

Prediction of conversion and products yields in steam reforming of methanol over Cu-Zn/ZrO₂ catalyst using Artificial Intelligence methods

Mohammad Hosein Eghbal Ahmadi*, Amir Mosayebi

Department of Chemical Engineering, Tafresh University, Tafresh 39518 79611, Iran.

Abstract

Subject: In this study, the steam reforming of the methanol process was analyzed based on three different inputs including temperature, pressure, and H₂O/CH₃OH ratio with the use of different Artificial Intelligence methods.

Methodology: In the first step, Cu-Zn/ZrO₂ catalysts were synthesized via the co-precipitation method, and then experimental tests of steam reforming of methanol were performed at a temperature range of 180–500 °C, the pressure of 1-11 bar, and the H₂O/CH₃OH ratio of 0.75-3.75 on the Cu-Zn/ZrO₂ catalyst in a fixed bed reactor. Afterward, three different methods of Mamdani fuzzy type-1, Mamdani fuzzy type-2, and Sugeno fuzzy were applied in order to develop the models. Using these methods, the developed models only required the heuristics derived from the expert's knowledge and some experimental data, without needing the calculation of complex kinetic as well as thermodynamic parameters related to the corresponding process. In addition, the structures of the developed fuzzy models were optimized to improve the model performance according to the analysis of the initial results. The model developments didn't require a high number of experimental data, and this feature is especially interesting when dealing with the process conditions in which data gathering is expensive or the accuracy of data is low. **main results:** The overall accuracy as well as the properties of the developed models were compared. The type-2 Mamdani fuzzy model proved to be the best model, using which, the methanol conversion, H₂ yield, and CO yield were predicted with accuracies of 67%, 91%, and 83%, respectively.

key words

Cu-Zn/ZrO₂ catalyst

Methanol conversion

Artificial Intelligence

Fuzzy logic

Modeling

*To whom correspondence should be addressed:
mh.eghbalahmadi@tafreshu.ac.ir

پیش‌بینی درصد تبدیل و توزیع محصولات در واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب در حضور کاتالیزور Cu-Zn/ZrO_2 با استفاده از مدل‌های مبتنی بر هوش مصنوعی

محمدحسین اقبال احمدی* و امیر مصیبی

عضو هیات علمی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تفرش، تفرش، ایران

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای
سال ششم، شماره ۳، نسخه ۱
پاییز ۱۴۰۱، صفحه ۴۱-۵۹

چکیده

موضوع تحقیق: در این مطالعه، به کمک روش‌های مختلف مبتنی بر هوش مصنوعی، عملکرد فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب بر حسب دما، فشار و نسبت بخار به متانول در خوراک ورودی مورد ارزیابی قرار گرفت. **روش تحقیق:** در ابتدا، کاتالیزورهای Cu-Zn/ZrO_2 با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شدند و آزمایش‌های واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب در شرایط عملیاتی مختلف در محدوده ۱۸۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۱-۱۱ بار و نسبت بخار آب به متانول در خوراک ورودی ۰/۷۵-۳/۷۵ در یک راکتور بستر ثابت انجام گرفت. سه روش فازی ممدانی نوع ۱، فازی ممدانی نوع ۲ و فازی سوگنو به کار گرفته شده است که به کمک آن‌ها بدون نیاز به دانستن پارامترها و روابط پیچیده سینتیکی و ترمودینامیکی و تنها به کمک شهود متخصص و برخی داده‌های موجود، مدل‌سازی انجام گرفت. همچنین، ساختار مدل‌های فازی با هدف بهبود دقت عملکرد و بر اساس تحلیل نتایج اولیه بهینه شد. توسعه مدل‌ها نیازی به تعداد بالای داده‌های آزمایشگاهی نداشت. این ویژگی، به‌خصوص برای شرایطی که دسترسی به داده‌های آزمایشگاهی هزینه‌بر است یا داده‌ها از دقت کافی برخوردار نیستند، مورد توجه است.

نتایج اصلی: دقت کلی و ویژگی‌های سه روش مدل‌سازی با هم مقایسه شد و مورد بحث قرار گرفت. مدل فازی ممدانی نوع ۲ به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد آن بهترین عملکرد را از خود نشان داد و سه متغیر درصد تبدیل متانول، بازده هیدروژن و منوکسیدکربن را به ترتیب با دقت ۶۷٪، ۹۱٪ و ۸۳٪ پیش‌بینی کرد.

کلمات کلیدی

کاتالیزور Cu-Zn/ZrO_2

درصد تبدیل متانول

هوش مصنوعی

منطق فازی

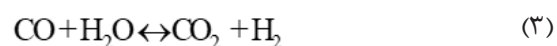
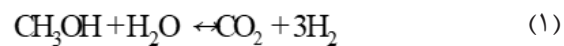
مدل‌سازی

*مسئول مکاتبات:

mh.eghbalahmadi@tafreshu.ac.ir

۱ مقدمه

گاز سنتز به‌عنوان سوخت و ترکیب هیدروژن و منوکسیدکربن است [۱]. گاز سنتز در واقع با استفاده از واکنش سنتز فیشر-تروپش می‌تواند تبدیل به سوخت شود که سوخت حاصل به‌علت عدد ستان بالا، گوگرد بسیار پائین، محتوای آروماتیک بسیار پائین و عاری بودن از نیتروژن دارای ارزش افزوده بالایی است [۲]. منابع مختلفی از قبیل: گاز طبیعی، زغال سنگ، زیست‌توده و هیدروکربن‌های مختلف از طریق واکنش با بخار آب (ریفورمینگ با بخار آب)، دی‌اکسید کربن (ریفورمینگ خشک) و یا اکسیژن (اکسیداسیون جزئی) می‌تواند منجر به تولید گاز سنتز شوند [۳-۵]. در مقایسه با هیدروکربن‌های مختلف، متانول مزایای فراوانی برای تولید گاز سنتز دارد؛ به‌علت اینکه متانول از منابع تجدیدپذیر به‌دست می‌آید و واکنش‌های ریفورمینگ متانول در دماهای پایین‌تری در قیاس با ریفورمینگ هیدروکربن‌های دیگر صورت می‌پذیرد [۶-۸]. واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب (رابطه ۱) منجر به تولید مقدار بالایی گاز هیدروژن و مقدار کمی منوکسیدکربن می‌شود. نسبت هیدروژن به منوکسیدکربن تولیدشده در واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب در حدود ۴ است [۶]. البته به‌همراه ریفورمینگ متانول با بخار آب، واکنش جانبی تجزیه متانول (رابطه ۲) و واکنش جابه‌جایی آب-گاز (رابطه ۳) اتفاق می‌افتد [۹].



طبق تحقیقات مختلف [۱۰-۱۲]، فلزات فعال از قبیل آهن، مس، روی، منگنز، کبالت، نیکل عملکرد قابل توجهی در واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب از خود نشان داده‌اند. واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب در دماهای پایین (محدوده ۲۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) با استفاده از کاتالیزور مس انجام می‌گیرد و به‌طور قابل توجهی هیدروژن و دی‌اکسیدکربن با مقدار کمی منوکسیدکربن تولید می‌کند [۱۳]. کلوخه‌ای شده در دماهای بالا، فعالیت کاتالیزوری و گزینش‌پذیری پایین از جمله مشکلات اصلی کاتالیزورهای مورد استفاده در فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب هستند [۱۴]. به‌عنوان مثال، کاتالیزورهای نیکل تمایل زیادی به تولید متان در فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب دارند، در حالی که کاتالیزورهای مس تمایل چندانی به تولید متان در این فرایند ندارند [۱۵]. نتایج

مطالعات مختلف نشان داد که عملکرد کاتالیزورهای کبالت و نیکل در فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب تقریباً مشابه بودند [۱۶]. آنالیز ترمودینامیکی فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب در حضور کاتالیزور نیکل نشان داد که شرایط عملیاتی مطلوب برای تولید بالای هیدروژن در دمای ۲۴۶ درجه سانتی‌گراد، فشار اتمسفریک و نسبت بخار آب به متانول برابر با ۵/۶ صورت می‌پذیرد [۱۶]. زیرکونیا (ZrO_2) اکسید فلزی با سه پلی‌مورف (مونوکلینیک، چهارضلعی و مکعبی) دارای عملکرد تبادل یونی عالی است و سطح غنی‌شده از جای خالی اکسیژن می‌تواند به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کلوخه‌ای شدن ذرات کاتالیزور را در حین واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب کاهش دهد [۱۷]. ویتون و همکاران [۱۸] نشان دادند که کاتالیزورهای مس با پایه زیرکونیا تأثیر قابل توجهی بر درصد تبدیل متانول و گزینش‌پذیری هیدروژن دارند. همچنین رابطه فاز زیرکونیا (مونوکلینیک، چهارضلعی و مکعبی) با ساختار کریستالی و خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیزور توسط محققین مورد بررسی قرار گرفت [۱۹]. وجود زیرکونیا منجر به تغییرات قابل توجهی در خواص ساختاری، بافتی و مورفولوژیکی کاتالیزورهای مس شد [۱۹]. در حضور زیرکونیا، اندازه ذرات مس به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش پیدا کرد [۱۹]. همچنین، نتایج نشان داد که کاتالیزور مس بر پایه زیرکونیا تمایل بیشتری به تولید هیدروژن در مقایسه با کاتالیزور مس بر پایه اکسیدروی در واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب دارد [۲۰]. بنابراین، زیرکونیا پایه مطلوبی برای فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب است.

