

مدل سازی توزیع محصولات سنتز فیشر-تروپش بر روی کاتالیزور Fe-K-SiO₂ با

استفاده از الگوریتم بهینه سازی تکامل تفاضلی

عفت دهقانیان* و سامان زارع قشلاقی

زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۴/۱۳

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۷/۲۱

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۸/۰۲

چکیده

سینتیک سنتز فیشر- تروپش بر روی کاتالیزور آهن-پتاسیم/سیلیکا با استفاده از مکانیسم آلکیلی و بکار بردن روش بهینه سازی تکامل تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین توزیع محصولات بر پایه مطالعه مکانیسم پلیمریزاسیون سنتز فیشر- تروپش مقادیر ثابتهای سرعت مراحل مکانیسم باید تعیین گردند. بدین منظور از روش بهینه سازی تکامل تفاضلی استفاده شد. سپس ثابتهای سینتیکی بدست آمده را جهت پیش بینی میزان تولید محصولات سنتز فیشر- تروپش با استفاده از کاتالیزور آهن-پتاسیم/سیلیکا تحت شرایط آزمایشگاهی مختلف استفاده کردیم. نتایج حاصل حاکی از دقت روش محاسباتی در محاسبه ثابتهای سرعت مکانیسم آلکیلی سنتز فیشر- تروپش و نهایتاً تعیین توزیع محصولات می باشد.

واژگان کلیدی: سنتز فیشر- تروپش، الگوریتم بهینه سازی تکامل تفاضلی، ثابت سرعت، توزیع محصولات.

۱- مقدمه

فرایندهای کاتالیزوری نقش بسیار مهمی در شیمی و صنعت ایفا می کنند [1, 2, 3, 4] سنتز فیشر- تروپش (FTS)^۱ یک واکنش پلیمریزاسیون کاتالیزوری است که از اهمیت قابل ملاحظه ای در صنعت برخوردار می باشد. این سنتز در مقیاس آزمایشگاهی در میکرو راکتور و در مقیاس صنعتی در راکتور انجام می شود. طی این فرایند گاز سنتزی که شامل مخلوط CO و H₂ است به سوختهایی با ارزش تبدیل می شود. این گاز از طریق منابع ذغال سنگ، توده های زیستی و گاز طبیعی بدست می آید. با توجه به کاهش منابع نفت خام، سنتز فیشر- تروپش به عنوان جایگزینی برای تهیه سوختهها از گاز سنتزی توجه محققان زیادی را طی ده های اخیر به خود جلب کرده است. به علاوه، سوخت های بدست آمده از این روش آلایندهگی کمتری برای محیط زیست ایجاد می کنند چون فاقد ترکیبات آروماتیک و گوگرد هستند. به منظور بررسی سرعت سنتز و افزایش کارایی راکتور برای تولید محصولات مورد نظر و کاهش متان و سایر محصولات ناخواسته مطالعه سینتیکی سنتز فیشر- تروپش مورد نیاز است. همچنین، برای طراحی و مدل کردن راکتور سنتز فیشر- تروپش جزئیات سینتیک واکنش نیاز است. مدل های سینتیکی سنتز فیشر- تروپش به دو دسته کلی تقسیم می شوند: دسته اول مدل های سینتیکی هستند که بر اساس سرعت

dehghanian@chem.usb.ac.ir

* نویسنده مسئول: استادیار شیمی فیزیک (شیمی محاسباتی)، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

^۱ Fischer-Tropsch Synthesis

مصرف CO و تولید مونومر برای واکنش پلیمریزاسیون FTS استوار هستند [۵, ۶]، و دسته دوم مدلی می باشد که بر پایه سرعت تولید محصولات واکنش پلیمریزاسیون فیشر-تروپش بنا شده اند [۷, ۸]. با استفاده از مدل های دسته اول نمی توان میزان تولید تک تک محصولات را بدست آورد و باید با یکی از روش های تعیین توزیع محصولات همراه شوند تا قابلیت مدل های دسته دوم را داشته باشند. در روش دوم، با در نظر گرفتن گام های دخیل در مکانیسم پلیمریزاسیون می توان مدلی بدست آورد که توزیع محصولات سنتز فیشر-تروپش را بدون نیاز به محاسبه احتمال رشد زنجیر (α) پیش بینی کند. از طرفی، مطالعه پلیمریزاسیون FTS نیازمند در نظر گرفتن مکانیسمی جهت پلیمریزاسیون FTS و همچنین همه مراحل بنیادی شرکت کننده و تعیین ثابتهای سرعت آنها می باشد. با توجه به جذب تفکیکی یا غیر تفکیکی CO، چهار مکانیسم اصلی جهت واکنش پلیمریزاسیون FTS وجود دارد: مکانیسم آلکیلی [۹]، آلکنیلی [۱۰]، انولی [۱۱]، و جایگزینی CO [۱۲, ۱۳]. تفاوت این مکانیسم ها اغلب از نوع مونومر حاصل نشات می گیرد. با توجه به نوع کاتالیست مورد استفاده ممکن است یکی از این مکانیسم ها به سایرین ارجحیت داشته باشد. همانگونه که در ابتدا توسط فیشر و تروپش پیشنهاد شد [۱۴] اکنون نیز عمدتاً "سنتز FTS را به صورت پلیمریزاسیون واحدهای متیلنی در نظر می گیرند. به منظور توصیف سینتیکی سنتز فیشر-تروپش پس از انتخاب مکانیسم باید ثابتهای سرعت مراحل بنیادی در مکانیسم انتخابی برای پلیمریزاسیون FTS تعیین گردد. بدین منظور، می توان از روشهای مختلف تقریب پارامتر استفاده کرد. بسیاری از تکنیک های تعیین پارامتر نظیر کمترین مربعات خطاها نیازمند تقریب اولیه خوبی از مقادیر پارامترها می باشند در غیر اینصورت، نتایج حاصل نادرست و غیر دقیق خواهند بود. از دیگر روشهای موجود که از کارایی بسیار خوبی نیز برخوردار هستند الگوریتم های بهینه سازی تکاملی می باشند مانند الگوریتم ازدحام ذرات (PSO)^۱، تکامل تفاضلی (DE)^۲، کلونی مورچه^۳، کلونی زنبور عسل^۴ و الگوریتم ژنتیک^۵. این الگوریتم ها به جای یک جواب با جمعیتی از جوابها عملیات بهینه سازی را انجام می دهند. همچنین، آنها دارای عملگرهایی می باشند که با ایده گرفتن از طبیعت و یا رفتار موجودات به هنگام جستجوی غذا جمعیت جوابها را به سمت جواب بهینه سراسری هدایت می کنند. استفاده از الگوریتم های تکاملی در حل مسائل تخمین پارامتر در سالهای اخیر مورد توجه بوده و نتایج این مطالعات امیدوار کننده هستند. استفاده از الگوریتم ژنتیک برای بدست آوردن مقادیر ثابت سرعت در هیدرولیز آدنوزین تری فسفات [۱۵] و بررسی فعالیت دارویی مشتقات پیرازول ها [16]، محاسبه پارامترهای انتقال حرارت در راکتور توسط الگوریتم تکامل تفاضلی [۱۷]، مدل سازی مونت کارلوی مواد فعال سطحی در حضور آلاینده های هیدروکربن [18]، تخمین پارامترهای مدل های غیر خطی

