

考虑 NO_x 排放的制氢操作参数多目标优化

高 宠 明, 叶 昊 天, 邹 雄, 韩 志 忠, 董 宏 光*

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 综合考虑环保要求与经济性指标的化工装置工艺参数优化具有重要意义, 天然气蒸汽转化制氢作为最重要的氢气生产装置正在成为制氢领域未来的发展方向. 采用过程模拟的方法对天然气蒸汽转化制氢装置进行建模, 并计算分析装置水碳比与反应温度对装置氢气产量、制氢成本及 NO_x 排放量的影响, 利用 MATLAB 回归多元函数模型, 采用归一化法构建经济性与 NO_x 排放量之间的目标函数. 计算结果表明, 多目标优化很大程度上取决于经济性权重的选取, 当经济性权重 $\alpha=0.5$ 时, 最优操作条件为反应温度 857.7 °C, 水碳比 2.76, 此时 NO_x 排放量减少了 24.76%, 经济费用仅增加 0.64%.

关键词: 制氢; NO_x 排放; 模拟; 多目标优化; Pareto 前沿

中图分类号: TE624

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202003003

0 引 言

随着原油劣质化趋势加深与国家环保要求的日益严苛, 氢气作为一种清洁能源越来越受到人们的关注, 炼厂对氢气的需求量逐年增加^[1]. 其中 90% 以上的氢气来源于天然气制氢装置^[2]. 尽管氢气本身是一种无污染的能源, 但是在其生产过程中仍有大量污染物被排放, 其中 NO_x 的排放量尤其显著^[3]. 随着大气污染物排放指标的日益严苛^[4], 综合评估环境影响的天然气制氢工艺操作参数优化具有重要意义.

国内外学者对于天然气蒸汽转化制氢过程的参数优化做了大量工作, Farshchi Tabrizi 等^[5] 基于 Gibbs 自由能最小模型, 以氢气产量最大为目标, 对反应温度、反应压力、水碳比 3 个操作参数进行优化, 并拟合出反映三者关系的二阶多项式. 但是该工作仅讨论了转化反应过程, 并未涉及制氢流程层面的评估. Pashchenko^[6] 对比了常用的商业软件制氢过程热力学模拟的准确性, 优化操作参数的同时考虑了系统的能量平衡. 姜薇等^[7]、谢东升^[8] 应用 Aspen plus 软件对天然气蒸汽转化制氢工艺流程进行模拟, 并考察了水碳比、转化

温度、转化压力对中温变换气组成及能耗的影响. 这部分工作大多仅以最大化氢气产量为目标, 优化了制氢反应器的操作参数, 而对具体流程下各参数对装置能耗评估及环境影响讨论不多.

耦合环境影响的节能优化工作逐渐受到关注. Gao 等^[9] 和 Wang 等^[10] 分别对页岩气行业和钢铁行业进行了工艺参数和环境影响的多目标优化, 使工业系统整体达到经济和环境效益最大化. 石化行业能源和环境系统间存在显著的耦合关系, 该行业传统的将节能和减排孤立考虑的方法具有局限性, 对化工装置进行工艺-环境综合优化具有巨大潜力. 此领域相关文献多集中在行业或企业整体的宏观层面, 对于结合具体化工装置的节能-环境联合优化工作尚存在不足.

多目标优化 (multi-objective optimization, MOO) 是解决优化问题的非常有用的工具^[11]. 在多目标优化中, 两个或多个具有权衡关系的目标函数被独立且同时优化, 该方法被广泛应用到化工过程工艺优化中^[12-14]. 本文利用 Aspen plus 建立天然气制氢装置的全流程模拟及转化炉的热力学模型, 考察水碳比与反应温度对氢气产量、制氢成本及 NO_x 排放量的影响, 利用 MATLAB 拟合

收稿日期: 2020-02-20; 修回日期: 2020-03-28.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21276039).

作者简介: 高宠明(1995-), 男, 硕士生, E-mail: gaochongming@mail.dlut.edu.cn; 董宏光*(1963-), 男, 教授, E-mail: hgdong@dlut.edu.cn.