برای طراحی و کنترل واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب، توسعه مدل سینتیکی بسیار مفید است. مطالعات مدل سینتیکی برای فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب توسط بسیاری از محققان مورد بررسی قرار گرفته است [۲۱-۲۶]. سازوکارهای مختلفی برای واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب در مقالات مختلف پیشنهاد شده است [۲۷]. در مقالات مختلف [۲۸]، محققین سازوکاری را بر اساس فرمت متیل به‌عنوان حد واسط سطحی پیشنهاد کردند. هیدروژن‌زدایی متانول امکان تولید متیل‌فرمات را فراهم می‌کند، سپس آب‌کافت می‌شود تا اسیدفرمیک تشکیل شود و سپس اسیدفرمیک تجزیه می‌شود تا دی‌اکسیدکربن تولید شود [۲۳-۲۷]. واکنش‌های تجزیه متانول و جابه‌جایی آب-گاز منجر به تولید منوکسیدکربن در فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب می‌شود هر چند که نقش واکنش تجزیه متانول در تولید متان بسیار با اهمیت‌تر از واکنش جابه‌جایی آب-گاز است [۲۸]. هر چند که برخی از محققان واکنش تجزیه متانول را در سازوکار پیشنهادی نادیده گرفتند و بیان کردند که تولید منوکسیدکربن تنها از طریق واکنش جابه‌جایی

است.

در این کار، استفاده از دو رویکرد ممدانی فازی (انتخاب شده از دسته دوم) و سوگنو فازی (انتخاب شده از دسته اول) برای مدل سازی ریفورمینگ متانول با بخار آب بر روی کاتالیزور Cu-Zn/ZrO_2 برای پیش بینی درصد تبدیل متانول، بازده هیدروژن و بازده منوکسیدکربن بررسی می شود. روش ممدانی فازی نوع ۲ نیز برای اولین بار به کار گرفته می شود و قابلیت های بالای آن با روش های دیگر مقایسه می شود.

۲ بخش تجربی

۲-۱ سنتز کاتالیزور Cu-Zn/ZrO_2

کاتالیزور Cu-Zn/ZrO_2 با استفاده از روش هم رسوبی در حضور کربنات سدیم به عنوان ماده رسوب کننده سنتز شدند. نیترات مس به عنوان پیش ماده مس، نیترات روی به عنوان پیش ماده روی و نیترات زیرکونیوم پنتاهیدرات به عنوان پیش ماده اکسید زیرکونیوم از شرکت سیگما آلدریج تهیه شدند. ابتدا، نیترات زیرکونیوم پنتاهیدرات در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر حل شدند. محلول یک مولار دیگری با استفاده از حل کردن کربنات سدیم در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر تهیه شد. دو محلول فوق با یکدیگر ترکیب شده و با استفاده از آب مقطر حجم محلول به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شده، سپس محلول جدید به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد همزده شد. سپس، دمای محلول کاهش و به دمای محیط رسیده و به مدت ۲۰ ساعت همزده شد. محلول سنتز را از کاغذ صافی عبور داده شده تا نمونه ها از محلول جدا شوند و سپس جامد به دست آمده چندین بار با آب یون زدوده مورد شستشو قرار گرفت. نمونه ها به مدت ۵ ساعت و در دمای ۹۰ درجه سلسیوس در آن خلا خشک شدند. فرایند کلسیناسیون به منظور حذف ناخالصی ها از نمونه، در داخل کوره به مدت ۷ ساعت و در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس صورت پذیرفت. درصد وزنی مس و روی در کاتالیزورهای سنتز شده برابر با ۷ و ۵ بودند.

۲-۲ واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب

عملکرد کاتالیزورهای سنتز شده در سامانه کاتاتست مورد بررسی قرار گرفت که شامل خوراک ورودی، راکتور و آنالیز کننده محصولات است. محلول آب و متانول با نسبت های مشخص با استفاده از پمپ سرنگی از مخزن به دستگاه تبخیر کننده هدایت شده و سپس بعد از تبخیر شدن به عنوان خوراک واکنش وارد راکتور می شوند. دبی اجزا خوراک ورودی با کنترل کننده های دبی جرمی کنترل شدند. آزمایش های تجربی واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب در راکتور بستر ثابت با قطر داخلی ۱۰ میلی متر و طول ۷۰ سانتی متر انجام گرفت. راکتور در داخل کوره الکتریکی با سه

آب-گاز صورت می گیرد [۲۹].

جیانگ و همکاران [۳۰] معادلات سرعت واکنش های ریفورمینگ متانول با بخار آب، تجزیه متانول و جابه جایی آب-گاز را بر اساس کاتالیزورهای مس مبتنی بر ایزوترم لانگمویر-هینشلوود بر روی نوعی سایت فعال توصیف کردند. بر اساس چندین فرض از جمله: هیدروژن و اکسیژن برای جذب بر روی سایت های فعال با هم رقابت نمی کنند، سایت های فعال برای ریفورمینگ متانول با بخار آب، تجزیه متانول و جابه جایی آب-گاز متفاوت است. مدل سینتیکی پیشنهاد شده توسط پبلی و همکاران [۳۱] جامع بود و برای توصیف فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب با استفاده از کاتالیزورهای مس استفاده شد. در دهه اخیر [۲۳، ۲۲ و ۲۳]، محققین مختلف برای توصیف مدل سینتیکی ریفورمینگ متانول با بخار آب از معادلات پبلی استفاده کردند. همچنین واکنش تجزیه متانول در سازوکار پیشنهادی واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب به دلیل محتوای پایین منوکسیدکربن در محصولات خروجی توسط لی و همکاران نادیده گرفته شد [۳۳].

توسعه مدل سینتیکی به دلیل پیچیدگی های واکنش های جانبی در حین واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب معمولاً دشوار و با خطای بالایی همراه است. روش های مبتنی بر هوش مصنوعی از سویی دیگر، توانایی مدل سازی سامانه های پیچیده را بر مبنای الگوریتم های داده محور، مبتنی بر شهود و دانش و همین طور ادغام این دو را دارند. به طور کلی روش های مبتنی بر هوش مصنوعی به دو دسته مبتنی بر داده (Data driven) و مستقل از داده تقسیم بندی می شوند. غالب روش های هوش مصنوعی از نوع دسته اول هستند که در آن ها بر اساس داده ها و روند تغییراتشان، مدل نهایی سامانه با پارامترهای مورد نیازش به دست می آید. وجود داده برای این دسته از روش ها ضروری است. معروف ترین این روش ها که به خصوص در فرایندهای شیمیایی در مهندسی شیمی توسط محققین مورد استفاده قرار گرفته اند، عبارتند از شبکه عصبی مصنوعی، ANFIS، مدل فازی سوگنو. دسته دوم از روش های مبتنی بر هوش مصنوعی که برای توسعه آن ها نیازی به داده نیست، مدل سامانه را بر اساس شهود و دانش متخصص طراحی می کنند که البته با وجود داشتن مزیت عدم نیاز به داده، دقت بالایی را در وهله اول ارائه نمی دهند. معروف ترین این دسته نیز روش فازی ممدانی است. استفاده از روش های مبتنی بر هوش مصنوعی (مانند شبکه عصبی مصنوعی، منطق فازی و ...) برای مدل سازی ریفورمینگ متانول با بخار آب تا به حال توسط محققین بررسی نشده است. تنها کار انجام شده مربوط به مصیبی و اقبال احمدی [۳۴] است که در آن قابلیت روش هیبریدی الگوریتم ژنتیک-فازی با شبکه عصبی مصنوعی مقایسه شده