¹ Particle Swarm Optimization

² Differential Evolution

³ Ant Colony

⁴ Artificial Bee Colony

⁵ Genetic Algorithm

توسط الگوریتم ازدحام ذرات [۱۹]، تعیین پارامترهای سینتیکی غیرخطی توسط الگوریتم ذوب فلز^۱ [۲۰]، و استفاده از الگوریتم کلونی زنبور عسل در تقریب پارامترهای مورد نیاز در مبادله پروتون در سلهای سوختی غشایی [۲۱] همگی مثالهایی از کاربرد الگوریتم های تکاملی در تقریب پارامتر می باشند. DE یکی از قدرتمندترین این الگوریتم ها در حل مسائل بهینه سازی است که طی سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۲۲، ۲۳]. سه عامل اصلی سبب شده است تا نسخه های مختلف این الگوریتم مورد توجه قرار گیرند: اول، این الگوریتم از کارایی بالایی برای حل مسائل بهینه سازی برخوردار است [۲۴، ۲۵]، دوم، در مقایسه با سایر الگوریتم های تکاملی پیاده سازی آن ساده تر و مفاهیم آن قابل درک تر است به گونه ای که برای پژوهشگران در اکثر رشته ها به آسانی قابل استفاده است. با وجود اینکه پیاده سازی الگوریتم ازدحام ذرات نیز ساده می باشد اما کارایی الگوریتم های DE برای اکثر مسائل بهتر از PSO می باشد [۲۶]، سوم، تعداد پارامترهای کنترلی آن در مقایسه با سایر الگوریتم ها کمتر است. این پارامترها در مدل DE کلاسیک شامل اندازه جمعیت، سهم تفاضل و فاکتور برش می باشند.

در این تحقیق از مکانیسم آلکیلی که شامل پلیمریزاسیون گونه های متیلنی است به منظور تعیین توزیع محصولات سنتز فیشر- تروپش بر روی کاتالیست آهن- پتاسیم بر روی ساپورت سیلیکا استفاده شده است. در مکانیسم آلکیلی رادیکال متیل آغازگر زنجیر می باشد. سپس، از الگوریتم تکامل تفاضلی به منظور تعیین پارامترهای سینتیکی مکانیسم آلکیلی استفاده شده است و در نهایت مقادیر توزیع محصولات FTS با مقادیر تجربی آن مقایسه شده است.

سازماندهی مطالب در ادامه بدین صورت می باشد: در بخش دوم مدل سینتیکی و محاسباتی مورد استفاده توضیح داده می شود. نتایج و بحث در قسمت سوم ارائه می گردد و سرانجام در بخش چهارم نتیجه گیری بیان می شود.

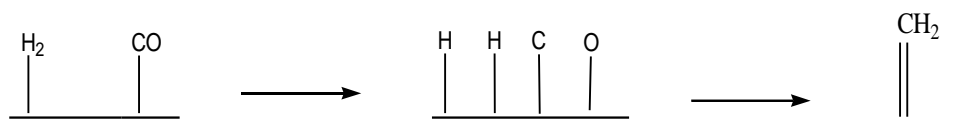
۲- مکانیسم و روش

۲-۱- مدل سینتیکی

سنتز فیشر- تروپش یک واکنش کاتالیزوری است که طی آن گاز سنتزی که مخلوطی از CO و H₂ است به محصولات هیدروکربنی تبدیل می شود. در این مطالعه، مکانیسم آلکیلی [۲۷] سنتز فیشر- تروپش مورد بررسی قرار گرفته است که به اختصار شرح داده می شود. مکانیسم آلکیلی که در حال حاضر معتبرترین مکانیسم برای رشد زنجیر در سنتز فیشر- تروپش است در سال ۱۹۸۰ نخستین بار توسط برادی و پتیت^۲ ارائه شد [۹، ۲۸] همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود بر اساس این مکانیسم ابتدا CO و H₂ بر روی مکانهای فعال کاتالیست جذب سطحی شیمیائی شده و سپس هر یک جداگانه تفکیک می شوند و گروه متیلن منفرد و رادیکال هیدروژن بر روی سطح کاتالیست تشکیل می شود.