出二阶多项式并对 NO_x 排放量与制氢单耗两个目标函数进行同步优化。

1 流程模拟

1.1 天然气制氢工艺流程模拟

天然气水蒸气转化制氢工艺分为原料净化工段、烃蒸汽转化工段、CO 中温变换工段、水气分离工段及 PSA 工段。原料气经原料净化工段进行烯烃饱和与加氢脱硫, 经过净化的原料气与 3.5 MPa 的水蒸气按一定的水碳比混合进入转化炉反应, 混合气在转化炉中发生转化反应, 出口的高温转化气进入转化蒸汽发生器产生中压蒸汽后, 温度降至 340~360 °C 进入中温变换反应器发生变换反应, 反应后的变换气中 CO 降至 3% 以下。中温变换气经热回收与五级分水后降温至 25~40 °C 进入 PSA 工段提纯氢气, 提纯后的氢气纯度大于 99.9%, 作为产品送出界区, 解吸气送往转化炉用作燃料气。利用 Aspen plus 对工艺进行全流程模拟。典型的天然气水蒸气转化制氢装置流程见图 1。

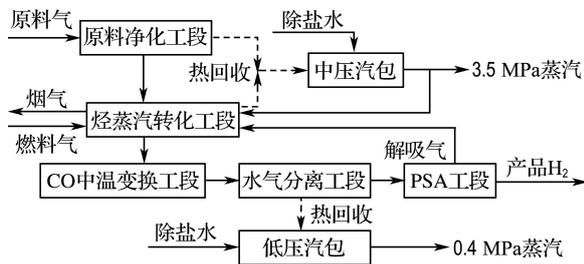


图 1 天然气水蒸气转化制氢装置流程图

Fig. 1 Flow diagram of hydrogen production by steam reforming unit

过程物性方法选择 PENG-ROB^[15], 蒸汽发生系统物性方法选择 STEAM-TA。原料净化工段分为烯烃加氢和原料脱硫两部分, 加氢反应器

使用 REquil 模块并定义各类烯烃加氢饱和的反应方程, 规定 H_2S 含量降低至催化剂限定值。

转化炉与中温变换反应器的准确模拟是对制氢装置建模的关键。烃类蒸汽转化反应十分复杂, 可能发生烃类裂解、转化、变换脱氢、聚合等多种反应。姜薇等^[7]通过模拟计算发现在转化炉与中温变换反应器的反应温度下, 转化反应与中温变换反应接近平衡反应, 故使用 REquil 模块模拟转化炉与中温变换反应器, 使用平衡温距来逼近实际反应情况。使用 FLASH2 模拟变换气分离罐。其中转化炉温度 840 °C, 转化炉压力 2.8 MPa, 中温变换反应器温度 360 °C, 中温变换反应器压力 2.7 MPa, 水碳比 4.0。本文采用 Knaebel^[16]提出的 PSA 回收率简化模型对制氢装置 PSA 氢气回收率进行估计, 即:

$$R_{\text{PSA}} = (1 - \theta) (1 - 1 / (p_h / p_l) y_{\text{in}}) \quad (1)$$

式中: R_{PSA} 为 PSA 的氢气回收率; θ 为吸附剂选择性, $0 < \theta < 1$; p_h 为 PSA 吸附压力, MPa; p_l 为 PSA 解吸压力, MPa; y_{in} 为 PSA 入口氢气摩尔分数。根据工业装置运行数据, 取 $\theta = 0.05$, $p_h = 3.0$ MPa, $p_l = 0.1$ MPa, $y_{\text{in}} = 0.7$ 。计算得出 R_{PSA} 为 90%。

数据来源于中国山东某炼化企业的工业制氢装置。公用工程模拟计算结果见表 1 (表中涉及气体体积为标准状态下的体积, 下同), 关键流股组成与模拟结果对比数据见表 2。由表中数据可以

