

محاسبات ترکیب شیمیایی گازهای تعادلی واکنش رفرمینگ به کمک روش‌های عددی

میثم عطائی^۱، محمدعلی دهنوی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه جامع امام حسین(ع)

۲- دانشیار گروه مهندسی شیمی دانشگاه جامع امام حسین(ع)

پیام‌نگار: mdehnavi@ihu.ac.ir

چکیده

در بسیاری از محاسبات فرایندهای شیمیایی، تعیین ترکیب درصد محصولات حائز اهمیت است. مدل‌سازی تعادل فاز در سیستم‌های چند جزئی به منظور طراحی، عملیات، بهینه‌سازی و کنترل طرح‌های جداسازی ضروری است. محاسبات تعادل فاز معمولاً در شبیه‌سازی‌های فرایندهای صنایع شیمیایی، نفت، پتروشیمی، دارویی و سایر صنایع اجرا می‌شود و واحدهای جداسازی هسته عملکرد پردازش‌اند. از این رو، این محاسبات باید با قابلیت اطمینان و به نحوی کارآمد انجام شوند تا از عدم قطعیت و اشتباه در طراحی فرایند جلوگیری شود. از آنجا که جرم مولکولی، ظرفیت‌های گرمایی و میزان محتوای انرژی مخلوط‌های گازی تابعی از غلظت اجزاء به‌شمار می‌آید، بنابراین دانستن ترکیب درصد اجزاء در محاسبه گرمای انتقال یافته، فشار کل مخلوط گازی و کنترل فرایندهای شیمیایی اهمیت دارد. در این مقاله، محاسبات تعادل شیمیایی مخلوط گازی با دو روش ثابت‌های تعادلی و حداقل انرژی آزاد گیبس مطالعه شده است. از روش بهینه ضرایب لاگرانژ برای محاسبات تعادل سیستم رفرمینگ متان با بخار آب در انرژی آزاد گیبس استفاده و تغییرات غلظت اجزای مخلوط گازی با دما مطالعه شد. نتایج نشان داد که با افزایش دمای واکنش از ۸۰۰K تا ۱۲۰۰K مقدار H_2 و CO تولید شده افزایش می‌یابد، که این امر بیانگر گرماگیر بودن واکنش و انتخاب‌گری اجزای یادشده در دمای بالاست.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۲۹

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۲/۲۱

شماره صفحات: ۴۱ تا ۴۹

کلیدواژه‌ها: تعادل شیمیایی،

مخلوط گازی، ضرایب لاگرانژ،

رفرمینگ، روش‌های عددی.

۱. مقدمه

محاسبه تعادل فازی در واکنش‌های مربوط به صنایع شیمیایی، زیست‌شناسی^۱، متالورژی و جز آنها، به منظور تخمین پارامترهای

* تهران، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

1. Biology

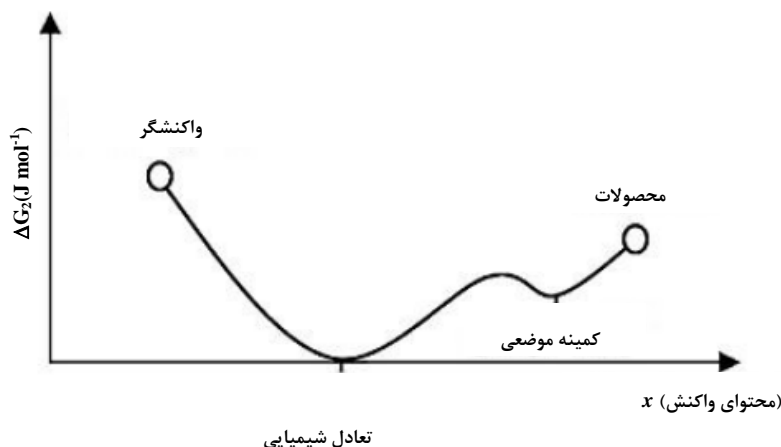
عملکردی آن‌ها شامل ترکیب درصد، دما، فشار، حجم، گرمای انتقال یافته و پارامترهایی از این دست، از اهمیت برخوردار است [۱]. فرایند رفرمینگ گازی متان نمونه‌ای از فرایند شیمیایی است که تعیین ترکیب درصد مخلوط گازهای خروجی از راکتور، شامل H_2 و CO ، برای طراحی مشخصات عملکردی سیستم مانند

درصد فازها در تعادل استفاده می‌شود. مشکل عمده پیدا کردن حداقل مقدار انرژی آزاد گیبس است، زیرا برای بسیاری از سیستم‌هایی که توسط مهندسين شیمیایی مطرح می‌شود، عملکرد انرژی آزاد گیبس بسیار پیچیده است و می‌تواند از حداقل‌های چندگانه برخوردار باشد که یک نمونه از آن را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید [۴].

