

مدل سازی و بهینه سازی راکتور تری ریفورمینگ متان در شرایط گوناگون خوراک دهی جانبی با هدف بیشینه کردن بهره ی هیدروژن

محمد حسن خادمی*⁺، افشار علی پور دهکردی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده: استفاده از راکتورهای غشایی برای توزیع یک یا چند ماده در طول بستر کاتالیستی (خوراک دهی جانبی) یکی از روش های موثر در کنترل مسیر انجام واکنش برای رسیدن به بهترین عملکرد راکتور می باشد. در این پژوهش، بهینه سازی سه ساختار راکتور غشایی و راکتور مرسوم تری ریفورمینگ متان با هدف بیشینه کردن بهره ی هیدروژن برای تولید گاز سنتز مناسب برای فرایندهای بعدی شامل سنتز مستقیم دی متیل اتر، متانول و فیشر ترپوش انجام شده است. در این راستا، یک آنالیز حساسیت برای شناسایی پارامترهای موثر بر بهره ی هیدروژن در راکتورهای غشایی اکسیژن، دی اکسید کربن و بخار آب انجام شد. مقایسه بین این راکتورها در شرایط بهینه نشان می دهد که راکتور غشایی اکسیژن دارای مزایایی مانند افزایش میزان تبدیل متان و بهره ی هیدروژن و افزایش طول عمر کاتالیست بخاطر حذف نقطه ی داغ در پروفایل دمایی راکتور نسبت به سایر ساختارها می باشد. همچنین بهره ی هیدروژن در راکتور غشایی اکسیژن به ترتیب ۸ و ۱۰ درصد نسبت به راکتور مرسوم در شرایط تولید گاز سنتز مناسب برای فرایندهای تولید متانول و دی متیل اتر افزایش یافته است.

کلید واژه ها: بهینه سازی، تری ریفورمینگ متان، گاز سنتز، خوراک دهی جانبی، بهره ی هیدروژن

KEYWORDS: Optimization; Methane tri-reforming; Syngas; Side-feeding; H₂ yield

مقدمه

در سال های اخیر شاهد افزایش مصرف سوخت های فسیلی ناشی از افزایش جمعیت زمین و تقاضای روزافزون صنعت هستیم. کربن دی اکسید از سوختن سوخت های فسیلی و مواد بر پایه ی کربن تولید می شود [۱]. افزایش غلظت کربن دی اکسید در جو باعث مشکلات جدی مانند گرمایش کره زمین و تغییرات آب و هوایی می شود. این مشکلات زیست محیطی باعث جلب توجه بشریت به تولید انرژی های پاک و استفاده یا تبدیل کربن دی اکسید در فرایندهای گوناگون از جمله

ریفورمینگ کاتالیستی شده است [۲]. متانول و دی متیل اتر به عنوان سوخت های پاک جایگزین برای سوخت های فسیلی در آینده محسوب می شوند اما تولید مستقیم این سوخت ها از گاز طبیعی هنوز صنعتی نشده است [۳]. این سوخت های پاک از گاز سنتز با در نظر گرفتن نسبت مناسب هیدروژن به کربن منواکسید تولید می شوند [۴]. از روش های معروف برای تولید گاز سنتز می توان ریفورمینگ متان با بخار آب، اکسایش جزئی متان و ریفورمینگ خشک متان را نام برد [۵].

+E-mail: m.khademi@eng.ui.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

و میزان تبدیل متان نسبت به راکتور بستر ثابت می‌باشد [۱۳]. فرنیایی و همکاران با هدف ذخیره‌ی انرژی تولید شده توسط واکنش تری ریفورمینگ متان، راکتور گرمایی پوسته و لوله‌ی کوپل شده‌ی تری ریفورمینگ متان و ریفورمینگ خشک متان را ارایه دادند که در آن واکنش تری ریفورمینگ متان گرمای مورد نیاز برای ریفورمینگ خشک متان را تامین می‌کند [۱۴]. در همان سال رهنما و همکاران از دو غشاء گزینش پذیر نقره/پالادیوم برای استخراج هیدروژن از راکتور کوپل شده‌ی گرمایی تری ریفورمینگ متان و ریفورمینگ متان با بخار آب استفاده کردند. راکتور پیشنهاد شده می‌تواند دو نوع گاز سنتز با نسبت‌های هیدروژن به کربن منواکسید گوناگون تولید کند [۱۵]. رحیم‌پور و همکاران راکتور غشایی تری ریفورمینگ متان با دو غشاء گزینش پذیر نسبت به اکسیژن و هیدروژن را بررسی کردند. راکتور آن‌ها از سه لوله هم‌محور تشکیل شده بود که اکسیژن به وسیله‌ی غشاء در استوانه وسط توزیع و پس از انجام واکنش در این محفظه، هیدروژن تولیدی توسط غشای پالادیوم از بستر کاتالیستی خارج می‌شد. افزایش میزان تبدیل متان و کاهش دمای نقطه‌ی داغ داخل بستر کاتالیستی از مزایای این راکتور می‌باشد [۸]. همچنین چن و همکاران مدل‌سازی ناهمگن دوبعدی راکتور بستر ثابت تری ریفورمینگ را با هدف بررسی تأثیر متغیرهای عملیاتی مانند درصد ترکیب اجزای ورودی، دبی حجمی و فشار جریان خوراک بر روی عملکرد راکتور شامل تبدیل متان، نسبت هیدروژن به کربن منواکسید، بهره‌ی هیدروژن و کربن منواکسید انجام دادند [۱۰].

از دیدگاه بهینه‌سازی، خواجه و همکاران [۱۶] و عرب/ابوسعدی و همکاران [۱۲] از الگوریتم تکامل تفاضلی^۵ برای بهینه‌سازی بهره‌ی هیدروژن به ترتیب در راکتور بستر ثابت و راکتور بستر متحرک استفاده کردند. آن‌ها درصد ترکیب اجزاء و دمای خوراک را به‌عنوان متغیرهای تصمیم‌گیری انتخاب کردند. اخیرافکری و همکاران ساختار راکتور بستر ثابت تری ریفورمینگ متان را با هدف تولید گاز سنتز مناسب برای تولید متانول و سنتز فیشر-تروپش^۶ تغییر دادند. در این ساختار، راکتور بستر ثابت تری ریفورمینگ متان به سه بخش مجزا تقسیم شده و شرایط بهینه شدت جریان‌های کوپلینگ با هدف تولید بیشینه هیدروژن محاسبه شد [۱۷]. در ادامه این گروه از پژوهشگران فرایند تولید گاز سنتز با استفاده از راکتور پیشنهاد شده را برای تولید دی‌متیل اتر بررسی کردند. دبی بخار آب، اکسیژن

دو مشکل اساسی برای فرایندهای ریفورمینگ کاتالیستی ذکر شده در شرایط عملیاتی وجود دارد: (۱) تولید گاز سنتز با نسبت مناسب هیدروژن به منواکسید کربن برای فرایند بعدی، (۲) غیر فعال شدن کاتالیست‌ها در اثر کک‌گیری [۶]. سانگ برای اولین بار واکنش تری ریفورمینگ متان^۱ را به عنوان مجموع واکنش‌های اکسایش جزئی متان^۲، ریفورمینگ متان با بخار آب^۳ و ریفورمینگ خشک متان^۴ معرفی کرد [۷]. انرژی آزاد شده از واکنش اکسایش متان برای انجام واکنش‌های گرم‌گیر ریفورمینگ متان با بخار آب و ریفورمینگ خشک متان استفاده می‌شود. بنابراین مجموع این واکنش‌ها از لحاظ افزایش بازده انرژی مفید هستند [۸]. افزون بر این حضور اکسیژن و بخار آب در فرایند متحرکه کاهش تشکیل کربن بر روی کاتالیست‌ها می‌شود [۹]. از مزایای این فرایند نسبت به فرایند ریفورمینگ خشک، می‌توان به عدم نیاز دی‌اکسید کربن خالص برای انجام واکنش اشاره کرد. به عبارت دیگر استفاده از گاز دودکش، که بطور معمول شامل دی‌اکسید کربن، بخار آب، اکسیژن و نیتروژن می‌باشد، به عنوان خوراک در فرایند تری ریفورمینگ متان امکان پذیر می‌باشد. همچنین در این فرایند، نسبت هیدروژن به کربن منواکسید در گاز خروجی را می‌توان با تغییر درصد ترکیب خوراک ورودی کنترل کرد [۱۰].

تری ریفورمینگ متان به دلیل مزایای ذکر شده در بالا جایگاه خوبی در پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه‌ی فرایندهای تولید گاز سنتز پیدا کرده است. در این راستا، پژوهش‌گران زیادی تری ریفورمینگ متان را از نظر ترمودینامیکی، آزمایشگاهی، مدل‌سازی، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی بررسی کردند. تأثیر نوع کاتالیست بر روی میزان تبدیل متان و کربن دی‌اکسید در فرایند تری ریفورمینگ توسط سانگ و پن بررسی شده است. آن‌ها با بررسی همزمان آزمایشگاهی و عددی بر روی این فرایند به این نتیجه رسیدند که تشکیل کربن که مشکل حادی برای ریفورمینگ خشک متان بود در تری ریفورمینگ متان کاهش پیدا می‌کند [۱۱]. همچنین عرب/ابوسعدی و همکاران راکتور بستر ثابت تری ریفورمینگ متان را به عنوان جایگزین راکتور ریفورمینگ با بخار آب و راکتور خودگرمایی متان پیشنهاد دادند [۱۲]. خواجه و همکاران به بررسی نتایج حاصل از مدل‌سازی ریاضی راکتور بستر ثابت و بستر متحرک تری ریفورمینگ متان پرداخته‌اند. آن‌ها نشان دادند که راکتور بستر متحرک تری ریفورمینگ متان دارای مزایایی مانند کاهش افت فشار و نقطه داغ داخل بستر کاتالیستی و افزایش بهره‌ی هیدروژن

(۱) Tri-reforming of methane

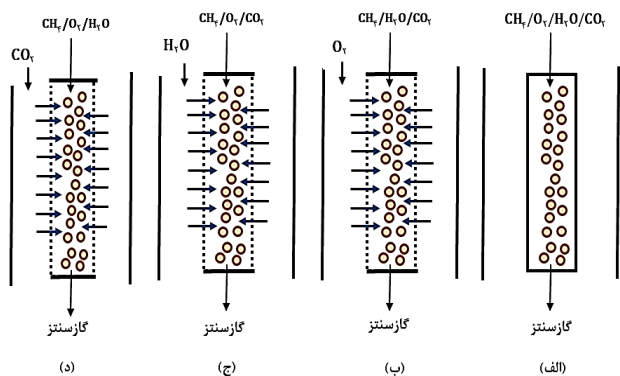
(۳) Steam reforming of methane

(۵) Differential evolution (DE)

(۲) Partial oxidation of methane

(۴) Dry reforming of methane

(۶) Fischer-Tropsch synthesis (FTS)



شکل ۱: نمایی از (الف) راکتور مرسوم، (ب) راکتور غشایی اکسیژن، (ج) راکتور غشایی بخار آب و (د) راکتور غشایی کربن دی اکسید

دو فرایند: (الف) سنتز متانول و واحد تبدیل گاز به مایع^۲ و (ب) سنتز مستقیم دی‌متیل اتر انجام می‌شود. در نهایت مقایسه‌ای بین سه ساختار راکتور غشایی و راکتور مرسوم تری ریفورمینگ در شرایط بهینه با در نظر گرفتن دمای گاز ورودی و دبی مولی متان یکسان، انجام خواهد گرفت.

توصیف فرایند

راکتور تری ریفورمینگ متان (راکتور مرسوم)

شکل ۱ (الف) نمایی از راکتور تری ریفورمینگ را نشان می‌دهد. این راکتور دارای ۱۸۴ لوله می‌باشد که به وسیله‌ی کاتالیست $\text{NiO-Mg/Ce-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ پر شده‌اند. ابعاد این کاتالیست‌ها 19×16 می‌باشد و از نوع 10-hole rings می‌باشند. این کاتالیست‌ها عملکرد مناسبی در کاهش کک‌گیری بر روی سطح کاتالیست و دیواره راکتور از خود نشان داده‌اند [۱۲]. هیچ انرژی بیرونی برای انجام واکنش‌های تری ریفورمینگ متان نیاز نیست و این راکتور در شرایط بی‌دررو عمل می‌کند.

راکتور غشایی تری ریفورمینگ متان

در راکتور غشایی تری ریفورمینگ متان، هر لوله‌ی راکتور مرسوم تری ریفورمینگ توسط غشای غیرگزینش‌پذیر سرامیکی میکرو-متخلخل پوشانده شده‌است. در این پژوهش سه نوع ساختار راکتور غشایی با نام راکتور غشایی اکسیژن، راکتور غشایی بخار آب و راکتور غشایی دی‌اکسید کربن که به ترتیب در شکل ۱ (ب)، (ج) و (د) نشان داده شده‌اند، در نظر گرفته شده‌است. در این سه ساختار راکتور غشایی به ترتیب اکسیژن، بخار آب و کربن دی‌اکسید از غشا عبور می‌کنند و در بستر کاتالیستی توزیع می‌شوند. بقیه‌ی اجزای خوراک به غیر از جزء توزیع‌شونده از قسمت ابتدای لوله وارد بستر کاتالیستی می‌شوند.

و دی‌اکسید کربن و دمای جریان ورودی به راکتور تری ریفورمینگ و همچنین دمای خوراک و جریان خنک‌کننده در راکتور دی‌متیل‌اتر به عنوان متغیرهای تصمیم‌گیری برای تولید بیشینه دی‌متیل‌اتر انتخاب شدند. نتیجه‌ها نشان داد استفاده از راکتور پیشنهاد شده در حالت بهینه می‌تواند میزان تولید دی‌متیل‌اتر را از $150/9$ به $243/5$ تن در روز افزایش دهد [۱۸].