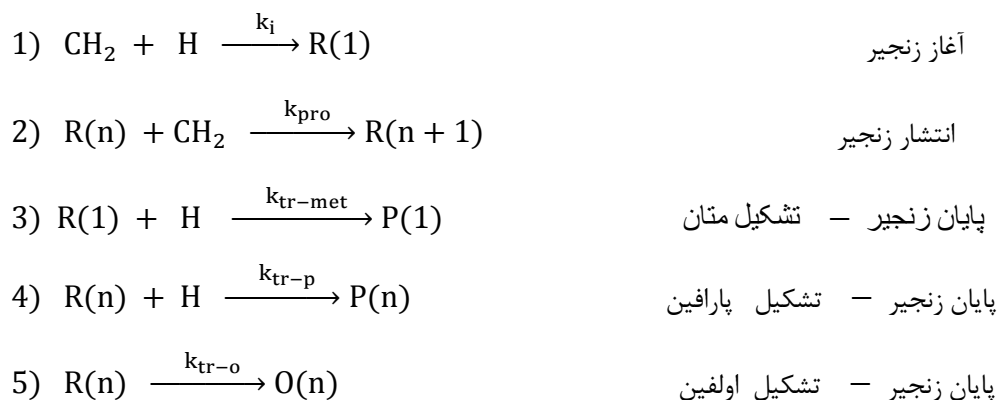
¹ Simulated Annealing

² Brady and Pettit



شکل ۱- تشکیل مونومر متیلن بر روی کاتالیست FTS از مخلوط گاز سنتزی

در ادامه، هیدروژناسیون گروه متیلن صورت می گیرد و رادیکال متیل $R(1)$ تشکیل می شود، این مرحله آغاز زنجیر است. با اضافه شدن مونومر متیلن به آن انتشار زنجیر شروع و گونه اتیل تشکیل می شود. پس از آن طی مراحل انتشار زنجیر، متیلن به گروههای آلکیل $R(n)$ افزوده شده و مرتباً "آلکیل‌های بزرگ تر تشکیل می گردند. با هیدروژناسیون هر یک از این آلکیل‌ها، آلکان مربوطه تشکیل و زنجیر خاتمه می یابد و یا با انجام هیدروژناسیون و حذف هیدروژن بتا، آلکن مربوطه حاصل می شود. واکنش پلیمریزاسیون ذکر شده را می توان توسط معادلات زیر خلاصه کرد:



n تعداد کربنها را نشان می دهد، P محصولات پارافینی و O محصولات اولفینی را نمایش می دهد. واکنش جذب سطحی CO و H_2 بر روی کاتالیست مربوطه (سنتز فیشر-تروپش) از طریق مراحل فوق را می توان به این صورت خلاصه کرد: $CO + H_2 \xrightarrow{Cat} P(n) + O(n)$. محصولات پارافینی و اولفینی ضمن مرحله خاتمه زنجیر از آلکیل مربوطه $R(n)$ تشکیل می شوند (مراحل ۴ و ۵). متان از طریق هیدروژناسیون رادیکال متیل $R(1)$ توسط هیدروژن سطحی تشکیل می شود که از سرعت بالاتری نسبت به هیدروژناسیون سایر آلکیل‌ها برخوردار است (معادله (۱)). ثابت سرعت تشکیل سایر پارافین‌ها مستقل از طول زنجیر می باشد و برای همه مقدار یکسانی دارد این مطلب در مورد اولفین‌های با بیش از دو کربن نیز صدق می کند. معادلات (۲) تا (۴) سرعت تولید پارافین‌ها (P) و اولفین‌ها (O) را بیان می کنند.

$$\frac{dP(1)}{dt} = k_{tr-met} [H] R(1) \quad (1)$$

$$\frac{dP(2)}{dt} = k_{tr-et} [H] R(2) \quad (2)$$

$$\frac{dP(n > 2)}{dt} = k_{tr-p} [H] R(n) \quad (3)$$

$$\frac{dO(n > 2)}{dt} = k_{tr-o} R(n) \quad (4)$$

$$\frac{dO(2)}{dt} = k_{tr-o_2} [CH_2] [CH_2] \quad (5)$$

اتیلن بر اساس مکانیسم آلکیلی تشکیل نمی شود زیرا جهت تشکیل آن هیدروژن باید از گروه پایدار متیل در انتهای حد واسط $CH_3 - CH_2$ جدا شود اما این مشکل در مورد حد واسط های با بیش از دو کربن وجود ندارد زیرا در این حدواسط ها (CH_2) هیدروژن از کربن β جدا می شود که پایداری کمتری دارد و راحت تر هیدروژن از دست می دهد. تشکیل اتیلن در اثر واکنش بین دو گونه متیلن CH_2 می باشد. بنابراین تغییرات غلظت آن به طور جداگانه در معادله (۵) آورده شده است. در فرآیند های زنجیری نظیر FTS مطابق تقریب حالت پایا؛ گونه های انتشار (حدواسط ها) به طور مداوم تشکیل و مصرف می شوند پس تغییرات غلظت آنها ضمن واکنش صفر است. رادیکال آلکیل $R(n)$ از طریق انتشار $R(n-1)$ بوجود آمده و با تولید گونه حدواسط $R(n+1)$ (واکنش ۲)، پارافین ($P(n)$) (واکنش ۴) و یا اولفین ($O(n)$) (واکنش ۵) مصرف می شود. بنابراین معادله تغییرات غلظت حد واسط های آلکیلی به صورت زیر می باشد :

$$\begin{aligned} \frac{dR(n > 1)}{dt} = & k_{pro} [CH_2] R(n-1) - k_{pro} [CH_2] R(n) \\ & - k_{tr-p} [H] R(n) - k_{tr-o} R(n) \end{aligned} \quad (6)$$

از آنجائیکه واکنشهایی که رادیکال متیل در آن مصرف و تولید می شود با سایر رادیکالهای آلکیلی اندکی متفاوت است، به همین دلیل معادله تغییرات غلظت آن را جداگانه بیان می کنیم. این گونه که آغازگر زنجیر است از طریق هیدروژناسیون متیلن بدست می آید (واکنش ۱) و در اثر واکنش با مونومر متیلن، رادیکال اتیل تشکیل می دهد (واکنش ۲) و یا ضمن واکنش با هیدروژن جذب سطحی شده محصول متان را تولید می کند (واکنش ۳). پس برای متیل می توان نوشت:

$$\begin{aligned} \frac{dR(1)}{dt} = & k_i [CH_2] [H] - k_{pro} [CH_2] R(1) \\ & - k_{tr-met} [H] R(1) \end{aligned} \quad (7)$$

با اعمال تقریب حالت پایا برای حد واسط های فعال $R(n>1)$ و $R(1)$ خواهیم داشت:

$$R(n > 1) = \frac{k_{\text{pro}} [\text{CH}_2] R(n-1)}{k_{\text{pro}} [\text{CH}_2] + k_{\text{tr-p}} [\text{H}] + k_{\text{tr-o}}} \quad (8)$$

$$R(1) = \frac{k_i [\text{CH}_2] [\text{H}]}{k_{\text{pro}} [\text{CH}_2]} = \frac{k_i [\text{H}]}{k_{\text{pro}}} \quad (9)$$