بنزین و سوخت دیزل، گرمای (گرمایش) اضافی باید برای انجام واکنش‌های رفرمینگ متان اعمال شود و غالباً در فاز گازی قرار دارند. نوع سوخت اولیه، مطابق مندرجات جدول (۱) تعیین‌کننده دیدگاه رفرمینگ برای سوخت است [۳]. از آنجا که در حالت تعادل، انرژی آزاد گیبس در حداقل مقدار است، به حداقل رساندن انرژی آزاد گیبس برای یافتن مقادیر و ترکیب

جدول ۱. عوامل مؤثر بر رفرمینگ سوخت برای انواع سوخت‌های اولیه [۳]

سوخت اولیه	واکنش رفرمینگ	انتالپی واکنش در ۲۹۸K و ۱bar (kJ/mol)	دمای رفرمینگ (K)	احتمال تشکیل کک	کاتالیست‌های پیشنهادی	هزینه کاتالیست
بنزین	رفرمینگ بخار	۱۲۵۹	۹۷۳-۱۰۷۳	بالا	پایه Pt-Pd پایه Ni	بالا مقرون به صرفه
	تجزیه	تقریباً ۳۶	>۸۷۳	خیلی بالا	پایه Ni-Fe	مقرون به صرفه
سوخت دیزل	رفرمینگ حرارتی	-	>۹۷۳	بالا	پایه C - پایه Pt	مقرون به صرفه
	رفرمینگ خشک	۱۵۸۸	>۹۷۳	بالا	پایه Pt-Rh	بالا
	رفرمینگ بخار	۱۷۸۰	۱۰۲۳-۱۱۷۳	بالا	پایه Pt-Pd	بالا
	تجزیه	-	>۸۷۳	خیلی بالا	پایه Ni-Fe پایه C	مقرون به صرفه
متان	رفرمینگ حرارتی	-	>۱۰۲۳	بالا	پایه Pt	بالا
	رفرمینگ خشک	۲۸۸۷	>۱۰۷۳	بالا	پایه Pt-Pd	بالا
	رفرمینگ بخار	۱۶۵	۷۲۳-۱۰۲۳	-	پایه Ni	مقرون به صرفه
	تجزیه	۷۵/۶	۷۷۳-۹۷۳	خیلی بالا	پایه Ni	مقرون به صرفه
متانول	رفرمینگ خشک	۲۴۷	>۹۲۳	بالا	پایه Ni	مقرون به صرفه
	رفرمینگ بخار	۵۰	۵۲۳-۵۷۳	پایین	پایه Cu	پایین
اتانول	تجزیه	۹۱	۴۷۳-۵۲۳	بالا	پایه Cu	پایین
	رفرمینگ بخار	۱۶۹	۶۷۳-۱۰۷۳	پایین	پایه فلزات نوبل	بالا
	تجزیه	۵۰	۵۷۳	پایین	پایه Ni	مقرون به صرفه
	رفرمینگ حرارتی	-	۶۷۳-۷۷۳	متوسط	پایه Ni	بالا
	رفرمینگ خشک	۲۹۷	۱۰۷۳-۱۱۲۳	بالا	پایه Pt-Rh	بالا



شکل ۱. تعادل شیمیایی به صورت تابعی از محتوای واکنش.

قطعی را بررسی و سپس برای تجزیه و تحلیل پایداری فیزیکی، حداقل انرژی آزاد گیبس و برآورد پارامتر در مدل‌های تعادلی فاز به کار برده می‌شوند. به طور خلاصه، مروری کلی از بهینه‌سازی کلی برای مدل‌سازی و محاسبه رفتار فاز سیستم‌ها با و بدون واکنش‌های شیمیایی از جمله پیش‌بینی آزوتروپ‌ها و نقاط بحرانی ارائه می‌شود.

۲. روش برینکلی

روش برینکلی یکی از نخستین روش‌ها برای محاسبات تعادل سیستم شیمیایی است که از رویکرد ثابت‌های تعادلی در آن استفاده شده است [۱۰-۸]. در این روش، ابتدا تعدادی اجزاء به عنوان مبنا در نظر گرفته می‌شود، این تعداد اجزاء با تعداد عناصر اتمی منحصر به فرد در سیستم واکنشی برابر است و به کمک اجزای مبنا، سایر اجزای غیرمبنا تماماً قابل محاسبه‌اند. رابطه بین اجزای مبنا و غیرمبنا را تعدادی معادله غیرخطی مشتمل بر معادلات تعادلی برقرار می‌کنند. تعدادی معادله دیگر، به منظور برقراری موازنه جرم تک‌تک عناصر نوشته می‌شوند که به عنوان معادلات کمکی به کار گرفته می‌شوند. حل عددی معادلات به کمک روش نیوتون رافسون انجام می‌گیرد که روشی متداول برای حل معادلات غیرخطی است. فرایند محاسبات تعادلی به طور خلاصه شامل مراحل زیر است [۸]:

۱. انتخاب اجزای شیمیایی موجود در واکنش.

۲. تعیین اجزای مستقل.