از عواملی که مانع از کاربردی شدن تری ریفورمینگ متان در مقیاس صنعتی شده‌است می‌توان به غیر فعال شدن کاتالیست‌ها در اثر وجود نقطه داغ درون بستر کاتالیستی و وجود مخلوط گازهای قابل انفجار درون خوراک اشاره کرد. از این رو استفاده از راکتور غشایی به منظور توزیع خوراک در طول بستر کاتالیستی یک راهکار مناسب برای عبور از موانع ذکر شده‌است. یکی از اساسی‌ترین اهداف استفاده از راکتورهای غشایی رسیدن به بهره‌ی تولید و گزینش‌پذیری بیشتر محصول مورد نظر در واکنش‌های سری-موازی می‌باشد که در آن شیوه خوراک دهی با توزیع یک یا چند جزء در طول بستر از طریق غشاهای گزینش‌پذیر یا میکرو-متخلخل^۱ کنترل می‌شود [۱۹]. تنظیم درصد ترکیب اجزاء خوراک در بستر کاتالیستی یا به طور دقیق‌تر انتخاب مناسب‌ترین روش خوراک‌دهی جانبی در راکتور غشایی، قابلیت کنترل مسیر انجام واکنش و دستیابی به عملکرد بهتر راکتور را فراهم می‌آورد. افزون بر این خوراک‌دهی جانبی با جلوگیری از اختلاط مستقیم گازهای قابل انفجار می‌تواند به ایمنی بیشتر فرایند کمک کند.

اخیراً علی‌پور دهکردی و خادمی برای اولین بار راکتور تری ریفورمینگ متان با خوراک‌دهی جانبی از طریق غشاء میکرو-متخلخل را پیشنهاد دادند که در آنها اکسیژن، بخار آب یا دی‌اکسید کربن به عنوان واکنش‌دهنده در بستر کاتالیستی توزیع می‌شوند. عملکرد راکتور بر اساس تولید گاز سنتز مناسب برای فرایند سنتز مستقیم دی‌متیل‌اتر و متانول ارزیابی شده‌است. نتایج حاصل نشان می‌دهد استفاده از روش خوراک‌دهی جانبی برای واکنش تری ریفورمینگ متان می‌تواند مفید و امکان‌پذیر باشد [۲۰ - ۲۲]. بنابراین نیاز به یافتن شرایط بهینه برای استفاده از ساختار خوراک‌دهی جانبی برای این واکنش احساس می‌شود. در این مطالعه، که در ادامه‌ی پژوهش‌های پیشین انجام شده توسط همین گروه از نویسندگان می‌باشد، یک مدل ریاضی برای شناسایی متغیرهای موثر مانند فشار پوسته، ضخامت غشا و دبی مولی اجزای خوراک بر روی بهره‌ی هیدروژن ارایه می‌شود. سپس بهینه‌سازی با استفاده از الگوریتم تکامل تفاضلی با هدف بیشینه کردن بهره‌ی هیدروژن با در نظر گرفتن تولید گاز سنتز برای

(۱) Micro-porous

(۲) Gas to liquids

مدل سازی ریاضی

مدل سینتیکی

همان گونه که در جدول ۱ نشان داده شده است واکنش های (۱) تا (۴) برای توصیف فرایند تری ریفورمینگ متان در نظر گرفته شده اند. واکنش ریفورمینگ خشک متان یک واکنش غیرمستقل است و این واکنش را می توان از تفاضل واکنش (۱) و (۳) به دست آورد [۱۳]. زو و فرامنت معادله ی سرعتی در مقیاس آزمایشگاهی برای ریفورمینگ متان با بخار آب (واکنش های (۱) تا (۳)) بر روی کاتالیست نیکل ارایه دادند [۲۳]. همچنین تریوم و لام مدلی برای معادله ی سرعت واکنش اکسایش متان (واکنش (۴)) پیشنهاد دادند [۲۴]. مدل ارایه شده آن ها برای کاتالیست پالادیوم بوده و ضریب های تعادلی جذب برای کاتالیست نیکل اصلاح شدند [۲۵]. معادله های سرعت مربوط به واکنش (۱) - (۴) به ترتیب با معادله های (۵) تا (۸) بیان شده اند. ضریب های سینتیکی معادله ی سرعت را می توان با معادله های وانت هوف و آرنیوس^۱ که در معادله های (۱۰) تا (۱۲) آمده است، بیان کرد. متغیرهای این ضریب های سرعت توسط علی پور دهکردی و خادمی گزارش شده است [۲۰].

معادله های بقای جرم و انرژی

مدل سازی ریاضی یک بعدی ناهمگن برای بدست آوردن غلظت اجزا و توزیع دما در داخل بستر کاتالیستی با در نظر گرفتن مقاومت انتقال جرم و گرما انجام شده است. برای ساده سازی مدل، فرضیات زیر در نظر گرفته شد:

- ضریب تراکم پذیری گاز در شرایط دمای بالا و فشار خوراک با استفاده از معادله ی حالت پنگ-رابینسون^۲ برابر با ۱/۰۰۱۹ به دست آمده است، بنابراین محاسبه ی چگالی گاز با استفاده از قانون گاز ایده آل فرض قابل قبولی می باشد.
- از آنجایی که عدد بدون بعد پکلت^۳ برای جریان خوراک ورودی به راکتور (برابر با ۷۴۵۱) بزرگتر از ۱۰۰ می باشد، بنابراین می توان از نفوذ در راستای محور در مقابل حرکت توده ای گاز چشم پوشی کرد [۲۶].
- همه راکتورها در شرایط پایا کار می کنند.
- تخلخل بستر در راستای شعاعی و محوری ثابت می باشد.

چن و همکاران [۱۰] نشان دادند نتیجه های به دست آمده از مدل سازی دوبعدی راکتور تری ریفورمینگ متان نزدیک به نتایج حاصل از مدل سازی یک بعدی ارایه شده توسط عرب ابوسعدی و همکاران [۱۲] می باشد. این سازگاری استفاده از مدل یک بعدی برای هدف های بهینه سازی برای کاهش زمان محاسبات را توجیه می کند. بنابراین از مدل سازی یک بعدی برای برآورد رفتار راکتور استفاده شده است.

جدول ۱: معادله های سرعت و ضرایب سینتیکی برای واکنش های تری ریفورمینگ متان

واکنش های تری ریفورمینگ متان	
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H_{298} = 206 \text{ kJ/mol}$ (۱)
$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$	$\Delta H_{298} = 164/9 \text{ kJ/mol}$ (۲)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H_{298} = -41/1 \text{ kJ/mol}$ (۳)
$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$	$\Delta H_{298} = -80.2/7 \text{ kJ/mol}$ (۴)
معادله های سرعت واکنش	
$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{1/2}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_I} \right) \times \frac{1}{\phi}$	(۵)
$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{1/2}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{II}} \right) \times \frac{1}{\phi^2}$	(۶)
$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{III}} \right) \times \frac{1}{\phi^2}$	(۷)
$r_4 = \frac{k_{4a} P_{CH_4} P_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{O_2} P_{O_2})^2} + \frac{k_{4b} P_{CH_4} P_{O_2}}{1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{O_2} P_{O_2}}$	(۸)
$\phi = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	(۹)
ضریب های معادله سرعت	
$K_i = k_{0i} \exp \left(- \frac{\Delta H_i}{RT} \right)$ i = CH ₄ , CO, H ₂ , H ₂ O, CH ₄ ^C , O ₂ ^C	(۱۰)
$K_n = \exp \left(\frac{A_n}{T_s} + B_n \right)$ n = I, II, III	(۱۱)
$k_j = k_{0j} \exp \left(- \frac{E_j}{RT} \right)$ j = ۱, ۲, ۳, ۴a, ۴b	(۱۲)

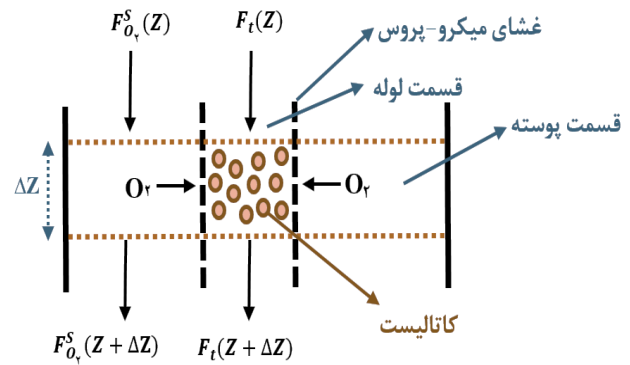
- در راکتور مرسوم تری ریفورمینگ هدر رفت انرژی در نظر گرفته نشده و راکتور عایق می باشد.
- به دلیل اختلاف فشار مثبت بین پوسته و لوله از عبور گاز از لوله به پوسته چشم پوشی شده است.
- از آنجایی که عدد بدون بعد بایوت^۴ کوچک تر از ۰/۱ می باشد، بنابراین از گرادیان دما درون کاتالیست صرف نظر شده است [۲۷].
- با در نظر گرفتن فرض های بالا یک المان دیفرانسیلی Δz در راستای محور برای به دست آوردن معادله های جرم و انرژی در نظر گرفته شده است. شکل ۲ یک نمونه از المان دیفرانسیلی در راکتور غشایی اکسیژن را نمایش می دهد. معادله های بقای جرم و انرژی برای محاسبه ی مقاومت درون ذره ای برای واکنش های (۱) تا (۴)، با استفاده از مدل گاز غبار آلوده^۵ محاسبه شد [۲۸، ۲۹].

(۱) Arrhenius and Van't Hoff relations
(۳) Peclet Number
(۵) Effectiveness factor

(۲) Peng-Robinson
(۴) Biot Number

جدول ۲: معادله‌های بقای جرم و انرژی برای فاز جامد و سیال، نرخ عبور جزء از غشا و افت فشار

شماره	تعریف	معادله
	معادله‌های بقای جرم و انرژی برای فاز جامد	
(۱۳)		$a_v k_{gi} C_t (y_i^t - y_{is}) + \rho_B \sum_{j=1}^f \eta_j v_{i,j} T_j = 0$
(۱۴)		$a_v h_f (T^t - T_s) + \rho_B \sum_{j=1}^f \eta_j r_j (-\Delta H_{Rj}) = 0$
	معادله‌های بقای جرم و انرژی برای فاز سیال در داخل لوله	
(۱۵)		$-\frac{1}{NA_c} \frac{\partial (F_t y_i^t)}{\partial z} + a_v k_{gi} C_t (y_{is} - y_i^t) + \epsilon \beta_i \frac{J_i}{D_i} = 0$
(۱۶)		$\begin{aligned} &-\frac{1}{NA_c} \frac{\partial (F_t c_{p,mix} T^t)}{\partial z} + a_v h_f (T_s - T^t) \\ &+ \frac{\epsilon \alpha U}{D_i} (T^s - T^t) \\ &+ \frac{\epsilon \beta_i}{D_i} \int_{T^s}^{T^t} J_i c_{pi} dT = 0 \end{aligned}$
	معادله‌های بقای جرم و انرژی برای فاز سیال در داخل پوسته	
(۱۷)		$\frac{\partial F_i^s}{\partial z} + N \pi D_i J_i = 0$
(۱۸)		$\begin{aligned} &\frac{\partial (F_i^s c_{pi} T^s)}{\partial z} + N U \pi D_i (T^s - T^t) \\ &+ N \pi D_i \int_{T^s}^{T^t} J_i c_{pi} dT = 0 \end{aligned}$
	نرخ عبور از غشای میکرو-متخلخل [۲۹].	
(۱۹)		$J_i = \frac{-1}{RT_m} \left[\frac{D_i^e}{\delta} (P_i^t - P_i^s) + \frac{B_0}{\delta \mu_i} P_i^s (P^t - P^s) \right]$
(۲۰)		$\frac{1}{D_i^e} = \frac{1}{D_{im}} + \frac{1}{D_{i,k}^e}$
(۲۱)		$D_{i,k}^e = K_0 \sqrt{\frac{\lambda RT}{\pi M_i}}$
(۲۲)		$K_0 = \frac{2}{3} r_p \frac{\epsilon_m}{\tau}$
(۲۳)		$B_0 = \frac{1}{\lambda} r_p \frac{\epsilon_m}{\tau}$
	افت فشار [۲۰].	
(۲۴)		$\frac{dP^t}{dz} = \gamma \delta \cdot \frac{(1 - \epsilon_B) \gamma \mu u_g}{\epsilon_B^{\gamma} d_p^{\gamma}} + \frac{1}{\gamma \delta} \frac{(1 - \epsilon_B) u_g \gamma \rho}{\epsilon_B^{\gamma} d_p}$



شکل ۲: المان دیفرانسیلی Δz در راستای محور راکتور غشایی اکسیژن

در معادله‌های (۱۵) و (۱۶) ضریب β_i برای جزء عبوری از غشا برابر با یک و برای سایر اجزاء و راکتور مرسوم تری ریفرمینگ برابر با صفر می‌باشد. همچنین ضریب α در معادله‌ی (۱۶) برای راکتور مرسوم تری ریفرمینگ برابر با صفر است چون راکتور در شرایط بی‌دررو عمل می‌کند و برای راکتورهای غشایی به‌خاطر وجود انتقال گرما بین پوسته و لوله برابر با یک می‌باشد. در معادله‌های (۱۷) و (۱۸)، N نشان دهنده‌ی تعداد لوله و i مشخص کننده‌ی اکسیژن، بخار آب و کربن دی‌اکسید در هر ساختار می‌باشد. معادله‌های (۱۹) تا (۲۳)، مدل گاز غبارآلود برای محاسبه‌ی نرخ عبور جزء از غشاء متخلخل را نشان می‌دهد [۳۰]. به‌طور معمول، انتقال جرم یک جزء از غشاهای متخلخل بر پایه قانون فیک و دارسی^۱ بیان می‌شود. بر اساس این مفهوم شار عبوری جزء از غشا از مکانسیم‌های نفوذ نادن و جریان کرانرو پیروی می‌کند. شار عبوری از غشا به ساختار روزنه‌ها، فشار، دما و گاز قابل انتقال بستگی دارد. در این شرایط نرخ عبور گاز از غشاء بر اساس معادله (۱۹) محاسبه می‌شود. در معادله‌ی (۱۹) ضریب $\frac{B_0}{\delta \mu_i}$ توصیف کننده-ی متغیر عبوردهی موثر می‌باشد که به گرانشی گاز بستگی دارد؛ همچنین ضریب نفوذ نادن جزء i می‌باشد که به دما و جرم ملکولی جزء عبور کننده از غشاء بستگی دارد [۳۱]. معادله‌ی افت فشار (معادله‌ی (۲۴)) توسط رابطه‌ی ارگان^۲ بیان شده است [۲۰]. همچنین برای تکمیل مدل‌سازی انجام شده به روابط ساختاری مانند ضریب انتقال جرم و گرما نیاز است که توسط علی‌پور دهکردی و خادمی گزارش شده است [۲۰].

