰	۲۰۶۹٫۰	۲۰۸۹٫۱	۰٫۹۶	۰٫۹۱
CH <sub>4</sub> (kmol/hr)	۳۲۸۶٫۸	۳۲۹٫۲	۲۸۲٫۲	۳۵۳٫۴	۲۰٫۱۵	۶٫۸۵
H <sub>2</sub> O(kmol/hr)	۸۵۸۶٫۰	۵۷۳۰٫۷	۵۳۰۳٫۸	۵۶۷۱٫۰	۶٫۴۶	۱٫۰۵
CO(kmol/hr)	۱۰٫۳	۲۸۷۶٫۲	۲۷۳۷٫۴	۲۹۶۲٫۶	۷٫۶۰	۲٫۹۲
CO <sub>2</sub> (kmol/hr)	۱۲۴۴٫۲	۱۱۷۶٫۳	۱۰۵۵٫۸	۱۲۲۵٫۵	۱۳٫۸۵	۴٫۰۱
H <sub>2</sub> (kmol/hr)	۱۱۸۷٫۹	۹۵۷۸٫۷	۱۰۴۷۸٫۲	۹۹۶۹٫۶	۵٫۱۰	۳٫۹۲

جدول ۱- پارامترهای مورد استفاده در مدل سازی واحد ریفرمینگ [۱۹، ۳].

پارامتر	مقدارهای
L, طول لوله های درگرمایش ریفرمر	۱۲/۲ m
di, قطر داخلی لوله های ریفرمر	۴/۵ in
do, قطر خارجی لوله های ریفرمر	۵/۳ in
تعداد لوله ها	۵۸۸
N <sub>b</sub> , تعداد مشعل ها	۱۰۰۸
Q, میزان حرارت مورد نیاز	۲۱۱/۸ Gcal/hr
مشخصات کاتالیست	
شکل کاتالیست	Raschig ring
اندازه‌ی ذره‌های کاتالیست	۱۶ × ۶ × ۱۶ mm
میزان تخلخل ذره‌های کاتالیست	۰/۵۲
میزان کروییت ذره	۰/۶۵۶
d <sub>k</sub> , قطر معادل ذره	۱۷/۴۱ mm
ضریب پیچش و انحنای ذره	۲/۷۴
چگالی ذره‌های کاتالیست	۲۳۹۰
شعاع متوسط ذره‌ها	۸۰/۰ A
طول مشخصه ذره	۱/۹۸۴ mm
چگالی بستر کاتالیست	۱۳۶۲/۰
میزان تخلخل بستر کاتالیستی	۰/۶
داده های ریفرمر	
(D/C)in, نسبت کربن دی اکسید به متان ورودی	۰/۰۳
(N/C)in, نسبت نیتروژن به متان ورودی	۰/۰۰۶
T <sub>g</sub> , دمای گاز کوره	۱۶۵۰ K
k <sub>w</sub> , ضریب رسانایی حرارتی دیواره لوله‌ها	۱۰/۷۴ + ۰/۰۲۴T <sub>w</sub>



شکل ۲- پروفیل‌های غلظت، دما و فشار در مدل راکتور.



به طریق مشابه مقادیرهای زیاد هیدروژن برگشتی موجب توقف واکنش ۳ و کاهش پیشرفت واکنش‌های ۱ و ۲ و در نهایت کاهش تبدیل متان و تولید CO بیشتر می‌شود. بنابراین، ترکیب مقادیرهای بالا از  $(S/C)_{in}$  و مقادیرهای پایین  $(H/C)_{in}$  نیازمند نرخ پایین تری از متان ورودی است، در حالی که در مقادیرهای پایین  $(S/C)_{in}$  و مقادیرهای بالای  $(H/C)_{in}$  سبب تولید بیشتر کربن منواکسید می‌شود.

کاهش فشار به بهبود واکنش‌های رفرمینگ می‌انجامد، در حالی که تغییرهای فشار بر واکنش انتقال اثری نخواهد داشت. به همین دلیل انتظار می‌رود مقادیرهای بهینه فشار نزدیک به حد پایین آن باشند. ماکسیمم دمای دیواره خارجی لوله،  $T_{w,o}$  تعیین کننده ماکسیمم دمای ممکن گاز فرایندی خروجی از ریفورمر است. دمای خروجی از طریق میزان پیشرفت واکنش‌های رفرمینگ و انتقال بر تابع‌های هدف تاثیر می‌گذارد. این خود به وسیله‌ی دمای خوراک ورودی و دمای کوره مشخص می‌شود.