در این مطالعه از داده های تجربی گزارش شده توسط راج و داویس [۲۹] برای واکنش فیشر - تروپش بر روی کاتالیست آهن - پتاسیم با نسبت وزنی ۰/۰۰۵ و ساپورت سیلیکا جهت تعیین ثابتهای سرعت مکانیسم آلکیلی سنتز فیشر - تروپش استفاده شده است. از آنجائیکه تعیین غلظت حد واسط های CH_2 و H که در معادلات فوق ذکر شده اند به لحاظ تجربی مشکل می باشد لذا با استفاده از معادله سرعت تجربی بدست آمده در کار تحقیقاتی انجام شده توسط همین محققان [۲۹] غلظت این حد واسط ها را جایگزین می کنیم [۲۷]:

$$R_{\text{FTS}} = \frac{0/398 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} + 3/016 P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10)$$

سرعت واکنش کلی (R_{FTS}) اساساً سرعت انتشار زنجیره هیدروکربنی را منعکس می کند .

$$R_{\text{FTS}} = k_{\text{pro}} [\text{CH}_2] \sum_{n=1}^{\infty} R(n) \quad (11)$$

اگر تقریب حالت پایا را بکار ببریم، عبارت $\sum R(n)$ ثابت است و R_{FTS} با غلظت CH_2 متناسب است:

$$R_{\text{FTS}} = k_{\text{pro}} [\text{CH}_2] \sum_{n=1}^{\infty} R(n) = k_{\text{FTS}} [\text{CH}_2] \quad (12)$$

$$[\text{CH}_2] = \frac{R_{\text{FTS}}}{k_{\text{FTS}}} \quad (13)$$

از طرفی غلظت H نیز با میزان جذب سطحی آن متناسب است. بنابراین با جایگزینی عبارات جدید برای $[\text{CH}_2]$ و $[\text{H}]$ در معادلات (۱) تا (۹) خواهیم داشت:

$$R(1) = \frac{k_i P_{\text{H}_2}}{k_{\text{pro}}} \quad (14)$$

$$R(n) = \frac{k_{\text{pro}} R_{\text{FTS}}}{k_{\text{pro}} R_{\text{FTS}} + k_{\text{tr-p}} P_{\text{H}_2} + k_{\text{tr-o}}} R(n-1) \quad (15)$$

$$\frac{dP(1)}{dt} = k_{\text{tr-met}} P_{\text{H}_2} R(1) \quad (16)$$

$$\frac{dP(2)}{dt} = k_{tr-et} P_{H_2} R(2) \quad (17)$$

$$\frac{dP(n > 2)}{dt} = k_{tr-p} P_{H_2} R(n) \quad (18)$$

$$\frac{dO(2)}{dt} = k_{tr-O_2} R_{FTS}^2 \quad (19)$$

$$\frac{dO(n > 2)}{dt} = k_{tr-o} R(n) \quad (20)$$

اکنون، جهت بدست آوردن توزیع محصولات FTS با استفاده از معادلات (۱۴) تا (۲۰) باید ثابتهای سرعت k_{tr-o} , k_{tr-met} , k_i , k_{tr-o_2} , k_{tr-p} , k_{tr-et} , k_{FTS} را بدست آوریم. بدین منظور از روش محاسباتی بر پایه هیبرید الگوریتم تکامل تفاضل - رانگ کوتا استفاده کرده ایم.

۲-۲- الگوریتم تکامل تفاضلی

الگوریتم تکامل تفاضلی (DE) که در سال ۱۹۹۵ توسط استورن و پرایس معرفی شد یک الگوریتم تکاملی مبتنی بر جمعیت جهت حل مسائل بهینه سازی است [۳۰]. این الگوریتم ابتدا یک جمعیت اولیه تصادفی از بردارهای جواب کاندید تولید می کند به گونه ای که هر بردار نظیر یک کروموزوم در الگوریتم ژنتیک است. عبارتی، هر بردار جواب دارای مقادیر تصادفی از پارامترهای تصمیم گیری مساله بهینه سازی می باشد. سپس با اعمال سه عملگر جهش، برش و انتخاب بر روی جمعیت جوابهای کاندید، آنها را به سمت جوابهای بهتر تکامل می دهد. عملگر جهش، وظیفه ایجاد تنوع در جمعیت را به عهده دارد و بر خلاف سایر الگوریتم های تکاملی از اثر گذاری بیشتری در فرآیند جستجو به دنبال بهینه سازی برخوردار است. این عملگر، جمعیت فعلی از جواب ها را جهش داده و جمعیتی جهش یافته از جواب ها با همان اندازه جمعیت فعلی تولید می کند. بدین منظور، عملگر جهش ضربی از تفاضل دو بردار جواب x_g^{r2} و x_g^{r3} را که بصورت تصادفی انتخاب شده اند به یک بردار جواب سوم x_g^{r1} که بازهم تصادفی انتخاب شده است اضافه کرده و یک بردار جواب جدید جهش یافته v_{g+1}^i تولید می کند.

$$v_{g+1}^i = x_g^{r1} + F \times (x_g^{r2} - x_g^{r3}) \quad (21)$$

$r1 \neq r2 \neq r3$ اعداد صحیح تصادفی در بازه ۱ تا اندازه جمعیت جوابها می باشند. g و $g+1$ به ترتیب شماره اندیس بردار جواب جمعیت فعلی و جمعیت جهش یافته متناظر را نشان می دهند. فاکتور F یک عدد تصادفی در بازه صفر تا یک است و سهم تفاضل دو بردار را در محاسبه بردار جواب جهش یافته i ام از جمعیت جهش یافته $g+1$ ام یعنی v_{g+1}^i مشخص می کند.