شرایط مرزی

فشار، درصد ترکیب اجزا و دمای خوراک ورودی به لوله به عنوان شرایط مرزی بخش لوله، و دبی جزء توزیع شونده و دمای گاز ورودی به پوسته به عنوان شرایط مرزی بخش پوسته در نظر گرفته شده است که به‌صورت خلاصه به شرح زیر می‌باشند:

(۱) Dusty gas model

(۳) Ergun equation

(۲) Fick's and Darcy's law

فیزیکی به غشا آسیدی نمی‌رساند [۳۶]. بطور کلی، قیدهای استفاده شده برای بهینه‌سازی از قرار زیر می‌باشند:

$$\begin{cases} 2/0 < \text{نسبت } H_2/CO < 1/5 \\ 1/2 < \text{نسبت } H_2/CO < 1/0 \end{cases} \quad (27)$$

تبدیل گاز به مایع برای واحد سنتز
مستقیم دی‌متیل اتر

$$\% 11/54 > \text{میزان تبدیل دی‌اکسید کربن} \quad (28)$$

$$T_s < 1700 \text{ K} \quad (29)$$

برای حل این مسئله، روش پنالتی به کار برده شده است که در آن مسئله‌ای که دارای قیدهای می‌باشد به یک مسئله بدون قید تبدیل می‌شود و در این حالت جواب‌ها به طور ایده‌آل به سمت جواب‌های مسئله اصلی همگرا می‌شوند. مسئله بدون قید به وسیله‌ی اضافه کردن جمله‌ای به نام تابع پنالتی^۲ به تابع هدف شکل می‌گیرد. تابع پنالتی از حاصلضرب متغیر پنالتی^۳ (برابر با 10^7) در میزان تجاوز از قید مورد نظر حاصل خواهد شد. تابع در نظر گرفته شده برای مسئله‌ی بهینه‌سازی با اعمال تابع پنالتی به صورت زیر می‌باشد.

$$f = -(\text{تابع هدف}) + 10^7 \sum_{i=1}^f G_i^T \quad (30)$$

کمیته کردن

که در آن

$$\left\{ \begin{aligned} G_1 &= \text{بیشینه} \{0, (1/5 - H_2/CO)\} \\ G_2 &= \text{بیشینه} \{0, (H_2/CO - 1/0)\} \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

برای فرایند تولید متانول و واحد تبدیل گاز به مایع

$$\left\{ \begin{aligned} G_3 &= \text{بیشینه} \{0, (1/0 - H_2/CO)\} \\ G_4 &= \text{بیشینه} \{0, (H_2/CO - 1/2)\} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

برای واحد سنتز مستقیم دی‌متیل اتر

$$G_5 = \text{بیشینه} \{0, (0/1154 - \text{میزان تبدیل دی‌اکسید کربن})\} \quad (33)$$

$$G_6 = \text{بیشینه} \{0, (T_s - 1700)\} \quad (34)$$

جمله‌های درجه‌ی دوم پنالتی در زمانی که قیدهای مسئله نقض می‌شوند در تابع پنالتی ظاهر می‌شوند و در سایر موارد که قیدهای برقرار هستند

$$\text{at } z = 0 \quad \begin{cases} F_i^s = F_{i0}^s & T^s = T_0^s \\ y_i^t = y_{i0}^t & T^t = T_0^t \quad P^t = P_0^t \end{cases} \quad (25)$$

در بخش پوسته
در بخش لوله

که در آن i مربوط به جزء اکسیژن، بخار آب و کربن دی‌اکسید به ترتیب در بخش پوسته‌ی راکتورهای غشایی اکسیژن، بخار آب و کربن دی‌اکسید؛ و مربوط به اجزاء دیگر خوراک در بخش لوله‌ی راکتورها می‌باشد.

بهینه‌سازی

الگوریتم تکامل تفاضلی

در این پژوهش، الگوریتم تکامل تفاضلی به عنوان یک روش بهینه‌سازی تصادفی برای پیدا کردن شرایط عملیاتی بهینه هر چهار ساختار راکتور انتخاب شده است. از برتری‌های استفاده از این روش نسبت به سایر روش‌های دیگر بهینه‌سازی، می‌توان به پیدا کردن نقطه کمینه مطلق بدون توجه به مقدارهای جمعیت اولیه، همگرایی در کم‌ترین زمان، و استفاده از تعداد معدودی متغیر کنترل کننده اشاره کرد. روش الگوریتم تکامل تفاضلی، شبه کد و راهنمای کلی برای انتخاب متغیرهای کنترل کننده‌ی این روش در پژوهش بابو و انگیرا ذکر شده است [۳۲، ۳۳].

فرمولاسیون مسئله‌ی بهینه‌سازی

در این پژوهش بیشینه کردن بهره‌ی هیدروژن به عنوان تابع هدف^۱ در نظر گرفته شده است.

$$\text{بهره‌ی هیدروژن} = \text{تابع هدف} \quad (26)$$

از آنجایی که هدف این پژوهش تولید گاز سنتز مناسب برای الف) تولید متانول و فرایند تبدیل گاز به مایع و ب) سنتز مستقیم دی‌متیل اتر می‌باشد، نسبت هیدروژن به منواکسیدکربن در گاز خروجی به ترتیب برای حالت الف و ب باید در بازه‌ی $1/5$ تا 2 [۳۴] و 1 تا $1/2$ [۳۵] باشد. از لحاظ محیط زیستی میزان تبدیل دی‌اکسید کربن در خروجی راکتور نباید از میزان تبدیل کربن دی‌اکسید در خروجی راکتور مرسوم تری ریفرمینگ ($11/54\%$) گزارش شده توسط علی پور دهکردی و خادمی [۲۰] کمتر باشد. همچنین دمای کاتالیست برای جلوگیری از غیر فعال شدن کاتالیست‌ها در طول راکتور، نباید از 1700 کلوین بالاتر برود [۱۲]. قابل ذکر است که نقطه‌ی ذوب اکثر غشاهای سرامیکی بالای 2000 درجه‌ی سلسیوس می‌باشد (به‌طور مثال 4 ± 2050 درجه سلسیوس برای غشای سرامیکی از جنس $(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ ، بنابراین دمای گاز زیر 1700 کلوین به‌طور

(۱) Objective function

(۳) Penalty parameter

(۲) Penalty function

جدول ۳: بازه‌ی بالا و پایین متغیرهای تصمیم‌گیری برای هر ساختار راکتور

توضیحات	حد بالا	حد پایین	متغیرهای تصمیم‌گیری
برای راکتور مرسوم و راکتورهای غشایی اکسیژن و دی‌اکسیدکربن	۴	۱	نسبت H_2O/CH_4
برای راکتور مرسوم و راکتورهای غشایی اکسیژن و بخار آب	۴	۱	نسبت CO_2/CH_4
برای راکتور مرسوم و راکتورهای غشایی بخار آب و دی‌اکسیدکربن	۰/۶۵	۰/۳۵	نسبت O_2/CH_4
برای راکتورهای غشایی اکسیژن، بخار آب و دی‌اکسیدکربن	۲۵	۲۰	P^s (bar)
برای راکتورهای غشایی اکسیژن، بخار آب و دی‌اکسیدکربن	۳	۰/۲۵	δ (mm)

جدول ۴: شرایط عملیاتی و ابعاد راکتور در شرایط مبنا برای هر چهار ساختار راکتور [۱۲]

مقدار	متغیر
	نسبت‌های مولی اجزای خوراک
۱/۳۳	CO_2/CH_4
۰/۰۰۰۵۳	CO/CH_4
۰/۰۸۲	H_2/CH_4
۰/۴۷	O_2/CH_4
۰/۰۰۰۵۳	N_2/CH_4
۲/۴۷	H_2O/CH_4
	شرایط عملیاتی
۱۱۰۰	دمای ورودی (کلوین)
۲۰	فشار ورودی (بار)
۹۱۲۹/۶	دبی خوراک (کیلو مول بر ساعت)
	ابعاد
۱۸۴	تعداد لوله
۰/۱۲۵	قطر داخلی لوله‌ها (متر)
۲	طول لوله (متر)
۲/۵	قطر پوسته (متر)

نتیجه‌ها و بحث

حالت مبنا

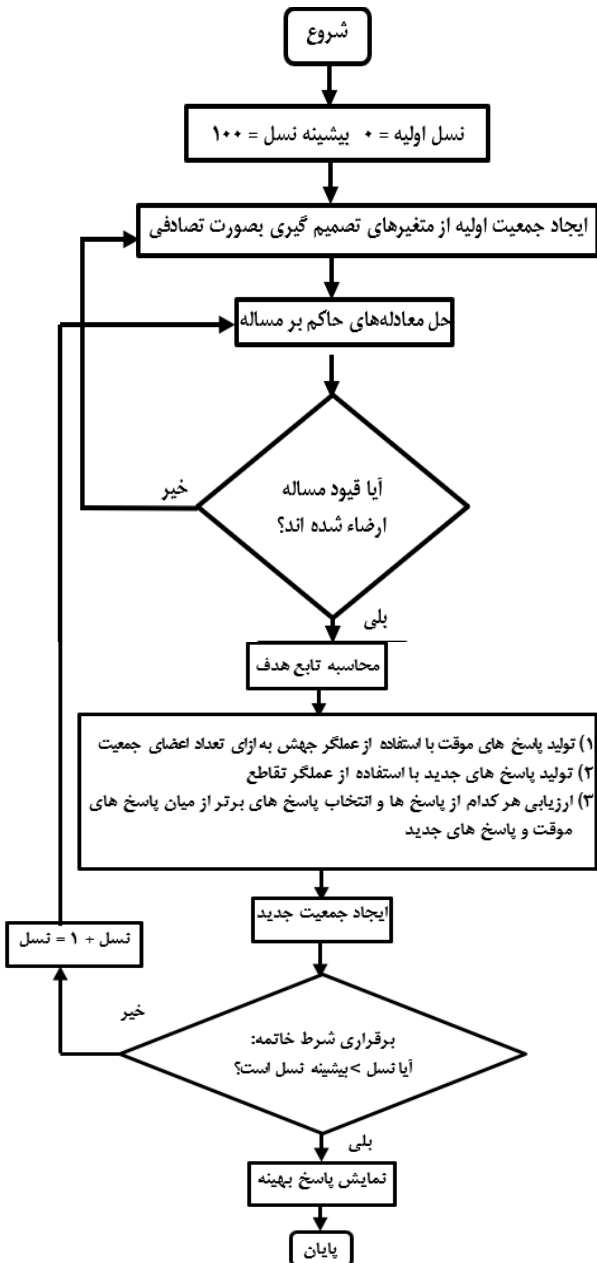
یک حالت مبنا به عنوان مرجع برای سنجش رفتار ساختارهای گوناگون راکتور در نظر گرفته شده‌است. شرایط عملیاتی و ابعاد راکتور برای هر چهار ساختار راکتور در جدول ۴ آورده شده‌است.