به طور معمول ریفورمرها به دلیل تقویت واکنش‌های رفرمینگ و تضعیف واکنش شیفیت در شرایط ماکسیمم دمای خروجی مجاز عمل می‌کنند و در ضمن با کاهش دبی خوراک ورودی سعی بر انتقال حداکثر گرما از کوره به ریفورمر صورت می‌پذیرد. از این رو، نتیجه‌های حاصل از بهینه‌سازی نیز موید انتخاب  $T_{in}$  و  $T_g$  حداکثر و  $F$  حداقل است. در شکل ۴ نیز  $T_{in}$  اکثر کروموزم‌ها همانند  $T_{w,o}$  بسیار نزدیک به میزان ماکسیمم مجاز هستند. همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، مقادیرهای بهینه پنج متغیر هدف به غیر از نسبت  $(S/C)_{in}$  دارای تغییرات کمی هستند. باید توجه شود که شکل ۳ برای ماکسیمم دمای قید شده دیواره خارجی و شرایط مشخص در مدل حاصل شده است و با تغییر در قیود یا مشخصات مدل، دسته پاسخ‌های بهینه دارای شکلی متفاوت خواهند بود [۳ و ۱۸].

در مورد دوم به بررسی میزان تاثیر قید حداکثر دمای مجاز خارجی لوله پرداخته شده است. در این مرحله بهینه‌سازی با حفظ تمامی شرایط مذکور در مورد اول و تنها با تغییر در معادله‌ی (۳۲) در دو دمای دیگر تکرار شده است. شکل ۸ نیز بیانگر میزان حساسیت کروموزم‌های بهینه نسبت به قید حداکثر دمای مجاز خارجی است. در این شکل نیز با تایید مطالب بالا مشاهده می‌شود، که دماهای بالاتر منجر به افزایش میزان تبدیل متان و تولید CO می‌شود. به منظور مقایسه مقادیرهای تابع‌های هدف با قیودی بالاتر و پایین‌تری از دمای جداره خارجی از نماینده میانی

معادله‌های مدل به طور هم‌زمان با کمک نرم‌افزار MATLAB حل شده است و نتیجه‌های حاصل از مدل و مقادیرهای خروجی از شبیه‌ساز تجاری (Hysys) در جدول ۲ مقایسه شده است.

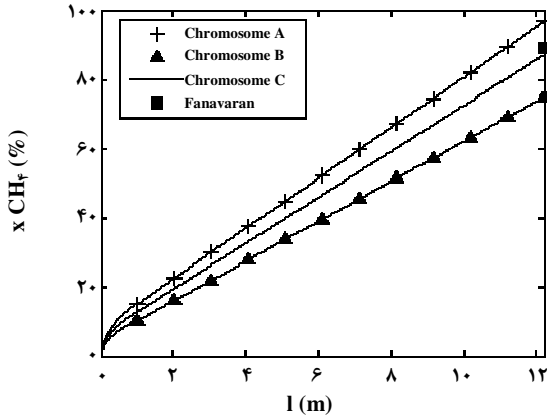
همان‌طور که در پروفیل‌های غلظت، دما و فشار در طول راکتور در شکل ۲ و همچنین جدول ۲ مشاهده می‌شود، نتیجه‌های مدل از توافق بهتر و خطای کم‌تری نسبت به مقادیرهای شبیه‌ساز (Hysys) در مقایسه با داده‌های تجربی برخوردار است.

پس از کسب اطمینان از دقت مدل ارایه شده، از الگوریتم ژنتیک به منظور تعیین شرایط بهینه خوراک ورودی استفاده شد، که نتیجه‌های آن در قسمت بعد آورده شده‌اند

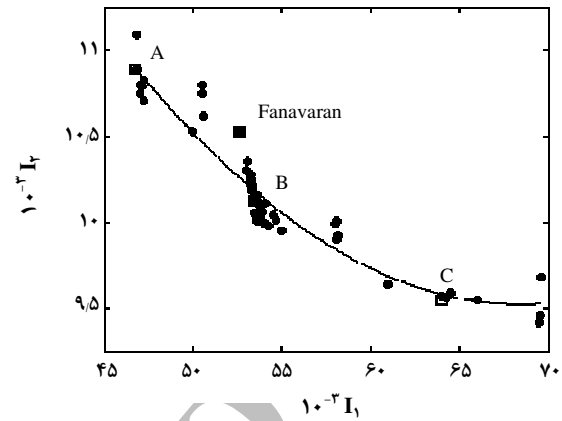
### تعیین شرایط بهینه

شکل ۳ نشان دهنده دسته جواب‌های بهینه حاصل حل مسأله در گستره‌های  $I_1$  و  $I_2$  است. هر نقطه بیانگر یک کروموزم و یک دسته از متغیرهای بهینه است که مقادیرهای آنها در شکل ۴ مشخص شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، سه توده از کروموزم‌ها در نمودار مشهود می‌شوند. با انتخاب سه کروموزم به عنوان نماینده‌ای از میان این توده‌ها بر روی منحنی عبوری از کل جمعیت حاصل می‌توان سه حالت را در نظر گرفت. با توجه به میزان اهمیت تابع‌های هدف  $I_1$  و  $I_2$ ، کروموزم A موید مقدار کم‌تری از  $I_1$  و مقدار به نسبت بیشتری از  $I_2$  و در مورد کروموزم C این موضوع برعکس نقطه A است. همچنین نقطه B نیز بیانگر زمانی است که هر دو تابع‌های هدف  $I_1$  و  $I_2$  دارای مقادیرهای میانی گستره تغییر نمودار ترسیمی هستند. به منظور مقایسه و بررسی متغیرهای بهینه شده در هر یک از این نقاط نتیجه‌های در مورد اول جدول ۳ آورده شده است. در ضمن در نمودار ۳ با توجه به محاسبه تجربی مقادیرهای  $I_1$  و  $I_2$  برای تعیین محل عملکرد ریفورمر بخار مجتمع پتروشیمی فن آوران و مقایسه با شرایط بهینه استفاده شده است.