表 1 公用工程模拟计算结果与生产实际值

Tab. 1 Utility simulation results and industrial data

	除盐水/ ($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	燃料气/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	3.5 MPa 蒸汽/ ($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	0.4 MPa 蒸汽/ ($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)
生产值	23.39	1 268	-11.73	-2.45
模拟值	23.39	1 268	-11.89	-2.45

表 2 关键流股模拟计算结果与生产实际值

Tab. 2 Simulation results and industrial data of key streams

组分	转化气			中温变换气			解吸气		
	生产值	模拟值	误差/%	生产值	模拟值	误差/%	生产值	模拟值	误差/%
H_2O	38.78	38.43	-0.90	32.94	32.59	-1.06	0.79	0.73	-7.59
CO	7.62	7.61	-0.13	1.78	1.78	0	7.26	7.34	1.10
CO_2	6.31	6.31	0	12.15	12.15	0	49.53	48.71	-1.66
H_2	41.62	41.98	0.86	47.47	47.81	0.72	19.35	19.87	2.69
CH_4	3.04	3.05	0.33	3.04	3.05	0.33	12.38	12.51	1.05
N_2	2.62	2.62	0	2.62	2.62	0	10.69	10.84	1.40

发现模拟结果与生产实际值之间误差较小,建立的模型满足分析要求。

1.2 转化炉 NO_x 排放计算方法的选取

工程应用角度一般把 NO_x 生成分为热力 NO_x、快速 NO_x 和燃料 NO_x^[17]。本文研究仅考虑甲烷与 PSA 解吸气的燃烧过程,燃料中无有机 N 组分,所以没有燃料 NO_x 的生成。而热力 NO_x、快速 NO_x 均是由空气中的 N₂ 在高温下氧化而成,温度对其影响十分敏感。详尽的 NO_x 生成量计算需要耦合转化炉反应管对制氢炉进行 CFD 建模,该方法计算量大且计算结果与制氢炉结构密切相关,容易引入不必要的计算复杂度影响后文理论分析,所以采用热力学计算^[18-19]的方法对 NO_x 生成量进行评估。尽管在本文的计算温度下 NO_x 生成量并未达到热力学平衡,但计算结果显示 NO_x 生成范围在合理的工程实际区间且规律与动力学过程是一致的。

根据工程实际装置运行数据,随着制氢转化炉反应管出口温度的提高,转化炉炉膛温度随之增加,平均比反应管出口温度高 150~200 °C^[20]。龙钰等^[21]对转化炉燃烧过程进行了 CFD 模拟,考察了转化炉内速度、温度及 NO_x 生成量的分布,由结果可知转化炉中 NO_x 生成量主要与烟气的温度有关,温度越高越有利于 NO_x 的生成。Chen 等^[22]运用 CFD 耦合模拟了转化炉中反应管与燃烧室两部分过程,通过迭代过程可以发现,转化炉反应管平均温度越高,烟气温度也越高。由上述论证可以得出,燃烧室平均温度和最高温度均与反应管出口温度存在着正向的相关性,而 NO_x 的生成量又与燃烧室温度密切相关,所以本文取炉膛平均温度比反应管出口温度高 150 °C。采用 RGibbs 模块对转化炉燃烧过程进行模拟,在该模块中的产物设定为 O₂、H₂、H₂O、C、CO、CO₂、N₂、HCN、NH₃、NO、NO₂、N₂O。

2 制氢装置操作参数对制氢装置的影响

影响制氢装置操作过程的参数十分复杂,其中反应温度、反应压力及水碳比是关键的 3 个操作参数。尽管反应压力的不同对产氢量影响较大,随着反应压力的降低氢气生成量增加^[7],但是由于转化炉压力的变化对转化炉 NO_x 排放量影响不大,且工业上一般根据下游处理装置要求及氢气管网压力需求规定转化炉操作压力,所以不对

该变量进行讨论。

通过上述模型对装置氢气产量 F 、制氢成本 C 以及 NO_x 排放量 I 随着反应温度与水碳比 k 的变化进行计算,关键计算参数与价格体系见表 3。其中装置生产成本包括外补燃料成本、除盐水成本、3.5 MPa 蒸汽收益与 1.0 MPa 蒸汽收益。