با استفاده از سوانگار گازی و نمونه‌های مایع با استفاده از سوانگاری مایع با عملکرد بالا آنالیز شدند. جهت بررسی عملکرد کاتالیزورهای سنتز شده در واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب، درصد تبدیل متانول و بازده تولید هیدروژن و مونوکسید کربن به صورت روابط ۴ تا ۶ بیان می‌شوند.

$$\text{Methanol conversion (\%)} = \frac{F_{\text{CH}_3\text{OH, in}} - F_{\text{CH}_3\text{OH, out}}}{F_{\text{CH}_3\text{OH, in}}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{H}_2 \text{ yield (\%)} = \frac{F_{\text{H}_2, \text{out}}}{(F_{\text{H}_2\text{O, in}}) + 2 \times (F_{\text{CH}_3\text{OH, in}})} \times 100 \quad (5)$$

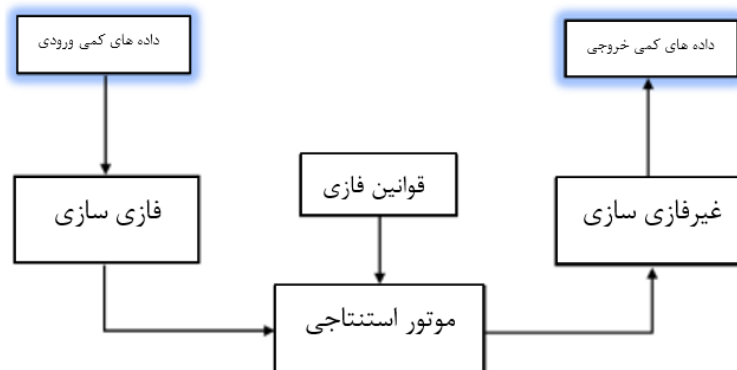
$$\text{CO yield (\%)} = \frac{F_{\text{CO, out}}}{(F_{\text{CH}_3\text{OH, in}})} \times 100 \quad (6)$$

اندیس‌های in و out نیز به ترتیب نشان‌دهنده ورودی و خروجی هستند.

۲-۳ توسعه مدل

روش فازی یکی از انواع رویکردهای هوش مصنوعی یا هوش محاسباتی است که از آن برای مدل‌سازی، کنترل، تشخیص خطا و ... سامانه‌ها می‌توان استفاده

کنترل‌کننده جهت کنترل دمای سه بخش راکتور (ورودی، بستر کاتالیزور و خروجی) قرار گرفته است. کاتالیزور به اندازه ۰/۳ گرم در وسط راکتور با طول بستر ۱/۵ سانتی‌متر بارگزاری شدند. از آن جا که نمونه به شکل اکسیدی سنتز شده و برای انجام واکنش آماده نبود، بایستی ابتدا قبل از انجام واکنش، فرایند احیا با استفاده از مخلوط جریان گاز هیدروژن و هلیوم با دبی ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴ ساعت صورت می‌گرفت. دمای راکتور پس از احیای کاتالیزور در حضور جریان گاز هیدروژن و هلیوم، تا دمای مورد نظر برای انجام واکنش کاهش داده شد. پس از احیای نمونه و تنظیم دمای سامانه برای انجام واکنش، کنترل‌کننده‌های دبی جرمی دو جریان متانول و بخار آب با استفاده از دبی خوراک ورودی و نسبت بخار آب به متانول بر روی اعداد مورد نظر، تنظیم شدند. به این ترتیب با استفاده از جریان خوراک ورودی، فشار سامانه به مقدار مورد نظر برای انجام واکنش رسید. از زمانی که دبی اجزا خوراک ورودی، فشار و دمای سامانه به مقدار از پیش تعیین شده رسید، واکنش آغاز شد و پس از گذشت ۶ ساعت به شرایط پایدار رسید. آزمون‌های واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب در شرایط عملیاتی مختلف در محدوده ۱۸۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۱-



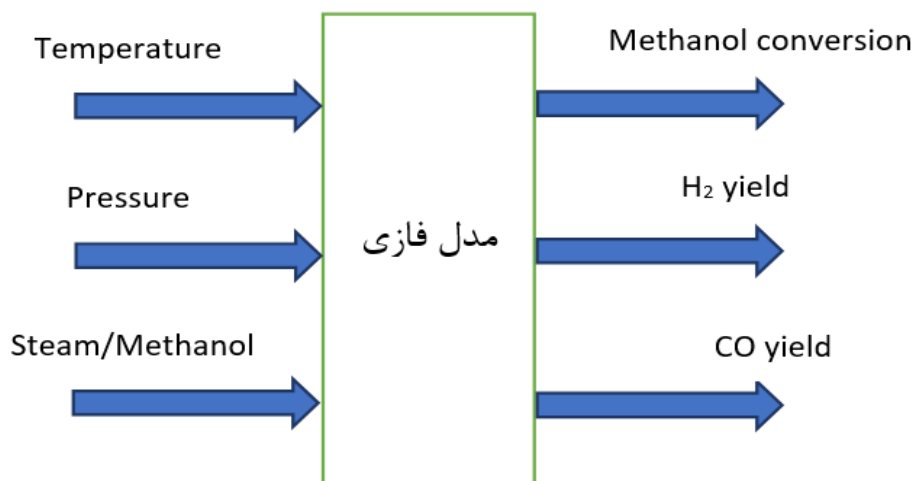
شکل ۱ طرح‌واره مدل فازی ممدانی [۳۸].

Figure 1 - The schematic view of Mamdani fuzzy model

کرد [۳۹]. دو روش معروف رویکرد فازی شامل ممدانی [۴۰] و سوگنو [۴۱] هستند. تفاوت اصلی این دو در نوع پیاده‌سازی قوانین و قسمت تالی (نتیجه) است. فرایند مدل‌سازی سامانه به کمک روش فازی ممدانی در شکل ۱ نشان داده شده است [۴۲].

مطابق با شکل ۱، فرایند ساخت مدل فازی ممدانی شامل مراحل متوالی است. ابتدا متغیرهای خروجی سامانه که هدف پیش‌بینی آن‌هاست، مشخص می‌شود و به دنبال آن متغیرهای ورودی سامانه تعیین می‌شوند. سپس در مرحله فازی‌سازی، تبدیل اعداد کمی به کیفی انجام می‌گیرد که این امر به کمک مجموعه‌های فازی و توابع عضویت صورت می‌پذیرد. در موتور استنتاج،

۱۱ بار و نسبت بخار آب به متانول در خوراک ورودی ۳/۷۵-۰/۷۵ انجام گرفت. در مطالعات مختلف بیان شد هنگامی که اندازه ذرات کاتالیزور کوچک‌تر از ۲۵۰ میکرومتر بودند، محدودیت‌های انتقال جرم و حرارت تأثیری روی اندازه‌گیری داده‌های تجربی نداشتند [۳۸-۳۵]. با توجه به اینکه اندازه ذرات کاتالیزور بارگزاریشده در راکتور در محدوده ۸۰ تا ۱۴۰ میکرومتر قرار داشتند، بدین ترتیب مقاومت‌های انتقال جرم و حرارت تأثیری بر نتایج تجربی آزمون‌های کاتالیزوری واکنش نداشتند. محصولات واکنش وارد کندانسور شد تا متانول و بخار آب مصرف‌نشده، میعان شود. بدین ترتیب محصولات واکنش شامل دو فاز گاز و مایع بود. محصولات گازی



شکل ۲ طرح‌واره ورودی‌ها و خروجی‌های مدل‌های فازی
Figure 2 - The schematic view of fuzzy models' inputs/outputs

۱، مدل فازی نوع-۲ و مدل فازی سوگنو توسعه داده شدند و نتایج آن‌ها با هم مقایسه شدند، که در ادامه توضیح داده می‌شوند.