محاسبات تعادل شیمیایی معمولاً با روش ثابت‌های تعادلی برینکلی^۱ و یا روش انرژی آزاد وایت^۲ انجام می‌شود. روش ثابت‌های تعادلی برینکلی روشی نامستقیم و مستلزم تعیین ثابت‌های تعادلی است. در روش انرژی آزاد وایت، ترکیب درصدهای تعادلی را با استفاده از کمینه‌سازی^۳ مستقیم انرژی آزاد سیستم محاسبه می‌کنند، از این رو به نوشتن معادلات شیمیایی نیازی نیست و اضافه و کم کردن اجزاء را تسهیل می‌کند. روش‌های دیگری مانند روش جستجوی مستقیم [۴]، هندسه حسابی [۵]، برنامه‌نویسی خطی [۶] و روش‌هایی که به یک مرحله تکرار منجر می‌شوند [۷] نیز ارائه شده‌اند که بیشتر برای حالت‌های خاص به کار گرفته شده‌اند.

مدل‌سازی تعادل فاز برای سیستم‌های چند جزئی در مهندسی سیستم‌های فرایند، بویژه تحلیل پایداری فاز، حداقل کردن انرژی آزاد گیبس و برآورد پارامترها در مدل‌های ترمودینامیکی ضروری است. محاسبات تعادل فازی و مدل‌سازی هم برای سیستم‌های واکنشی و هم ناواکنشی یکی از چالش‌های اساسی به‌شمار می‌آید. تا به امروز، تحقیقات زیادی در این خصوص انجام شده است و برای حل این مشکلات، چندین الگوریتم و روش محاسباتی ارائه شده است [۱].

روش‌های بهینه‌سازی جهانی شامل هر دو الگوریتم قطعی و تصادفی می‌شود. در این مقاله، به طور خلاصه الگوریتم‌های بهینه‌سازی

1. Brinkley
2. White
3. Minimization

مجموعه معادلات دوم متناظر با بقای عناصر اتمی، بنابر معادله (۲) برقرار می‌شود:

$$n_j = q_j - \sum_{i=c+1}^s v_{ij} n_i \quad (2)$$

که s کل تعداد اجزای شیمیایی موجود در سیستم واکنشی و مقادیر q_i وابسته به غلظت اولیه عناصر اتمی است که از ابتدا مشخص است. کمیت مجهول باقی‌مانده عبارت است از مقادیر q_i که به کمک معادله (۳) قابل محاسبه است:

$$Q_k = \sum_{j=1}^c a_{jk} q_j \quad (k = 1, 2, \dots, m) \quad (3)$$

Q_k تعداد گرم اتم هر کدام از عناصر اتمی اولیه و a_{jk} بیانگر تعداد عناصر اتمی نوع k در جزء j و m تعداد کل انواع عناصر است. معادلات به دست آمده از (۱) تا (۳) به منظور رسیدن به جواب حل می‌شوند. با معلوم بودن مقادیر عددی ثابت‌های تعادلی k_i ، ثابت استوکیومتری q_i و فشار کل سیستم، محاسبه غلظت اجزای حاضر در مخلوط واکنشی انجام می‌شود. بهتر است مول اجزای مستقل به عنوان مجهول‌های اولیه و مول اجزای اشتقاقی به عنوان مجهول‌های ثانویه در نظر گرفته شوند. در صورتی که مقادیر عددی مجهول‌های ثانویه در مقایسه با مقادیر عددی مجهولات اولیه ناچیز باشند، مثلاً، در صورتی که تمامی کمیت‌های $k_i (p/n)^{A_i}$ نسبت به واحد مقداری نسبتاً کمتر باشد، معادلات کاری با رویه زیر قابل حل خواهند بود:

۱. مقدار تقریبی برای مجهول‌های اولیه در نظر گرفته می‌شوند

(برای آسانی، تمامی n_i ها برابر با صفر و تمام n_j ها برابر با q_j در نظر گرفته می‌شود).

۲. مقدار کل مول‌ها حاصل از مول اجزای اولیه و ثانویه محاسبه می‌شود.

۳. به کمک مقادیر n_j و n تعداد مول اجزای اشتقاقی یا ثانویه محاسبه می‌شوند.

۴. به کمک معادله (۲) مقادیر جدیدی برای n_j محاسبه می‌شود.

۵. مقادیر n کل به کمک نتایج مراحل ۳ و ۴ محاسبه می‌شوند.

۳. انتخاب مجموعه مبنا و مجموعه اشتقاقی از مجموعه مبنا.

۴. بیان معادلات تشکیل اجزای اشتقاقی از اجزای اصلی.

۵. ایجاد جدول ضرایب معادلات اشتقاقی.

۶. حل مجموعه‌ای از معادلات تعادلی اجزای اشتقاقی و معادلات بقای عناصر اتمی.