表 3 关键计算参数

Tab. 3 Key calculation parameters

中压蒸汽价格/ (元·t ⁻¹)	低压蒸汽价格/ (元·t ⁻¹)	除盐水价格/ (元·t ⁻¹)	
240	150	12	
天然气价格/ (元·m ⁻³)	原料流量/ (m ³ ·h ⁻¹)	过剩空气 系数	转化炉压力/ MPa
3.4	5 000	1.15	2.8

图 2 是装置氢气产量随着转化炉反应温度与水碳比变化的结果。由图 2 可以看出随着反应温度与水碳比的增加,装置氢气产量均在上升。转化炉主要发生的反应如式(2)、(3)所示,是强吸热反应,反应温度升高有利于反应平衡向右进行。随着水碳比增加,反应原料增加,也有利于氢气的生成。但随着反应温度与水碳比进一步增加,氢气产量增加幅度越来越小,逐渐达到氢气产量的极限值。

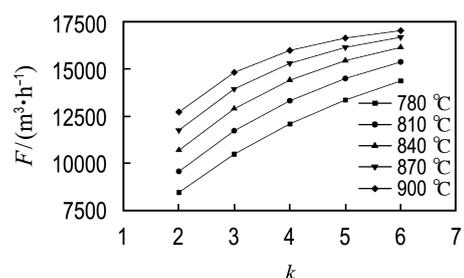
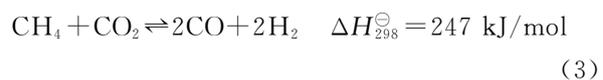
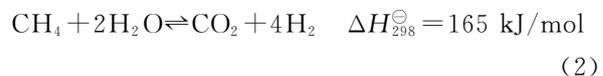


图 2 水碳比、反应温度与氢气产量的关系

Fig. 2 Relationship between steam to carbon ratio, reaction temperature and hydrogen production

图 3 是装置制氢成本随着转化炉反应温度与水碳比变化的结果。由图 3 可以看出随着反应温度与水碳比的增加,装置制氢成本均在上升。这是因为随着水碳比与反应温度的上升,转化炉热负荷增加,所需燃料天然气增加。尽管转化炉出口焓值增加,装置副产蒸汽量增加,但制氢总成本仍是

上升趋势. 其中水碳比的增加导致制氢成本的上升要更加显著.

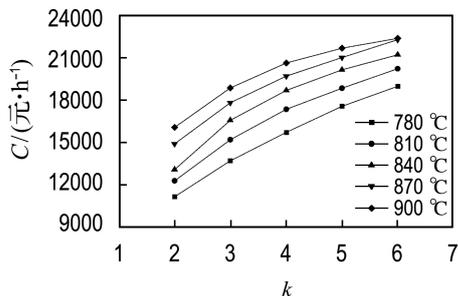


图 3 水碳比、反应温度与制氢成本的关系

Fig. 3 Relationship between steam to carbon ratio, reaction temperature and hydrogen production cost

图 4 是转化炉 NO_x 排放量随着转化炉反应温度与水碳比变化的结果. 由图 4 可以看出随着反应温度与水碳比的增加, NO_x 排放量均在上

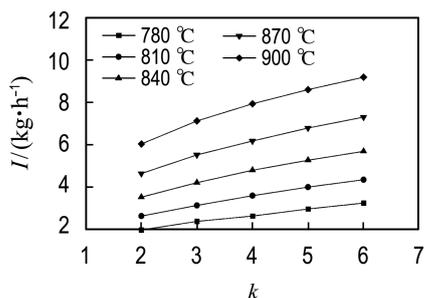


图 4 水碳比、反应温度与 NO_x 排放量的关系

Fig. 4 Relationship between steam to carbon ratio, reaction temperature and NO_x emission

升. 这是因为随着水碳比的增加, 转化炉所需热负荷增加, 需要消耗更多的燃料气以维持装置的热平衡, 从而导致转化炉 NO_x 排放量增加. 随着反应温度的增加, 转化炉炉膛中心温度上升, NO_x 生成量对温度变化十分敏感, 导致 NO_x 排放量增加且增加幅度越来越大.