عملگر برش برای ایجاد جمعیتی آزمایشی از جواب ها با استفاده از جمعیت جهش یافته بکار می رود. بدین منظور، ابتدا عددی بین صفر و یک به طور تصادفی انتخاب می شود که فاکتور برش (Cr) نامیده می شود. سپس، به ازای هر پارامتر تصمیم گیری λ از i امین بردار مربوط به جمعیت جهش یافته یعنی u_{g+1}^i ، یک عدد تصادفی Y_j در بازه $[0,1]$ در نظر گرفته می شود. اگر $Y_j \leq Cr$ باشد آنگاه مقدار پارامتر تصمیم گیری λ برای بردار فرزند از بردار جواب جهش یافته و در غیر اینصورت از بردار جواب جمعیت فعلی انتخاب می شود، به عبارتی:

$$u_{g+1}^{i,j} = \begin{cases} v_{g+1}^{i,j} & \text{if } Y_j \leq Cr \text{ or } j = i_{rand} \\ x_{g+1}^i & \text{otherwise} \end{cases} \quad (22)$$

i_{rand} یک اندیس تصادفی صحیح در بازه $[1, D]$ است که D تعداد پارامترهای تصمیم گیری است و شرط مربوط به آن تضمین می کند که حداقل مقدار یک پارامتر تصمیم گیری از جواب آزمایشی انتخاب می شود.

جهت اعمال عملگر انتخاب، ابتدا برازندگی هر بردار جواب آزمایشی u_{g+1}^i با توجه به تابع هدف مسئله بهینه سازی محاسبه می شود. سپس، اگر u_{g+1}^i از برازندگی بیشتری نسبت به x_g^i برخوردار باشد جایگزین آن در جمعیت بعدی از جواب ها شده و در غیر اینصورت x_g^i در نسل بعد نیز باقی می ماند.

معمولا DE پس از تعداد از پیش تعیین شده ای تکرار و یا رسیدن به مقدار مشخصی برای تابع برازندگی خاتمه می یابد. نسخه های گوناگون تکامل تفاضلی با نامگذاری (nomenclature) زیر مشخص می شوند:

DE/x/y/z

که در آن X برداری است که باید جهش داده شود. x می تواند مقدار rand یا best بگیرد وقتی که بطور متناظر این بردار بصورت تصادفی انتخاب شود و یا بردار با بهترین برازندگی باشد. y تعداد بردارهایی است که در تفاضل استفاده می شوند. و در نهایت، Z روش بکار رفته جهت برش را مشخص می نماید. مقدار bin و exp به ترتیب مشخص می کنند که برش از نوع ترکیب دوجمله ای یا ترکیب نمایی می باشد. با این نام گذاری، نسخه پایه ای تکامل تفاضلی که قبلا شرح داده شد بصورت DE/rand/2/bin نوشته می شود.

۳- نتایج و بحث

همانطور که در قسمتهای قبل اشاره شد هدف تعیین توزیع محصولات سنتز فیشر-تروپش با در نظر گرفتن مکانیسم آلکیلی می باشد. بدین منظور باید ثابتهای سینتیکی دخیل در مکانیسم آلکیلی واکنش پلیمریزاسیون فیشر-تروپش، معادلات (۱۴) تا (۲۰) تعیین شوند که در این راستا ما از روش بهینه سازی تکامل تفاضلی نسخه DE/rand//2/bin که در قسمت قبل توضیح

داده شد استفاده کرده ایم. بدین منظور جمعیتی از جوابهای کاندید بصورت تصادفی در شروع تولید می کنیم که مولفه های هر جواب کاندید شامل ثابتهای سینتیکی مکانیسم آلکیلی FTS می باشد. بنابراین با استفاده از ثابتهای سرعت هر جواب کاندید و معادلات (۱۶) - (۲۰) و اعمال روش انتگرال گیری عددی رانگ-کوتا مرتبه (۴) می توان میزان محصولات را محاسبه نمود. تابع هدف در این روش بهینه سازی میزان خطا در تعیین میزان کسرهای مولی محصولات محاسبه شده (O_{cal}) توسط روش محاسباتی DE در مقایسه با مقادیر آزمایشگاهی (T_{exp}) است که با استفاده از روش میانگین مربعات خطا (MSE) بدست می آید.

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n (T_{exp}^i - O_{cal}^i)^2}{n} \quad (23)$$

n تعداد آزمایشات است. تنظیمات پارامترهای کنترلی این الگوریتم بدین صورت می باشد: سایز جمعیت برابر ۵۰، تعداد دفعات تکرار الگوریتم ۳۰۰ و مقدار فاکتور برش ۱ در نظر گرفته شده است. داده های آزمایشگاهی مورد نیاز از مرجع [۲۹] استخراج شده است. در این آزمایشات کاتالیزور آهن - پتاسیم (0/005 وزنی) بر روی ساپورت سیلیکا تحت شرایط راکتوری دمای ۲۷۰ °C، فشار 1/308 MPa و نسبتهای $H_2 : CO$ برابر با 0/67 و 1/7 استفاده شده است. درصد تبدیل CO در آزمایش اول ۸۲٪ و در آزمایش دوم ۷۹٪ درصد بوده است. شرایط انجام این آزمایشات در جدول ۱ خلاصه شده است.

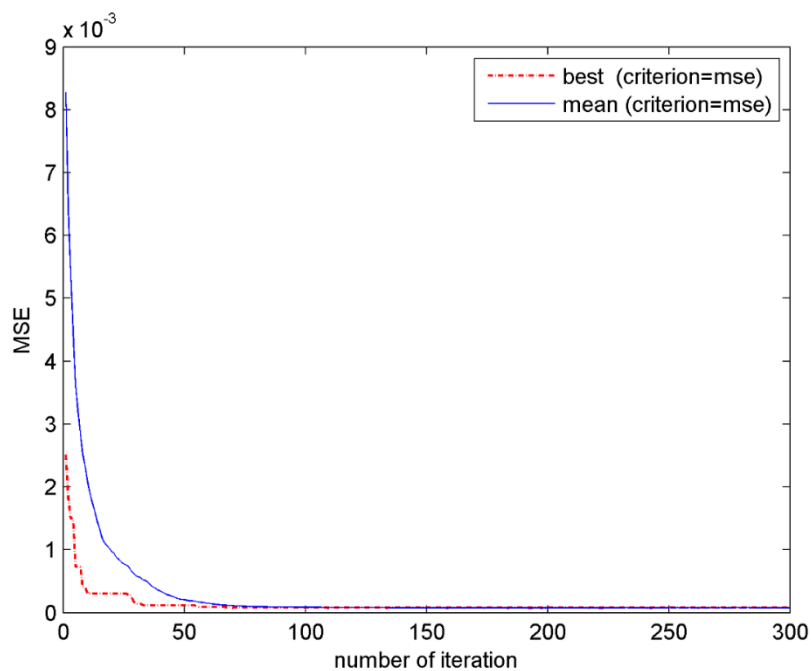
جدول ۱- شرایط آزمایش واکنش FTS با استفاده از کاتالیزور Fe/K/SiO₂