این جمله‌ها مقادیر صفر خواهند داشت. پنج متغیر شامل نسبت‌های O_2/CH_4 ، CO_2/CH_4 ، H_2O/CH_4 در ورودی راکتور، فشار پوسته و ضخامت غشا به عنوان متغیرهای تصمیم‌گیری^۱ انتخاب شده‌اند. بازه‌های بالا و پایین این متغیرها با در نظر گرفتن شرایط عملیاتی و محدودیت‌های ایمنی در جدول ۳ آورده شده‌اند. بازه‌های در نظر گرفته شده برای نسبت‌های O_2/CH_4 ، CO_2/CH_4 ، H_2O/CH_4 بر اساس جلوگیری از تشکیل کک و غیر فعال شدن کاتالیست و کاهش هزینه‌ها انتخاب شده‌اند. کاهش نسبت H_2O/CH_4 در فرایند، موجب افزایش کک‌گیری و افزایش این نسبت منجر به افزایش هزینه‌ها می‌شود. افزایش نسبت O_2/CH_4 باعث رخ دادن واکنش اکسایش کامل متان می‌شود که منجر به تولید کربن دی‌اکسید در فرایند می‌شود و از لحاظ زیست محیطی مناسب نمی‌باشد و همچنین کاهش نسبت O_2/CH_4 در سامانه باعث کاهش انرژی آزاد شده از اکسایش متان می‌شود و این امر کاهش میزان تبدیل متان در سامانه را به دنبال خواهد داشت. حد پایینی فشار پوسته نباید از فشار لوله کمتر باشد و حد بالا با توجه به کاهش در مصرف انرژی انتخاب شده است. از آنجایی که حسین و همکاران [۳۷] در سامانه‌ی آزمایشگاهی خود از غشاء سرمایی با ضخامت ۰/۲۵ میلی‌متر استفاده کردند، در این پژوهش حد پایین برای ضخامت غشا ۰/۲۵ میلی‌متر و حد بالا برای آن بدون هیچگونه پیش فرضی انتخاب شده است. باید خاطر نشان کرد که برای مقایسه این چهار ساختار در شرایط بهینه، متغیرهایی که بر خوراک‌دهی جانبی تأثیرگذار هستند به عنوان متغیرهای تصمیم‌گیری انتخاب شده‌اند و سایر متغیرها همانند فشار گاز ورودی به بخش لوله، دمای گاز خوراک و جرم کاتالیست ثابت در نظر گرفته شده‌اند.

روش حل عددی

معادله‌های در نظر گرفته شده برای شبیه‌سازی شامل مجموعه معادله‌های جبری مانند رابطه‌های ساختاری (ضریب انتقال گرما و جرم، ویژگی‌های فیزیکی و ...) و معادله‌های دیفرانسیل معمولی مانند معادله‌های بقای جرم و انرژی می‌باشد. نخست معادله‌های دیفرانسیل معمولی با روش تقریب تفاضل محدود پسر و به مجموعه معادله‌های غیرخطی جبری تبدیل شده، سپس طول راکتور به ۵۰۰ قسمت مجزا تقسیم و مجموعه‌ی معادله‌های جبری در هر قسمت با روش نیوتن-رافسون در محیط نرم‌افزار متلب ۲۰۱۵ حل شدند. شکل ۳ نمایی از نمودار جریان الگوریتم تکامل تفاضلی برای بهینه سازی راکتور تری ریفرورینگ را نشان می‌دهد.

(۱) Decision variables



شکل ۳: نمایی از نمودار جریان الگوریتم تکامل تفاضلی برای بهینه سازی راکتور

آنالیز حساسیت

در این بخش تأثیر متغیرهای گوناگون مانند فشار پوسته، ضخامت غشا و شدت جریان مولی اجزای خوراک بر روی بهره‌ی هیدروژن و نسبت هیدروژن به کربن منو اکسید در شرایط حالت مبنا برای انتخاب متغیرهای تصمیم‌گیری بررسی شده‌است. سپس مقایسه‌ای بین ساختارهای گوناگون خوراک‌دهی در شرایط بهینه در حالت دبی مولی یکسان متان در ورودی انجام می‌شود.

ابعاد راکتور و کاتالیست در نظر گرفته شده در این مطالعه، مشابه راکتور صنعتی ریفورمینگ متان با بخار آب در واحد تولید متانول پتروشیمی زاگرس، عسلویه، ایران می‌باشد که توسط عرب ابوسعلی و همکاران گزارش شده است [۱۲]. افزون بر این، غشاء سرامیکی مورد استفاده در هر سه ساختار راکتور از جنس آلفا-آلومینا با قطر روزه‌ها $9/3 \times 10^{-8}$ متر و نسبت تخلخل به انحاء $0/3$ می‌باشد [۳۱]. با توجه به پژوهشات صورت گرفته توسط یوچنیل و همکاران، امکان نفوذ اجزاء گوناگون مانند هیدروژن، هلیوم، اکسیژن، دی‌اکسید کربن و پروپان از این غشاء وجود دارد [۳۱]؛ بنابراین این نوع غشای متخلخل قابلیت استفاده برای عبوردهی اجزای مورد مطالعه در این پژوهش را داراست. از ویژگی‌های این نوع غشاها می‌توان به عبوردهی بالا، پایداری گرمایی و شیمیایی اشاره کرد [۳۸]. در شرایط مبنا، فشار پوسته برابر با ۲۴ بار در نظر گرفته شده است.

با اعمال روش حل عددی، توزیع دمای گاز و دبی مولی اجزای شیمیایی در طول بستر راکتور مرسوم، راکتور غشایی اکسیژن، بخار آب و کربن دی‌اکسید به‌دست می‌آید. همچنین نسبت هیدروژن به کربن منو اکسید، میزان تبدیل متان و کربن دی‌اکسید و بهره‌ی هیدروژن برای توصیف عملکرد راکتور، به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$H_2/CO \text{ نسبت} = \frac{F_{H_2}}{F_{CO}} \quad (35)$$

$$\text{میزان تبدیل کربن دی‌اکسید} = \frac{F_{CO_2,0} - F_{CO_2}}{F_{CO_2,0}} \quad (36)$$

$$\text{میزان تبدیل متان} = \frac{F_{CH_4,0} - F_{CH_4}}{F_{CH_4,0}} \quad (37)$$

$$\text{بهره‌ی هیدروژن} = \frac{F_{H_2} - F_{H_2,0}}{F_{CH_4,0}} \quad (38)$$

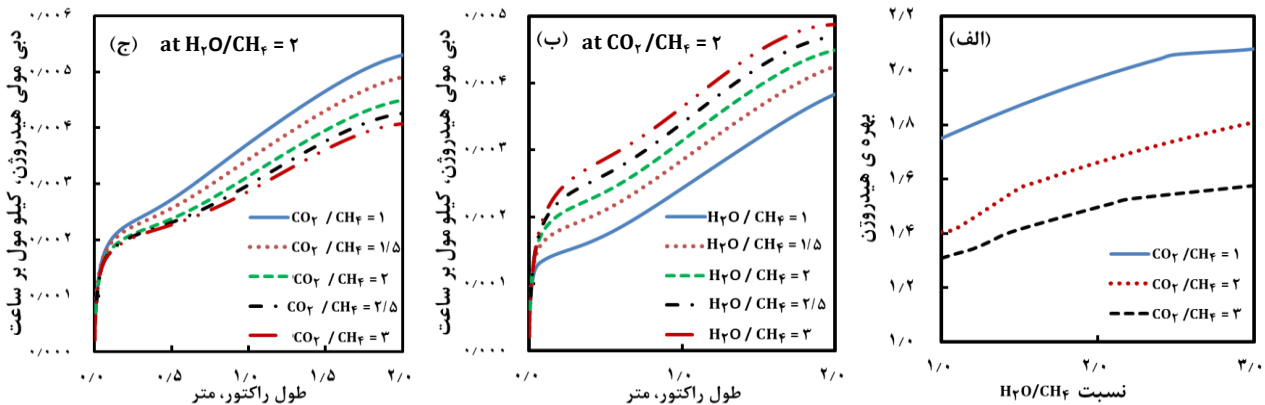
اعتبار سنجی

برای اطمینان از درستی مدل ریاضی ارائه شده، نتیجه‌های شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی کانگ و همکاران [۳۹] برای تری ریفورمینگ متان در شرایط نسبت‌های مولی خوراک برابر با $CH_4:CO_2:O_2:H_2O = 1:1:0:1:1$ و $GHSV = 10,000 h^{-1}$ و قطر داخلی لوله برابر با ۷ میلی‌متر بر روی کاتالیست نیکلی مقایسه شد. همانطور که در جدول ۵ دیده می‌شود بین نتیجه‌های شبیه‌سازی و داده‌های آزمایشگاهی تطابق مناسبی وجود دارد. از این رو مدل ریاضی ارائه شده می‌تواند برای شبیه‌سازی راکتورهای غشایی و راکتور مرسوم استفاده شود.

جدول ۵: مقایسه نتیجه‌های شبیه‌سازی و داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده توسط کانگ و همکاران برای راکتور تری ریفرمینگ متان [۳۹].

متغیر	دمای خوراک					
	۱۰۲۳ کلوین			۱۱۲۳ کلوین		
	داده آزمایشگاهی	نتایج شبیه‌سازی	درصد خطا*	داده آزمایشگاهی	نتایج شبیه‌سازی	درصد خطا*
میزان تبدیل متان	۹۷/۹	۹۸/۷	۰/۸۱ %	۹۹/۹۹	۹۹/۹	۰/۰۹ %
درصد مولی کربن دی اکسید	۱۲/۹۴	۱۳/۲	۲/۰۰ %	۱۰/۷۱	۱۰/۹	۱/۷۷ %
درصد مولی کربن مونواکسید	۳۰/۷	۳۰/۳۴	۰/۵۹ %	۳۳/۹	۳۲/۶	۳/۹۵ %
درصد مولی هیدروژن	۵۴/۳	۵۴/۸	۰/۹۲ %	۵۵/۰۲	۵۳/۹	۲/۰۳ %

$$\text{درصد خطا}^* = \left(\frac{\text{داده‌های آزمایشگاهی} - \text{نتایج شبیه‌سازی}}{\text{داده‌های آزمایشگاهی}} \right) \times 100$$

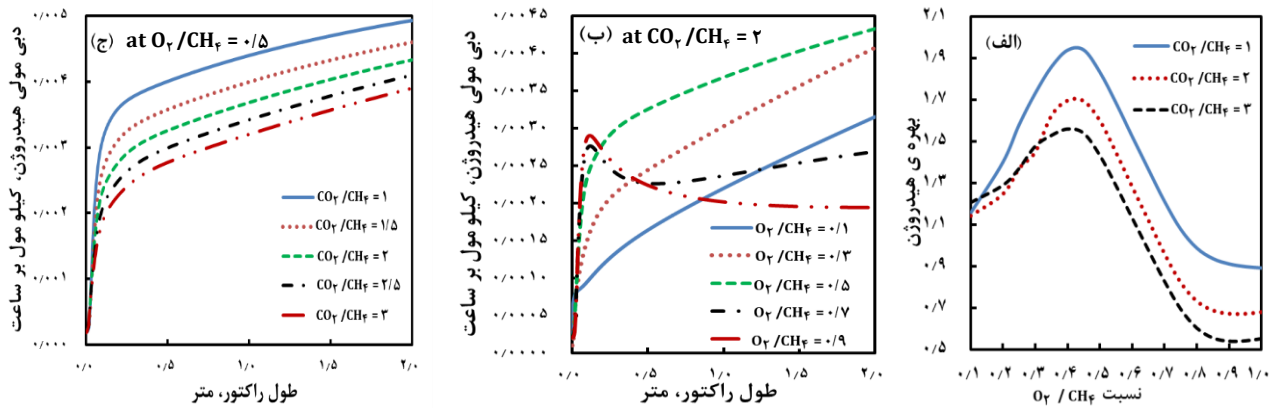


شکل ۴: تأثیر الف) نسبت‌های $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ و CO_2/CH_4 بر روی بهره‌ی هیدروژن، ب) نسبت $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ بر روی توزیع دبی مولی هیدروژن و ج) نسبت CO_2/CH_4 بر روی توزیع دبی مولی هیدروژن در راکتور غشایی اکسیژن

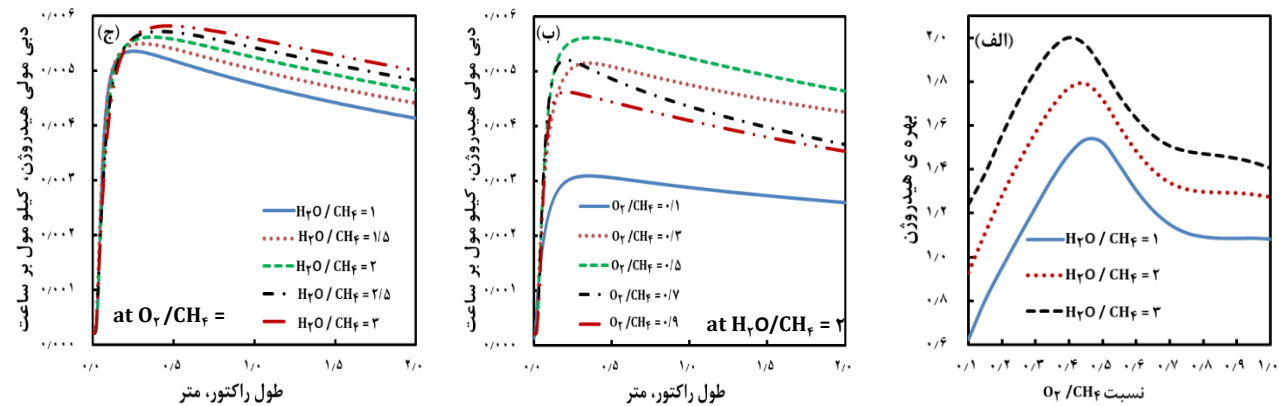
تأثیر متغیرهای گوناگون بر بهره‌ی هیدروژن

در این بخش تأثیر دبی مولی اجزای خوراک در لوله بر بهره‌ی هیدروژن در راکتورهای غشایی بررسی شده‌است. همان‌گونه که در نمودار ۴(الف) دیده می‌شود میزان بهره‌ی هیدروژن در خروجی راکتور غشایی اکسیژن نسبت به $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ در نسبت‌های گوناگون CO_2/CH_4 رسم شده‌است. با افزایش نسبت $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ از ۱ به ۳، بهره‌ی هیدروژن افزایش می‌یابد. این افزایش بهره‌ی هیدروژن به دلیل پیشرفت واکنش‌های (۱) تا (۳) با افزایش میزان بخار آب در راکتور می‌باشد. برای روشن شدن این موضوع توزیع دبی مولی هیدروژن در طول راکتور در نسبت‌های گوناگون $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ در نمودار ۴(ب) رسم شده‌است. توزیع شدت جریان مولی هیدروژن با افزایش میزان بخار آب به سمت بالا حرکت می‌کند. همچنین همان‌گونه که در شکل ۴(الف) نشان داده شده‌است بهره‌ی هیدروژن با افزایش نسبت CO_2/CH_4 کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل حساس بودن واکنش انتقال آب-گاز به غلظت کربن دی اکسید می‌باشد. این موضوع در شکل ۴(ج) نیز دیده می‌شود و با افزایش مقدار کربن دی اکسید توزیع دبی مولی هیدروژن به سمت پایین حرکت می‌کند. در شکل‌های ۴(ب) و ۴(ج) دیده می‌شود که