3 MATLAB 参数拟合与多目标优化

3.1 二元回归模型建立

由于制氢装置模型复杂, 涉及反应、换热、分离多个单元操作, 利用严格模型进行多目标优化计算量大且收敛困难, 所以根据模拟计算的数据, 建立如式(4)所示的二阶多元通用回归模型来反映氢气产量、制氢成本、 NO_x 排放量与水碳比、反应温度之间的函数关系. 基于非线性最小二乘法利用 MATLAB 参数拟合工具箱 fit 函数实现拟合. 其中 $i=1$ 为氢气产量与水碳比、反应温度之间的函数方程, $i=2$ 为制氢成本与水碳比、反应温度之间的函数方程, $i=3$ 为 NO_x 排放量与水碳比、反应温度之间的函数方程.

$$f_i(t, k) = \beta_{00} + \beta_{10}t + \beta_{01}k + \beta_{20}t^2 + \beta_{11}tk + \beta_{02}k^2 \quad (4)$$

式中: t 为反应温度, $^{\circ}\text{C}$.

表 4 中给出回归后的模型参数及回归方程的决定系数 R^2 来表示回归方程对数据拟合的准确度与可靠性, 由计算结果可知该回归模型精度均在 0.995 之上, 说明该模型可以很好地反映氢气产量、制氢成本、 NO_x 排放量与水碳比、反应温度之间的关系.

表 4 回归模型参数

Tab. 4 Parameters of the regression model

	β_{00}	β_{10}	β_{01}	β_{20}	β_{11}	β_{02}	R^2
氢气产量	-95 420	194.5	6 256	-0.088 76	-3.615	-239.1	0.997 9
制氢成本	-98 550	199.3	6 919	-0.088 28	-3.256	-291.9	0.995 2
NO_x 排放量	52.26	-0.137 4	-1.333	0.000 090 79	0.002 117	-0.022 29	0.999 5

3.2 多目标优化建模

从反应温度与水碳比两个操作变量对制氢装置进行优化, 建立以 NO_x 排放量与制氢成本为优化目标的数学模型. 根据多元回归模型, 氢气产量、制氢成本与 NO_x 排放量函数模型如式(5)所示, 回归系数如表 4 所示.

$$F, C, I = f_i(t, k) \quad (5)$$

制氢单耗为

$$c = C/F \quad (6)$$

式中: F 为氢气产量, m^3/h ; C 为制氢成本, $\text{元}/\text{h}$; I 为 NO_x 排放量, kg/h ; c 为制氢单耗, $\text{元}/\text{m}^3$.

反应温度与水碳比均应满足一定的操作上下限. 反应温度过低会使反应转化率低, 不能满足装置生产负荷; 反应温度过高, 转化炉材料性能受

限. 水碳比过低催化剂结碳倾向增大, 水碳比过高装置经济性较差. 根据工程经验确定如式(7)的约束条件:

$$\begin{aligned} 780 \leq t \leq 900 \\ 2.5 \leq k \leq 6 \end{aligned} \quad (7)$$

由于 NO_x 排放量与制氢单耗单位不同, 为了可以将两个变量同步优化, 本文对两个目标函数进行归一化处理. 目标函数如式(8)所示:

$$f = \min \left\{ \alpha \frac{c - c_{\min}}{c_{\max} - c_{\min}} + (1 - \alpha) \frac{I - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}} \right\} \quad (8)$$

式中: c_{\min} 为经济最大化时的制氢单耗, c_{\max} 为 NO_x 排放量最小时的制氢单耗, I_{\min} 为 NO_x 排放量最小化时的 NO_x 排放量, I_{\max} 为经济最大化时的 NO_x 排放量, α 为经济性与环境可持续性的权重指标, 且 $0 < \alpha < 1$.

改变权重 α , 不同权重下同步优化制氢装置的经济性与 NO_x 排放量. 优化问题类型为 NLP, 利用 MATLAB 软件 fmincon 函数进行优化, 求解算法为内点法 (interior-point method), 一阶最优性判据为 1×10^{-4} .