	آزمایش ۱	آزمایش ۲
%CO conversion	۸۲	۷۹
CO (mol/L)	۰/۳۲۰	۰/۷۰۰
H ₂ (mol/L)	۰/۳۶۰	۰/۶۲۰
H ₂ O (mol/L)	۰/۱۱۲	۰/۰۷۳

شکل ۲ همگرایی الگوریتم را به ازای ۳۰۰ تکرار نشان می دهد که مطابق با این شکل، الگوریتم در تکرار ۱۰۰ همگرا شده است. ثابتهای سینتیکی بهینه بدست آمده پس از همگرایی روش محاسباتی DE در جدول ۲ و محصولات پارافینی و اولفین حاصل از آن در شکلهای ۳ و ۴ نشان داده شده اند.

جدول ۲- ثابتهای سینتیکی واکنش پلیمریزاسیون فیشر-تروپش بر روی کاتالیزور Fe/K/SiO₂

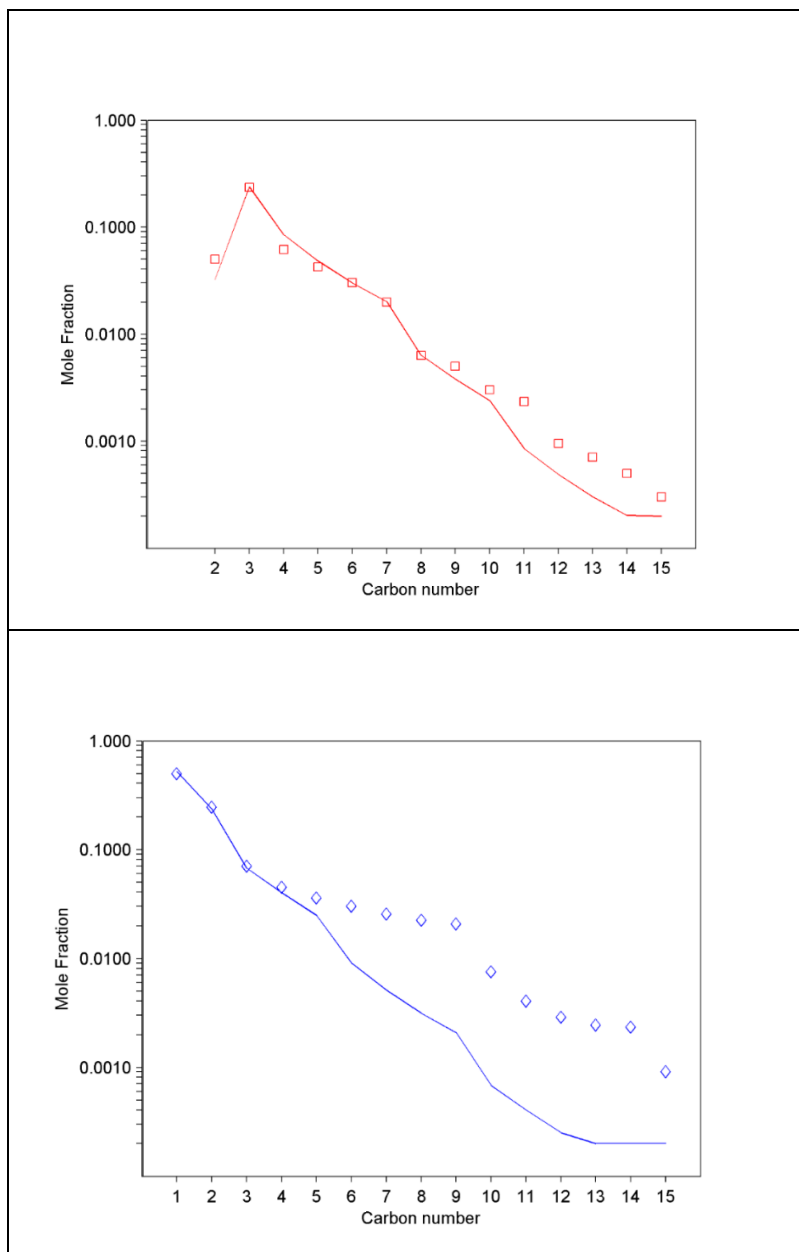
No.	Kinetic Parameter	MSE
1	k_i	0/27
2	k_{pro}	0/97
3	k_{tr-p}	0/05
4	k_{tr-o}	0/04
5	k_{tr-met}	0/10
6	k_{tr-et}	0/06
7	k_{tr-o2}	0/04