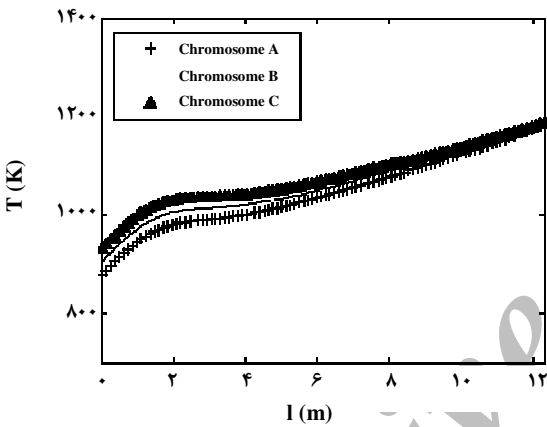
در شکل ۵، میزان تبدیل  $CH_4$  در طول راکتور برای هر یک از کروموزم‌های A، B، مشخص شده است. شکل‌های ۶ و ۷ نیز به ترتیب نشان دهنده پروفیل دما گاز فرایندی در طول راکتور و پروفیل فشار برای هریک از سه کروموزم انتخابی است. با استناد به مدل می‌توان مشاهده کرد که مقدار زیاد بخار در خوراک منجر به پیشرفت واکنش‌ها و افزایش میزان تبدیل متان می‌شود. در ضمن مقادیرهای بالای بخار تسلط واکنش ۳ بر واکنش ۱ و کاهش فرآورده‌ی CO خروجی را نیز در پی خواهد داشت.



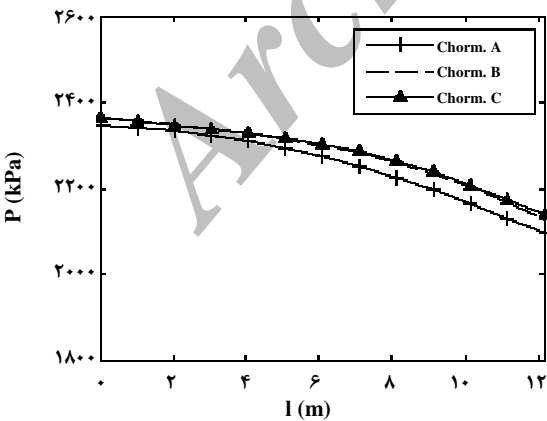
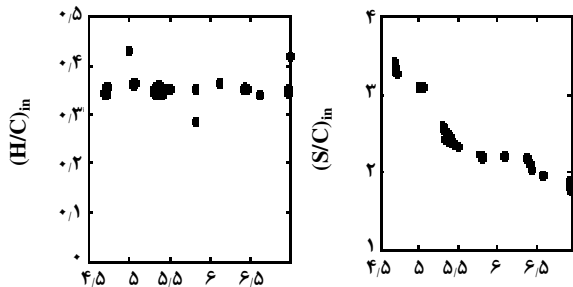
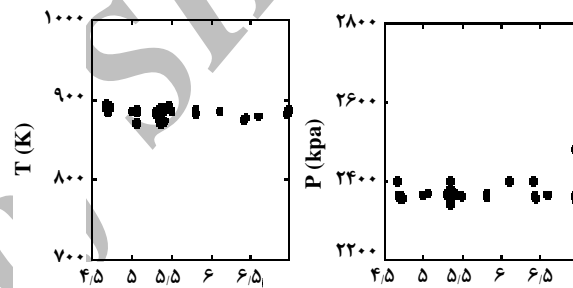
شکل ۵- پروفیل میزان تبدیل متان در طول راکتور برای کروموزوم‌های انتخابی A, B, C.



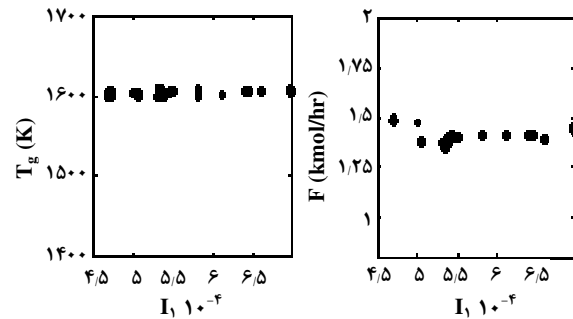
شکل ۳- نمودار مقدارهای تابع‌های هدف کروموزوم‌ها و بهترین منحنی عبوری از آنها.



