

مدل سازی و بهینه سازی پویای راکتور ریفرمینگ متان با بخار

محمد فارسی*؛ پیمان کشاورز، مرضیه تاجی

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

چکیده: این پژوهش با هدف مدل سازی پویا و بهینه سازی کوره ریفرمینگ متان با بخار آب در واحد تولید هیدروژن پالایشگاه نفت شازند انجام شد. نخست این فرایند بر اساس معادله های بقای جرم و انرژی و با در نظر افت فعالیت کاتالیست به صورت ناهمگن مدل سازی شد. با توجه به وجود گرادیان غلظت درون کاتالیست و کنترل سرعت واکنش به وسیله مقاومت نفوذ درونی در کاتالیست، ضریب اثر بخشی کاتالیست محاسبه شده و در مدل فرایند وارد شد. سپس برای اثبات دقت مدل پیشنهادی، نتیجه های به دست آمده از مدل توسعه داده شده با داده های به دست آمده از واحد صنعتی مورد مقایسه قرار گرفت. نتیجه ها نشان داد با توجه به افت فعالیت کاتالیست در طی زمان عملکرد فرایند، از میزان تولید هیدروژن کاسته شده و نرخ تولید هیدروژن از ۲۷.۴ به ۲۴.۴ مول بر ثانیه کاهش می یابد. در مرحله بعد در راستای جلوگیری از افت تولید در طی دوره عملیاتی واحد، با در نظر گرفتن نرخ تولید یکنواخت هیدروژن به عنوان تابع هدف و بر اساس محدودیت های عملیاتی سامانه یک مسئله بهینه سازی یک معیاره پویا توسعه داده شد. در طی بهینه سازی چگونگی تغییرهای دمای خوراک، دمای محفظه احتراق و نسبت بخار به هیدروکربن در بازه عملکرد فرایند محاسبه شد. نتیجه ها نشان داد عملکرد سامانه در شرایط بهینه موجب ۴.۵٪ افزایش در میزان تولید هیدروژن می شود.

واژه های کلیدی: ریفرمینگ متان با بخار آب؛ مدل سازی فرایند؛ غیر فعال شدن کاتالیست؛ بهینه سازی پویا.

KEYWORDS: Steam Methane Reforming; Process Modeling; Catalyst Deactivation; Dynamic Optimization.

مقدمه

نیز در تولید رنگ ها، پلاستیک ها، فوم ها، حشره کش ها، علف کش ها و اسیدها به کار می رود. ریفرمینگ هیدروکربن ها در حضور بخار آب و کربن دی اکسید، اکسایش جزئی هیدروکربن ها و گازی سازی زغال سنگ سه روش عمده تولید گاز سنتز می باشند [۴]. تفاوت اصلی این روش ها در نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید در فراورده ی پایانی، تجهیزات مورد نیاز و شرایط عملیاتی فرایند می باشد. با توجه به نسبت بالای هیدروژن به کربن در متان و قیمت بسیار مناسب آن، این ماده یکی از مهم ترین خوراک های مورد استفاده در فرایندهای ریفرمینگ و اکسایش جزئی است. در فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب، متان در حضور کاتالیست با بخار آب واکنش داده

گاز سنتز به عنوان ترکیبی از کربن مونوکسید، هیدروژن و مقدار کمی کربن دی اکسید یکی از مهم ترین ترکیب های مورد استفاده در صنایع شیمیایی، پالایشگاهی و پتروشیمی می باشد [۱]. به طور کلی فراورده هایی مانند متانول، آمونیاک، دی متیل اتر، هیدروکربن های مایع در فرایند فیشر تراپش، متیل متاکریلات، ترکیب های آلدهیدی در فرایند اکسوالکل ها و بسیاری از ترکیب های دیگر بر اساس گاز سنتز تولید می شوند [۲]. هیدروژن به تنهایی در فرایندهای هیدروژناسیون ترکیب های غیراشباع، تصفیه و شکست هیدروژنی ترکیب های هیدروکربنی در واحدهای شیمیایی و به عنوان منبع انرژی در پیل های سوختی مورد استفاده قرار می گیرد [۳]. کربن مونوکسید نیز

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: farsi@shirazu.ac.ir

۱۱٪/۸ خواهد شد. اصل شیرین و همکاران با در نظر گرفتن مقاومت انتقال جرم درون کاتالیست، یک مدل یک بعدی شبه همگن برای بررسی رفتار راکتور ریفرمینگ متان با بخار آب پیشنهاد دادند [۱۲]. نتیجه‌ها نشان داد واکنش ریفرمینگ متان با بخار آب تحت کنترل مقاومت انتقال جرم درون کاتالیست می‌باشد. آن‌ها همچنین بر اساس داده‌های صنعتی معادله‌ای درجه دو جهت پیش بینی میزان فعالیت کاتالیست بر اساس عمر آن ارایه کردند. نتیجه‌ها نشان داد در راکتور ریفرمینگ با گذشت زمان میزان تبدیل متان کاهش می‌یابد. استفاده از راکتورهای غشایی یکی از راهکارهای عملی برای جابه‌جایی تعادل در واکنش‌های تعادلی می‌باشد. شاه حسینی و همکاران کارایی غشای پالادیوم را برای خروج هیدروژن از محیط واکنش، بر عملکرد کوره ریفرمینگ متان با بخار آب بررسی کردند [۱۳]. آن‌ها راکتور غشایی پیشنهادی را بر اساس معادله‌های بقای جرم و انرژی مدل‌سازی کرده و شرایط عملیاتی بهینه سامانه را برای افزایش ظرفیت تولید هیدروژن محاسبه کردند. نتیجه‌ها نشان داد مهم‌ترین برتری راکتورهای غشایی نسبت به راکتورهای مرسوم میزان بالاتر تبدیل متان در شرایط عملیاتی پایین‌تر می‌باشد. فارسی و شاه حسینی به بررسی راهکارهای عملی برای افزایش تبدیل متان، افزایش تولید هیدروژن و کاهش افت فشار در راکتور غشایی ریفرمینگ متان با بخار آب پرداختند [۱۴]. نتیجه‌ها نشان داد قرار دادن چندین نقطه تزریق بخار در طول کوئل موجب بهبود میزان تبدیل متان و کاهش افت فشار سامانه خواهد شد. آن‌ها برای بهبود کارایی عملکرد کوره ریفرمینگ یک مسئله بهینه‌سازی چند معیاره برنامه‌ریزی کرده و مقدار بهینه تزریق بخار آب در نقاط تزریق را محاسبه کردند. نشان داده شد اعمال تغییرهای مورد نظر بر روی سامانه، میزان تبدیل متان و تولید هیدروژن را به ترتیب ۱۴٪/۸ و ۱۸٪/۱ بهبود داده و افت فشار نیز از ۲/۲۵ بار به ۱/۳۵ بار کاهش می‌یابد. استفاده از جاذب‌های سطحی در فرایند ریفرمینگ متان یکی دیگر از راهکارهای عملی برای افزایش تبدیل در این فرایند می‌باشد. هرس^(۵) و همکاران کارایی جاذب‌های بر پایه کلسیم را برای کربن جذب دی‌اکسید در فرایند ریفرمینگ متان بررسی کردند [۱۵]. با توجه به این که کربن دی‌اکسید یکی از فراورده‌های واکنش است متغیرهای تصمیم‌گیری انتخاب شدند. نتیجه‌ها نشان داد اعمال شرایط بهینه بر روی فرایند موجب بهبود تولید هیدروژن به میزان