获得的制氢操作参数如表 5 所示. 考虑 NO_x 排放量与制氢单耗的 Pareto 前沿如图 5 所示. 由计算结果与前述规律分析可以发现, 反应温度的增加与水碳比的增加均对产氢过程有正向促进作用, 在生产同样规模的氢气下, 升温是更具经济性的操作方式, 所以当经济性权重占比较大 ($0.7 < \alpha < 1$) 时, 操作趋向于高温、低水碳比的条件. 反应温度的增加与水碳比的增加均对 NO_x 的生成有正向促进作用, 其中反应温度的增加对 NO_x 生成

表 5 不同权重下制氢操作参数优化结果

Tab. 5 Optimization results of hydrogen production operating parameters under different weights

权重值 α	反应温度/°C	水碳比	制氢成本/ (元·h ⁻¹)	氢气产量/ (m ³ ·h ⁻¹)	制氢单价/ (元·m ⁻³)	NO _x 排放量/ (kg·h ⁻¹)
0	780.0	4.57	17 113	13 000	1.316 4	2.91
0.1	780.0	4.57	17 113	13 000	1.316 4	2.91
0.2	780.0	4.57	17 113	13 000	1.316 4	2.91
0.3	780.0	4.57	17 113	13 000	1.316 4	2.91
0.4	819.5	3.52	16 844	13 000	1.295 7	3.75
0.5	857.7	2.76	16 620	13 000	1.278 5	4.77
0.6	873.4	2.50	16 540	13 000	1.272 3	5.28
0.7	873.4	2.50	16 540	13 000	1.272 3	5.28
0.8	874.3	2.50	16 573	13 027	1.272 2	5.32
0.9	887.2	2.50	17 033	13 403	1.270 8	5.95
1.0	894.7	2.50	17 287	13 607	1.270 4	6.34

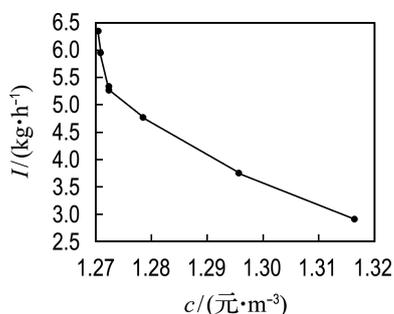


图 5 制氢操作参数考虑 NO_x 排放量与经济性优化的 Pareto 前沿

Fig. 5 Pareto front for operating parameters of hydrogen production considering NO_x emission and economy

促进量增加更明显, 所以当 NO_x 排放量的权重占比较大 ($0 < \alpha < 0.3$) 时, 操作趋向于低温、高水碳比的条件. 在实际化工生产过程中, 经济目标的权重应该高于 NO_x 排放量的权重, 所以在确定多目标优化的最优解时, 应该在最优经济性的一定区间内, 尽可能地减少 NO_x 排放量.

取 $\alpha = 0.5$ 时的最优解作为该多目标优化问题的解, 最优操作条件为反应温度 857.7 °C, 水碳比 2.76, 此时 NO_x 排放量比经济最优时的操作点减少 24.76%, 经济费用仅增加 0.64%, 优化后的结果能够在保证经济性的前提下, 显著降低制氢装置的 NO_x 排放量.

4 结 语

本文建立了天然气蒸汽转化制氢装置的全流程模拟,通过模拟计算分析了制氢装置水碳比与反应温度对制氢装置氢气产量、制氢成本及 NO_x 排放量的影响,并利用 MATLAB 拟合出多元函数模型.采用数学归一化法建立了制氢装置经济性与 NO_x 排放量同步优化的数学模型,并利用变权重的线性加权和法对该问题进行了求解.优化后的制氢操作工艺 NO_x 排放量减少 24.76%,经济费用仅增加 0.64%.