نخستین راکتور دبی مولی هیدروژن به دلیل تولید هیدروژن از واکنش‌های ریفرمینگ متان با بخار آب، به سرعت افزایش می‌یابد. پس از آن دبی هیدروژن به دلیل کاهش سرعت واکنش‌های ریفرمینگ متان بخاطر کاهش متان در راکتور به آرامی افزایش پیدا می‌کند. شکل ۵(الف) تأثیر نسبت‌های O_2/CH_4 و CO_2/CH_4 را بر روی بهره‌ی هیدروژن در خروجی راکتور غشایی بخار آب نشان می‌دهد. از آنجاییکه واکنش‌های ریفرمینگ متان با بخار آب گرماگیر می‌باشند، بنابراین با افزایش نسبت O_2/CH_4 و افزایش دمای گاز ناشی از اکسایش کامل متان (واکنش (۴))، سرعت انجام این واکنش‌ها و تولید هیدروژن افزایش می‌یابد. پس از آن یک روند کاهشی به دلیل افزایش سهم واکنش اکسایش کامل متان نسبت به واکنش‌های ریفرمینگ متان با بخار آب و همچنین فعال‌تر شدن واکنش برگشت انتقال آب-گاز با افزایش دما، صورت می‌گیرد. برای درک بهتر، رفتار توزیع دبی مولی هیدروژن در طول بستر در نسبت‌های O_2/CH_4 گوناگون رسم شده‌است (نمودار ۵(ب)). نخستین راکتور، شدت جریان مولی هیدروژن به سبب واکنش‌های ریفرمینگ متان با افزایش نسبت O_2/CH_4 شروع به افزایش می‌کند. در ادامه، در بازه‌ی نسبت O_2/CH_4



شکل ۵: تأثیر الف) نسبت‌های O_2/CH_4 و CO_2/CH_4 بر روی بهره‌ی هیدروژن، ب) نسبت O_2/CH_4 بر روی توزیع دبی مولی هیدروژن و ج) نسبت CO_2/CH_4 بر روی توزیع دبی مولی هیدروژن در راکتور غشایی بخار آب

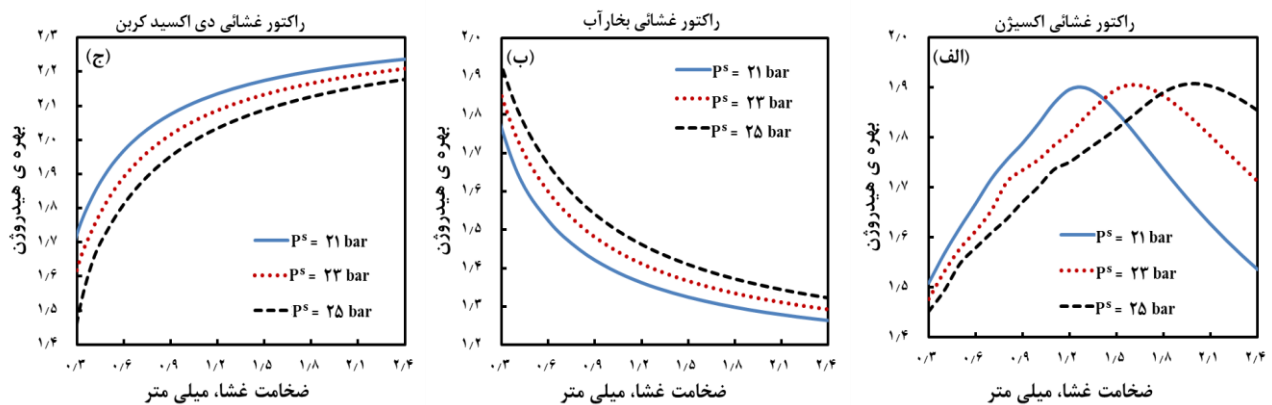


شکل ۶: تأثیر الف) نسبت‌های O_2/CH_4 و H_2O/CH_4 بر روی بهره‌ی هیدروژن، ب) نسبت O_2/CH_4 بر روی توزیع دبی مولی هیدروژن و ج) نسبت H_2O/CH_4 بر روی توزیع دبی مولی هیدروژن در راکتور غشایی کربن دی اکسید

کاهش نسبت H_2O/CH_4 از ۳ به ۱ باعث کاهش بهره‌ی هیدروژن و انتقال نقطه‌ی بیشینه به سمت راست می‌شود. برای فهمیدن بهتر نمودار ۶الف)، توزیع شدت جریان هیدروژن در نسبت‌های گوناگون O_2/CH_4 و H_2O/CH_4 در طول بستر کاتالیستی راکتور غشایی کربن دی اکسید به ترتیب در شکل ۶ب) و ۶ج) رسم شده است. نخستین راکتور به دلیل واکنش‌های ریفرمینگ، شدت جریان هیدروژن به سرعت افزایش می‌یابد و یک نقطه‌ی بیشینه تشکیل می‌شود. پس از آن به دلیل توزیع کربن دی اکسید در بستر به وسیله‌ی غشا، واکنش برگشت انتقال آب - گاز واکنش غالب در سامانه می‌باشد و روند کاهشی برای توزیع دبی هیدروژن در بستر دیده می‌شود. در شکل ۶ب)، افزایش نسبت O_2/CH_4 از ۱/۱ به ۰/۵ باعث حرکت نقطه‌ی بیشینه توزیع دبی مولی هیدروژن به سمت بالا می‌شود. این امر نشان‌دهنده‌ی افزایش تولید هیدروژن بواسطه‌ی واکنش‌های ریفرمینگ می‌باشد. سپس نقطه‌ی بیشینه توزیع دبی مولی هیدروژن به سمت پایین

بین ۰/۱ تا ۰/۵ روند افزایشی دیده می‌شود ولی برای نسبت‌های O_2/CH_4 بالاتر از ۰/۵ دبی مولی هیدروژن دچار روند نزولی می‌شود. دلیل این موضوع واکنش اکسایش کامل متان و واکنش برگشت انتقال آب-گاز می‌باشد. افزایش نسبت O_2/CH_4 بالاتر از ۰/۸، تأثیر چندانی بر روی بهره‌ی هیدروژن ندارد. بیشترین بهره‌ی هیدروژن در نسبت‌های گوناگون CO_2/CH_4 در نسبت O_2/CH_4 برابر با ۰/۴۵ به دست می‌آید. دلیل کاهش بهره‌ی هیدروژن با نسبت CO_2/CH_4 (نمودار شکل ۵الف) دیده شود) همانند دلیل‌های گفته شده برای راکتور غشایی اکسیژن می‌باشد. در این راستا، در شکل ۵ج) توزیع دبی مولی هیدروژن در نسبت‌های گوناگون CO_2/CH_4 رسم شده است. این پروفایل با افزایش نسبت CO_2/CH_4 به سمت پایین حرکت می‌کند.

شکل ۶الف) تأثیر O_2/CH_4 و H_2O/CH_4 را بر روی بهره‌ی هیدروژن در راکتور غشایی کربن دی اکسید نشان می‌دهد. بهره‌ی هیدروژن نخست با افزایش نسبت O_2/CH_4 افزایش و سپس کاهش می‌یابد.



شکل ۷: تأثیر ضخامت غشا و فشار پوسته بر روی بهره‌ی هیدروژن در راکتورهای غشایی اکسیژن، بخارآب و کربن دی‌اکسید

کاهش می‌یابد. افزایش غلظت کربن دی‌اکسید در سامانه منجر به مصرف بیشتر هیدروژن به دلیل فعال‌تر شدن واکنش برگشت انتقال آب - گاز می‌شود. همچنین با توجه به نمودارهای ۷(ب) و ۷(ج)، افزایش ضخامت غشا بیشتر از ۱/۵ میلی‌متر تأثیر چندانی بر روی بهره‌ی هیدروژن ندارد.

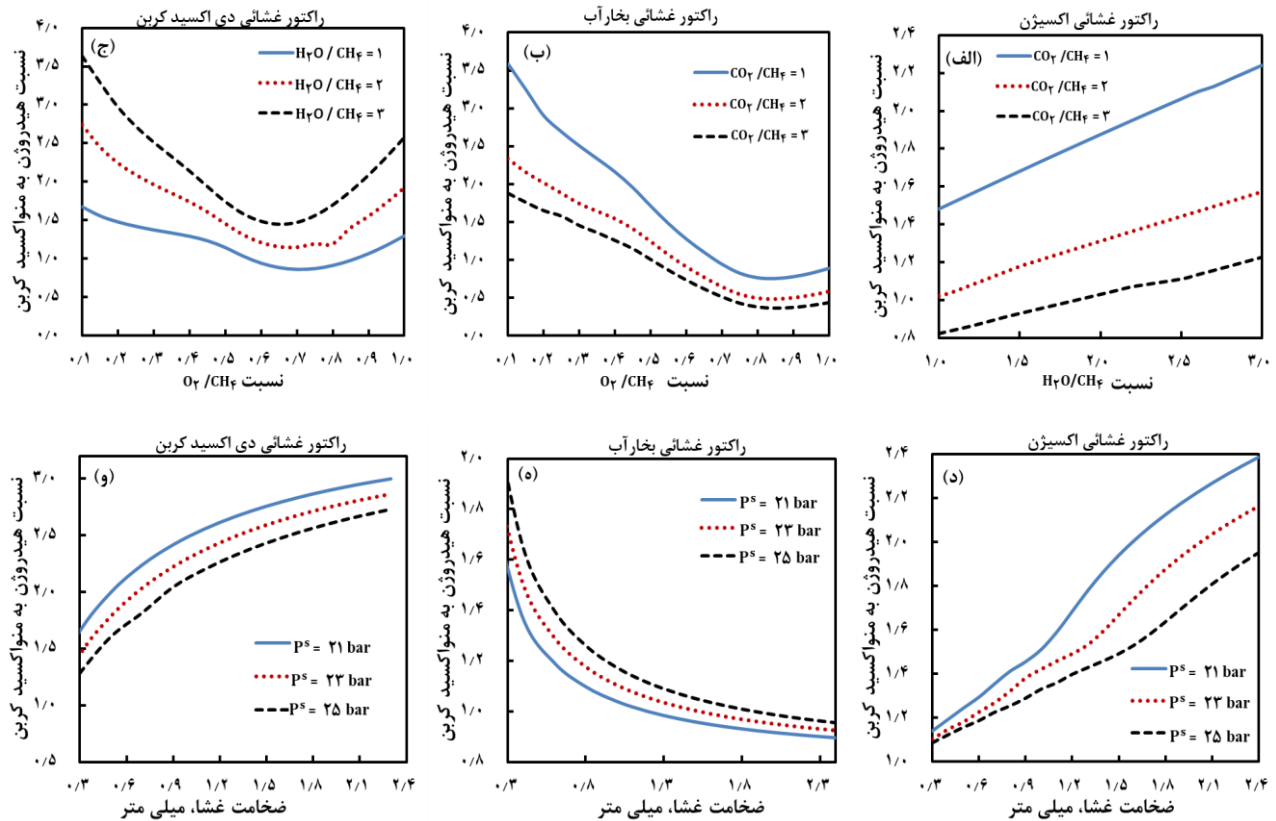
تأثیر متغیرهای گوناگون بر روی نسبت هیدروژن به کربن منواکسید

در این بخش تأثیر دبی مولی اجزای خوراک، فشار پوسته و ضخامت غشا بر روی نسبت هیدروژن به کربن منواکسید در راکتورهای غشایی سنجیده می‌شود. در شکل ۸(الف) تأثیر نسبت‌های H₂O/CH₄ و CO₂/CH₄ بر روی نسبت هیدروژن به کربن منواکسید در راکتور غشایی اکسیژن بررسی شده‌است. در یک نسبت CO₂/CH₄ ثابت، افزایش نسبت H₂O/CH₄ از ۱ به ۳ منجر به پیشرفت واکنش‌های ریفرمینگ و واکنش انتقال آب - گاز، و در نتیجه افزایش نسبت هیدروژن به کربن منواکسید می‌شود. از آنجایی که رفتار واکنش برگشت انتقال آب - گاز متأثر از غلظت کربن دی‌اکسید می‌باشد بنابراین افزایش نسبت CO₂/CH₄ باعث کاهش نسبت هیدروژن به کربن منواکسید می‌شود. شکل ۸(ب) تأثیر نسبت‌های O₂/CH₄ و CO₂/CH₄ بر روی نسبت هیدروژن به کربن منواکسید در راکتور غشایی بخارآب را نشان می‌دهد. در نسبت‌های پایین O₂/CH₄ روند کاهشی برای نسبت هیدروژن به کربن منواکسید در راکتور غشایی بخارآب دیده می‌شود. همانطور که انتظار می‌رود در شکل ۸(ج) تغییر نسبت هیدروژن به کربن منواکسید در راکتور غشایی کربن دی‌اکسید نسبت به افزایش نسبت‌های O₂/CH₄ و H₂O/CH₄ مشابه به تغییرات راکتورهای غشایی بخارآب و اکسیژن است. کاهش در مقدار نسبت H₂O/CH₄ از ۳ به ۱ باعث انتقال نقطه‌ی کمینه‌ی نسبت هیدروژن به کربن منواکسید به سمت راست می‌شود.