اجزای اصلی، بعد از تعیین تعداد اجزای مستقل انتخاب می‌شود که با رتبه ماتریس شیمیایی برابر است. در رویکرد برینکلی هیچ‌گونه محدودیتی برای انتخاب اجزای اصلی وجود ندارد، و در واقع اجزایی که احتمال دارد مقدار مول بیشتری در تعادل داشته باشند به عنوان اجزای مستقل در نظر گرفته می‌شوند. این کار باعث افزایش سرعت همگرایی در رسیدن به جواب می‌شود. اجزای انتخاب شده در رویکرد برینکلی باید الزامات زیر را تأمین کنند [۱۱]:

۱. اجزای انتخاب شده باید به لحاظ استوکیومتری از یکدیگر مستقل باشند (مثلاً، هر دو جزء NO و N_2O_2 نمی‌توانند همزمان به عنوان اجزاء انتخاب شوند).

۲. تمامی عناصر اتمی موجود در مخلوط واکنشی باید در ساختار شیمیایی اجزای انتخاب شده نیز وجود داشته باشند.

۳. هر جزئی که نتوان تشکیل آن را به صورت یک معادله تعادل شیمیایی بیان کرد (مانند کربن جامد) باید به عنوان جزء مبنا در نظر گرفته شود.

در صورتی که تعداد اجزای مستقل با i و تعداد اجزای غیرمستقل با z نشان داده شود، معادله بنیادی رابطه اجزای اشتقاقی و مستقل در قالب معادله (۱) بیان می‌شود:

$$n_i = k_i (p/n)^{A_i} \prod_{j=1}^c (n_j)^{v_{ij}} \quad (1)$$

v_{ij} ضریب استوکیومتری واکنش تشکیل جزء i از سایر اجزای مبنا، c تعداد اجزای مستقل، k_{ij} ثابت تعادل با واحد فشار جزئی برای واکنش تشکیل جزء غیرمبنای i ام، p فشار کل سیستم بر حسب واحد ثابت تعادل، n کل تعداد مول اجزای گازی در سیستم واکنشی و A_i جمع ضرایب استوکیومتری واکنش تشکیل جزء i ام است.

$$b_j = \sum_{i=1}^m a_{ji} n_i \quad (j=1,2,\dots,1) \quad (6)$$

در معادله (۶)، b_j با تعداد مول عناصر اتمی اولیه برابر است که از ابتدا در مخلوط شیمیایی موجودند و تغییر نمی‌کنند، ۱ انواع عناصر موجود و m انواع اجزای موجود در مخلوط است. حال به کمک روش ضرایب لاگرانژ محاسبات بهینه‌سازی انجام می‌گیرد.

۳-۱ روش ضرایب لاگرانژ

در این بخش، نخست مبانی روش ضرایب لاگرانژ به اختصار بیان و سپس نحوه اعمال روش ضرایب لاگرانژ بر سیستم شیمیایی ارائه می‌شود. روش ضرایب لاگرانژ برای بهینه‌سازی مسائل دارای قید، به کار می‌رود. مقدار حداقل تابعی مانند $f(x)$ در معرض قیدی مانند $g(x)$ مورد نظر است. برای این منظور، تابع دیگری مانند $F(x)$ به این صورت تعریف می‌شود [۱۹]:

$$F(x) = f(x) + \lambda g(x) \quad (7)$$

که در آن مقادیر λ ضرایب لاگرانژند. طبق قاعده، مشتق معادله (۷) نسبت به متغیرهای مستقل x برابر با صفر قرار داده می‌شود. در صورتی که معادل توابع $f(x)$ و $g(x)$ از مسئله تعادل شیمیایی جایگذاری شود:

$$F(n_i) = \sum_{i=1}^m n_i G_i + \sum_{j=1}^l \lambda_j \left(\sum_{i=1}^m a_{ji} n_i - b_j \right) \quad (8)$$

با مشتق‌گیری از (۸) نسبت به n_i و برابر با صفر قرار دادن و خلاصه‌سازی، معادله (۹) حاصل می‌شود.

$$\tilde{G}_i^0 + RT \ln(y_i p) + \sum_{j=1}^l \lambda_j a_{ji} = 0 \quad (9)$$

تعداد z مجهول ناشی از λ از طریق مجموعه معادلات قیدهای خطی (۶) همزمان با m معادله (۹) حل می‌شود و غلظت اجزای شیمیایی به دست می‌آید. روش حل معادلات غیرخطی به کمک روش نیوتون رافسون انجام می‌شود.

۶. مراحل ۳، ۴ و ۵ تا رسیدن به همگرایی (مقادیر مول اجزای اولیه) ادامه می‌یابند.

۳. روش انرژی آزاد وایت

روش انرژی آزاد وایت [۱۴-۱۲] در برنامه کاربردی محاسبه تعادل شیمیایی^۱ (CEA) به کار گرفته می‌شود [۱۵]. از رویکردهای مشابهی با روش حداقل انرژی آزاد در سایر برنامه‌های تجاری مانند STANJAN [۱۶] و CHEMKIN [۱۷] نیز بهره می‌گیرند که از روش حداقل انرژی آزاد بهره می‌برند. تابع هدف بهینه‌سازی انرژی آزاد مخلوط گازی و قیدهای حاکم بر سیستم، معادلات بقای عناصر اتمی موجود در مخلوط است. در ادامه، با اعمال تغییرات اندکی بر روش وایت، روش حداقل انرژی آزاد به کمک ضرایب لاگرانژ توضیح داده می‌شود.