参考文献:

- [1] 黄格省,李锦山,魏寿祥,等.化石原料制氢技术发展现状与经济性分析[J].化工进展,2019,38(12):5217-5224.
HUANG Gesheng, LI Jinshan, WEI Shouxiang, *et al.* Status and economic analysis of hydrogen production technology from fossil raw materials [J]. **Chemical Industry and Engineering Progress**, 2019, 38(12): 5217-5224. (in Chinese)
- [2] PASHCHENKO D. Combined methane reforming with a mixture of methane combustion products and steam over a Ni-based catalyst: An experimental and thermodynamic study [J]. **Energy**, 2019, 185: 573-584.
- [3] SUN Ping, YOUNG B, ELGOWAINY A, *et al.* Criteria air pollutants and greenhouse gas emissions from hydrogen production in U. S. steam methane reforming facilities [J]. **Environmental Science & Technology**, 2019, 53(12): 7103-7113.
- [4] 王韵杰,张少君,郝吉明.中国大气污染防治:进展·挑战·路径[J].环境科学研究,2019,32(10):1755-1762.
WANG Yunjie, ZHANG Shaojun, HAO Jiming. Air pollution control in China: progress, challenges and future pathways [J]. **Research of Environmental Sciences**, 2019, 32(10): 1755-1762. (in Chinese)
- [5] FARSHCHI TABRIZI F, MOUSAVI S A H S, ATASHI H. Thermodynamic analysis of steam reforming of methane with statistical approaches [J]. **Energy Conversion and Management**, 2015, 103: 1065-1077.
- [6] PASHCHENKO D. Thermodynamic equilibrium analysis of steam methane reforming based on a conjugate solution of material balance and law action mass equations with the detailed energy balance [J]. **International Journal of Energy Research**, 2020, 44(1): 438-447.
- [7] 姜薇,马瑞,赵峰,等.天然气水蒸汽转化制氢的 Aspen plus 模拟分析[J].天然气化工,2013,38(1):57-59.
JIANG Wei, MA Rui, ZHAO Feng, *et al.* Simulation analysis with Aspen plus for hydrogen production by steam reforming of natural gas [J]. **Natural Gas Chemical Industry**, 2013, 38(1): 57-59. (in Chinese)
- [8] 谢东升.大型天然气蒸汽转化制氢工艺全流程模拟及优化[J].炼油技术与工程,2017,47(5):23-27.
XIE Dongsheng. Simulation and optimization of large natural gas steam reforming process for hydrogen generation [J]. **Petroleum Refinery Engineering**, 2017, 47(5): 23-27. (in Chinese)
- [9] GAO Jiyao, YOU Fengqi. Dynamic material flow analysis-based life cycle optimization framework and application to sustainable design of shale gas energy systems [J]. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 2018, 6(9): 11734-11752.
- [10] WANG Chunyan, WANG Ranran, HERTWICH E, *et al.* A technology-based analysis of the water-energy-emission nexus of China's steel industry [J]. **Resources, Conservation and Recycling**, 2017, 124: 116-128.
- [11] 韩晓霞,程铭,刘树森,等.化工过程的多目标优化问题[J].现代化工,2017,37(11):194-197,199.
HAN Xiaoxia, CHENG Ming, LIU Shusen, *et al.* Multi-objective optimization (MOO) of chemical process [J]. **Modern Chemical Industry**, 2017, 37(11): 194-197, 199. (in Chinese)
- [12] 王佩,史彬,鄢烈祥.炼油厂原油选购多目标优化[J].大连理工大学学报,2019,59(3):251-256.
WANG Pei, SHI Bin, YAN Liexiang. Multi-objective optimization of crude oil purchase in refinery [J]. **Journal of Dalian University of Technology**, 2019, 59(3): 251-256. (in Chinese)
- [13] 叶昊天,董以宁,许爽,等.考虑本质安全的换热网络多目标优化[J].化工学报,2019,70(7):2584-2593.
YE Haotian, DONG Yining, XU Shuang, *et al.* Multi-objective optimization of heat exchanger networks considering inherent safety [J]. **CIESC Journal**, 2019, 70(7): 2584-2593. (in Chinese)
- [14] JIAO Yunqiang, SU Hongye, LIAO Zuwei, *et al.* Modeling and multi-objective optimization of refinery hydrogen network [J]. **Chinese Journal of**