و گاز سنتز تولید می‌شود. با توجه به این که این واکنش گرماگیر است، عملیات ریفرمینگ متان با بخار آب در یک کوره عملیاتی انجام می‌شود. در فرایند اکسایش که به دو صورت گرمایی و کاتالیستی انجام می‌شود در طی واکنش اکسایش جزئی متان، گاز سنتز تولید می‌شود. در فرایند ریفرمینگ خشک^(۱)، متان و کربن دی‌اکسید در حضور کاتالیست ناهمگن واکنش داده و گاز سنتز تولید می‌شود [۵]. ریفرمینگ اتوترمال^(۲) ترکیبی از اکسایش جزئی و ریفرمینگ با بخار آب است که در طی آن هر دو واکنش به طور هم‌زمان در یک راکتور کاتالیستی روی می‌دهند. در این فرایند گرمای تولید شده در طی واکنش اکسایش متان در واکنش ریفرمینگ متان با بخار آب مصرف می‌شود [۶]. در بین فرایندهای صنعتی تولید گاز سنتز، فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب به دلیل بازده بالا، ارزان بودن خوراک و نسبت بالای هیدروژن به کربن مونوکسید نسبت به سایر روش‌ها باصرفه‌تر بوده و در حال حاضر نیمی از هیدروژن مصرفی در دنیا با استفاده از این روش تولید می‌شود [۷، ۸]. ولی کاهش تولید هیدروژن با غیر فعال شدن کاتالیست یکی از مهم‌ترین مشکل‌های این فرایند می‌باشد.

پژوهش‌های زیادی در خصوص مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند تولید هیدروژن از مسیر ریفرمینگ متان با بخار آب صورت گرفته است. محمد و همکاران فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب را بر اساس معادله‌های بقای جرم و انرژی مدل‌سازی کردند. نتیجه‌های بررسی نشان داد انجام واکنش در دمای بالا و فشار پایین موجب افزایش تبدیل تعادلی متان و افزایش نرخ تولید هیدروژن می‌شود [۹]. ولی افزایش دمای محیط واکنش موجب افزایش سرعت غیر فعال شدن کاتالیست به دلیل تخریب گرمایی خواهد شد. صدوقی و راج^(۳) یک مدل دو بعدی ناهمگن پایا برای کوره ریفرمینگ متان با بخار آب در حضور کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا ارایه دادند [۱۰]. با توجه به مقاومت بالای انتقال جرم در کاتالیست، ضریب اثر بخشی کاتالیست محاسبه شد و در مدل وارد شد. نتیجه‌ها نشان داد وجود گرادیان شعاعی دما در اطراف دیواره لوله دارای کاتالیست از اهمیت بالایی برخوردار است. لی^(۴) و همکاران یک مدل ساده پایا برای راکتور ریفرمینگ متان با بخار آب توسعه داده و شرایط عملیاتی بهینه راکتور را برای بیشینه‌شدن تولید هیدروژن محاسبه کردند [۱۱]. در این پژوهش دمای دیواره کوره و فشار عملیاتی به عنوان

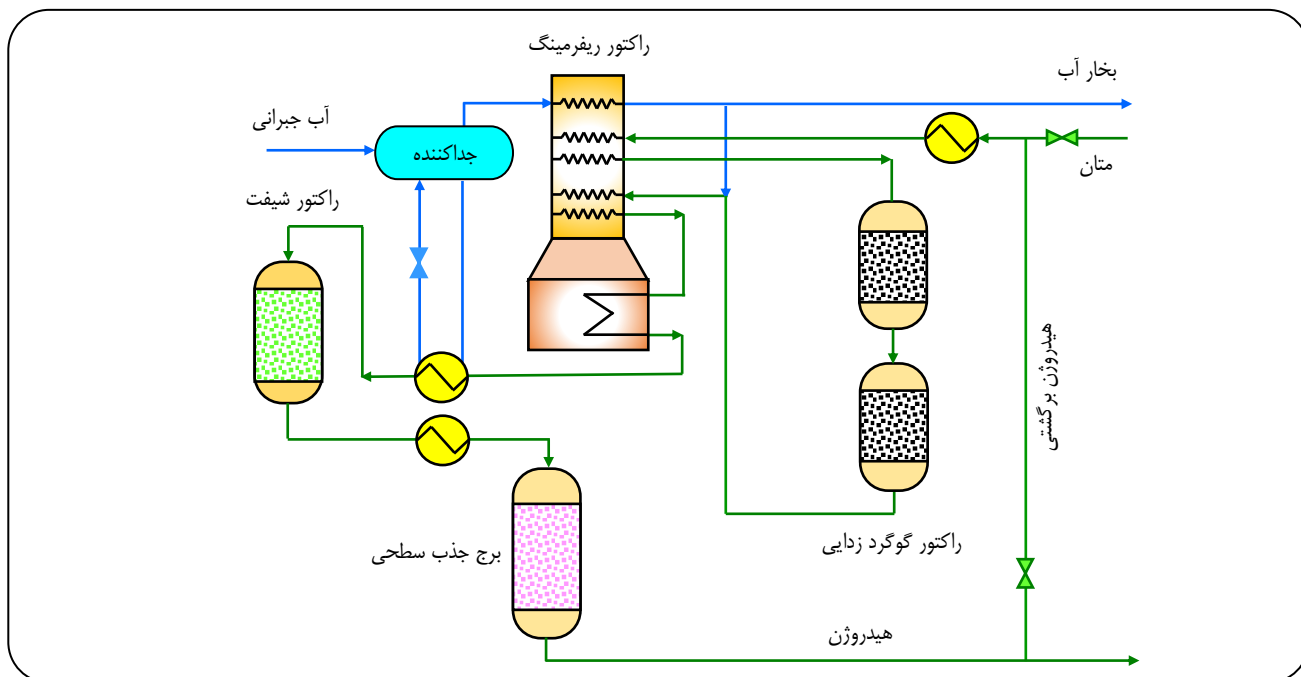
(۱) Dry reforming

(۲) Auto-thermal reforming

(۳) Rauch

(۴) Lee

(۵) Herce



شکل ۱- نمای کلی واحد تولید هیدروژن توسط ریفرمینگ با بخار آب.

پیش از ورود به کوره ریفرمر با هیدروژن برگشتی ترکیب شده و برای حذف ترکیب‌های گوگردی وارد دو راکتور سری می‌شود. در راکتور اول که با کاتالیست کبالت و مولیبدن پر شده است ترکیب‌های گوگردی به هیدروژن سولفید تبدیل می‌شوند. در راکتور دوم هیدروژن سولفید موجود در گاز با اکسید روی واکنش داده و گوگرد جذب می‌شود. گاز گوگردزدایی شده پس از ترکیب با بخار آب و پیش گرمایش وارد بخش تشعشع کوره ریفرمینگ می‌شود. شایان ذکر است کوره ریفرمینگ شامل تعدادی لوله عمودی موازی می‌باشد که با کاتالیست نیکل بر روی آلومینا پر شده‌اند. خوراک با دمایی در حدود ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۲۴٫۵ بار از بالای کوره وارد کویل شده و پس از انجام واکنش با دمایی در حدود ۸۶۰ درجه سلسیوس از کویل خارج می‌شود. در صورت استفاده از نسبت پایین بخار به هیدروکربن در خوراک، بر روی سطح کاتالیست‌ها کک تشکیل شده و افزون بر افزایش افت فشار، فعالیت کاتالیست نیز کاهش می‌یابد [۱۷]. فرآورده‌ی خروجی از ریفرمر شامل هیدروژن، کربن مونوکسید، کربن دی‌اکسید، متان و بخار آب و واکنش نداده می‌باشد. از انرژی گرمایی جریان خروجی از ریفرمر، برای تولید بخار با فشار بالا به منظور اختلاط با گاز ورودی یا مصرف‌های خارج از واحد استفاده می‌شود. برای تبدیل کربن مونوکسید به هیدروژن، جریان خروجی از کوره ریفرمینگ به درون راکتور در تبدیل آب-گاز دما بالا وارد می‌شود. این بخش، کربن مونوکسید