برای آنکه یک سیستم شیمیایی بسته در حال تعادل شیمیایی قرار داشته باشد، باید انرژی آزاد آن در حداقل مقدار خود قرار گیرد [۱۸]. این فرض مبنای محاسبات روش حداقل انرژی آزاد است. انرژی آزاد کل یک مخلوط شیمیایی در قالب معادله (۴) بیان می‌شود.

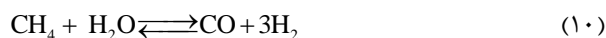
$$G_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^m n_i \bar{G}_i \quad i=1,2,\dots,m \quad (4)$$

در معادله (۴)، کمیت m تعداد اجزای شیمیایی موجود در مخلوط و \bar{G}_i انرژی گیبس جزئی اجزای شیمیایی است. در صورتی که مخلوط گازی از قانون گازهای ایده‌آل پیروی کند، معادله (۴) به شکل معادله (۵) بیان خواهد شد:

$$\bar{G}_i = \tilde{G}_i^0 + RT \ln \left(\frac{y_i p}{P_0} \right) \quad (5)$$

P_0 فشار مرجع و برابر با ۱ bar در نظر گرفته می‌شود و \tilde{G}_i^0 انرژی گیبس جزئی جزء i در حالت خالص است. قید بهینه‌سازی به صورت بقای عناصر اتمی بیان می‌شود که در واقع یک دستگاه معادلات خطی را شامل می‌شود:

1. Chemical Equilibrium with Applications



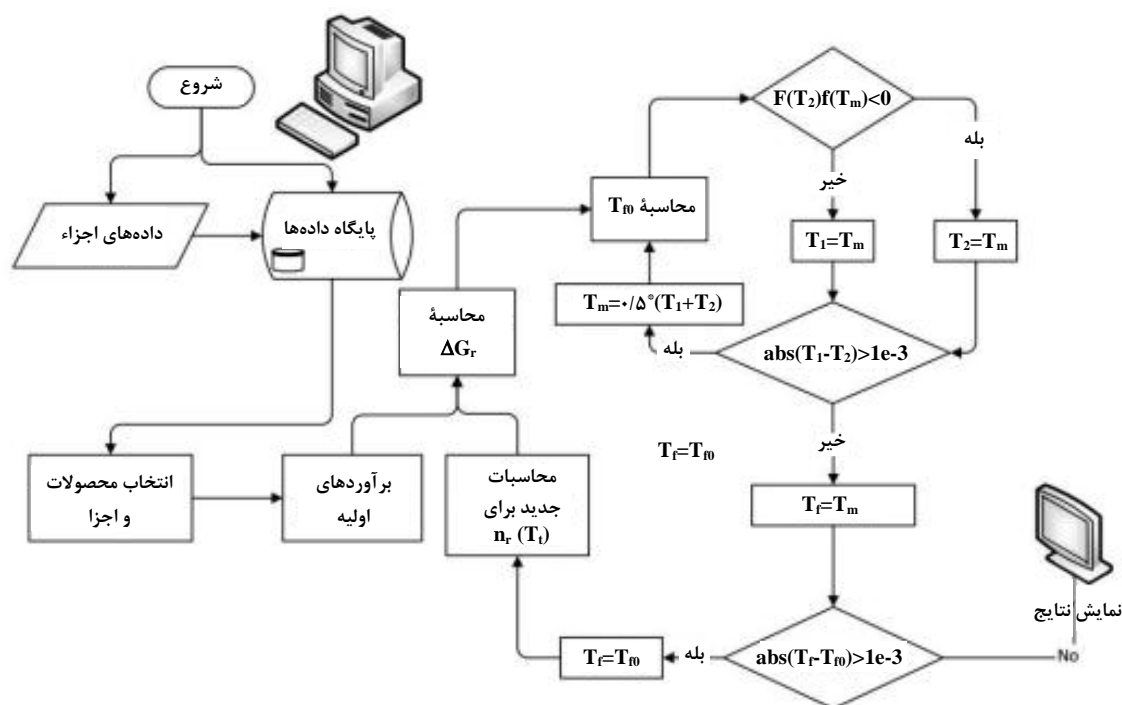
الگوریتم محاسباتی به کار گرفته شده در برنامه برای محاسبه غلظت اجزای تعادلی را در شکل (۲) مشاهده می کنید. اطلاعات مورد نیاز برای انجام محاسبات شامل نوع و مقدار اجزای سازنده و پارامترهای ترمودینامیکی دما و فشار به برنامه وارد می شود.