شکل ۶- پروفیل دمای گاز فرایندی در طول راکتور برای کروموزوم‌های انتخابی A, B, C.



شکل ۷- پروفیل مقدارهای فشار در طول راکتور برای کروموزوم‌های انتخابی A, B, C.



شکل ۴- نمودار مقدارهای بهینه متغیرهای تصمیم‌گیری.

### نتیجه‌گیری نهایی

در این مطالعه پس از ارزیابی مدلی جهت پیش بینی عملکرد واحد ریفرمینگ بخار گاز طبیعی مجتمع پتروشیمی فن آوران و بررسی دقت آن با نتیجه‌های حاصل از شبیه‌سازی‌های تجاری متداول و داده‌های تجربی واحد مشاهده شد که نتیجه‌های حاصل از مدل در مقایسه با داده‌های تجربی از تطابق بهتر و خطای کمتری نسبت به مقدارهای حاصل از شبیه‌سازی برخوردار است.

سپس با استفاده از مدل پیشنهادی و شرایط موجود در عملکرد پتروشیمی فن آوران به وسیله‌ی الگوریتم ژنتیک در حالت اول اقدام به بهینه‌سازی شرایط موجود شده است که نتیجه‌های آن براساس تابع‌های هدف در شکل ۳ مشخص شد. سه نقطه بهینه پیشنهادی A، B، C در این حالت حاصل شد که نقطه A موید میزان کمتری از مصرف متان در خوراک (مطلوب) و مقدار کمتری نیز از کربن منواکسید تولیدی در گاز سنتز خروجی (نامطلوب) از واحد و نقطه C مشخص کننده میزان بیشتری از مصرف متان در خوراک و مقدارهای بیشتری از گاز کربن منواکسید در گاز سنتز خروجی است. نقطه B نیز معرف شرایط بین نقطه A و C است.

به دلیل وجود ذخایر عظیم گاز طبیعی در کشورمان و قیمت کمتر آن و با توجه به نیاز صنایع به گاز سنتز و اهمیت افزایش میزان گاز مونواکسیدکربن در کیفیت آن، پیشنهاد این پژوهش عملکرد واحد در شرایطی نزدیک به نقطه بهینه C است.

همچنین در حالت دوم نقاط E و F در نتیجه بررسی اثر قید حداکثر دمای مجاز لوله حاصل و با توجه به نتیجه‌های مشخص شد که دماهای بالاتر منجر به بهبود درصد تبدیل متان و کربن منواکسید تولیدی می‌شوند. در نتیجه مطابق نتایج عملکرد در نقطه بهینه F توصیه می‌شود. از آنجا که گذشت زمان سبب استهلاک تجهیزات و کاهش توانایی عملکرد در دماهای بالاتر جداره خارجی می‌شود، با گذشت زمان عملکرد بهینه به سمت نقطه E حرکت می‌کند.

از آنجا که تغییرهای ناچیز تخلخل بستر سبب تغییرهای چشم‌گیری در بهینه‌سازی می‌شود، در نهایت در مرحله سوم به بررسی اثر آن پرداخته شده است. نقطه M در تخلخلی بیشتر و نقطه N در تخلخلی کمتر از شرایط واقعی عملکرد واحد حاصل شده‌اند، که نتیجه‌های موید برتری نقطه بهینه N از لحاظ مقدارهای کمتری از تابع‌های هدف است. در ضمن با توجه به موردهایی نظیر انبساط و انقباض لوله‌ها و شکست دانه‌های کاتالیست و تشکیل صمغ روی آنها تخلخل بستر با گذشت زمان و تغییر در شرایط در شکل ۹ مشهود است.

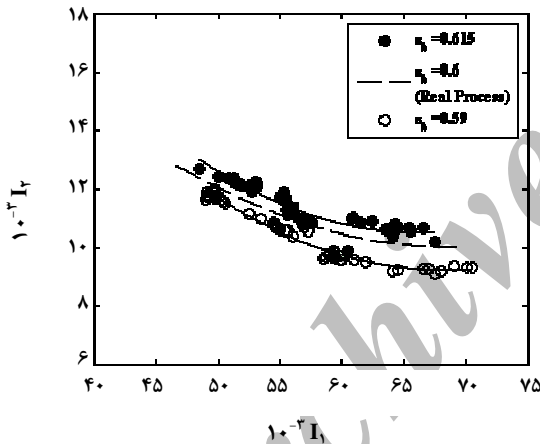
کروموزوم‌ها در منحنی عبوری F و E (معادل کروموزوم B در مورد اول) که دارای مقدارهای متوسطی از  $I_1$  و  $I_2$  هستند، استفاده شده است. البته شایان ذکر است که عملکرد راکتور در دماهای بالاتر سبب افزایش سرعت استهلاک آن نیز می‌شود. در نتیجه از این شکل نیز می‌توان به منظور تغییر عملکرد ریفورمر با گذشت زمان در حرکت از دماهای بالاتر دیواره خارجی به سمت دماهای کمتر سود جست [۳ و ۱۱].