با کاهش غلظت این ماده در محیط راکتور، تبدیل تعادلی متان افزایش یافت. تاجی و همکاران یک راکتور ریفرمینگ متان با بخار آب صنعتی را در حالت پویا شبیه‌سازی کرده و شرایط عملیاتی بهینه برای بیشینه‌شدن میزان تولید هیدروژن را با برنامه‌ریزی یک مسئله کنترل بهینه محاسبه کردند [۱۶]. آنها چگونگی تغییر دمای خوراک و نسبت بخار به هیدروکربن را برای جلوگیری از افت تولید هیدروژن محاسبه کردند. مهم‌ترین نقطه ضعف روش کنترل بهینه در بهینه‌سازی، محاسبه‌های بسیار بالا و پیچیده گزارش شد.

هدف از این پژوهش مدل‌سازی پویا و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی راکتور ریفرمینگ متان با بخار آب در واحد تولید هیدروژن پالایشگاه شازند برای جلوگیری از افت تولید هیدروژن می‌باشد. در این راستا راکتور بر اساس معادله‌های بقای جرم و انرژی و با در نظر گرفتن مقاومت انتقال جرم و انرژی در فاز گاز، مقاومت انتقال جرم درون کاتالیست و افت فعالیت کاتالیست شبیه‌سازی شد. سپس شرایط عملیاتی سامانه با استفاده از ژنتیک الگوریتم و بر اساس روش بهینه‌سازی مبتنی بر چند جمله‌ای محاسبه شد.

بخش نظری

شرح فرایند

در شکل ۱ فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب موجود در واحد تولید هیدروژن پالایشگاه شازند نشان داده شده است. گاز طبیعی

جدول ۱- ویژگی‌های راکتور و کاتالیست در فرایند ریفرمینگ متان.

راکتور	عمودی	آرایش کویل
	۰/۱۱	قطر درونی لوله‌ها (متر)
	۰/۱۴	قطر بیرونی لوله‌ها (متر)
کاتالیست	۸۱/۶	طول لوله‌ها (متر)
	حلقه راشیگ	شکل کاتالیست
	۰/۵۲	تخلخل کاتالیست
	۶×۱۷	اندازه‌های کاتالیست (میلیمتر)
	۳/۵	انحنای کاتالیست

$$R_r = \frac{\frac{k_r}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_r} \right)}{\left(1 + \frac{k_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_{CO} P_{CO} + k_{H_2} P_{H_2} + k_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2} \quad (5)$$

$$R_r = \frac{\frac{k_r}{P_{H_2}^{\gamma}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^{\gamma} - \frac{P_{H_2}^{\gamma} P_{CO_2}}{K_r} \right)}{\left(1 + \frac{k_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_{CO} P_{CO} + k_{H_2} P_{H_2} + k_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2} \quad (6)$$

مدل‌سازی فرایند

مدلسازی راکتور ریفرمینگ

توسعه یک مدل دقیق، نقشی کلیدی در شناسایی گلوگاه‌های عملیاتی، بررسی عملکرد و بهینه‌سازی فرایندها بازی می‌کند. در این بخش بر اساس معادله‌های بقای جرم و انرژی یک مدل ناهمگن یک بعدی برای پیش‌بینی رفتار راکتور ریفرمینگ متان با بخار آب ارائه شده است. فرضیه‌ها در نظر گرفته شده در مدل‌سازی به شرح زیر است.

- با توجه به افت فعالیت کاتالیست در مدت ۴ سال، برای شبیه‌سازی فرایند از مدل شبه پویا استفاده شده است.
- به دلیل بزرگ بودن عدد رینولدز جریان پلاگ در نظر گرفته شده است.
- با توجه به بزرگ بودن عدد پکلت محوری و شعاعی از نفوذ گرما و جرم در راستای محور و شعاع صرف نظر شده است [۲۱].
- به دلیل پایین بودن عدد بایوت از گرادیان دما درون کاتالیست صرف نظر شده است [۲۲].

نخست راکتور در راستای محور شبکه‌بندی شده و معادله‌های بقای جرم و انرژی برای یک المان از سامانه نوشته می‌شود. معادله‌های بقای جرم و انرژی در فاز گاز به صورت زیر خواهد بود.

$$u_g \frac{dC_i}{dz} - k_{g_i} a_v (C_i - C_i^s) = 0 \quad (7)$$

$$\frac{m_g C_p}{A_c} \frac{dT}{dz} + h_g a_v (T - T_s) - \frac{hP}{A_c} (T - T_w) = 0 \quad (8)$$

معادله‌های موازنه جرم و انرژی بر روی کاتالیست به صورت زیر است.

$$a_v k_{g_i} (C_i - C_i^s) = \sum_{i=j}^N a \eta_j (-r_{i,j}) \quad (9)$$

با بخار آب واکنش داده، هیدروژن و کربن دی‌اکسید تولید می‌شود. سرانجام جریان خروجی وارد بخش جذب سطحی شده و با جذب ناخالص‌های همراه گاز، هیدروژن خالص تولید می‌شود. در جدول ۱ ویژگی‌های راکتور و کاتالیست مورد استفاده در این فرایند نشان داده شده است.

سینتیک واکنش‌ها

در حضور کاتالیست نیکل بر روی آلومینا، واکنش‌های تعادلی ریفرمینگ متان با بخار آب و واکنش جابه‌جایی گاز-آب روی می‌دهند. واکنش‌های ریفرمینگ گرماگیر و واکنش جابه‌جایی آب-گاز گرمازا می‌باشند. در زیر این واکنش‌ها نشان داده شده‌اند.



معادله سرعت واکنش ریفرمینگ متان با بخار آب توسط پژوهشگران زیادی نظیر ژو و فرومنت [۱۸]، هو و هوقس [۱۹] و هوانگ و همکاران [۲۰] مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این پژوهش نیز سینتیک ارائه شده توسط این پژوهشگران مورد استفاده قرار گرفته است. سینتیک مورد استفاده به صورت زیر است.

$$R_r = \frac{\frac{k_1}{P_{H_2}^{\gamma}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^{\gamma} P_{CO}}{K_1} \right)}{\left(1 + \frac{k_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_{CO} P_{CO} + k_{H_2} P_{H_2} + k_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2} \quad (4)$$

$$\eta_i = \frac{\frac{3}{2} \left. \frac{dC_i}{dr} \right|_R}{d_p R_i \rho_c} \quad (19)$$

مدل سازی محفظه احتراق

در ریفرمر، گرمای به دست آمده از احتراق سوخت از طریق تشعشع به دیواره‌های بیرونی کویل منتقل می‌شود. سپس این گرما از طریق هدایت به سطح داخلی کویل منتقل شده و سرانجام به روش جابه‌جایی از دیواره‌ها به سیال درون کویل انتقال می‌یابد. در این شبیه‌سازی با توجه به بزرگ بودن ضریب هدایت گرمایی لوله‌های ریفرمر، از مقاومت انتقال گرمای هدایت در بدنه کویل صرف نظر شده است. در نتیجه شار گرمایی از محفظه احتراق به سطح کویل و از سطح کویل به درون فاز گاز به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$q_{in} = F_S F_E \sigma (T_F - T_S^*) \quad (20)$$

$$q_{out} = h (T_S - T) \quad (21)$$

همچنین در این شبیه‌سازی ضریب تابش دیواره کویل برابر با ۰٫۹ در نظر گرفته شده و ضریب شکل نیز بر اساس هندسه کوره محاسبه شده است.