بسته به تعداد مول اجزای واکنش گر و شرایط عملیاتی، از جمله دما و فشار، در انتهای واکنش ممکن است تنها هیدروژن و کربن مونوکسید وجود داشته باشد و نیز ممکن است واکنش گرهای اولیه و محصولات جانبی دیگر شامل متان، بخار آب و کربن دی اکسید نیز وجود داشته باشد. دمای واکنش ۱۰۰۰ K و فشار محفظه ۱ bar در نظر گرفته شده است. سیستم بسته در نظر گرفته شده و هیچ گونه ورود یا خروج جرم با محیط اطراف وجود ندارد؛ با این حال امکان تبادل انرژی برای ثابت فرض شدن دما در نظر گرفته شده است. نتایج حاصل از محاسبات غلظت شیمیایی اجزای به دست آمده از رمز محاسباتی تدوین شده در این تحقیق، در شکل (۲) نشان داده شده است.

روش های مبتنی بر حداقل سازی انرژی گیبس در محاسبه اجزای چگالیده^۱ معمولاً با مشکل مواجه می شوند؛ در صورتی که روش های مبتنی بر ثابت های تعادلی مانند روش برینکلی و روش کرووز^۲ [۲۰] به آسانی قادر به محاسبه اجزای چگالیده اند. یکی از مزایای روش حداقل سازی یا روش وایت، رمز نویسی راحت تر آن نسبت به روش برینکلی است، زیرا از مراحل فرایندی بسیار کمتری برخوردار است.

۴. محاسبات سیستم رفرمینگ گازی

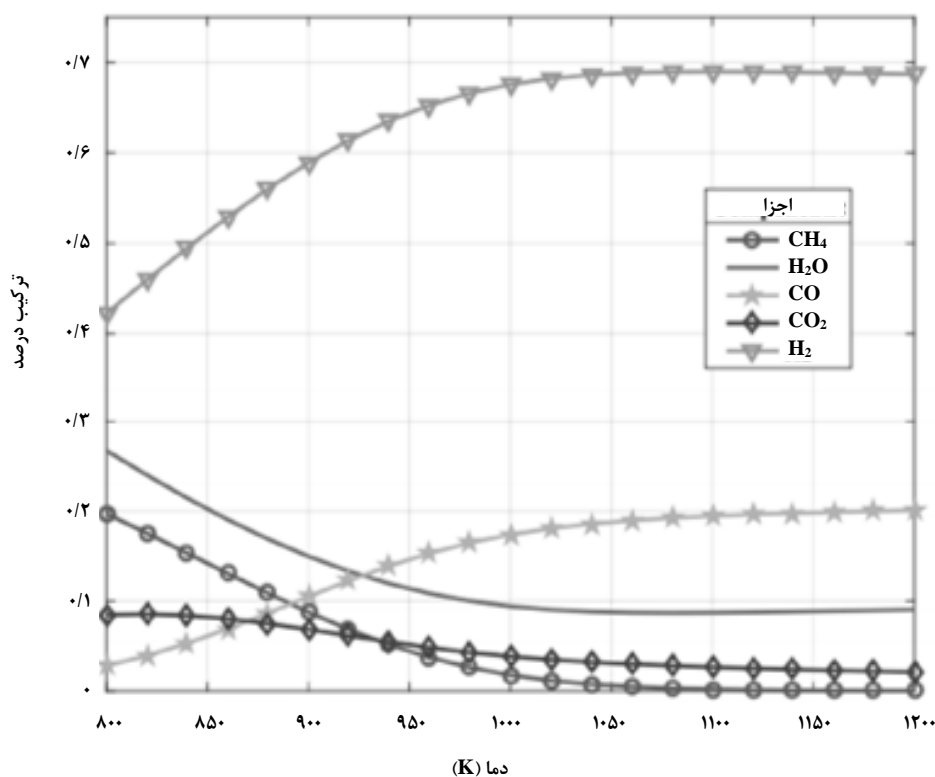
در این بخش برای سیستم رفرمینگ گازی شامل اجزای CH_4 ، H_2O ، CO ، CO_2 و H_2 محاسبات تعادلی شیمیایی به کمک روش ضرایب لاگرانژ انجام و نتایج محاسبات بر حسب تغییرات غلظت اجزاء نسبت به دما در نسبت های مولی اولیه مختلف بررسی شده است. در فرایند رفرمینگ، گاز طبیعی از طریق بخار آب، ابتدا سیستم شیمیایی شامل گاز متان و بخار آب با نسبت های مولی ۲ به ۳ در نظر گرفته و در ادامه، شبیه سازی به ازای نسبت های مولی استوکیومتری برابری از متان و بخار آب جهت سنجش صحت معادله تعادلی استوکیومتری واکنش رفرمینگ (۱۰) انجام شده است.