۲-۴-۱ توسعه مدل فازی ممدانی نوع-۱

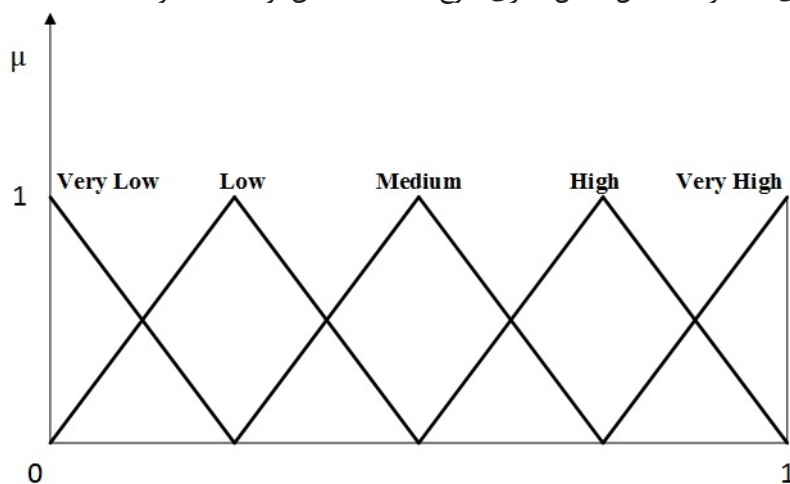
نوع سنتی مدل فازی ممدانی به مدل فازی نوع-۱ مشهور است که در این قسمت برای پیش‌بینی سه متغیر درصد تبدیل متانول، بازده هیدروژن و بازده منوکسیدکربن توسعه داده می‌شود. برای داشتن پیش‌بینی مناسب، هر متغیر ورودی/خروجی سامانه را با ۵ مجموعه فازی و به کمک توابع عضویت مثلثی مطابق با شکل ۳، فازی‌سازی شد.

توجه شود که برای به حداکثر رساندن جامعیت مدل، شکل‌های توابع عضویت در گام اول به صورت متساوی‌الفاصله و هم‌شکل در نظر گرفته شدند. در مرحله بعدی ساخت مدل، قوانین اگر-آنگاه فازی نوشته شد که نمونه‌ای از آن‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. این قوانین بایستی بر اساس شهود متخصص نوشته شود.

قوانین اگر-آنگاه فازی بر مبنای دانش متخصص که بایستی به جوانب مختلف سامانه مسلط باشد یا شهود کافی داشته باشد، نوشته می‌شود. در مرحله بعد، و پس از عبور از مرحله غیرفازی‌سازی، می‌توان به نتایج کمی رسید. توجه شود که مرحله غیرفازی‌سازی روش سوگنو و روش ممدانی و هم‌چنین رویکرد تولید قوانین آن‌ها با هم متفاوت است. نوع و تعداد توابع عضویت، دقت و صحت قوانین فازی و انتخاب صحیح متغیرها، نقشی اساسی در عملکرد مدل فازی برای پیش‌بینی متغیرهای خروجی دارد [۴۳].

۲-۴-۲ توسعه مدل‌های فازی

برای پیش‌بینی سه متغیر درصد تبدیل متانول، بازده هیدروژن و بازده منوکسیدکربن در فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب، مطابق با تحلیل‌ها و آزمایش‌های انجام‌شده، سه ورودی دما، فشار و نسبت بخار به متانول برای مدل در نظر گرفته شد. طرح‌واره این مدل در شکل ۲ نشان داده شده است. سه نوع مدل فازی متفاوت شامل مدل فازی نوع-



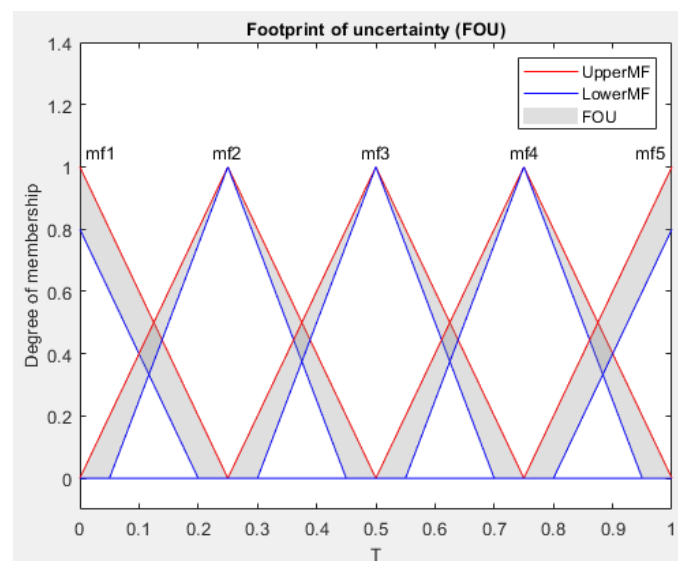
شکل ۳ طرح‌واره فازی‌سازی شده متغیرهای مدل به کمک ۵ مجموعه فازی
Figure 3 - The fuzzified model variables using five fuzzy sets

جدول ۱ نمونه قوانین فازی نوشته شده برای مدل فازی ممدانی
Table 1 – Sample fuzzy rules defined for Mamdani fuzzy model

| | |
|---|--|
| 1 | If Temperature is Low and Pressure is Very High and Steam/Methanol is Very Low, Then Methanol Conversion is Very Low and H2 Yield is Low and CO Yield is Very Low. |
| 2 | If Temperature is Very High and Pressure is Very High and Steam/Methanol is High, Then Methanol Conversion is High and H2 Yield is Very High and CO Yield is Medium. |
| 3 | If Temperature is High and Pressure is Low and Steam/Methanol is Very Low, Then Methanol Conversion is Medium and H2 Yield is Very High and CO Yield is High. |
| 4 | ... |

جدول ۲ سایر ویژگی‌های مدل فازی ممدانی نوع ۱
Table 2 – Other properties of type1 Mamdani fuzzy model

| feature | content |
|------------------------|----------|
| And method | Min |
| Or method | Max |
| Implication method | Min |
| Aggregation method | Max |
| Defuzzification method | Centroid |



شکل ۴ شکل فازی‌سازی شده متغیرهای مدل به کمک ۵ مجموعه فازی نوع ۲-
Figure 4 – Fuzzified view of model variables using five type2 fuzzy sets.

برای آنکه بتوان مقایسه صحیحی بین مدل‌های فازی توسعه داده شده داشت، تمام ویژگی‌های مدل فازی ممدانی نوع-۲، از جمله تعداد مجموعه‌های فازی، قوانین فازی و ...، شبیه مدل فازی ممدانی نوع-۱ تعریف شدند و مدل نهایی ساخته شد. مهم‌ترین تفاوت این دو مدل در شکل توابع عضویت است که در شکل ۴ نمونه‌ای از توابع عضویت اختصاص داده شده برای متغیرهای ورودی/خروجی مدل فازی ممدانی نوع-۲ سامانه نشان داده شده است.

توسعه مدل سوگنو

مدل فازی سوگنو، عملاً به‌منظور توسعه رویکرد سیستماتیک برای تولید قوانین فازی ارائه شده است. خروجی الگوریتم استنتاج سوگنو توسعه داده شده،

جدول ۳ نتایج مدل فازی ممدانی نوع-۱ و مقایسه آن با داده‌های آزمایشگاهی

Table 3 - The results of type1- Mamdani fuzzy model and comparison with experimental data

| experimental data | | | type1- Mamdani fuzzy model | | | model error | | |
|-------------------|---------------|-------------------|----------------------------|---------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------------|
| درصد تبدیل متانول | بازده هیدروژن | بازده منوکسیدکربن | درصد تبدیل متانول | بازده هیدروژن | بازده منوکسیدکربن | درصد تبدیل متانول | بازده هیدروژن | بازده منوکسیدکربن |
| 5.65 | 23.42 | 3.65 | 8.04 | 23.32 | 7.57 | 0.42 | 0.00 | 1.07* |
| 27.82 | 72.41 | 15.67 | 23.46 | 78.30 | 7.57 | 0.16 | 0.08 | 0.52 |
| 85.6 | 66.82 | 52.16 | 84.27 | 64.35 | 63.02 | 0.01 | 0.04 | 0.21 |
| 0.78 | 24.33 | 3.54 | 8.04 | 23.32 | 7.57 | 9.30 | 0.04 | 1.14 |
| 24.31 | 65.74 | 21.27 | 23.47 | 64.35 | 21.64 | 0.03 | 0.02 | 0.01 |
| 6.63 | 6.42 | 1.72 | 8.04 | 9.37 | 7.57 | 0.21 | 0.46 | 3.40 |
| 57.87 | 84.71 | 44.67 | 68.84 | 78.30 | 42.33 | 0.19 | 0.07 | 0.05 |
| 91.53 | 67.32 | 83.71 | 84.27 | 78.30 | 77.09 | 0.08 | 0.16 | 0.08 |
| 20.08 | 26.86 | 3.01 | 23.47 | 23.32 | 7.96 | 0.17 | 0.13 | 1.64 |
| 71.34 | 82.42 | 45.78 | 68.84 | 76.60 | 42.33 | 0.03 | 0.07 | 0.07 |
| 52.35 | 74.55 | 59.86 | 46.15 | 78.30 | 63.02 | 0.12 | 0.05 | 0.05 |
| 78.69 | 58.13 | 76.56 | 84.27 | 68.05 | 77.09 | 0.07 | 0.17 | 0.01 |
| 73.74 | 84.87 | 58.76 | 84.27 | 78.30 | 63.02 | 0.14 | 0.08 | 0.07 |
| 21.61 | 70.23 | 24.36 | 23.47 | 75.81 | 21.64 | 0.08 | 0.08 | 0.11 |
| 60.45 | 79.34 | 36.13 | 53.88 | 51.12 | 35.80 | 0.11 | 0.36 | 0.01 |
| 90.23 | 70.46 | 77.36 | 83.58 | 67.58 | 76.46 | 0.07 | 0.04 | 0.01 |