معادله‌های کمکی

برای محاسبه پارامترهای مورد استفاده در معادله‌های موازنه جرم و انرژی شامل ویژگی‌های فیزیکی و گرمایی سیال و ضریب‌های انتقال جرم و گرما از معادله‌های کمکی استفاده شده است. روابط محاسبه ضریب‌های انتقال جرم و گرما بر اساس هندسه سامانه، نوع سیال و ویژگی‌های هیدرودینامیکی آن انتخاب شده‌اند. برای محاسبه ضریب‌های انتقال جرم و گرما بین سیال و کاتالیست در راکتور از معادله‌های زیر استفاده شده است [۲۳، ۲۴].

$$k_g = \left(\frac{D_e}{d_p} \right) 0.6 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (22)$$

$$h_g = \left(\frac{D_e}{d_p} \right) 0.6 \frac{\lambda_m}{d_p} \quad (22)$$

$$\left(2 + 0.644 Pr^{\frac{1}{4}} Re^{\frac{1}{4}} \sqrt{1 + \frac{0.557 Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{4}}}{1 + 2.443 \left(Re^{-\frac{1}{4}} \left(Pr^{\frac{1}{4}} - 1 \right) \right)}} \right)$$

$$a_v k_g - (T - T_s) = \sum_{j=1}^M a \eta_j (-r_j) (-\Delta H_j) \quad (10)$$

افت فشار در بستر نیز از معادله ارگان محاسبه می‌شود [۱۴].

$$\frac{dP}{dz} = \frac{150 \mu (1 - \epsilon_b)}{d_p^2 \epsilon_b^3} u_s + \frac{1.75 \mu (1 - \epsilon_b)}{d_p \epsilon_b^3} u_s^2 \quad (11)$$

در این پژوهش از معادله پیشنهادی توسط تاجی و همکاران برای محاسبه فعالیت کاتالیست استفاده شده است [۱۶].

$$\frac{da}{dt} = - \left(460.24 \times e^{\frac{11346}{RT}} \right) a \quad (12)$$

با در نظر گرفتن گرادیان غلظت در کاتالیست و وارد کردن ضریب اثربخشی در معادله‌ها، معادله واکنش برای هر جزء به صورت زیر خواهد بود.

$$r_{H_2O} = -\eta_1 R_1 - \eta_r R_r - \eta_r R_r \quad (13)$$

$$r_{CH_4} = -\eta_1 R_1 - \eta_r R_r \quad (14)$$

$$r_{H_r} = 3\eta_1 R_1 + \eta_r R_r + 4\eta_r R_r \quad (15)$$

$$r_{CO} = \eta_1 R_1 - \eta_r R_r \quad (16)$$

$$r_{CO_2} = \eta_r R_r + \eta_r R_r \quad (17)$$

ضریب اثر بخشی کاتالیست، η ، به صورت نسبت نرخ واقعی واکنش به نرخ ایده‌آل واکنش تعریف می‌شود. سرعت واقعی واکنش با در نظر گرفتن مقاومت انتقال جرم درون کاتالیست محاسبه شده و سرعت ایده‌آل واکنش بر اساس غلظت روی سطح کاتالیست بیان می‌شود [۲۳]. کاتالیست مورد استفاده در این فرایند به صورت راشیگ می‌باشد که ویژگی‌های آن در جدول ۱ آورده شده است. برای محاسبه توزیع غلظت درون ذره، کاتالیست در راستای شعاع شبکه‌بندی شده و با توجه به صرف نظر از گرادیان دما درون کاتالیست به دلیل کوچک بودن عدد بایوت، موازنه جرم بر روی یک المان از کاتالیست نوشته می‌شود. ضریب اثربخشی کاتالیست از نسبت میزان ماده منتقل شده به درون کاتالیست با نفوذ بر میزان ماده واکنش داده درون کاتالیست در صورتی که غلظت در کاتالیست با غلظت سطح برابر باشد محاسبه می‌شود.

$$\frac{D_e}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC_i}{dr} \right) - \rho_B (-R_j) = 0 \quad (18)$$

- در صورت وجود اختلاف بین نرخ انتقال گرما از محفظه احتراق به سطح کویل و نرخ انتقال گرما بین سطح کویل و سیال درون کویل، دمای دیواره اصلاح شود.
- در صورت صحت دمای دیواره به المان بعدی رفته و محاسبه‌ها برای المان جدید تکرار شود.

بهینه‌سازی فرایند

هدف از بهینه‌سازی یافتن بهترین جواب قابل قبول، با توجه به محدودیت‌ها و نیازهای مسئله است. مسائل بهینه‌سازی می‌توانند خطی یا غیر خطی، تک هدفه یا چند هدفه باشند. همچنین مسائل بهینه‌سازی بسته به طبیعت متغیرهای تصمیم‌گیری به دو دسته پایا و پویا تقسیم می‌شوند. در واحد تولید هیدروژن، هدف از فرایند ریفرمینگ متان، تولید هیدروژن برای استفاده در واحدهای هیدروکراکینگ و تصفیه خوراک ورودی به سایر واحدها است. اما با توجه به افت فعالیت کاتالیست، به مرور زمان از میزان تولید هیدروژن کاسته می‌شود. دمای خوراک، دمای محفظه احتراق و نسبت بخار به متان مهم‌ترین متغیرهای عملیاتی سامانه می‌باشند که می‌توانند به عنوان متغیرهای دستکاری‌شونده مورد استفاده قرار گیرند. در این پژوهش بازه عملیاتی فرایند به چهار بازه عملیاتی تقسیم شده و معادله‌ای خطی برای هر یک از متغیرهای تصمیم‌گیری در هر بازه در نظر گرفته شده است. سپس با استفاده از الگوریتم ژنتیک و حفظ پیوستگی هر متغیر در کل بازه عملیاتی، ثابت‌های معادله‌ها به گونه‌ای تنظیم شده‌اند که از افت تولید هیدروژن جلوگیری شود. تابع هدف نهایی در این فرایند به صورت زیر است.

$$J = \int_0^{t_f} |F_t^* - F_t| dt \quad (30)$$

اگرچه افزایش دما نرخ واکنش‌های ریفرمینگ را افزایش می‌دهد، ولی به علت مسئله‌های ایمنی و محدودیت عملیاتی، بیشینه دمای خوراک و دمای دیواره برابر ۶۲۷ و ۱۰۲۵ درجه سلسیوس در نظر گرفته شده است. تغییر نسبت بخار به هیدروکربن در خوراک بر مقدار و کیفیت خوراک اثرگذار است. در این پژوهش برای جلوگیری از تشکیل کک بر روی سطح کاتالیست، کم‌ترین مقدار نسبت بخار به متان در جریان خوراک در مقدار ۳ تنظیم شده است [۲۶، ۲۷]. همچنین برای کاهش هزینه‌های عملیاتی بیش‌ترین نسبت بخار به متان مقدار ۶ در نظر گرفته شده است [۲۸]. با توجه به موردهای ذکر شده قیدهای مسئله به صورت زیر خواهد بود.