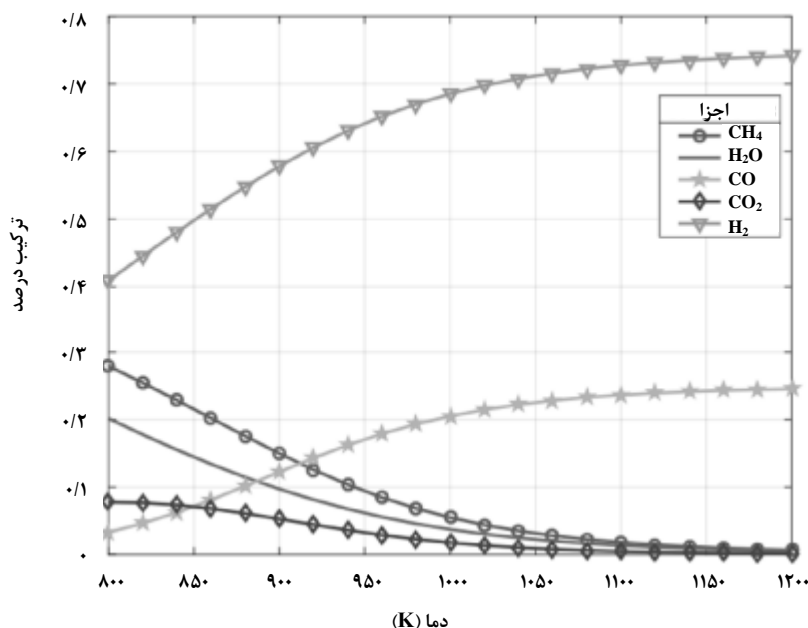
شکل ۲. الگوریتم محاسباتی برنامه کامپیوتری.

متان و بخار آب بر حسب استوکیومتری واکنش آنها (نسبت مولی متان به بخار ۱ به ۱) وارد محفظه واکنش شوند، نتایج به دست آمده در شکل (۳) به لحاظ آماری متفاوت خواهد بود، هرچند رویه کلی به دست آمده مشابه شکل (۳) است. با توجه به استوکیومتری واکنش معادله (۱۰)، بعد از انجام کامل واکنش، کسر مولی هیدروژن ۳ برابر کسر مولی کربن مونوکسید و به بیانی دیگر، معادل ۰/۷۵ خواهد بود که به وضوح در شکل (۴) مشخص است؛ همچنین، غلظت سایر اجزاء، همانگونه که قابل پیش‌بینی بود، در دماهای بالاتر از ۱۰۵۰ K ناچیز است و می‌توان آن را معادل صفر گرفت.

مطابق شکل (۳)، با افزایش دما از ۸۰۰ K تا ۱۲۰۰ K، غلظت برخی از اجزاء مانند هیدروژن (H_2) و کربن مونوکسید (CO) افزایش می‌یابد و غلظت سایر اجزاء از جمله کربن دی‌اکسید (CO_2)، آب (H_2O) و متان (CH_4) کاهش یافته است، که این موضوع بیانگر واکنش گرماگیر (آنتالپی استاندارد واکنش $\Delta H_f^{298} = 206 \text{ kJ/mol}$) است. با توجه به این که بعد از دماهای ۱۰۵۰ K افزایش چشمگیری در غلظت گاز هیدروژن به عنوان محصول مطلوب (که ممکن است در یک فرایند جانی مانند پیل سوختی اکسید جامد یا پیل سوختی کربنات گداخته به کار گرفته شود) مشاهده نمی‌شود و با توجه به ماهیت گرماگیری واکنش رفرمینگ، افزایش دما به علت ملاحظات اقتصادی توصیه نمی‌شود. در صورتی که مقدار مول اولیه



شکل ۳. تغییرات غلظت اجزای واکنشی بر حسب دما در فشار ۱ bar و نسبت مولی متان به بخار، معادل ۲ به ۳.



شکل ۴. تغییرات غلظت اجزای واکنشی بر حسب دما در فشار ۱ bar و نسبت مولی متان به بستر، سلسله ۱ به ۱۱.

دی‌اکسید و نیز کاهش غلظت بخار آب و گاز متان (بعنوان واکنش‌گرهای اولیه) را با افزایش دما نشان داد که این امر بیانگر گرماگیر بودن واکنش فرمینگ و انتخاب‌پذیری کربن مونوکسید نسبت به کربن دی‌اکسید است. سرانجام، در بررسی معادله شیمیایی شناخته شده فرمینگ متان از طریق بخار آب با نسبت‌های استوکیومتری (۱ به ۱) محاسبات تعادل نشان داد که در دماهای نزدیک به ۱۲۰۰ K تقریباً اثری از بخار آب، متان و کربن دی‌اکسید مشاهده نمی‌شود و کسر مولی هیدروژن و کربن مونوکسید مطابق با واکنش معادله (۱۰)، به ترتیب، معادل ۰/۷۵ و ۰/۲۵ به دست آمده است.

مراجع

- [1] Zhang, H., Bonilla-Petriciolet, A., Rangaiah, G. P., "A Review on Global Optimization Methods for Phase Equilibrium Modeling and Calculations", *Open Thermody. J.*, 5, 71-92, (2011).
- [2] Vázquez, F. V., Simell, P., Pennanen, J., Lehtonen, J., "Reactor design and catalysts testing for hydrogen production by methanol steam reforming for fuel cells applications", *Int. J. Hydrogen Energ.*, 41 924-935, (2016).