- Chemical Engineering**, 2011, **19**(6): 990-998.
- [15] 张兴,袁飞. 轻烃蒸汽转化制氢 HYSYS 软件全流程模拟 [J]. 当代化工, 2017, **46**(3): 546-549.
ZHANG Xing, YUAN Fei. The whole process simulation of hydrogen production by light hydrocarbons steam reforming based on HYSYS software [J]. **Contemporary Chemical Industry**, 2017, **46**(3): 546-549. (in Chinese)
- [16] KNAEBEL K S. The basics of adsorber design [J]. **Chemical Engineering**, 1999, **106**(4): 92-103.
- [17] 岑可法,姚强,骆仲泱,等. 高等燃烧学 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002.
CEN Kefa, YAO Qiang, LUO Zhongyang, *et al.* **Advanced Combustion Theory** [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2002. (in Chinese)
- [18] 王龙延,朱建华,焦云,等. FCC 再生烟气中 NO_x 生成的热力学 [J]. 石油学报(石油加工), 2003, **19**(6): 8-15.
WANG Longyan, ZHU Jianhua, JIAO Yun, *et al.* Thermodynamic analysis on NO_x formation in FCC regeneration flue gas [J]. **Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)**, 2003, **19**(6): 8-15. (in Chinese)
- [19] 宋新南,徐惠斌,房仁军,等. 基于 Aspen Plus 的生物物质燃烧 NO_x 生成模拟 [J]. 环境科学学报, 2009, **29**(8): 1696-1700.
SONG Xinnan, XU Huibin, FANG Renjun, *et al.* Simulation of the NO_x emissions during biomass combustion based on Aspen Plus [J]. **Acta Scientiae Circumstantiae**, 2009, **29**(8): 1696-1700. (in Chinese)
- [20] 曹德全,国玲玲,王国峰. 5×10⁴ m³/h(标准)制氢装置低负荷生产运行分析 [J]. 中外能源, 2019, **24**(2): 74-78.
CAO Dequan, GUO Lingling, WANG Guofeng. Operation of 5×10⁴ Nm³/h hydrogen plant at low load [J]. **Sino-Global Energy**, 2019, **24**(2): 74-78. (in Chinese)
- [21] 龙钰,杨向平,尹恩杰,等. 制氢转化炉内综合数值模拟研究 [J]. 炼油技术与工程, 2010, **40**(8): 22-25.
LONG Yu, YANG Xiangping, YIN Enjie, *et al.* Numerical simulation of steam reformer for hydrogen generation [J]. **Petroleum Refinery Engineering**, 2010, **40**(8): 22-25. (in Chinese)
- [22] CHEN Pei, DU Wei, ZHANG Minghang, *et al.* Numerical studies on heat coupling and configuration optimization in an industrial hydrogen production reformer [J]. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2019, **44**(30): 15704-15720.

Multi-objective optimization of hydrogen production operation parameters considering NO_x emission

GAO Chongming, YE Haotian, ZOU Xiong, HAN Zhizhong, DONG Hongguang*

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: It is of great significance to comprehensively consider the environmental protection requirements and economic indicators of chemical plant process parameter optimization. Hydrogen production by steam reforming unit as the most important unit is becoming the future development direction of the hydrogen production field. The process simulation method is used to model the hydrogen production by steam reforming unit. Also the effects of the steam to carbon ratio and the reaction temperature on the hydrogen production, the cost of hydrogen production unit, and the NO_x emission are calculated and analyzed. The multivariate function model of MATLAB regression is used. The normalization method is applied to construct the objective function between economy and NO_x emission. The calculation result shows that the multi-objective optimization depends to a large extent on the selection of economic weight α . When $\alpha=0.5$, the optimal operating conditions are as follows: reaction temperature is 857.7 °C, the steam to carbon ratio is 2.76, then the NO_x emission is decreased by 24.76%, with the economic cost increased by only 0.64%.

Key words: hydrogen production; NO_x emission; simulation; multi-objective optimization; Pareto front