ضریب‌های نفوذ ملکولی دو جزئی و مخلوط بر اساس معادله‌های زیر محاسبه شده‌اند [۲۵].

$$D_{ij} = \frac{T^{\frac{r}{2}} \sqrt{Mw_i + Mw_j}}{P \left(v_{ci}^{\frac{r}{2}} + v_{cj}^{\frac{r}{2}} \right)^{\frac{r}{2}}} \quad (24)$$

$$D_{im} = \frac{1 - y_i}{\sum_{i \neq j} \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad (25)$$

برای محاسبه گرانروی اجزا و مخلوط نیز از معادله‌های زیر استفاده شده است [۲۵].

$$\mu_i = 2,6693 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{Mw_i T}{\sigma^2 \Omega_{\mu}}} \quad (26)$$

$$\mu_m = \frac{\sum y_i \mu_i Mw_i^{\frac{1}{2}}}{\sum y_i Mw_i^{\frac{1}{2}}} \quad (27)$$

برای محاسبه ضریب هدایت گرمایی اجزا و مخلوط از معادله‌های زیر استفاده شده است [۲۵].

$$\lambda_i = \frac{A_i T^{B_i}}{1 + \frac{C_i}{T} + \frac{D_i}{T^2}} \quad (28)$$

$$\lambda_m = \sum_i (y_i \lambda_i) \quad (29)$$

الگوریتم حل معادله‌ها

از آنجا که فرایند به صورت شبه پویا مدل‌سازی شده است، معادله فعالیت کاتالیست در راستای زمان شبکه‌بندی شده و معادله‌های جرم و انرژی در هر بازه زمانی حل می‌شوند. حل معادله‌های بقای جرم و انرژی نیازمند وجود دمای دیواره است، در نتیجه از یک الگوریتم سعی و خطا برای محاسبه دمای دیواره لوله استفاده شده است. در این پژوهش برای حل معادله‌های جرم و انرژی از روش اولیو صریح استفاده شده است. در زیر مرحله‌های اجرای محاسبه‌ها در هر گام زمانی نشان داده شده است.

- حدس اولیه برای دمای دیواره کویل در المان i
- محاسبه نرخ انتقال گرما از محفظه احتراق به دیواره کویل
- حل معادله‌های بقای جرم و انرژی و ضریب اثر بخشی کاتالیست و محاسبه غلظت خروجی از المان i
- محاسبه نرخ انتقال گرمای بین دیواره داخلی و سیال

جدول ۲- مقایسه نتیجه‌های شبیه‌سازی و نتیجه‌های صنعتی.

متغیر	نتیجه‌های مدلسازی	داده صنعتی	درصد خطای نسبی
دمای خروجی	۱۱۳۱	۱۱۳۳	-۰٫۲
تبدیل متان	۷۷٫۳	۷۸	-۰٫۹

برای جلوگیری از افت تولید هیدروژن در طول بازه عملیاتی لازم است دمای محفظه احتراق از ۱۳۹۰ کلوین به ۱۴۵۲ کلوین و دمای خوراک ورودی نیز از ۸۱۸ درجه کلوین به ۹۰۰ کلوین افزایش یابد. اگرچه افزایش بیش‌تر دمای محفظه احتراق می‌تواند از افت تولید در ۱۵ ماه پایانی جلوگیری کند ولی به دلیل رسیدن دمای سطح دیواره کویل به بیش‌ترین مقدار مجاز، امکان افزایش بیش‌تر دمای کوره وجود ندارد. در کوره‌های صنعتی برای بازیابی انرژی و افزایش بازده، گازهای احتراق خروجی از بخش تشعشع کوره به یک پیش‌گرمکن وارد شده و با خوراک سرد تبادل گرما انجام می‌دهد. در نتیجه افزایش دمای کوره موجب افزایش دمای خوراک ورودی به بخش تابش نیز خواهد شد. شایان ذکر است تنظیم دمای خوراک ورودی به بخش تابش با تغییر دمای خوراک ورودی به پیش‌گرمکن و تغییر دمای محفظه احتراق با تغییر شدت جریان سوخت ورودی میسر خواهد بود. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده لازم است میزان تزریق بخار آب به درون راکتور ریفرمینگ از مقدار ۴۶٫۷ مول بر ثانیه به ۳۱٫۹ مول بر ثانیه کاهش یابد. اگر چه کاهش غلظت بخار آب در محیط واکنش موجب کاهش سرعت واکنش می‌شود، ولی با افزایش زمان ماند و افزایش دمای مواد درون راکتور، میزان تبدیل افزایش خواهد یافت.

شایان ذکر است برای جلوگیری از تشکیل کک در راکتور ریفرمینگ کم‌ترین مقدار بخار آب به متان در خوراک ورودی به راکتور برابر با ۳ در نظر گرفته شده است. با توجه به روند نزولی تزریق بخار آب در طی زمان عملکرد کوره، امکان اعمال این تغییر با استفاده از شیر کنترل موجود در واحد امکان پذیر خواهد بود. در شکل ۵ ظرفیت مولی تولید هیدروژن در طی ۴۵ ماه کاری نشان داده شده است. بر اساس نتیجه‌های شبیه‌سازی در صورت تغییر نیافتن شرایط عملیاتی راکتور، به دلیل افت فعالیت کاتالیست میزان تولید هیدروژن به صورت خطی از مقدار ۲۷٫۴ مول بر ثانیه به مقدار ۲۴٫۴ مول بر ثانیه کاهش می‌یابد. همان‌گونه که دیده می‌شود

$$T_{\text{Feed}} < 900 \text{ کلوین} \quad (31)$$

$$T_s < 1200 \text{ کلوین} \quad (32)$$

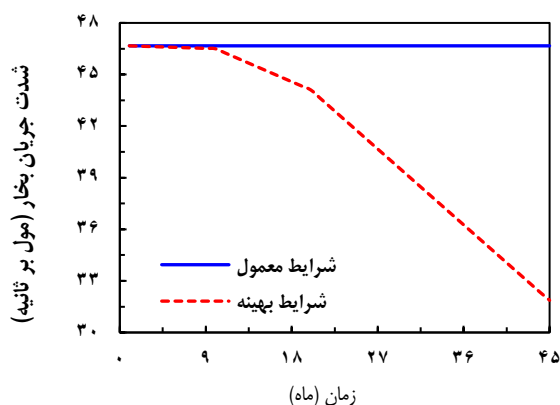
$$3 < H_2O/CH_4 < 6 \text{ کلوین} \quad (33)$$

در این پژوهش برای اطمینان از صحت نتیجه‌های بهینه‌سازی، تعداد جمعیت اولیه و عملیات تکرار به ترتیب ۶۰۰ و ۱۲۰۰ انتخاب شدند. همچنین نرخ جهش و کسر تقاطع در الگوریتم ژنتیک به ترتیب ۰٫۰۱ جمعیت اولیه و ۰٫۸ انتخاب شد. تکرار عملیات بهینه‌سازی نشان داد معیارهای انتخاب شده مناسب بوده و تغییری در جواب پایانی دیده نشد.