از عامل‌های دیگری که با گذشت زمان دچار تغییر می‌شود، میزان فضای خالی بستر ( $\epsilon_b$ ) است که به دلایلی نظیر انقباض یا انبساط لوله‌ها، شکست دانه‌های کاتالیست و تشکیل صمغ روی سطح آنها است. تغییرهای ناچیز ( $\epsilon_b$ ) به علت اثر شدید روی افت فشار بستر و در نتیجه شرایط تعادلی خروجی ریفورمر سبب تأثیرهای چشم‌گیر روی نقاط بهینه می‌شود. از این رو، در شکل ۹ به بررسی میزان حساسیت مدل نسبت به تخلخل بستر پرداخته شده و ضمناً اثر تغییر آن در طول زمان بر عملکرد بهینه ریفورمر مشخص گشته است.

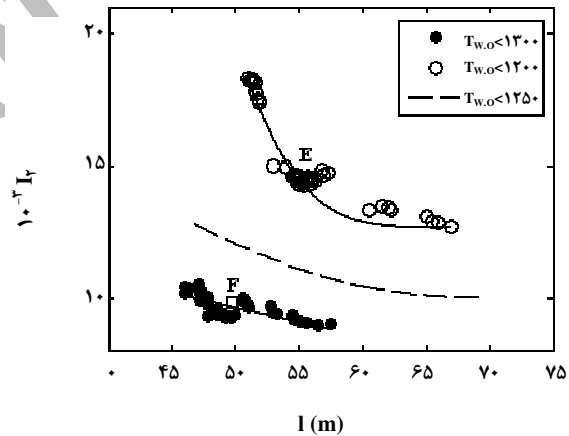
نقاط M و N در تخلخل‌های بیشتر و کمتر روی منحنی گذر از کروموزوم‌های حاصل از حل مسأله بهینه‌سازی به منظور مقایسه بهتر در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که در شکل نیز مشهود است، مقدارهای بیشتر تخلخل سبب افزایش مقدارهای  $I_1$  و  $I_2$  می‌شوند. علت این امر را می‌توان به علت کاهش افت فشار که سبب افزایش فشار خروجی می‌شود، دانست. زیرا که فشارهای خروجی بالاتر سبب جابه‌جایی تعادل‌ها در جهت مواد واکنش دهنده و سبب ناکارآمدی عملکرد ریفورمر می‌گردد [۳ و ۲۰]. در ادامه متذکر می‌شود، که با هر مرتبه اجرای برنامه بهینه‌سازی نقاط مشابهی حاصل می‌شوند که نتیجه‌های مزبور، حاصل چندین مرتبه اجرای برنامه هستند. در خاتمه شایان ذکر است که مدل مذکور بهینه‌سازی، به علت عدم وابستگی به فاکتورهای اقتصادی و محلی از جامعیت کاربرد برخوردار است. البته به سادگی و با توجه به میزان ارزش نسبی گاز طبیعی مصرفی یا فشار بخار بالای تولیدی و یا نسبت‌های گاز سنتز مورد نیاز و ... با تعریف فاکتورهای اقتصادی و محلی، از لحاظ پیش بینی میزان هزینه‌ها و سود در هر یک از نقاط بهینه محسوس‌تر می‌شود. این عمل را می‌توان به روش تعریف تابع‌های کمکی که از راه تعریف یک تابع وزنی که بیانگر میزان اهمیت هر تابع هدف است که بر مبنای آن نقطه بهینه از طریق حداقل کردن تابع‌های هدف به ترتیب درجه اهمیت به دست می‌آید.

جدول ۳- مقایسه‌ی نتیجه‌های دسته نقاط بهینه با داده های تجربی واحد ریفرمیگ بخار مجتمع پتروشیمی فن آوران [۱۹].