*میانگین خطاهای هر متغیر (MRE) قسمت های رنگی مربوط به داده های با دقت کم پیش بینی توسط مدلهاست.

| | | |
|------|------|------|
| 0.53 | 0.12 | 0.70 |
|------|------|------|

که در آن n تعداد سری داده‌های آزمایشگاهی برای هر متغیر، y_i مقدار آزمایشگاهی و y_m مقدار پیش‌بینی متغیر توسط مدل است.

با دقت در نتایج به‌دست آمده از مدل فازی در می‌یابیم که مدل توسعه داده شده با وجود داشتن دقت کلی قابل قبول، عموماً برای مقادیر کم درصد تبدیل متانول، بازده هیدروژن و بازده منوکسیدکربن، مقدار خطای پیش‌بینی بالاست. البته با توجه به تعداد مجموعه‌های فازی در نظر گرفته شده برای مدل‌های فازی و همچنین عدم انجام بهینه‌سازی، وجود دقت پایین برای مقادیر کم متغیرهای خروجی، تا اندازه‌ای قابل پیش‌بینی بود. این اتفاق برای مدل‌های فازی دیگر توسعه داده شده نیز دیده شد، که در جدول ۴ نشان داده شده است.

دقت مدل فازی به دو عامل مهم وابسته است: یکی قوانین نوشته شده برای مدل و دیگری تعداد و نوع توابع عضویت اختصاص داده شده برای متغیرهای مدل.

عددی ثابت در نظر گرفته شد که به‌عنوان نتیجه قانون استفاده شد و مقادیر بهینه ضرایب مربوط به قسمت تالی بر اساس داده‌های موجود استخراج شد.

۳ نتایج و بحث

در این قسمت، نتایج مدل‌های فازی توسعه داده شده نشان داده شده است و مقایسه بین ۳ مدل فازی مختلف و همچنین با داده‌های آزمایشگاهی انجام می‌پذیرد. همچنین ویژگی‌های مدل‌های مختلف از دیدگاه‌های مختلف بحث می‌شود.

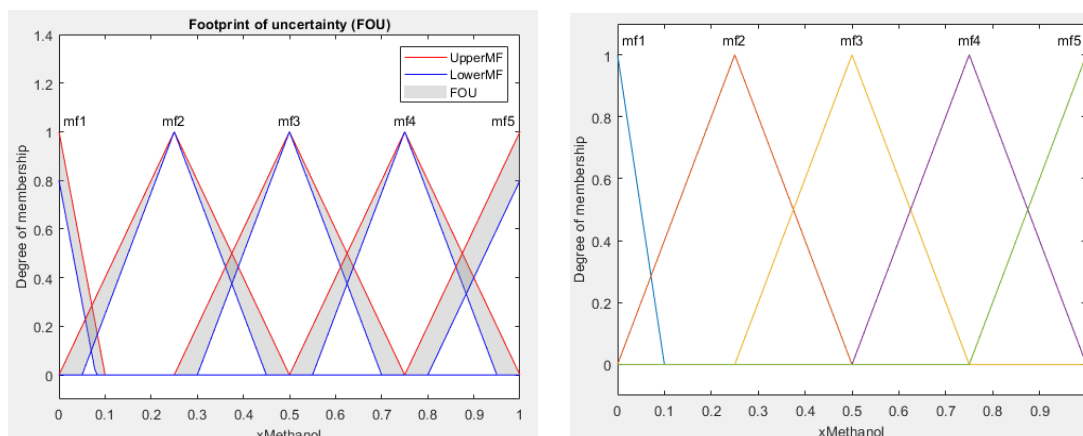
نتایج مدل فازی ممدانی نوع-۱ در جدول ۳ نشان داده شده است و با مقادیر آزمایشگاهی مقایسه شدند. در جدول فوق، رابطه محاسبه MRE مطابق زیر است.

$$MRE = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - y_m|}{n y_i} \quad (7)$$

جدول ۴ خطای پیش‌بینی نتایج مدل‌های فازی ممدانی نوع-۲ و سوگنو

Table 4 - The prediction accuracy of the results of type2- Mamdani and Sugeno Models

| prediction accuracy of the results of type2- Mamdani model | | | prediction accuracy of the results of Sugeno model | | |
|--|---------------|-------------------|--|---------------|-------------------|
| درصد تبدیل متانول | بازده هیدروژن | بازده منوکسیدکربن | درصد تبدیل متانول | بازده هیدروژن | بازده منوکسیدکربن |
| 0.30 | 0.00 | 0.90 | 1.76 | 0.48 | 2.96 |
| 0.16 | 0.09 | 0.56 | 0.11 | 0.01 | 0.81 |
| 0.01 | 0.04 | 0.21 | 0.1 | 0.07 | 0.08 |
| 8.43 | 0.04 | 0.96 | 19.00 | 0.42 | 3.09 |
| 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.36 | 0.09 | 0.32 |
| 0.11 | 0.36 | 3.04 | 1.35 | 1.52 | 7.41 |
| 0.19 | 0.07 | 0.05 | 0.07 | 0.16 | 0.05 |
| 0.07 | 0.17 | 0.07 | 0.16 | 0.14 | 0.16 |
| 0.17 | 0.13 | 1.39 | 0.79 | 1.20 | 11.52 |
| 0.03 | 0.06 | 0.07 | 0.075 | 0.13 | 0.53 |
| 0.12 | 0.06 | 0.05 | 0.00 | 0.26 | 0.11 |
| 0.08 | 0.17 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.08 |
| 0.15 | 0.07 | 0.07 | 0.27 | 0.16 | 0.28 |
| 0.086 | 0.07 | 0.11 | 0.28 | 0.34 | 0.41 |
| 0.05 | 0.29 | 0.03 | 0.28 | 0.27 | 0.23 |
| 0.06 | 0.03 | 0.00 | 0.15 | 0.12 | 0.09 |
| MRE | | | | | |
| 0.63 | 0.10 | 0.47 | 1.55 | 0.34 | 1.76 |



شکل ۵ شکل های تغییر یافته بهینه شده توابع عضویت متغیرهای خروجی مدل های فازی توسعه داده شده (شکل سمت چپ: مدل فازی ممدانی نوع ۲ - شکل سمت راست: مدل فازی ممدانی نوع ۱)