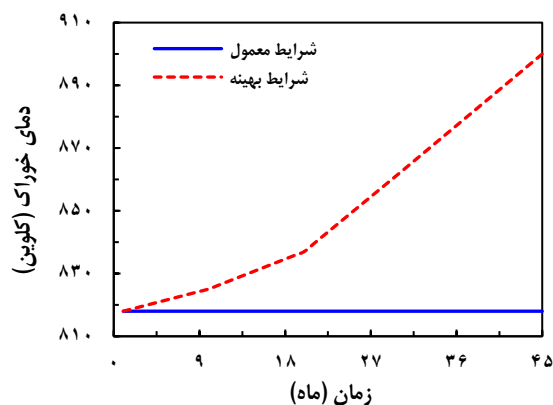
نتیجه‌ها و بحث

در این بخش برای بررسی صحت مدل توسعه داده شده نتیجه‌های به دست آمده از مدل‌سازی پایا با داده‌های جمع‌آوری شده از واحد تولید هیدروژن مورد مقایسه قرار می‌گیرد. از آنجا که مدل توسعه داده شده در بهینه‌سازی فرایند مورد استفاده قرار خواهد گرفت، بررسی درستی مدل از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. نتیجه‌های شبیه‌سازی و داده‌های صنعتی در جدول ۲ مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. همان‌گونه دیده می‌شود تطابق قابل‌پذیرشی بین نتیجه‌های شبیه‌سازی و داده‌های صنعتی وجود دارد که گواه صحت مدل‌سازی و فرضیه‌ها اعمال شده در مرحله توسعه مدل می‌باشد.

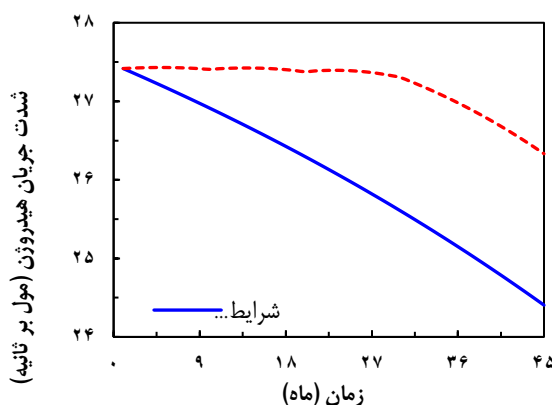
در این بخش نتیجه‌های به دست آمده از بهینه‌سازی پویای کوره ریفرمینگ ارایه شده و عملکرد سامانه در شرایط بهینه و معمول مورد مقایسه قرار خواهد گرفت. شکل‌های ۲ تا ۴ چگونگی تغییرهای دمای خوراک، دمای محفظه احتراق و شدت جریان مولی بخار آب در خوراک ورودی به راکتور را در شرایط بهینه نشان می‌دهند. همان‌گونه که ذکر شد در راکتور ریفرمینگ متان در طی زمان و با کاهش فعالیت کاتالیست از میزان تولید هیدروژن کاسته می‌شود. دما و نسبت بخار به هیدروکربن دو متغیر عملیاتی در دسترس برای جریان افت تولید در اثر افت فعالیت کاتالیست می‌باشند. به طور کلی افزایش دما یکی از راهکارهای عملی برای افزایش سرعت واکنش و تبدیل تعادلی در واکنش‌های گرماگیر و تعادلی می‌باشد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد افزایش دمای خوراک و کوره و کاهش شدت جریان مولی بخار آب در خوراک ورودی به کوره ریفرمینگ متان موجب افزایش تولید هیدروژن خواهد شد. کاهش مقدار بخار ورودی به راکتور موجب افزایش زمان ماند و افزایش دمای مواد درون راکتور شده و می‌تواند میزان تبدیل را افزایش دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود



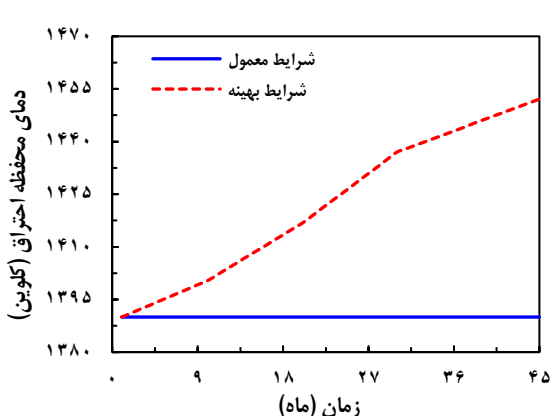
شکل ۴- تغییر شدت جریان مولی بخار در شرایط بهینه و معمول.



شکل ۲- تغییر دمای خوراک در شرایط بهینه و معمولی.



شکل ۵- ظرفیت مولی تولید هیدروژن در طی ۴۵ ماه کاری.



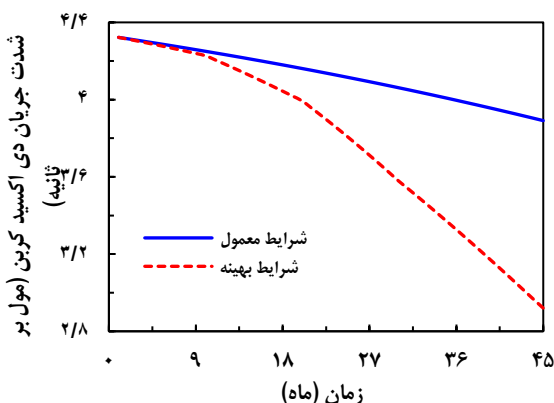
شکل ۳- تغییر دمای محفظه احتراق در شرایط بهینه و معمول.

پایانی به دلیل افت فعالیت کاتالیست و نبود توانایی متغیرهای ورودی برای نگهداری ظرفیت تولید در مقدار مورد نظر میزان متان خروجی از راکتور افزوده شده است.

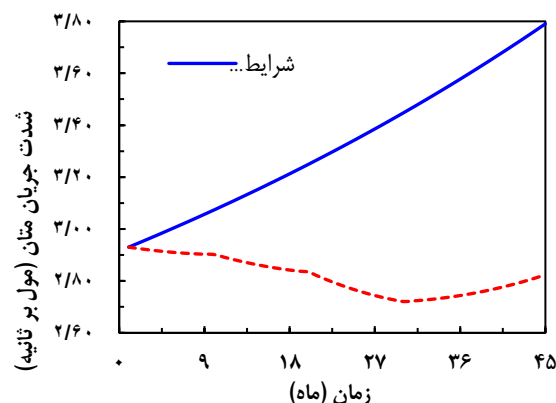
شکل‌های ۷ و ۸ شدت جریان کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید خروجی از راکتور را نشان می‌دهند. همان‌گونه که دیده می‌شود در صورت عدم تغییر شرایط عملیاتی، میزان کربن دی‌اکسید و کربن مونوکسید خروجی از راکتور ریفرمینگ در طی بازه عملیاتی کاسته می‌شود؛ به طوری که میزان شدت جریان مولی کربن دی‌اکسید از ۳/۳۷ به ۲/۹۴ مول بر ثانیه و مونواکسید کربن از ۴/۳۲ به ۳/۸۹ مول بر ثانیه کاهش می‌یابند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد نرخ متوسط تولید کربن مونوکسید در شرایط معمول و بهینه به ترتیب ۴/۰۳ و ۳/۱۸ مول بر ثانیه و نرخ متوسط تولید کربن دی‌اکسید نیز در این شرایط ۳/۷۸ و ۴/۱۲ مول بر ثانیه است. براساس نتیجه‌های به دست آمده اگرچه اعمال شرایط بهینه بر روی سامانه موجب افزایش تولید کربن مونوکسید شده است ولی میزان تولید کربن دی‌اکسید را

میزان ظرفیت متوسط تولید هیدروژن در شرایط معمولی ۲۶/۰۳ مول بر ثانیه و در شرایط بهینه ۲۷/۲ مول بر ثانیه می‌باشد. براساس نتیجه‌های بهینه‌سازی اگرچه تغییر شرایط عملیاتی در راستای جلوگیری از افت تولید موجب ۴/۵٪ بهبود در ظرفیت تولید هیدروژن شده است، ولی بازم تغییرهای اعمال شده بر روی سامانه کافی نبوده و نرخ تولید هیدروژن در پانزده ماه انتهایی روندی نزولی داشته است.