حرکت می‌کند و دلیل این موضع کاهش مشارکت واکنش ریفرمینگ متان نسبت به اکسایش کامل متان می‌باشد. همانطور که در شکل ۶(ج) نشان داده شده‌است توزیع دبی مولی هیدروژن با افزایش نسبت H₂O/CH₄ به سمت بالا حرکت می‌کند، دلیل این امر افزایش سرعت واکنش‌های ریفرمینگ با افزایش بخارآب به عنوان واکنش دهنده می‌باشد.

شار عبوری اجزا از غشا با افزایش اختلاف فشار بین پوسته و لوله افزایش پیدا می‌کند و بطور معکوس با ضخامت غشا کاهش می‌یابد. به بیانی دیگر افزایش فشار پوسته و کاهش ضخامت غشا باعث افزایش قابل ملاحظه‌ای در شار عبوری اجزا از غشا می‌شوند. شکل ۷ تأثیر فشار پوسته و ضخامت غشا را بر روی بهره‌ی هیدروژن در راکتورهای غشایی نشان می‌دهد. در راکتور غشایی اکسیژن در فشار پوسته مشخص، کاهش ضخامت غشا باعث عبور اکسیژن بیشتری از غشا می‌شود و در نتیجه هیدروژن بیشتری از طریق واکنش‌های ریفرمینگ متان تولید می‌شود (نمودار ۷(الف) دیده شود). پس از آن به دلیل کاهش مشارکت واکنش‌های ریفرمینگ نسبت به واکنش اکسایش کامل متان، بهره‌ی هیدروژن شروع به کاهش می‌کند. افزایش فشار پوسته از ۲۱ به ۲۵ بار باعث انتقال نقطه‌ی بیشینه بهره‌ی هیدروژن به سمت راست می‌شود.

در شکل ۷(ب) افزایش شار عبوری بخارآب در فشارهای بالا و ضخامت‌های کم در راکتور غشایی بخارآب، باعث می‌شود بهره‌ی هیدروژن به سبب پیشرفت واکنش‌های ریفرمینگ متان و انتقال آب - گاز، افزایش یابد. همانطور که در شکل ۷(ج) نشان داده شده است روند مخالفی برای راکتور غشایی کربن دی‌اکسید نسبت به راکتور غشایی بخارآب دیده می‌شود؛ بهره‌ی هیدروژن در فشارهای بالای پوسته و ضخامت‌های کم غشا بدلیل افزایش غلظت کربن دی‌اکسید،



شکل ۸: تأثیر نسبت‌های O_2/CH_4 ، H_2O/CH_4 ، CO_2/CH_4 ، ضخامت غشا و فشار پوسته بر روی نسبت هیدروژن به کربن منواکسید در راکتورهای غشایی اکسیژن، بخارآب و کربن دی اکسید

کربن منواکسید کاهش می‌یابد؛ دلیل این موضوع افزایش غلظت کربن دی اکسید در راکتور می باشد که منجر به فعال تر شدن واکنش برگشت انتقال آب - گاز می‌شود.

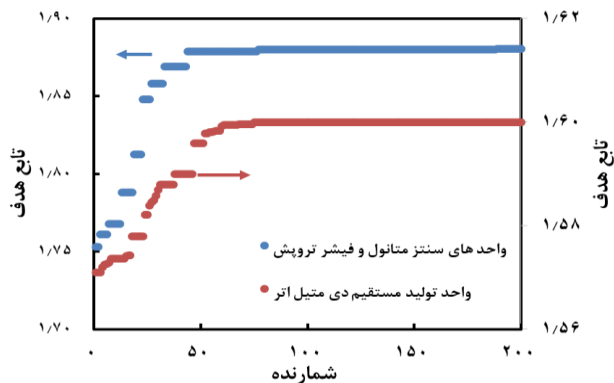
نتیجه‌های بهینه‌سازی

بر اساس آنالیز حساسیت انجام شده در بخش ۵-۳، بهینه‌سازی با انتخاب نسبت‌های CO_2/CH_4 ، H_2O/CH_4 و O_2/CH_4 ، ضخامت غشا و فشار پوسته به‌عنوان متغیرهای تصمیم‌گیری و با هدف بیشینه کردن بهره‌ی هیدروژن انجام شده‌است. از این رو الگوریتم تکامل تفاضلی به کد مدل‌سازی ریاضی راکتور اضافه شد. استراتژی انتخاب شده برای الگوریتم تکامل تفاضلی بر اساس بهترین بردار به‌دست‌آمده از جمعیت پیشین، استفاده از یک بردار تفاضل برای عملگر جهش^۱ و در نهایت عملگر تقاطع دوجمله‌ای^۲ می باشد. اندازه‌ی جمعیت^۳ برابر با ۵۰، پارامتر مقیاس^۴ برابر با ۰/۸ و ثابت احتمال

شکل ۸(د) تغییرات نسبت هیدروژن به کربن منواکسید را بر حسب تغییرهای فشار پوسته و ضخامت غشا در راکتور غشایی اکسیژن نشان می‌دهد. افزایش شار عبوری اکسیژن از غشا، مطلوب واکنش اکسایش کامل متان (واکنش (۴)) می‌باشد. از این رو با افزایش فشار پوسته یا کاهش ضخامت غشا، نسبت هیدروژن به کربن منواکسید در راکتور غشایی اکسیژن به‌دلیل فعال تر شدن واکنش برگشت انتقال آب - گاز که در آن هیدروژن مصرف و کربن منواکسید تولید می‌شود، کاهش می‌یابد. همان‌گونه که در شکل ۸(ه) نشان داده شده‌است با افزایش شار عبوری بخارآب از غشا در نتیجه‌ی افزایش فشار پوسته یا کاهش ضخامت غشا در راکتور غشایی بخارآب، نسبت هیدروژن به منواکسید کربن به‌دلیل پیشرفت واکنش‌های ریفورمینگ متان افزایش می‌یابد. در شکل ۸(و) روند متفاوتی برای راکتور غشایی کربن دی اکسید نسبت به راکتور غشایی بخارآب دیده می‌شود؛ در فشارهای زیاد پوسته و ضخامت‌های کم غشا، نسبت هیدروژن به

(۱) Mutation
(۲) Binomial crossover
(۳) Population size

(۴) Scaling factor



شکل ۹: تغییرات تابع هدف در برابر تعداد شمارنده برای راکتور مرسوم تری ریفرورینگ

کاهش بیش از حد ضخامت غشاء در راکتور غشایی اکسیژن باعث عبور بیش از اندازه ی اکسیژن از غشاء و مصرف متان بیشتری در واکنش اکسایش کامل متان می شود. به دنبال آن، متان کمتری برای واکنش های ریفرورینگ متان با بخار آب باقی می ماند و در نتیجه گاز سنتز مناسب برای فرایندهای بعدی تولید نمی شود؛ این امر می تواند ضخیم تر بودن غشاء در راکتور غشایی اکسیژن را نسبت به دیگر راکتورهای غشایی توجیه کند. نسبت هیدروژن به کربن منواکسید برای تمامی ساختارها مشابه و برابر با ۱/۲ با هدف رسیدن به بیشترین بهره ی هیدروژن در خروجی راکتور به دست آمده است.

برای طراحی واحدهای تولید متانول و دی متیل اتر با بازدهی مناسب، باید گاز سنتزی با نسبت بالای CO/CO_2 مد نظر قرار گیرد. از آنجایی که جزء CO ارجحیت بیشتری نسبت به CO_2 بر روی کاتالیست مسی دارد، در نسبت های بالای CO/CO_2 میزان تبدیل و سرعت انجام واکنش افزایش می یابد. افزون بر این تشکیل آب کاهش پیدا می کند که باعث کاهش در میزان آب خروجی از راکتور و سرعت غیر فعال شدن کاتالیست می شود [۴۰]. بنابراین همانطور که در جدول ۶ نشان داده شده است راکتور غشایی بخار آب با مقدار نسبت CO/CO_2 برابر با ۱/۳۶ و راکتور غشایی اکسیژن با مقدار ۲/۰۵ به ترتیب مناسب ترین راکتور ها از لحاظ گاز سنتز با بازدهی بالاتر برای تولید متانول و دی متیل اتر می باشند.

در شکل ۱۰ تبدیل متان، بهره ی هیدروژن، نسبت هیدروژن به کربن منو اکسید و دمای کاتالیست در طول راکتور با هدف تولید گاز سنتز مناسب برای فرایندهای (i) سنتز متانول و فیشر تروپش و (ii) تولید مستقیم دی متیل اتر در حالت بهینه رسم شده است. روند همانندی در دمای کاتالیست، تبدیل متان، بهره ی هیدروژن و نسبت

تقاطع^۱ برابر با ۱ به عنوان پارامترهای الگوریتم تکامل تفاضلی انتخاب شده اند. بیشینه تعداد نسل ها (تکرارها) برابر با ۲۰۰ به عنوان شرط خاتمه الگوریتم انتخاب شد. وقتی شمارنده حل مسئله به این عدد برسد مسئله بهینه سازی متوقف می شود و جواب های آخرین شمارنده به عنوان جواب های بهینه انتخاب می شوند. از آنجایی که عملکرد این الگوریتم بر اساس رویکرد تکاملی می باشد، تابع هدف بر اساس شمارنده در شکل ۹ رسم شده است و تکامل نتایج در حین بهینه سازی را نشان می دهد.

جدول ۶ مقدارهای بهینه متغیرهای تصمیم گیری را برای راکتورهای غشایی اکسیژن، بخار آب و کربن دی اکسید و راکتور مرسوم تری ریفرورینگ با هدف تولید گاز سنتز مناسب برای فرایند سنتز متانول و فیشر تروپش و همچنین فرایند تولید مستقیم دی متیل اتر ارائه می دهد. در این جدول همچنین عملکرد راکتور که شامل میزان تبدیل متان و کربن دی اکسید، نسبت هیدروژن به کربن منواکسید، نسبت کربن منواکسید به کربن دی اکسید و بهره ی هیدروژن است در شرایط حالت بهینه نشان داده شده است. بر اساس نتیجه های به دست آمده در حالت تولید گاز سنتز مناسب برای فرایند سنتز متانول و فیشر تروپش، راکتور غشایی اکسیژن بیشترین ضخامت غشاء، بیشترین نسبت H_2O/CH_4 و O_2/CH_4 و بیشترین فشار پوسته را در بین راکتورها داراست. از این رو راکتور غشایی اکسیژن، به بخار آب و اکسیژن بیشتری به عنوان خوراک و همچنین انرژی زیادتری برای افزایش فشار در قسمت پوسته نیاز دارد. این موضوع باعث افزایش هزینه های عملیاتی می شود. با این وجود بهره ی هیدروژن در خروجی راکتور غشایی اکسیژن برابر با ۲/۰۳ می باشد که تقریباً ۸ درصد از بهره ی هیدروژن سایر راکتورها بیش تر است. نسبت هیدروژن به کربن منواکسید برای همه ساختارها بین ۱/۵ تا ۲ می باشد که برای سنتز متانول و فرایند فیشر تروپش مناسب است. همچنین میزان تبدیل کربن دی اکسید در همه راکتورها برابر با ۱۱/۵۴٪ به دست آمده است.

نتیجه های به دست آمده در شرایط بهینه ی هر چهار ساختار راکتور در حالت تولید گاز سنتز مناسب برای تولید مستقیم دی متیل اتر نشان می دهد که راکتور غشایی اکسیژن دارای بالاترین بهره ی هیدروژن (برابر با ۱/۷۶)، میزان تبدیل متان (برابر با ۹۹/۳۶ درصد) و میزان تبدیل کربن دی اکسید (برابر با ۳۵/۸ درصد) و همچنین کمترین مصرف میزان بخار آب در ورودی راکتور در مقایسه با سایر راکتورها می باشد؛ با این وجود بالاترین ضخامت غشاء، فشار پوسته و میزان مصرف اکسیژن را در بین ساختارهای بررسی شده داراست.