شکل ۲. نمودار همگرایی روش بهینه سازی تکامل تفاضلی

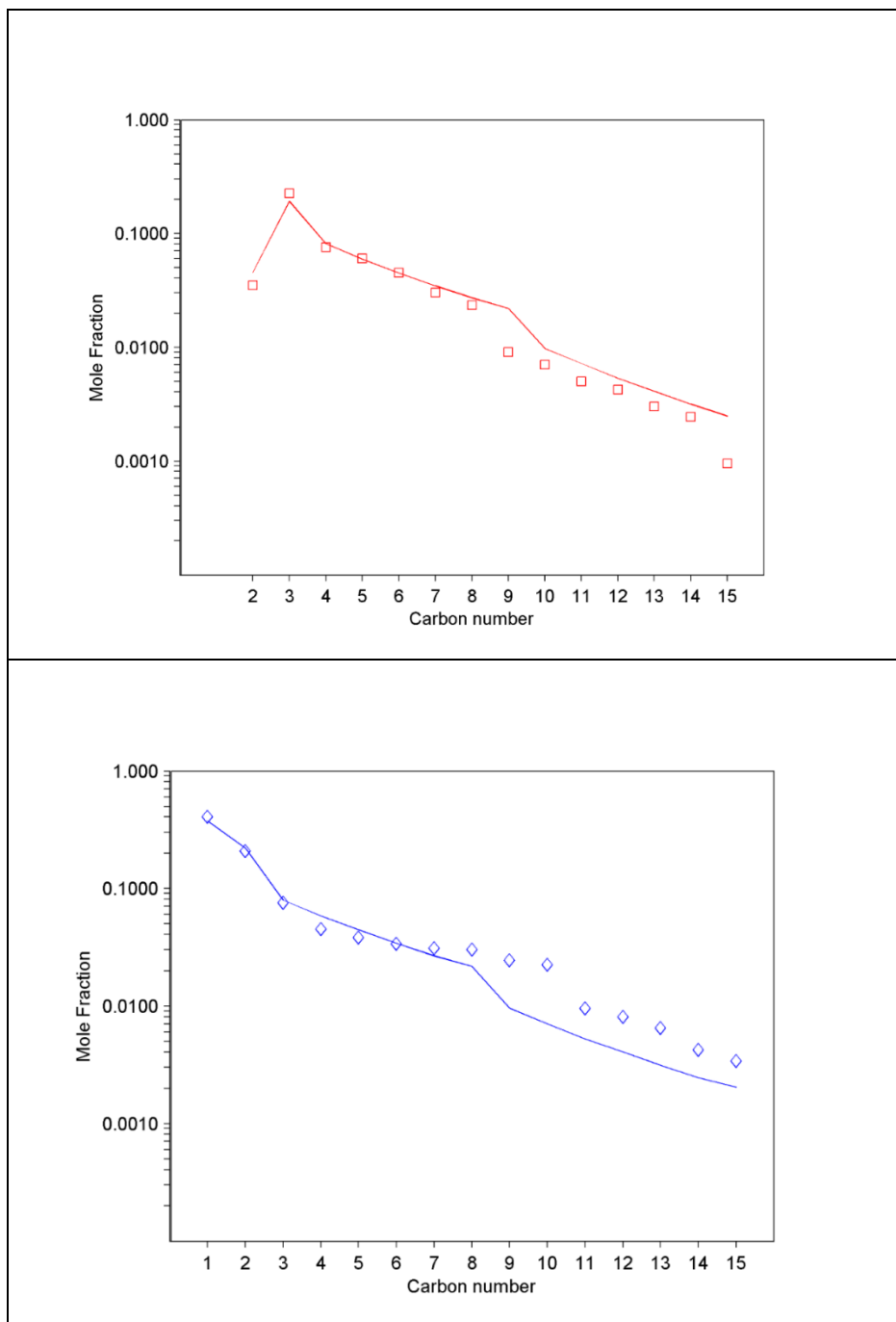
همانطور که در شکل های ۳ و ۴ مشاهده می شود روند تغییرات توزیع محصولات در هر دو شکل غالباً همان مسیر نتایج تجربی را دنبال می کند. همچنین، مقادیر کسرهای مولی بدست آمده برای اولفین های کمتر از ۸ کربن سازگاری خوبی با نتایج تجربی دارد. به همین ترتیب برای پارافینهای کمتر از ۶ کربن در آزمایش ۱ و کمتر از ۸ کربن در آزمایش ۲ نیز تطابق خوبی بین نتایج بدست آمده و نتایج آزمایشگاهی مشاهده می شود. انحراف مشاهده شده برای محصولات که تعداد کربنهای

بیشتری دارند را می توان به انحراف از مدل آندرسون - شولز- فلوری (ASF)^۱ نسبت داد. نظریه های متفاوتی جهت رفع این انحراف وجود دارد که از جمله می توان به این موارد اشاره کرد: استفاده از مکانیسم دوتایی به جای یک مکانیسم واحد جهت تشریح واکنش پلیمریزاسیون فیشر-تروپش، بازجذب اولفین ها و انجام واکنش های ثانوی و وجود دو نوع مکان فعال بر روی کاتالیست. اثر هر یک از این موارد را روی بهبود کیفیت نتایج می توان در کارهای تحقیقاتی آینده مورد بررسی قرار داد [۲۷].



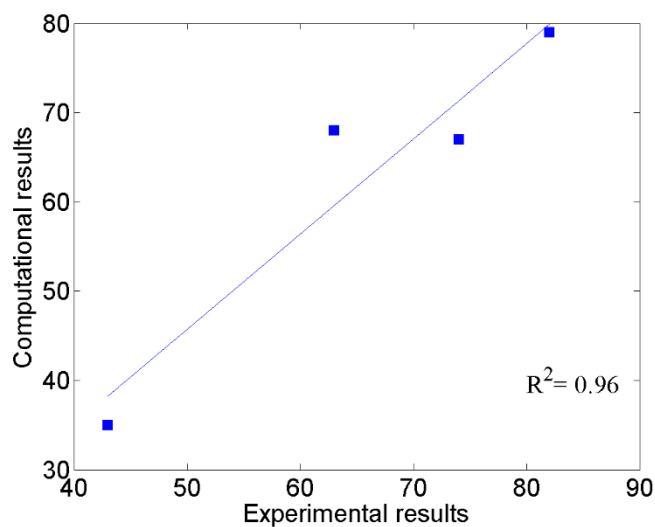
شکل ۳. میزان تولید پارافین ها (آبی) و اولفین ها (قرمز) برای آزمایش ۱. علامت: داده های تجربی، خط: نتایج محاسباتی

^۱ Anderson-Shultz-Flory

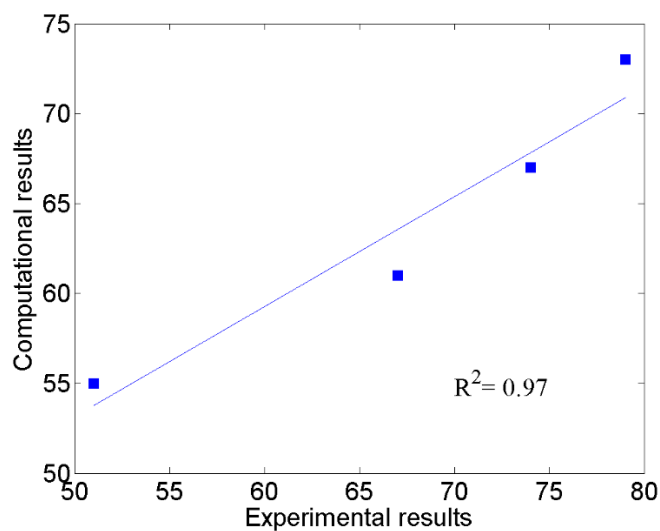


شکل ۴. میزان تولید پارافین ها (آبی) و اولفین ها (قرمز) برای آزمایش ۲. علامت: داده های تجربی، خط: نتایج محاسباتی