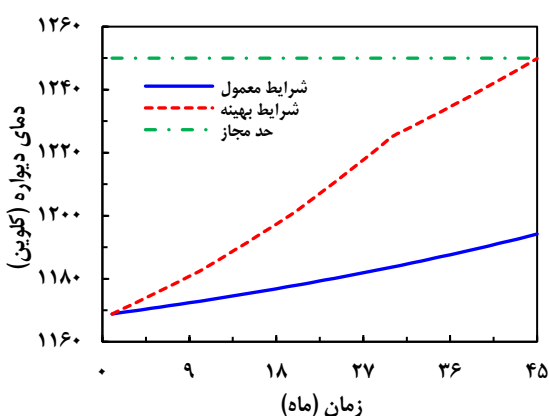
در شکل ۶ شدت جریان مولی متان خروجی از راکتور ریفرمینگ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود در شرایط معمول و بدون تغییر در شرایط خوراک ورودی به راکتور، میزان تبدیل متان در طی بازه عملیاتی کاهش یافته و شدت جریان مولی متان در خروجی راکتور از ۲/۹ به ۳/۸ مول بر ثانیه افزایش می‌یابد. با افزایش دمای کوره و خوراک ورودی به راکتور بر میزان تبدیل متان افزوده شده و مقدار متان خروجی از راکتور کاهش یافته است. همان‌گونه که دیده می‌شود در طی سی ماه نخست دوره عملکرد کوره میزان متان خروجی از ۲/۹ به ۲/۷۵ مول بر ثانیه کاسته شده و در ۱۵ ماه



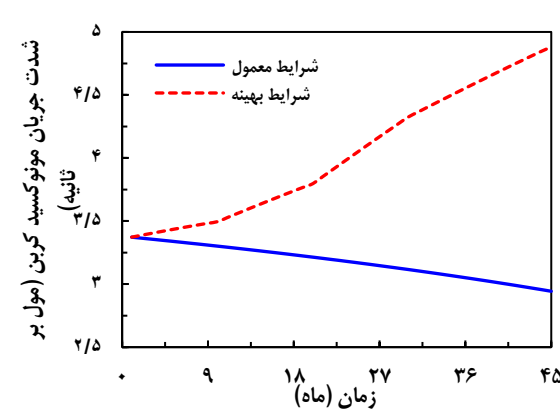
شکل ۸ - شدت جریان دی اکسید کربن خروجی از راکتور.



شکل ۶ - شدت جریان متان خروجی از راکتور.



شکل ۹ - دمای دیواره کویل در طی ۴۵ ماه عملکرد راکتور.



شکل ۷ - شدت جریان مونوکسید کربن خروجی از راکتور.

میزان تبدیل متان، گرمای مصرف شده در کویل کاهش یافته و دمای سطح کویل و سیال درون آن افزایش خواهد یافت. در شرایط بهینه افزایش دمای خوراک و محفظه احتراق موجب افزایش بیش تر دمای سطح کویل شده است. همان گونه که دیده می شود در پایان بازه تولید بیش ترین دمای سطح کویل به حد بالای مجاز خود رسیده است.

از آنجا که محدودیت های در نظر گرفته شده در مورد دمای کوره، دمای دیواره، دمای خوراک و میزان تزریق بخار بر اساس محدودیت های فرایندی انتخاب شده اند، در نتیجه امکان اجرای نتیجه ها در مقیاس صنعتی وجود دارد. همچنین با توجه به این که که در واحدهای صنعتی نرخ تزریق متان در حال تغییر می باشد، در نتیجه امکان اجرای عملیاتی بهینه سازی فرایند بر اساس نرخ تزریق متان تزریقی میسر بوده و شرایط عملیاتی بهینه تعیین خواهد شد.

کاهش داده است. به نظر می رسد اعمال شرایط عملیاتی بهینه موجب افزایش تبدیل تعادلی واکنش اول و کاهش تبدیل تعادلی واکنش سوم شده است. در واحد هیدروژن، کربن مونوکسید تولید شده در ریفرمر در راکتور شیفت با بخار آب واکنش داده، هیدروژن و کربن دی اکسید تولید می شود. در نتیجه با احتساب تولید هیدروژن در راکتور ریفرمینگ و امکان تبدیل کربن مونوکسید به هیدروژن در راکتور شیفت تولید متوسط هیدروژن در شرایط معمول و بهینه به ترتیب ۲۹/۲۱ و ۳۱/۲۴ مول بر ثانیه خواهد بود. در شکل ۹ بیش ترین دمای دیواره کویل در طی ۴۵ ماه عملکرد راکتور ریفرمینگ متان نشان داده شده است. از آنجا که واکنش های ریفرمینگ متان با بخار آب گرماگیر می باشند، گرمای تولید شده در محفظه احتراق که از سوختن متان تولید می شود به کویل منتقل شده و گرمای مورد نیاز واکنش های ریفرمینگ متان را تأمین می کند. در نتیجه در صورت کاهش

نتیجه گیری

در این پژوهش کوره ریفرمینگ متان با بخار آب بر اساس معادله‌های بقای جرم و انرژی و با در نظر گرفتن افت فعالیت کاتالیست به صورت یک بعدی و ناهمگن مدل سازی شد. برای محاسبه دمای سطح کویل از یک روش سعی و خطا استفاده شد. دقت و صحت مدل ریاضی توسعه داده شده با مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از مدل با نتیجه‌های جمع‌آوری شده از واحد صنعتی بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد با توجه به افت فعالیت کاتالیست، در طی زمان از میزان تولید هیدروژن و تبدیل متان به گاز سنتز کاسته می‌شود. از آنجا که گرمای تولیدی در محفظه احتراق به کویل منتقل شده و گرمای مورد نیاز واکنش‌های ریفرمینگ متان را تأمین می‌کند و با توجه به کاهش تبدیل متان، در طی بازه عملیاتی دمای سطح کویل افزایش یافت. سپس با در نظر گرفتن دمای خوراک، دمای کوره و نسبت بخار به هیدروکربن در خوراک ورودی به راکتور به عنوان متغیرهای تصمیم‌گیری و در راستای جلوگیری از افت تولید هیدروژن، یک مسئله بهینه سازی پویا برنامه‌ریزی شد. نتیجه‌ها نشان داد ظرفیت متوسط تولید هیدروژن در شرایط معمولی ۲۶،۰۳ مول بر ثانیه و در شرایط بهینه ۲۷،۲ مول بر ثانیه می‌باشد. براساس نتیجه‌های بهینه‌سازی اگرچه تغییر شرایط عملیاتی در راستای جلوگیری از افت تولید موجب ۴،۵٪ بهبود در ظرفیت تولید هیدروژن شد، اما نرخ تولید در پانزده ماه انتهایی روندی نزولی داشت. از آنجا که مونوکسیدکربن تولید شده در بخش ریفرمینگ در راکتور شیفته به هیدروژن و کربن دی‌اکسید تبدیل می‌شود، در نتیجه با احتساب هیدروژن تولیدی در راکتور ریفرمینگ و تبدیل کربن مونوکسید به هیدروژن در راکتور شیفته تولید متوسط هیدروژن در شرایط معمول و بهینه به ترتیب ۲۹،۲۱ و ۳۱،۲۴ مول بر ثانیه گزارش شد.