ویژگی‌ها	chr. A	chr. B	chr. C	chr. E	chr. F	chr. M	chr. N	FANAVARAN
Decision Variables	حالت اول			حالت دوم		حالت سوم		■
Tin (K)	۸۷۱٫۳	۸۸۱٫۰	۸۹۰٫۸	۹۰۱٫۱	۸۸۳٫۲	۸۴۵٫۷	۸۹۵٫۵	۸۸۳٫۲
Pin (kPa)	۲۳۴۷٫۵	۲۳۶۵٫۲	۲۳۶۳٫۵	۲۳۱۹٫۹	۲۳۲۴٫۸	۲۴۳۱٫۸	۲۲۷۶٫۴	۲۳۵۸٫۷
(H/C) in	۰٫۳۶۰	۰٫۳۶۰	۰٫۳۶۰	۰٫۲۵۳	۰٫۴۴۱	۰٫۵۱۳	۰٫۴۶۵	۰٫۳۶۱
(S/C) in	۳٫۳۲	۲٫۵۷	۲٫۰۶	۲٫۶۴	۳٫۲۵	۲٫۷۱	۲٫۱۳	۲٫۶۰
Tg (K)	۱۶۵۷٫۰	۱۶۵۵٫۸	۱۶۵۶٫۲	۱۶۷۴٫۶	۱۶۳۷٫۴	۱۶۴۱٫۷	۱۶۵۳٫۷	۱۶۵۰٫۳
F (kmol/h)	۱۴۸۴۸٫۴	۱۳۸۵۲٫۴	۱۳۵۶۷٫۲	۱۲۰۳۴٫۱	۱۷۳۷۰٫۴	۱۵۲۷۶٫۶	۱۳۳۱۷٫۷	۱۴۳۳۴٫۲
FCH <sub>4</sub> ,in (kg/h)	۴۷۴۸۵٫۱	۵۴۰۱۷٫۵	۶۴۴۲۱٫۵	۴۹۴۳۰٫۰	۵۶۱۲۰٫۵	۵۵۷۲۹٫۵	۶۰۳۷۰٫۴	۵۲۵۸۸٫۸
FCO <sub>2</sub> ,out (kg/h)	۷۸۵۶۶٫۸	۸۸۴۲٫۷	۹۷۹۱۶٫۷	۱۰۲۸۸۷٫۴	۶۸۶۳۹٫۲	۸۷۳۳۳٫۳	۹۹۰۸۰٫۴	۸۲۹۵۲٫۴
FH <sub>2</sub> ,out (kg/h)	۱۹۸۲۷٫۵	۲۰۰۱۱٫۱	۲۰۲۲۰٫۱	۱۹۸۲۷٫۶	۲۰۰۰۷٫۹	۲۰۲۷۳٫۷	۱۹۸۶۳٫۲	۱۹۹۳۹٫۱
شماره شکل	شکل ۳	شکل ۳	شکل ۳	شکل ۸	شکل ۸	شکل ۹	شکل ۹	شکل ۳



شکل ۹- میزان تاثیر در مقدارهای تابع‌های هدف در اثر افزایش و کاهش در میزان تخلخل بستر همراه با منحنی گذر از مجموعه کروموزوم‌ها.



شکل ۸- میزان تاثیر در مقدارهای تابع‌های هدف با تغییر در قید حداکثر دمای مجاز دیواره خارجی راکتور همراه با منحنی گذر از مجموعه کروموزوم‌ها.

- dp قطر متوسط ذره‌های کاتالیست (m)
- D<sub>im</sub> ضریب نفوذ جزء I در مخلوط (m<sup>2</sup>/s)
- D<sub>zi</sub> ضریب پراکندگی محوری جزء i (m<sup>2</sup>/s)
- $\bar{D}_z$  ضریب پراکندگی محوری متوسط اجزا (m<sup>2</sup>/s)
- F دبی خوراک ریفرمر (kmol / h)
- F<sub>CH<sub>4</sub></sub> دبی متان در راستای محوری لوله‌های ریفرمر (kg / hr)

- C<sub>pt</sub> گرمای ویژه گاز فرایند (kcal / kmol / K)
- C<sub>pg</sub> گرمای ویژه گاز داخل کوره (kcal / kmol / K)
- d<sub>i</sub> قطر داخلی لوله (m)
- d<sub>o</sub> قطر خارجی لوله (m)
- d<sub>k</sub> قطر معادل ذره‌های کاتالیست (m)

### فهرست علائم

جدول پیوست ۱- مقادیرهای سینتیکی واکنش‌های شیمیایی [۶].

پارامترهای سینتیکی	مقادیرهای	واحد
$A_1$	$5,92 \times 10^8$	$(\text{kmol} / \text{kg cat s})(\text{kPa})^{-1/2}$
$B_1$	۲۵۱۶۲	K
$A_2$	$6,03 \times 10^{-4}$	$(\text{kmol} / \text{kg cat s})(\text{kPa})$
$B_2$	۱۸۵۲,۳۷	K
$A_3$	$1,09 \times 10^2$	$(\text{kmol} / \text{kg cat s})(\text{kPa})^{-1/2}$
$B_3$	۱۳۱۵۸	K
$A_{P_1}$	$1,19 \times 10^{17}$	$(\text{kPa})^7$
$B_{P_1}$	۲۶۸۳۰	K
$A_{P_2}$	$1,77 \times 10^{-2}$	$(\text{kPa})^{-1}$
$B_{P_2}$	۴۴۰۰-	K
$A_{P_3}$	$2,12 \times 10^{15}$	$(\text{kPa})^{-1/2}$
$B_{P_3}$	۲۲۴۳۰	K
$A_{CO}$	$5,13 \times 10^{-13}$	$(\text{kPa})^{-1}$
$B_{CO}$	-۱۶۸۳۹	K
$A_{H_2}$	$5,68 \times 10^{-10}$	$(\text{kPa})^{-1/2}$
$B_{H_2}$	-۱۱۲۳۴	K
$A_{H_2O}$	۹,۲۵	$(\text{kPa})$
$B_{H_2O}$	۱۹۱۲	K

جدول پیوست ۲- ضریب‌های تابع‌های دمای گرمای ویژه و ضریب رسانایی حرارتی اجزا [۱۳].