(۱) Crossover probability constant

جدول ۶: متغیرهای بهینه برای تولید گاز سنتز مناسب برای فرایندهای (i) سنتز متانول و فیشر تروپیش و (ii) تولید مستقیم دی متیل اتر

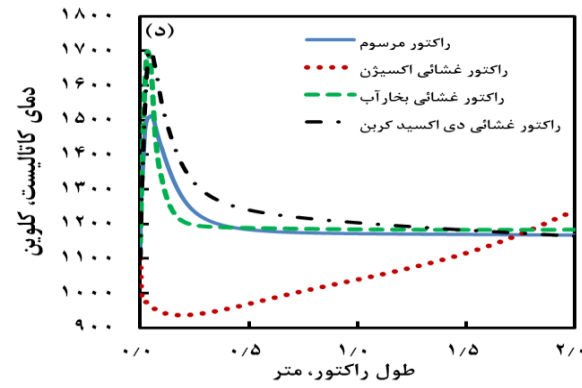
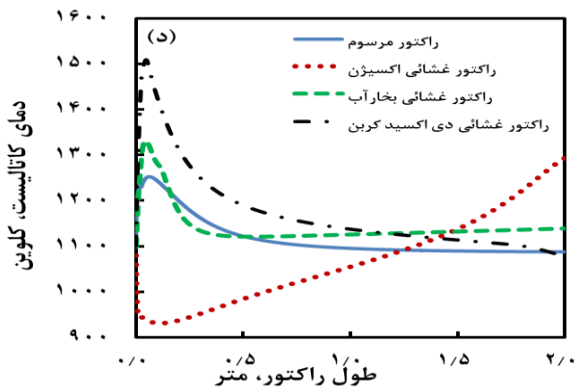
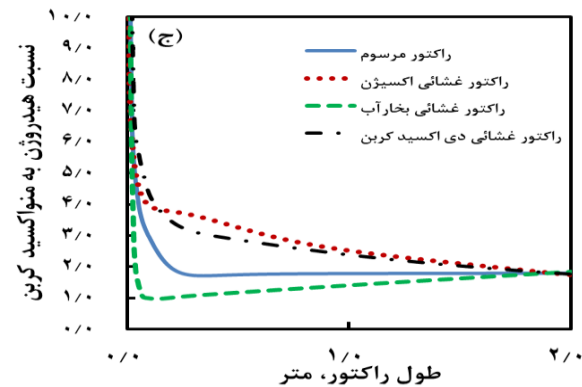
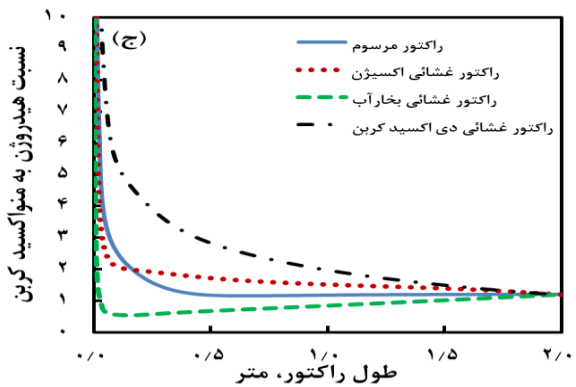
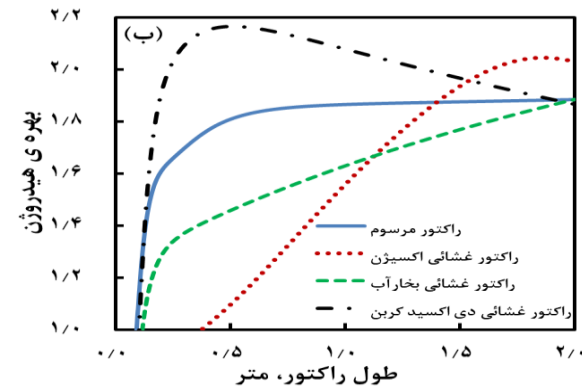
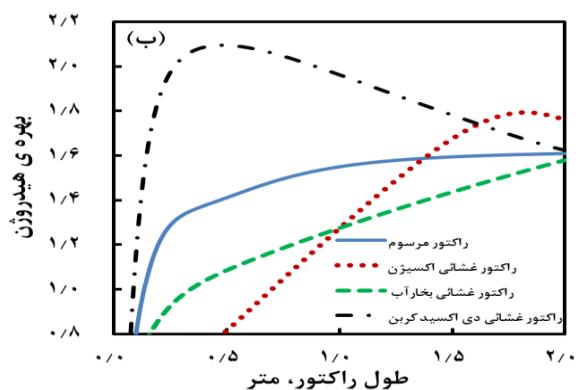
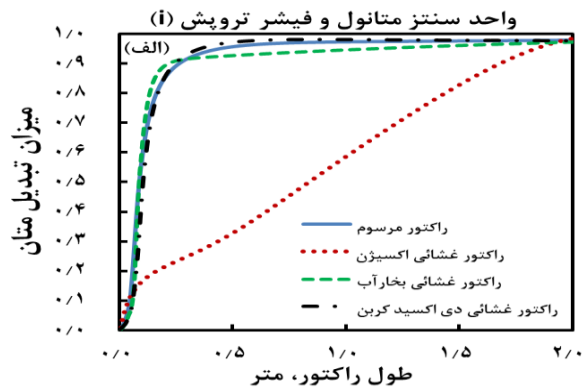
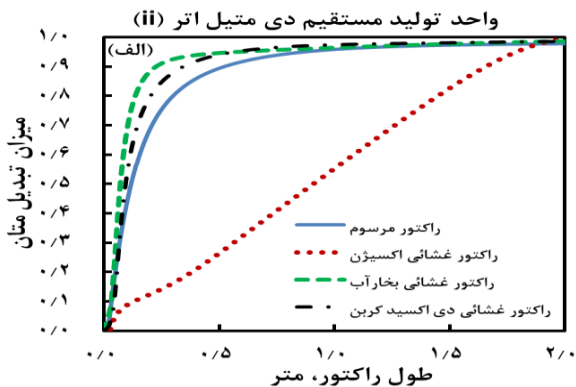
متغیر	مقدار							
	برای واحد متانول و فیشر تروپیش				برای واحد تولید مستقیم دی متیل اتر			
	راکتور مرسوم	راکتور غشایی اکسیژن	راکتور غشایی بخار آب	راکتور غشایی کربن دی اکسید	راکتور مرسوم	راکتور غشایی اکسیژن	راکتور غشایی بخار آب	راکتور غشایی کربن دی اکسید
متغیر تصمیم گیری								
O_2/CH_4	۰/۴۶	۰/۵۵	۰/۴۶	۰/۴۶	۰/۴۴	۰/۶	۰/۴۸	۰/۴۴
H_2O/CH_4	۲/۰۱	۲/۳۸	۱/۹۹	۲/۱۴	۳/۶	۱/۰۵	۲/۷۷	۳/۴۷
CO_2/CH_4	۱	۱/۱	۰/۸۹	۱/۱۱	۳/۷۲	۱/۱۸	۲/۴۹	۳/۸۳
فشار پوسته (بار)	-	۲۵	۲۱/۲۹	۲۱/۵۶	-	۲۴/۹۲	۲۲/۸۳	۲۴/۸۶
ضخامت غشا (میلی متر)	-	۱/۷۴	۰/۳۳	۰/۵۲	-	۱/۵	۰/۳	۰/۲۵
عملکرد راکتور								
بهره‌ی هیدروژن	۱/۸۸	۲/۰۳	۱/۸۸	۱/۸۷	۱/۶۰	۱/۷۶	۱/۵۷	۱/۶۲
نسبت H_2/CO	۱/۷۹	۱/۷۴	۱/۸۳	۱/۷۸	۱/۲	۱/۲	۱/۲	۱/۲
درصد تبدیل کربن دی اکسید	۱۱/۵۴	۱۱/۵۴	۱۱/۵۴	۱۱/۵۴	۱۱/۵۴	۳۵/۸	۱۶/۰۷	۱۱/۵۴
درصد تبدیل متان	۹۷/۸۵	۹۸/۳۲	۹۷/۳۸	۹۷/۵۹	۹۷/۸۸	۹۹/۳۶	۹۸/۷۷	۹۸/۲۷
نسبت CO/CO_2	۱/۲۳	۱/۲۵	۱/۳۶	۱/۱۳	۰/۴۳	۲/۰۵	۰/۶۵	۰/۴۲

آب - گاز با غلظت کربن دی اکسید دیده می شود. همچنین بهره‌ی هیدروژن در راکتورهای مرسوم تری ریفرورمینگ و غشایی بخار آب، یک روند افزایشی به دلیل تولید هیدروژن بیش تر در واکنش‌های ریفرورمینگ نسبت به مصرف آن در واکنش برگشت انتقال آب - گاز، از خود نشان می دهند.

در نمودار ۱۰ (ج) تغییری نسبت هیدروژن به کربن منواکسید در طول راکتور رسم شده است. در راکتور مرسوم تری ریفرورمینگ و راکتورهای غشایی اکسیژن و کربن دی اکسید، روند کاهش برای نسبت هیدروژن به کربن منواکسید دیده می شود؛ ولی نخستین راکتور غشایی بخار آب، به دلیل کمبود غلظت بخار آب کاهش شدید در نسبت هیدروژن به کربن منواکسید رخ می دهد و سپس با عبور بخار آب از غشا در طول بستر و افزایش غلظت آن در درون راکتور، نسبت هیدروژن به کربن منواکسید به آرامی افزایش می یابد. همان گونه که در این نمودار نشان داده شده است نسبت هیدروژن به کربن منواکسید برای فرایندهای تولید متانول و تبدیل گاز به مایع و همچنین برای سنتز مستقیم دی متیل اتر به ترتیب در بازه‌ی ۱/۵ تا ۲ و ۱ تا ۱/۲ واقع شده است. یکی از مشکل‌های مهم در فرایند تری ریفرورمینگ متان تشکیل نقطه‌ی داغ نخستین راکتور و انجام واکنش در دمای بالاست که می تواند منجر به غیر فعال شدن کاتالیست شود. همانطور که در شکل ۱۰ (د) نشان داده شده است برای هر دو فرایند (i) و (ii) به دلیل واکنش اکسایش کامل

هیدروژن به کربن منواکسید برای هر دو فرایند دیده می شود. همانطور که در شکل ۱۰ (الف) نشان داده شده است تبدیل متان در خروجی راکتورها به بالای ۹۷٪ می رسد ولی راکتور غشایی اکسیژن رفتار متفاوتی نسبت به سایر ساختارها در طول راکتور از خود نشان می دهد. در ورودی راکتورهای مرسوم، غشایی بخار آب و غشایی کربن دی اکسید تبدیل متان نخستین راکتور به دلیل انرژی آزاد شده از واکنش اکسایش کامل متان، به سرعت افزایش پیدا می کند ولی تبدیل متان در راکتور غشایی اکسیژن با شیب ملایمی در طول بستر، با عبور اکسیژن از غشا که منجر به آزاد شدن تدریجی انرژی از واکنش اکسایش متان می شود، افزایش پیدا می کند. همان گونه که در جدول ۶ نیز ذکر شده است راکتور غشایی اکسیژن بالاترین تبدیل متان را در بین راکتورها داراست.

شکل ۱۰ (ب) توزیع بهره‌ی هیدروژن در طول بستر را برای هر دو فرایند نشان می دهد. در راکتور غشایی اکسیژن، افزایش تدریجی دما (نمودار ۱۰ (د) دیده شود) باعث انجام واکنش‌های ریفرورمینگ و تولید هیدروژن می شود. در انتهای راکتور غشایی اکسیژن بهره‌ی هیدروژن شروع به کاهش می کند. دلیل این امر افزایش دما در انتهای راکتور می باشد که باعث فعال تر شدن واکنش برگشت انتقال آب - گاز می شود. نخستین راکتور غشایی کربن دی اکسید، بهره‌ی هیدروژن به دلیل واکنش‌های ریفرورمینگ افزایش می یابد و در بخش دوم راکتور، کاهش در این متغیر به سبب فعال تر شدن واکنش برگشت انتقال



شکل ۱۰: تغییرات (الف) میزان تبدیل متان، (ب) بهره‌ی هیدروژن، (ج) نسبت هیدروژن به کربن منواکسید و (د) دمای کاتالیست در طول راکتور مرسوم تری ریفرورینگ و راکتورهای غشایی اکسیژن، بخارآب و کربن دی‌اکسید در شرایط بهینه با هدف تولید گاز سنتز مناسب برای واحدهای (i) سنتز متانول و فیشر تروپیش و (ii) تولید مستقیم دی‌متیل اتر

سنتز مناسب برای هر دو فرایند، مفیدتر و امکان پذیرتر است. از دیدگاه دیگر، این راکتور با بالاترین فشار پوسته و بیشترین ضخامت غشاء در بین راکتورها، از نظر اقتصادی نامناسب ترین ساختار به حساب می آید. با این حال، باید خاطر نشان کرد با وجود این که راکتور مرسوم تری ریفرمینگ بازدهی کمتری نسبت به راکتور غشایی اکسیژن دارد ولی طراحی ساده تر به دلیل نیازنداشتن به غشا، باعث کاهش هزینه های اولیه و عملیاتی در این راکتور می شود. با توجه به مقایسه ی صورت گرفته بین ساختارهای گوناگون خوراک دهی جانبی، برای بررسی جامع تر پیشنهاد می شود در پژوهش های آتی فرایند مورد نظر در شرایط بهینه از نظر اقتصادی مورد بررسی قرار گیرد.

متان در ورودی، نقطه ی داغ در راکتور مرسوم تری ریفرمینگ (به ترتیب برابر با ۱۵۱۱ و ۱۲۵۰ کلوین)، راکتور غشایی کربن دی اکسید (۱۷۰۰ و ۱۵۰۶ کلوین) و راکتور غشایی بخار آب (۱۷۰۰ و ۱۳۳۵ کلوین) تشکیل خواهد شد؛ در صورتیکه نخستین راکتور غشایی اکسیژن، دما به سرعت کاهش پیدا می کند. دلیل این موضوع کمبود مقدار اکسیژن در ورودی راکتور می باشد و انرژی مورد نیاز برای انجام واکنش از گرمای نهان مخلوط گاز گرفته می شود. بنابراین در راکتور غشایی اکسیژن به دلیل افزایش تدریجی دما در اثر عبور اکسیژن از غشا، نقطه ی داغی تشکیل نمی شود. از این رو می توان نتیجه گرفت که راکتور غشایی اکسیژن از دیدگاه افزایش طول عمر کاتالیست نسبت به سایر راکتورها برتری دارد.