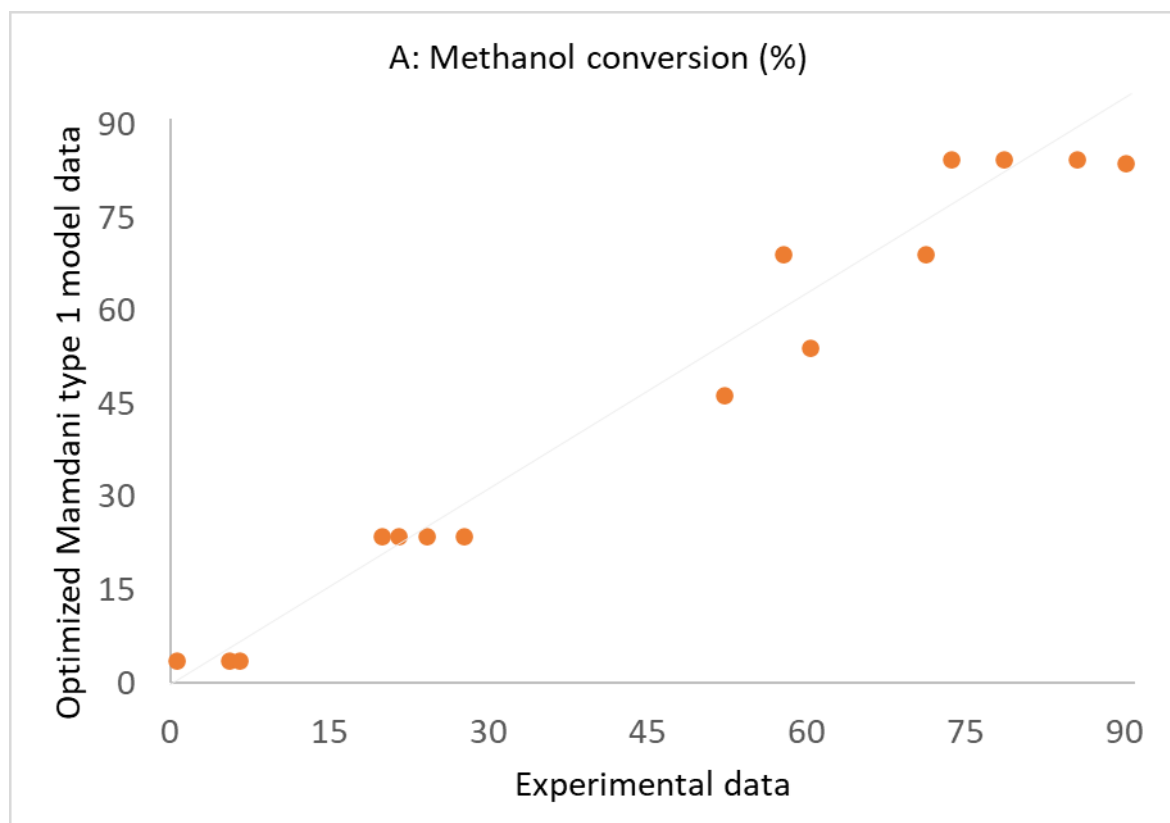
Figure 5 - The optimized shapes of membership functions for output variables of developed fuzzy models (left figure: type2- Mamdani fuzzy model, right figure: type1- Mamdani fuzzy model)

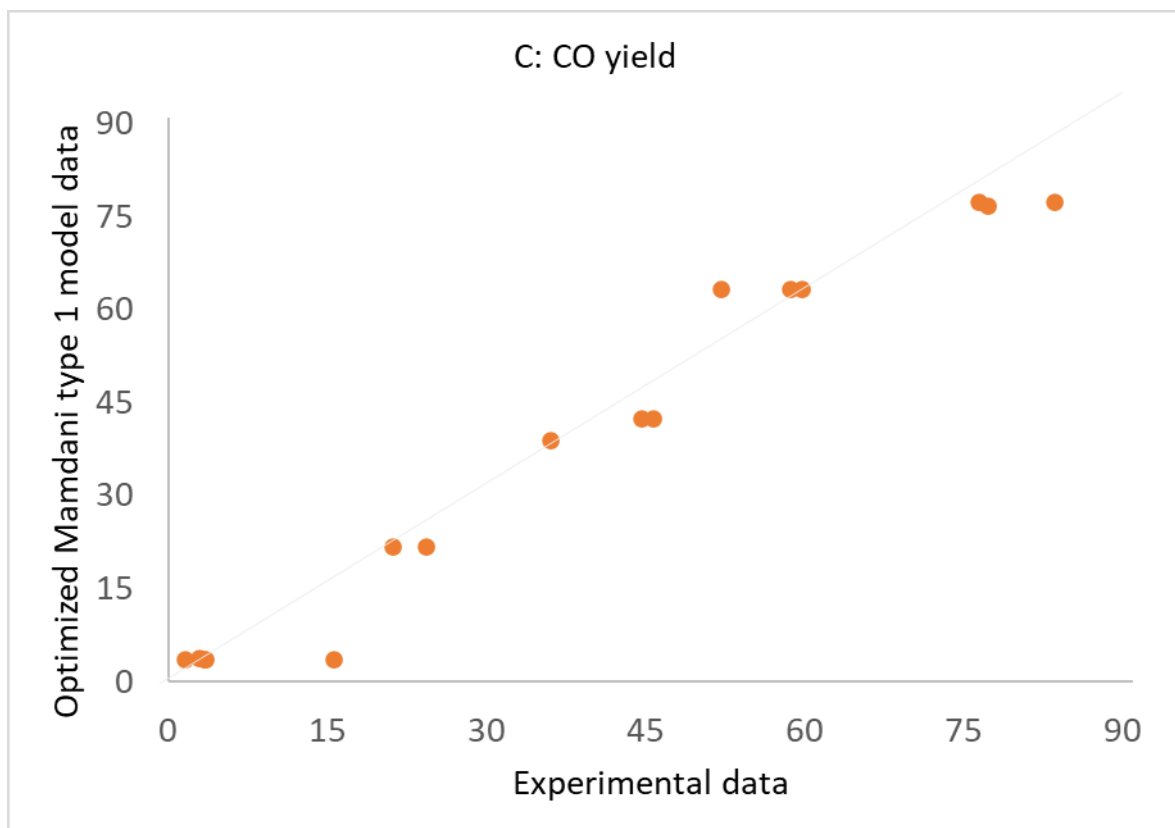
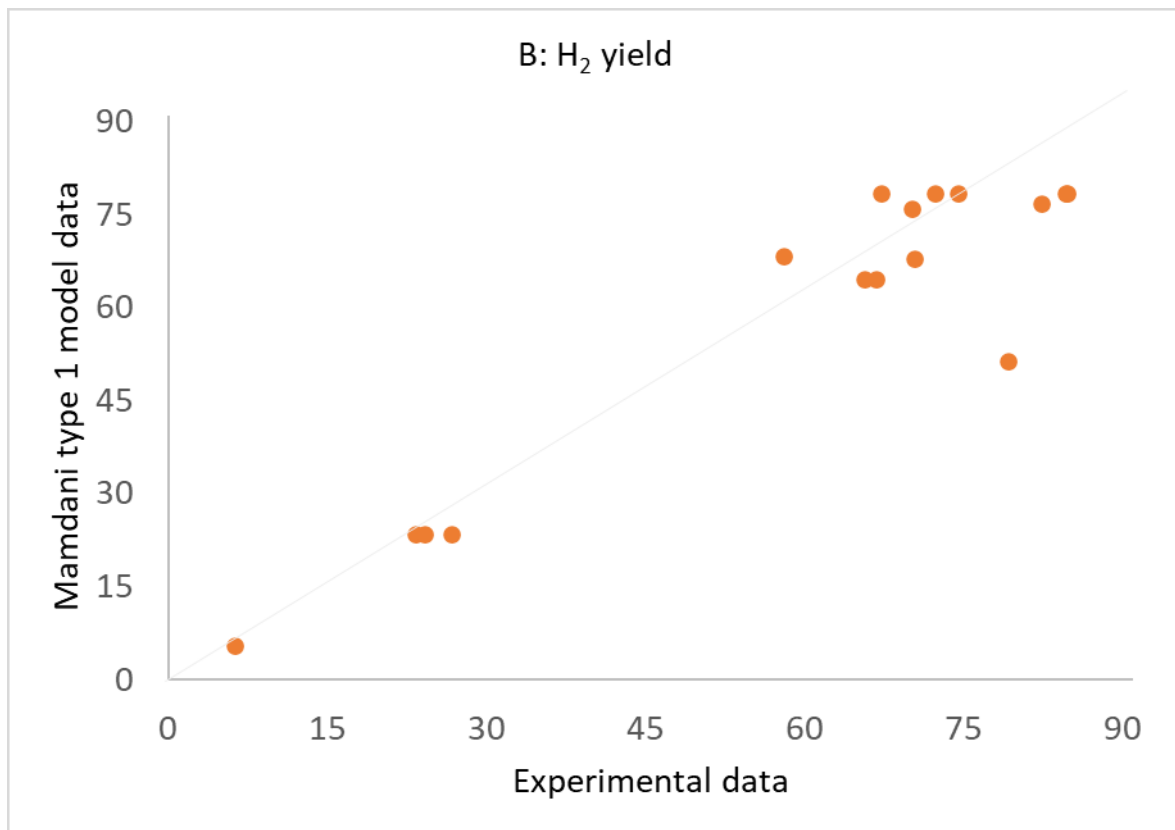
به قسمت تالی بعضی قوانین فازی بهبود یافت. شکل تغییر یافته فازی سازی شده متغیرهای خروجی در شکل ۵ نشان داده شده است.