ظرفیت حرارتی $[C_p=A+BT+CT^2+DT^3+ET^4] \text{ (J/mol.K)}$							
اجزا	A	B	C	D	E	$T_{\min}(\text{K})$	$T_{\max}(\text{K})$
CO	۲۹,۵۵۶	-۶,۵۸E-۳	۲,۰۱E-۵	-۱,۲۲E-۸	۲,۲۶E-۱۲	۶۰	۱۵۰۰
CO <sub>۲</sub>	۲۷,۴۳۷	۴,۲۳E-۲	-۱,۹۶E-۵	۴,۰۰E-۹	-۲,۹۹E-۱۳	۵۰	۵۰۰۰
CH <sub>۴</sub>	۳۴,۹۴۲	-۳,۱۰E-۲	۱,۹۲E-۴	-۱,۵۲E-۷	۳,۹۳E-۱۱	۵۰	۱۵۰۰
H <sub>۲</sub> O(g)	۳۳,۹۲۳	-۸,۴۲E-۳	۳,۰۰E-۵	-۱,۷۸E-۸	۳,۶۹E-۱۲	۱۰۰	۱۵۰۰
H <sub>۲</sub>	۲۵,۲۹۹	۲,۰۲E-۲	-۳,۸۶E-۵	۳,۱۹E-۹	-۸,۷۶E-۱۲	۲۵۰	۱۵۰۰
ضریب‌های رسانش حرارتی $[K_{\text{Gas}}=A+BT+CT^2] \text{ (W/m.K)}$							
اجزا	A	B	C	$T_{\min}(\text{K})$	$T_{\max}(\text{K})$		
CO	۰,۰۰۱۵۰	۸,۲۷E-۵	-۱,۹۲E-۸	۷۰	۱۲۵۰		
CO <sub>۲</sub>	-۰,۰۱۱۸۳	۱,۰۲E-۴	-۲,۲۲E-۸	۱۹۵	۱۵۰۰		
CH <sub>۴</sub>	-۰,۰۰۹۳۵	۱,۴۰E-۴	۳,۳۲E-۸	۹۷	۱۴۰۰		
H <sub>۲</sub> O(g)	۰,۰۰۰۵۳	۴,۷۱E-۵	۴,۹۶E-۸	۲۷۵	۱۰۷۳		
H <sub>۲</sub>	۰,۰۳۹۵۱	۴,۵۹E-۵	-۶,۴۹E-۸	۱۵۰	۱۵۰۰		

$T_{w,o}$	دمای دیواره خارجی لوله (K)
$u_z$	سرعت گاز در راستا محور z (m/s)
$U$	ضریب کلی انتقال حرارت [kcal/h m <sup>2</sup> K]
$\mu_i$	گرانروی گاز (N.s/m <sup>2</sup> )
$\mu_m$	گرانروی مخلوط گاز (N.s/m <sup>2</sup> )
$\mu_g$	گرانروی گاز کوره (N.s/m <sup>2</sup> )
$\rho_b$	چگالی بالک ذرات کاتالیست (kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_i$	چگالی مخلوط گاز در راستای محوری (kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_{Cat}$	چگالی کاتالیست (kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_g$	چگالی گاز داخل کوره (kg/m <sup>3</sup> )
$\varepsilon_b$	میزان تخلخل بستر کاتالیستی
$\varepsilon_c$	میزان تخلخل کاتالیست
$\varepsilon$	پارامتر انرژی
$\tau$	ضریب پیچش بافت کاتالیست
$\xi$	ضریب انتقال حرارت تشعشی
$\sigma$	ثابت استفان - بولتزمان
$\Delta H_i$	گرمای واکنش i
$k_f$	ضریب رسانایی حرارتی گاز درون کوره (kcal/h/m/K)
$\varnothing_s$	ضریب کرویت ذره‌های کاتالیست
in	در ورود به راکتور (پس از اختلاط با بخار و هیدروژن برگشتی)
out	در خروج از راکتور (پس از مبدل انجام واکنش شیفیت)
$Q$	مقدار انرژی مورد نیاز راکتور (Gcal/hr)
$x_{CH_4}$	میزان تبدیل متان $[(F_{CH_4,in} - F_{CH_4})/F_{CH_4,in}]$

جدول پیوست ۳- پارامترهای الگوریتم ژنتیک مورد استفاده در بهینه‌سازی [۱۶ و ۱۷].