نتیجه گیری

هدف از این پژوهش، ارزیابی ساختارهای گوناگون خوراک دهی جانبی در راکتور تری ریفرمینگ متان با هدف تولید گاز سنتز مناسب برای فرایندهای (i) سنتز متانول و فیشر تروپش و (ii) تولید مستقیم دی متیل اتر و مقایسه ی این ساختارها با راکتور مرسوم در شرایط بهینه بود. برای انجام این هدف از غشای میکرو-متخلخل سرامیکی برای توزیع اکسیژن، بخار آب و کربن دی اکسید در طول بستر استفاده شد. تأثیر متغیرهای عملیاتی بر عملکرد راکتور سنجیده شد و از نتایج حاصل می توان به این نکته اشاره کرد که خوراک دهی جانبی بر مسیر انجام واکنش تأثیر می گذارد و باعث تفاوت در رفتار توزیع دمایی و دبی مولی اجزای خوراک در طول راکتور می شود. از الگوریتم تکامل تفاضلی برای یافتن مقادیر بهینه ی نسبت های O_2/CH_4 و H_2O/CH_4 ، CO_2/CH_4 ، ضخامت غشا و فشار پوسته استفاده شد؛ در این راستا بهره ی هیدروژن به عنوان تابع هدف انتخاب شد. نتایج بهینه سازی نشان می دهد که راکتور غشایی اکسیژن دارای بیشینه بهره ی هیدروژن برابر با ۲/۰۳ و ۱/۷۶ به ترتیب برای فرایندهای (i) سنتز متانول و فیشر تروپش و (ii) تولید مستقیم دی متیل اتر در بین ساختارهای بررسی شده، می باشد. این راکتور میزان بهره ی هیدروژن را به اندازه ی ۸ و ۱۰ درصد نسبت به راکتور مرسوم تری ریفرمینگ افزایش داده است. افزون بر این، حذف نقطه ی داغ درون بستر کاتالیستی از جمله برتری های استفاده از این راکتور می باشد.

سرانجام می توان نتیجه گرفت که استفاده از راکتور غشایی اکسیژن به دلیل میزان تبدیل متان بالاتر، تولید هیدروژن بیش تر و عمر طولانی تر کاتالیست نسبت به دیگر ساختارها برای تولید گاز

نمادها

A_c	سطح مقطع هر لوله، m^2
a_v	سطح ویژه کاتالیست، m^2/m^3
c_p	ظرفیت گرمایی ویژه $J/mol.K$
C_t	غلظت کل، mol/m^3
d_p	قطر ذرات، m
D_o	قطر خارجی لوله، m
D_i	قطر داخلی لوله، m
D_i^e	ضریب نفوذ جزء i ، m^2/s
$D_{i,k}^e$	ضریب نفوذ نادسن جزء i ، m^2/s
D_{im}	ضریب نفوذ ملکولی جزء i در مخلوط گازی، m^2/s
E_j	انرژی فعال سازی واکنش j ، J/mol
F	شدت جریان مولی، mol/s
h_f	ضریب انتقال گرما بین کاتالیست و گاز، $W/m^2.K$
J	نرخ جریان عبور از غشا، $mol/m^2.s$
k_g	ضریب انتقال جرم گاز - جامد، m/s
k_j	ثابت سرعت واکنش، $mol/kg.s$
K_i	ثابت تعادلی جذب، $1/bar$
K_n	ثابت تعادلی واکنش، (بدون بعد)
M	جرم ملکولی، g/mol
N	تعداد لوله
P	فشار، bar
r_j	سرعت واکنش j ، $mol/kg.s$
r_p	شعاع روزنه های غشا، m

τ انحنا	ثابت جهانی گازها، $J/mol.K$	R
بالاوندها	دما، K	T
t قسمت لوله	سرعت فاز سیال، m/s	u
s قسمت پوسته	ضریب انتقال گرما کلی، $W/m^2.K$	U
زیروندها	ضریب استوکیومتری جزء i در واکنش زام	$\nu_{i,j}$
0 شرایط ورودی	کسر مولی، (بدون بعد)	y
B بستر کاتالیستی	مختصات محوری، m	z
i اجزاء شیمیایی	حرف‌های یونانی	
in ورودی راکتور	آنتالپی واکنش، J/mol	ΔH_R
j شماره واکنش	آنتالپی جذب، J/mol	ΔH_i
m غشا	ضریب اعمال جزء عبوری از غشا	β_i
mix مخلوط گازی	ضخامت غشا، m	δ
S فاز جامد	تخلخل	ε
	ضریب تأثیر	η
	لزجت، $kg/m.s$	μ
	چگالی، kg/m^3	ρ

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۱۶

منابع

- [1] Song C., Global Challenges and Strategies for Control, Conversion and Utilization of CO₂ for Sustainable Development Involving Energy, Catalysis, Adsorption and Chemical Processing, *Catalysis Today*, **115(1-4)**: 2-32 (2006).
- [2] Akbari-Emadabadi S., Rahimpour M.R., Hafizi A., Keshavarz P., Production of Hydrogen-rich Syngas Using Zr Modified Ca-Co Bifunctional Catalyst-sorbent in Chemical Looping Steam Methane Reforming, *Applied Energy*, **206**: 51-62 (2017).
- [3] Singha R.K., Shukla A., Yadav A., Adak S., Iqbal Z., Siddiqui N., Bal R., Energy Efficient Methane Tri-reforming for Synthesis Gas Production over Highly Coke Resistant Nanocrystalline Ni-ZrO₂ Catalyst, *Applied Energy*, **178**: 110-125 (2016).
- [4] Matar M., Mirbach M.J., Tayim H.A., "Catalysis in Petrochemical Processes" Kluwer Academic Publishers, Springer, Netherlands (1988).
- [5] Özkara-Aydinoğlu Ş., Thermodynamic Equilibrium Analysis of Combined Carbon Dioxide Reforming with Steam Reforming of Methane to Synthesis Gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35(23)**: 12821-12828 (2010).
- [6] Cho W., Song T., Mitsos A., McKinnon J.T., Ko G.H., Tolsma J.E., Denholm D., Park T., Optimal Design and Operation of a Natural Gas Tri-reforming Reactor for DME Synthesis, *Catalysis Today*, **139(4)**: 261-267 (2009).

- [7] Song C. [Tri-reforming: A New Process for Reducing CO₂ Emissions](#). *Chemical Innovation*, **31(1)**: 21-26 (2001).
- [8] Rahimpour M.R., Aboosadi Z.A., Jahanmiri A., [Synthesis Gas Production in a Novel Hydrogen and Oxygen Perm-selective Membranes Tri-reformer for Methanol Production](#). *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **9**: 149-159 (2012).
- [9] García-Vargas J.M., Valverde J.L., de Lucas-Consuegra A., Gómez-Monedero B., Dorado F., Sánchez P., [Methane Tri-reforming over a Ni/ \$\beta\$ -SiC-based Catalyst: Optimizing the Feedstock Composition](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **38(11)**: 4524-4532 (2013).
- [10] Chein R-Y., Wang C-Y., Yu C-T., [Parametric Study on Catalytic Tri-reforming of Methane for Syngas Production](#), *Energy*, **118**: 1-17 (2017).
- [11] Song C., Pan W., [Tri-reforming of Methane: A Novel Concept for Catalytic Production of Industrially Useful Synthesis Gas with Desired H₂/CO Ratios](#), *Catalysis Today*, **98(4)**: 463-484 (2004).
- [12] Arab Aboosadi Z., Jahanmiri A., Rahimpour M.R., [Optimization of Tri-reformer Reactor to Produce Synthesis Gas for Methanol Production using Differential Evolution \(DE\) Method](#), *Applied Energy*, **88(8)**: 2691-2701 (2011).
- [13] Khajeh S., Arab Aboosadi Z., Honarvar B., [A Comparative Study Between Operability of Fluidized-bed and Fixed-bed Reactors to Produce Synthesis Gas through Tri-reforming](#), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **19**: 152-160 (2014).
- [14] Farniaei M., Abbasi M., Rahnama H., Rahimpour M.R., Shariati A., [Syngas Production in a Novel Methane Dry Reformer by Utilizing of Tri-reforming Process for Energy Supplying: Modeling and Simulation](#), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **20**: 132-146 (2014).
- [15] Rahnama H., Farniaei M., Abbasi M., Rahimpour M.R., [Modeling of Synthesis Gas and Hydrogen Production in a Thermally Coupling of Steam and Tri-reforming of Methane with Membranes](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20(4)**: 1779-1792 (2014).
- [16] Khajeh S., Arab Aboosadi Z., Honarvar B., [Optimizing the Fluidized-bed Reactor for Synthesis Gas Production by Tri-reforming](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **94**: 407-416 (2015).
- [17] Fekri Lari M., Farsi M., Rahimpour M.R., [Modification of a Tri-reforming Reactor based on the Feeding Policy to Couple with Methanol and GTL Units](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **144**: 107-114 (2019).
- [18] Farsi M., Fekri Lari M., Rahimpour M.R., [Development of a Green Process for DME Production based on the Methane Tri-reforming](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **106**: 9-19 (2020).
- [19] Lu Y., Dixon A.G., Moser W.R., Ma Y.H., [Analysis and Optimization of Cross-flow Reactors with Distributed Reactant Feed and Product Removal](#), *Catalysis Today*, **35(4)**: 443-450 (1997).
- [20] Alipour-Dehkordi A., Khademi M.H., [Use of a Micro-porous Membrane Multi-tubular Fixed-bed Reactor for Tri-reforming of Methane to Syngas: CO₂, H₂O or O₂ Side-feeding](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **44(60)**: 32066-32079 (2019).

- [21] Alipour-Dehkordi A., Khademi. M.H., [O₂, H₂O or CO₂ Side-feeding Policy in Methane Tri-reforming Reactor: The Role of Influencing Parameters](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**: 15239-15253 (2020).
- [22] Khademi M.H., Alipour-Dehkordi A., Tabesh M., [Optimal Design of Methane Tri-reforming Reactor to Produce Proper Syngas for Fischer-Tropsch and Methanol Synthesis Processes: A Comparative Analysis between Different Side-feeding Strategies](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**: 14441-14454 (2021).
- [23] Xu J., Froment G.F., [Methane Steam Reforming, Methanation and Water-gas Shift: I. Intrinsic Kinetics](#), *AIChE Journal*, **35(1)**: 88-96 (1989).
- [24] Trimm D.L., Lam C-W., [The Combustion of Methane on Platinum—alumina Fibre Catalysts—I: Kinetics and Mechanism](#), *Chemical Engineering Science*, **35(1)**: 88-96 (1989).
- [25] De Smet C., De Croon M., Berger R., Marin G., Schouten J., [Design of Adiabatic Fixed-bed Reactors for the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. Application to Production of Methanol and Hydrogen-for-fuel-cells](#), *Chemical Engineering Science*, **56(16)**:4849-4861 (2001).
- [26] Weigand B., "Analytical Methods for Heat Transfer and Fluid Flow Problems", Springer, Berlin, Heidelberg (2004).
- [27] Holman J.P., "Heat Transfer", McGraw-Hill, United States of America (2010).
- [28] Gosiewski K., Bartmann U., Moszczynski M., Mleczko L., [Effect of the Intraparticle Mass Transport Limitations on Temperature Profiles and Catalytic Performance of the Reverse-flow Reactor for the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas](#), *Chemical Engineering Science*, **54(20)**: 4589-4602 (1999).
- [29] Fogler H.S., "Elements of chemical reaction engineering", Prentice Hall, London (1999).
- [30] Rodriguez M.L., Ardisson D.E., Heracleous E., Lemonidou A.A., López E., Pedernera M.N., Borio D.O., [Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene in a Membrane Reactor: A Theoretical Study](#), *Catalyst Today*, **157**: 303-309 (2010).
- [31] Uchytel P., Schramm O., Seidel-Morgenstern A., [Influence of the Transport Direction on Gas Permeation in Two-layer Ceramic Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **170(2)**: 215-224 (2000).
- [32] Babu B., Angira R., [Optimal Design of an Auto-thermal Ammonia Synthesis Reactor](#), *Computers & Chemical Engineering*, **29(5)**: 1041-1045 (2005).
- [33] Babu B., Angira R., [Modified Differential Evolution \(MDE\) for Optimization of Non-linear Chemical Processes](#), *Computers & Chemical Engineering*, **30(6-7)**: 989-1002 (2006).
- [34] Saad J.M., Williams P.T., [Manipulating the H₂/CO Ratio from Dry Reforming of Simulated Mixed Waste Plastics by the Addition of Steam](#), *Fuel Processing Technology*, **156**: 331-338 (2017).
- [35] Zhang Y., Zhang S., Benson T., [A Conceptual Design by Integrating Dimethyl Ether \(DME\) Production with Tri-reforming Process for CO₂ Emission Reduction](#), *Fuel Processing Technology*, **131**: 7-13 (2015).

- [36] Munro M., [Evaluated Material Properties for a Sintered Alpha-alumina](#), *Journal of the American Ceramic Society*, **80(8)**: 1919-1928 (2005).
- [37] Hussain A., Seidel-Morgenstern A., Tsotsas E., [Heat and Mass Transfer in Tubular Ceramic Membranes for Membrane Reactors](#), *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **49(13-14)**: 2239-2253 (2006).
- [38] Darvishi A., Bakhtyari A., Rahimpour M.R., [A Sensitivity Analysis and Multi-objective Optimization to Enhance Ethylene Production by Oxidative Dehydrogenation of Ethane in a Membrane-assisted Reactor](#), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **26**: 1879-1895 (2018).
- [39] Kang J.S., Kim D.H., Lee S.D., Hong S.I., Moon D.J., [Nickel-Based Tri-reforming Catalyst for the Production of Synthesis Gas](#), *Applied Catalysis A: General*, **332(1)**: 153-158 (2007).
- [40] Dahl P.J., Christensen T.S., Winter-Madsen S., King S.M., [Proven Autothermal Reforming Technology for Modern Large-scale Methanol Plants](#), Nitrogen + Syngas International Conference & Exhibition, Haldor Topsoe Website, 1-12 (2014).