در ادامه، در صد تبدیل هر یک از واکنشگرهای CO و H₂ در زمان های فضائی (hr- gr Fe/NL) مختلف تحت شرایط راکتوری دمایی ۲۷۰ °C، فشار 1/308 MPa و نسبت H₂: CO برابر با 0/67 محاسبه و با نتایج تجربی مقایسه شد. نمودار های مربوطه در شکل های ۵ و ۶ رسم شده اند. مطابق شکل ۵ مقدار $R^2 = 0/96$ برای CO و مقدار $R^2 = 0/97$ در شکل ۶ برای H₂ بدست آمد که بیانگر دقت روش محاسباتی و مدل سینتیکی مربوطه می باشد.



شکل ۵. درصد تبدیل CO برای زمان های فضائی متفاوت، علائم مربوط به زمان های فضائی به ترتیب از چپ به راست: ۰/۲- ۰/۱۵- ۰/۱- ۰/۰۵ می باشند.



شکل ۶. درصد تبدیل H₂ برای زمان های فضائی متفاوت، علائم مربوط به زمان های فضائی به ترتیب از چپ به راست: ۰/۲- ۰/۱۵- ۰/۱- ۰/۰۵ می باشند.

۴- نتیجه گیری

ثابت‌های سینتیکی واکنش پلیمریزاسیون فیشر- ترپوش توسط الگوریتم بهینه سازی تکامل تفاضلی و با در نظر گرفتن مکانیسم آلکیلی استخراج گردید. با جایگزینی این ثابتها در معادلات سرعت تولید پارافین ها و اولفین ها و با استفاده از روش انتگرال گیری رانگ- کوتا مقادیر کسرهای مولی هر یک از این محصولات بدست آمد. مقادیر بدست آمده برای هیدروکربن هایی که

تعداد کربنهای آنها حدود ۷ می باشد سازگاری خوبی با نتایج تجربی نشان می دهد. این مساله بیانگر قابلیت و دقت روش بهینه سازی تکامل تفاضلی در تعیین ثابتهای سینتیکی است. انحراف مشاهده شده برای محصولات که تعداد کربنهای بیشتری دارند را می توان به انحراف از مدل آندرسون - شولز - فلوری نسبت داد.

۵- مراجع

- [1] ا. زنجیری، م. فضل، س. ر. سیف محدثی، م. تیموری، م. آقابابایی، مجله شیمی کاربردی دانشگاه سمنان، دوره ۸، شماره ۲۶ (۱۳۹۲) ص ۶۳.
- [2] ب. محمدخانی، م. حقیقی، ع. آقایی، مجله شیمی کاربردی دانشگاه سمنان، دوره ۱۱، شماره ۳۹ (۱۳۹۵) ص ۶۵.
- [3] م. بیطرف، ع. عموزاده، مجله شیمی کاربردی دانشگاه سمنان، دوره ۱۰، شماره ۳۴ (۱۳۹۴) ص ۱۰۹.
- [4] H. Keypour and M. Noroozi, *J. Appl. Chem.*, **10** (2016) 31.
- [5] I. C. Yates and C. N. Satterfield, *Energy & Fuels*, **5** (1991) 168.
- [6] G. P. Van der Laan and A. A. C. M. Beenackers, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **41** (1999) 255.
- [7] E. S. Lox and G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res*, **32** (1993) 71.
- [8] R. A. van Santen, A. J. Markvoort, M. M. Ghouri, P. A. J. Hilbers and E. J. M. Hensen, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 4488.
- [9] R. C. Brady III and R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 1287.
- [10] P. M. Maitlis, *Pure & Appl. Chem.*, **61** (1989) 1747.
- [11] O. C. Elvins and A. W. Nash, *Nature*, **118** (1926) 154.
- [12] I. Wender, S. Friedman, W.A. Steiner and R.B. Anderson, *Chem. Ind. (London, U.K.)*, (1958) 1694.
- [13] H. Pichler and H. Schulz, *Chem. Eng. Technol*, **1162** (197) 42.
- [14] F. Fischer and H. Tropsch, *Brennst.-Chem*, **7** (1926) 97.
- [15] D. B. Hibbert, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **19** (1993) 319.
- [16] م. نکوئی، م. حسینی، ا. پوربشیر، م. مهام، مجله شیمی کاربردی دانشگاه سمنان، دوره ۶ (۱۳۹۰) ص ۱۰.
- [17] B. V. Babu and K.K.N. Sastry, *Computers and Chemical Engineering*, **23** (1999) 327.
- [18] س. م. موسوی خوشدل، ز. خدادادی، م. خزایی زارع، مجله شیمی کاربردی، دوره ۹ (۱۳۹۳) ص ۷۹.
- [19] M. Schwaab, E. C. Biscaia, Jr., J. L. Monteiro and J. C. Pinto, *Chem. Eng. Sci.* **63** (2008) 1542.
- [20] A. Eftaxias, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat and F. Stüber, *Comput. Chem. Eng.*, **26** (2002) 1725.
- [21] W. Zhang, N. Wang and S. Yang, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38** (2013) 5796.

-
- [22] K.V. Price, R.M. Storn and J.A. Lampinen, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
- [23] R. Storn and K. Price, *J. Global Opt.*, 11 (1997) 341.
- [24] S. Das and P. N. Suganthan, *IEEE Trans. Evol. Comput.*, **15** (2011) 4.
- [25] A. Ponsich and C.A. C. Coello, *Appl. Soft Comput.*, 11 (2011) 399.
- [26] J. Vesterstrøm and R. Thomson, in *Proc. IEEE Congr. Evol. Comput.*, (2004) 1980.
- [27] F. A. N. Fernandes, *Chem. Eng. Technol.*, 28 (2005) 930.
- [28] R. C. Brady III and R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6182.
- [29] A. P. Raj and B. H. Davis, *Cat. Today*, 36 (1997) 335.
- [30] R. Storn and K. Price, in *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, Berkeley, California, USA, (1995).