نتایج حاصل از مدل بهینه شده برای همه مدل ها در شکل های ۶ تا ۸ نشان داده شده است.

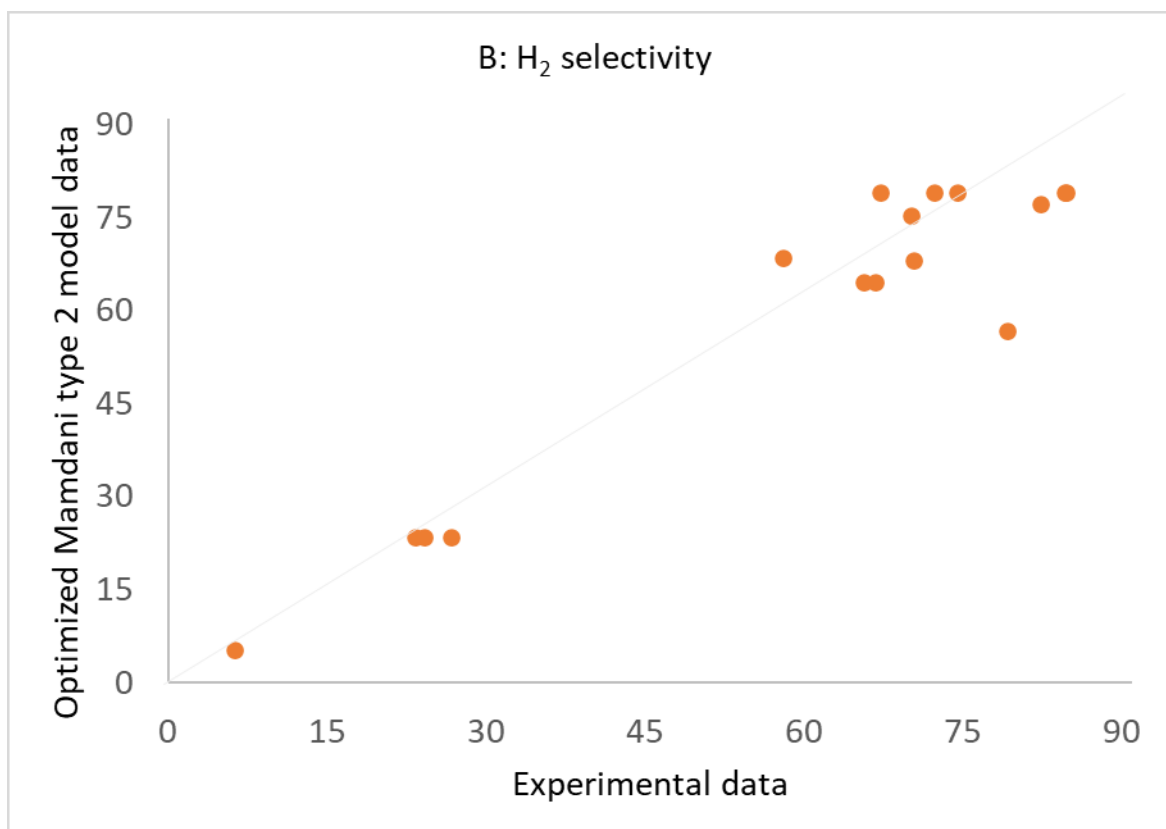
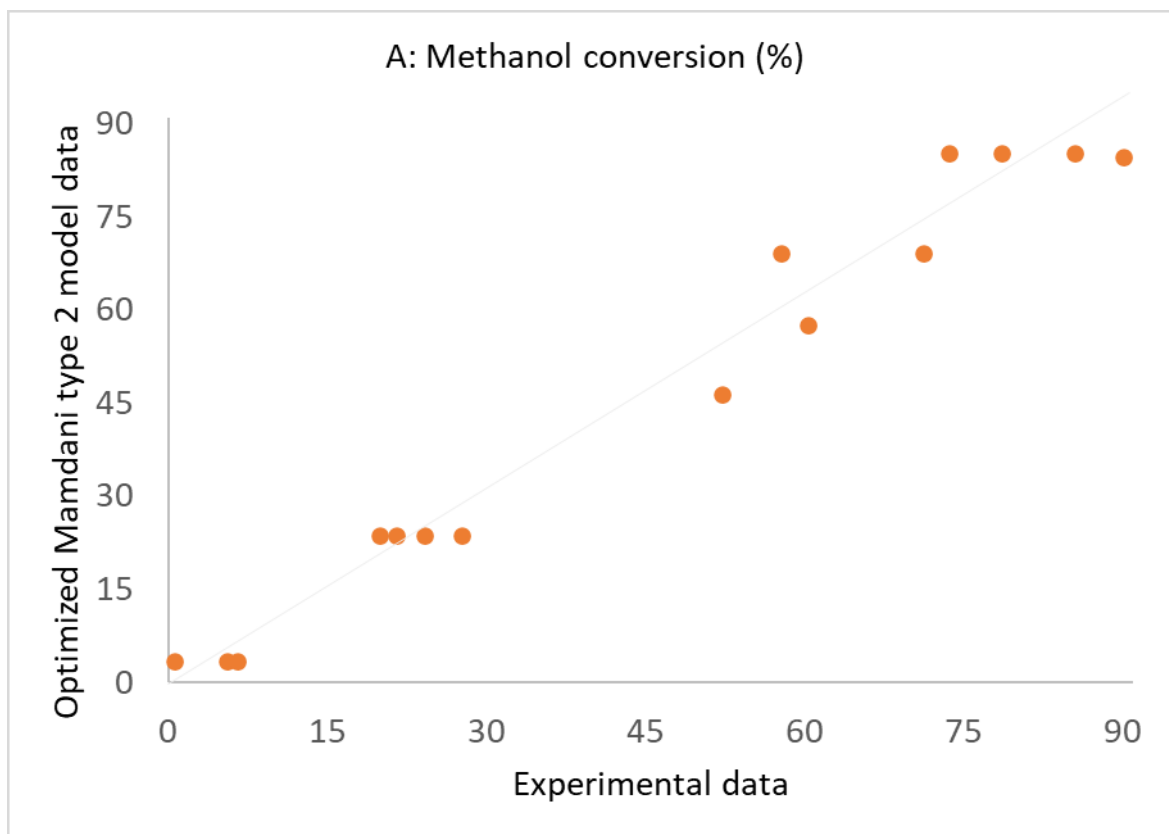
همان طور که در جدول ۵ نشان داده شده است، مدل های فازی با دقت قابل قبولی درصد تبدیل متانول، بازده هیدروژن و منوکسید کربن را برای فرایند ریفرورمینگ متانول با بخار آب پیش بینی کرده اند.