Population size	۵۰
No. of generation	۱۰۰
Length of chromosome	۳۲ bits
Mutation probability ( $p_m$ )	۰/۰۰۵
Crossover probability ( $p_c$ )	۰/۶
Spreading parameter ( $\alpha$ )	۲/۰

$F_{COR}$	دبی کربن دی اکسید در راستای محوری لوله های ریفرمر (kg/hr)
$(H/CO)_{in}$	نسبت مولی هیدروژن بازگشتی به متان در خوراک
$L$	طول راکتور (m)
$l$	راستای طولی محور راکتور
$k_i$	ضریب رسانایی حرارتی گاز فرایندی در راستای محور (kcal/h/m/K)
$k_b$	ضریب رسانایی حرارتی بستر $[k_b, k_i]$ (kcal/h/m/K)
$k_w$	ضریب رسانایی حرارتی دیواره لوله راکتور (kcal/h/m/K)
$P$	فشار در راستای محوری در طول ریفرمر
$P_c$	Probability of crossover
$P_m$	Probability of mutation
$(S/C)_{in}$	نسبت مولی بخار به متان در خوراک
$T$	دمای گاز فرایندی در راستای محوری داخل لوله‌های ریفرمر (K)
$T_g$	دمای گاز درون کوره (K)
$T_{w,i}$	دمای دیواره داخلی لوله (K)

تاریخ دریافت: ۱۳۷۲/۷/۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۷۶/۴/۸

## مراجع

- [1] Tindall, B. and Crews, M. A., Alternative Technologies to Steam-Methane Reforming, *Hydrocarbon Processing*, (1995).
- [2] Harting, F., Keil, F. J., Large-Scale Spherical Fixed Bed Reactor: Modeling and Optimization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, p. 424 (1993).
- [3] Rajesh, J.K., Gupta, S.K., Rangaiah, G.P. and Ray, A.K., Multiobjective Optimization of Steam Reformer Performance Using Genetic Algorithm, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, p. 706 (2000).
- [4] Kvamsdal, H. M., Svendsen, H. F., Hertzberg, T. and Olsvik, O., Dynamic Simulation and Optimization of a Catalytic Steam Reformer, *Chemical Engineering Science.*, **54**, p. 2697 (1999).

- [5] Nandasana, A.D., Ray, A.K. and Gupta, S.K., Dynamic Model of an Industrial Steam Reformer and its Use for Multiobjective Optimization, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, p. 4028 (2003).
- [6] Hou, K. and Hughes, R., The Kinetics of Methane Steam Reforming Over a Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Chemical Engineering Journal*, **82**, p. 311 (2001).
- [7] Froment, G.F., Production of Synthesis Gas by Steam and CO<sub>2</sub> Reforming of Natural Gas, *Journal of Molecular Catalysis*, **163**, p. 147 (2000).
- [8] Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., "Transport Phenomena", 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, (2002).
- [9] Wakao, N., Funazkri, T., Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-Fluid Mass Transfer Coefficients in Packed Bed, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, p. 1375 (1978).
- [10] Soliman, M. A., El-Nashaie. S. S. E. H., Al-Ubaid, A. S. and Adris, A., Simulation of Steam Reformer for Methane, *Chemical Engineering Science*, **43** (8), p. 491 (1988).
- [11] Grevskott, S., Rusten, T., Hillestad, M., Edwin, E. and Losvik, O., Modeling and Simulation of a Steam Reforming Tube with Furnace, *Chemical Engineering Science*, **56**, p. 597 (2001).
- [12] Fogler, H.S., "Elements of Chemical Reaction Engineering", 3<sup>rd</sup> Ed., Prentice-Hall Pub. Co., Englewood Clifts (1986).
- [13] Yaws, C. L., "Chemical Properties Handbook", McGraw-Hill Pub. Co., Lamar University, Texas (1999).
- [14] Reid, R. C., Sherwood, T. K. and Prausnitz, J., "The Properties of Gases and Liquid", 3<sup>rd</sup> Ed., McGraw-Hill Pub. Co., New York (1977).
- [15] Smith, J. M., "Chemical Engineering Kinetics", 3<sup>th</sup> Ed., Chapter 13, McGraw-Hill Pub. Co., Singapore (1981).
- [16] Mitra, K., Deb, K., Gupta, S. K. "Multiobjective Dynamic Optimization of an Industrial Nylon 6 Semibatch Reactor Using Genetic Algorithm", *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, p. 69 (1998).
- [17] Fatemi, S., Masoori, M. and Bozorgmehry, R., Application of Genetic Algorithm in Kinetic Modeling and Reaction Mechanism Studies, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **24**, p. 37 (2005).
- [18] Avaci, A.K., Trimm, D.L. and Onsan, Z., Heterogeneous Reactor Modeling for Simulation of Catalytic Oxidation and Steam Reforming of Methane, *Chemical Engineering Science*, **56**, p. 641 (2001).
- [19] Operating Manual of Fanavaran Petrochemical Company.
- [20] Edwin, E. H. and Balchen, J. G., Dynamic Optimization and Production Planning of Thermal Cracking Operation, *Chemical Engineering Science*, **56**, p. 989 (2001).