فهرست نمادها

A	سطح مقطع، m^2
a	فعالیت کاتالیست
a_v	سطح ویژه کاتالیست، m^2/m^3
C_i	غلظت جزء i در فاز گاز، mol/m^3
C_i^s	غلظت جزء i بر روی سطح کاتالیست، mol/m^3
C_p	ظرفیت گرمایی ویژه، $J/mol.K$
d_p	قطر کاتالیست، m
D_e	ضریب نفوذ ملکولی موثر، m^2/s

فهرست نمادهای یونانی

ΔH_j	گرمای واکنش، kJ/mol
ε_b	تخلخل بستر
λ_i	ضریب هدایت گرمایی، W/mK
η_j	ضریب تاثیر کاتالیست
μ_g	گرانروی، pa/s
ρ_B	دانسیته بستر، kg/m^3
ρ_g	دانسیته سیال، kg/m^3

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸، ۲، ۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸، ۶، ۴

مراجع

- [۱] باقری، مهدی؛ فاطمی، شهره؛ تیراندازی، بهنام؛ غنی یاری، سعید؛ بهینه سازی کوره و راکتور لوله ای صنعتی فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار با استفاده از الگوریتم ژنتیک، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۲۸: ۱ تا ۱۲ (۱۳۸۸).
- [2] Zamaniyan A., Taghi Zoghi A., [Software Development for Simulation of Reformer Furnace](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **25(4)**: 55-71 (2006).
- [3] Sabeeh G., Palanki S., Sylvester N.D., El-Sharkh M.Y., [Modeling and Analysis of a Hydrogen Reformer for Fuel Cell Applications](#), *Heat Transfer Engineering*, **40**: 1153-1161 (2019).
- [۴] وافری، بهزاد؛ کرمی، حمیدرضا؛ کریمی، غلامرضا؛ مدل سازی فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب در راکتور غشایی پالادیم-نقره برای تولید هیدروژن خالص، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۰: ۲۵ تا ۱۶ (۱۳۹۰).
- [5] Ayodele B.V., Cheng C.K., [Process Modelling, Thermodynamic Analysis and Optimization of Dry Reforming, Partial Oxidation and Auto-Thermal Methane Reforming for Hydrogen and Syngas Production](#), *Chemical Product and Process Modeling*, **10(4)**: 211-220 (2015).
- [6] Pasel J., Samsun R.C., Tschauder A., Peters R., Stolten D., [Advances in Autothermal Reformer Design](#), *Applied Energy*, **198**: 88-98 (2017).
- [7] Bahadori N., KarimZadeh R., OmidKhah M., "[Simulation Results of Catalyst Deactivation for the Steam Reforming of Methane in a Fixed Bed Reactor](#)", *12th Chemical Engineering Congress and Exhibition*, Tabriz (2007).
- [8] Song C., [Optimization of Steam Methane Reforming Coupled with Pressure Swing Adsorption Hydrogen Production Process by Heat Integration](#), *Applied Energy*, **154**: 392-40 (2015).
- [9] Mohammed S.E., Hussin A.M., Alameen A.A., Mohammed R.A., Wagiallah K.M., [Production of Hydrogen through Methane Steam Reforming in a Fixed Bed Reactor Using MATLAB Simulation](#), *University of Khartoum Engineering Journal*, **4(2)**: 1-10 (2015).
- [10] Sadooghi P., Rauch. R., "[Mathematical Modeling and Experimental Study of Hydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Methane](#)", *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, American Society of Mechanical Engineers (2013).
- [11] Li P., Chen L., Xia S., Zhang L., [Maximum Hydrogen Production Rate Optimization for Tubular Steam Methane Reforming Reactor](#), *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, (2019).
- [12] Asleshirin S., Bahmani M., Fazlali A., Fadavi O., [The Static and Dynamic Modeling of a Steam Methane Reforming Hydrogen Plant](#), *Petroleum Science and Technology*, **30(18)**: 1882-1892 (2012).
- [13] Shahhosseini H.R., Farsi M., Eini S., [Multi-Objective Optimization of Industrial Membrane SMR to Produce Syngas for Fischer-Tropsch Production Using NSGA-II and Decision Makings](#), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **32**: 222-238 (2016).

- [14] Farsi M., Shahhosseini H.R., [A Modified Membrane SMR Reactor to Produce Large-Scale Syngas: Modeling and Multi Objective Optimization](#), *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **97**: 169-179 (2015).
- [15] Herce C., Cortés C., Stendardo S., [Numerical Simulation of a Bubbling Fluidized Bed Reactor for Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming under Industrially Relevant Conditions: Effect of Sorbent \(Dolomite and CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃\) and Operational Parameters](#), *Fuel Processing Technology*, **186**: 137-148 (2019).
- [16] Taji M., Farsi M., Keshavarz P., [Real Time Optimization of Steam Reforming of Methane in an Industrial Hydrogen Plant](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **3(29)**: 13110-13121 (2018).
- [17] Nieva M.A., Villaverde M.M., Monzón A., Garetto T.F., Marchi A.J., [Steam-Methane Reforming at Low Temperature on Nickel-Based Catalysts](#), *Chemical Engineering Journal*, **235**: 158-166 (2014).
- [18] Xu J., Froment G.F., [Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics](#), *AIChE Journal*, **35(1)**: 88-96 (1989).
- [19] Hou K., Hughes R., [The Kinetics of Methane Steam Reforming over a Ni/ \$\alpha\$ -Al₂O Catalyst](#), *Chemical Engineering Journal*, **82(1-3)**: 311-328 (2001).
- [20] Hoang D., Chan S., Ding O., [Kinetic and Modelling Study of Methane Steam Reforming over Sulfide Nickel Catalyst on a Gamma Alumina Support](#), *Chemical Engineering Journal*, **112(1-3)**: 1-11 (2005).
- [21] Alam I., West D.H., Balakotaiah V., [Transport Effects on Pattern Formation and Maximum Temperature in Homogeneous-Heterogeneous Combustion](#), *Chemical Engineering Journal*, **288**: 99-115 (2016).
- [22] Holman J., ["Heat Transfer"](#), McGraw-Hill, New York (2001).
- [23] Fogler HS., ["Elements of Chemical Reaction Engineering"](#), Prentice Hall, New York (2016).
- [24] Koning G.W., ["Heat and Mass Transport in Tubular Packed Bed Reactors at Reacting and Non-Reacting Conditions: Experiments and Models"](#), Twente University Press., Netherlands (2002).
- [25] Polling B.E., Prausnitz J. M., O'Connell J.P., ["The Properties of Gases and Liquids"](#), McGraw Hill, New York (2000).
- [26] Rostrup-Nielsen J.R., [Production of synthesis gas](#), *Catalysis Today*, **18(4)**: 305-324 (1993).
- [27] Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Nørskov J.K., [Hydrogen and Synthesis Gas by Steam-and CO₂ Reforming](#), *Advances in Catalysis*, **47**: 65-139 (2002).
- [28] Pen M., Gomez J., Fierro J.G., [New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production](#), *Applied Catalysis A: General*, **144**: 7-57 (1996).