۵. نتیجه‌گیری کلی

دو روش عمده مرسوم برای محاسبات تعادل شیمیایی ترمودینامیکی در این مقاله مورد بحث قرار گرفت. رمزنویسی کامپیوتری روش ثابت‌های تعادلی، به دلیل طولانی بودن فرایند محاسبه تعادل و نیز حساسیت به انتخاب اجزای سازنده اولیه نسبت به روش حداقل انرژی آزاد با چالش بیشتری مواجه است. با این حال، در مواردی که اجزای جامد در مخلوط وجود داشته باشند، روش ثابت‌های تعادلی از اطمینان بیشتری در جواب برخوردار است، زیرا همانطور که در اثبات روابط مربوط به روش ضرایب لاگرانژ دیده شد، فرض گاز ایده‌آل (کامل) در نظر گرفته شده است. به هر حال، روشی که امروزه بیشتر از همه در برنامه‌های کامپیوتری مانند STANJAN و CHEMKIN مورد توجه قرار گرفته است، روش حداقل انرژی آزاد است.

محاسبات تعادلی سیستم واکنشی فرایند فرمینگ متان از طریق بخار آب، شامل پنج جزء شیمیایی با رمز محاسباتی تدوین‌یافته در این تحقیق انجام گرفت و نتایج حاصل، با نتایج نظری معادله استوکیومتری واکنش مطابقت داشت. محاسبات تعادل شیمیایی افزایش میزان تولید هیدروژن و کربن مونوکسید و کاهش تولید کربن

- [3] Tartakovsky, L. Sheintuch, M., "Fuel reforming in internal combustion engines", *Prog. Energy Combust. Sci.*, 67, 88-114, (2018).
- [4] Lee, Y. P., Rangaiah, G. P., Luus, R., "Phase and chemical equilibrium calculations by direct search optimization", *Comput. Chem. Eng.*, 23, 1183-1191, (1999).
- [5] Li, B. Q., "Computation of chemical equilibria by the arithmetic-geometric method with application to the Ni- NH₃- H₂SO₄- H₂O system", *Hydrometallurgy*, 32, 81-98, (1993).
- [6] Dantzig, G., Johnson, S., White, W., "A linear programming approach to the chemical equilibrium problem", *Management Science* 5, 38-43, (1958).
- [7] Erickson, W. D., Allison, D. O., Kemper, J. T., "A method for computing chemical-equilibrium compositions of reacting-gas mixtures by reduction to a single interaction equation, Nasa Technical Note, D-3488, (1966).
- [8] Kandiner, H. J., Brinkley Jr, S. R., "Calculation of complex equilibrium relations", *Ind. Eng. Chem.*, 42(5), 850-855, (1950).
- [9] Tsanas, C., Stenby, E. H., Yan, W., "Calculation of multiphase chemical equilibrium by the modified RAND method", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56(41), 11983-11995, (2017).
- [10] Stock, J. W., Kitzmann, D., Patzer, A. B. C., Sedlmayr, E., "FastChem: A computer program for efficient complex chemical equilibrium calculations in the neutral/ionized gas phase with applications to stellar and planetary atmospheres", *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 1-11, (2018).
- [11] Brinkley, S. R., "Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents", *J. Chem. Phys.*, 15, 107-110, (1947).
- [12] White, W. B., Johnson, S. M., Dantzig, G. B., "Chemical equilibrium in complex mixtures", *J. Chem. Phys.* 28, 751-755, (1958).
- [13] Koukkari, P., Pajarre, R., "Calculation of constrained equilibria by Gibbs energy minimization", *CALPHAD*, 30, 18-26, (2006).
- [14] Gambarotta, A., Morini, M., Zubani, A., "A non-stoichiometric equilibrium model for the simulation of the biomass gasification process", *Appl. Energ.*, 227, 119-127 (2018).
- [15] Gordon, S., McBride, B. J., "Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications", NASA Reference Publication 1311, (1994).
- [16] Reynolds, W. C., "The element potential method for chemical equilibrium analysis: Implementation in the interactive program", STANJAN, Version 3, Technical Rept., (1986).
- [17] Kee, R. J., Rupley, F. M., Meeks, E., Miller, J. A., "CHEMKIN-III: A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics", Sandia Report SAND96-8216, (1996).
- [18] Tosun, I., "The thermodynamics of phase and reaction equilibria", Elsevier; 1 ed., (2012).
- [19] Bertsekas, D. P., "Constrained optimization and Lagrange multiplier methods", Academic press, 95-157, (1982).
- [20] Cruise, D. R., "Theoretical Computations of Equilibrium Compositions, Thermodynamic Properties, and Performance Characteristics of Propellant Systems", Ordnance Systems Departmen, (1979).