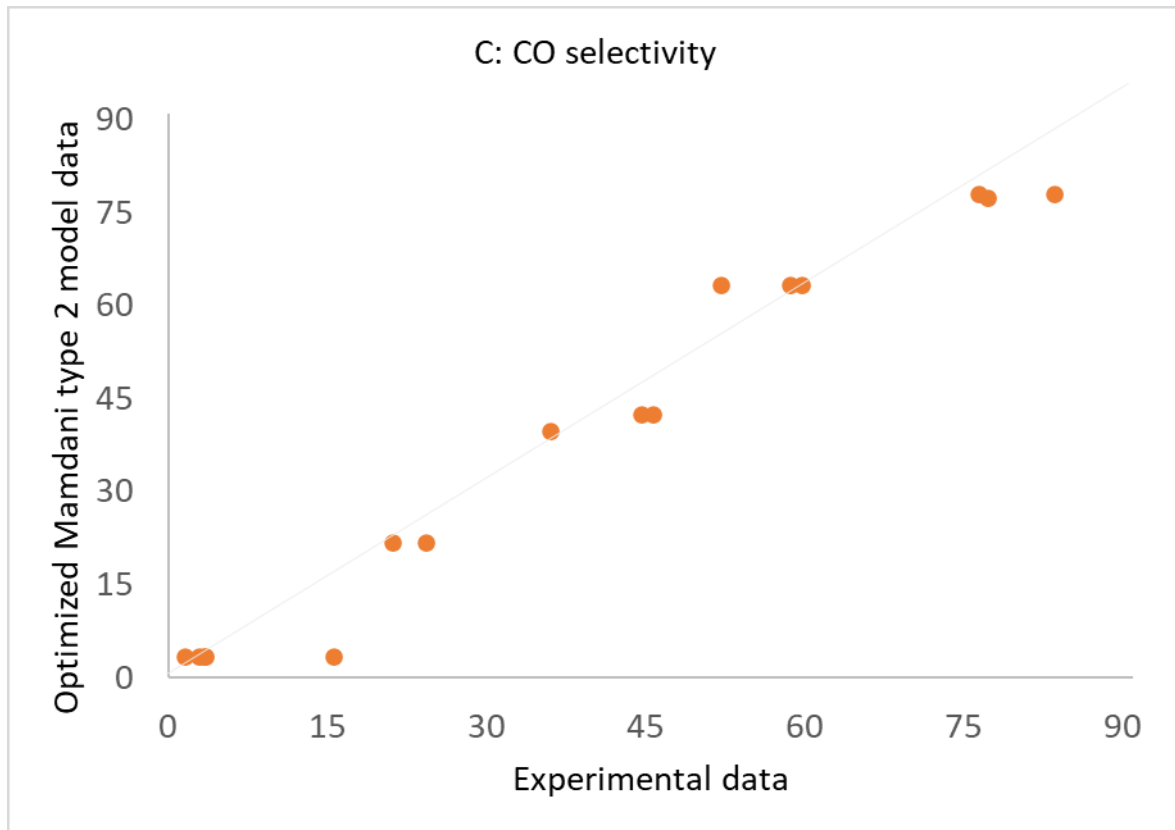
بر این اساس، با بررسی که انجام شد، حساسیت دقت پیش بینی متغیرهای خروجی مدل به تابع عضویت مربوط به متغیر کلامی Very low تعریف شده برای آن شناسایی شد. بنابراین، تغییری در شکل تابع عضویت Very low با توجه به شهودی که نسبت به مدل وجود داشت، انجام شد و ساختار مدل های فازی توسعه داده شده با هدف بهبود دقت کلی، به خصوص بهبود دقت سری داده هایی که به مقادیر کم خروجی ها مربوط بود، بهینه شد. توجه شود که متناظر همین تغییر در مدل فازی سوگنو نیز انجام گرفت و ثابت مربوط



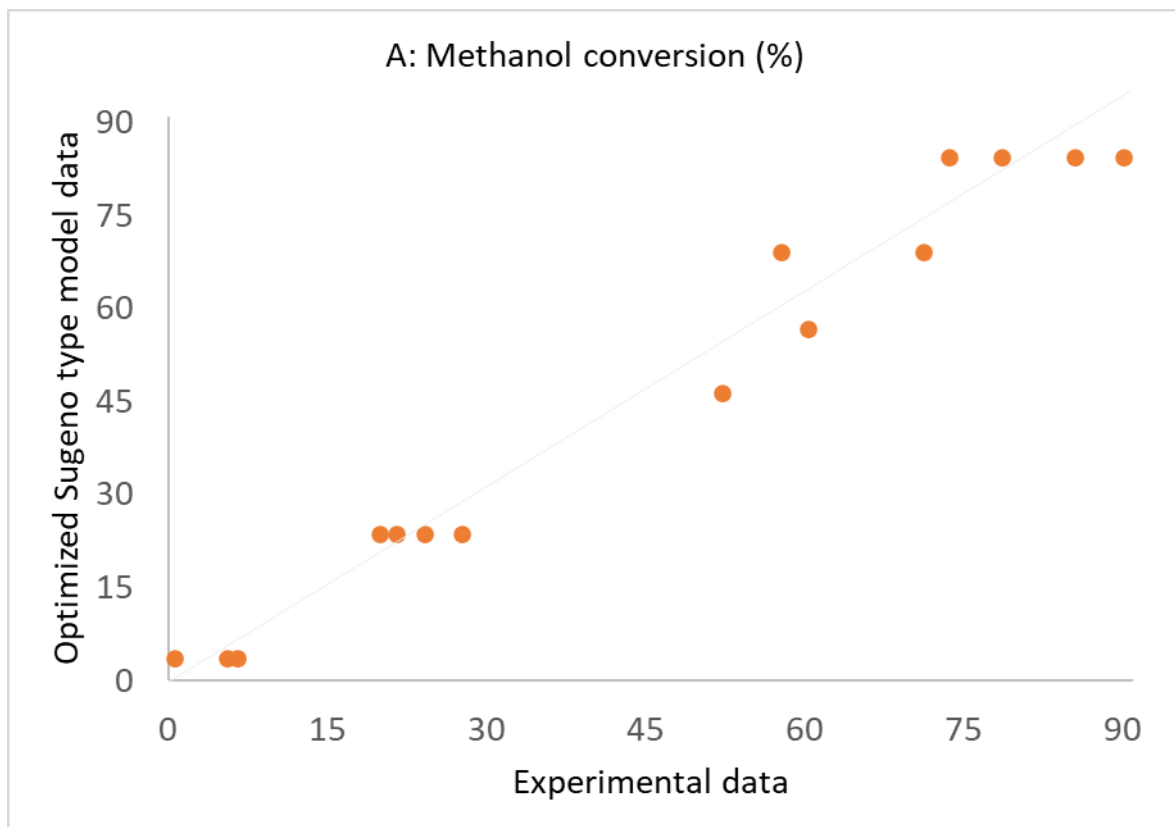


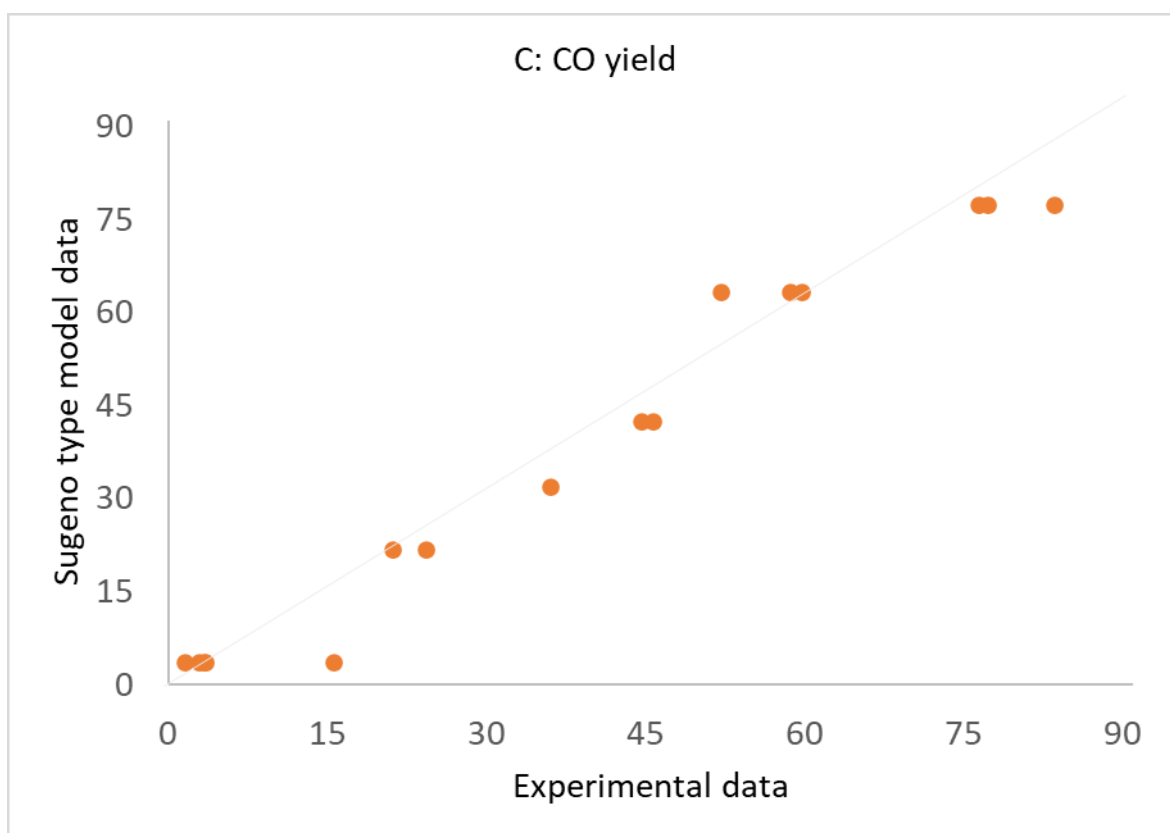
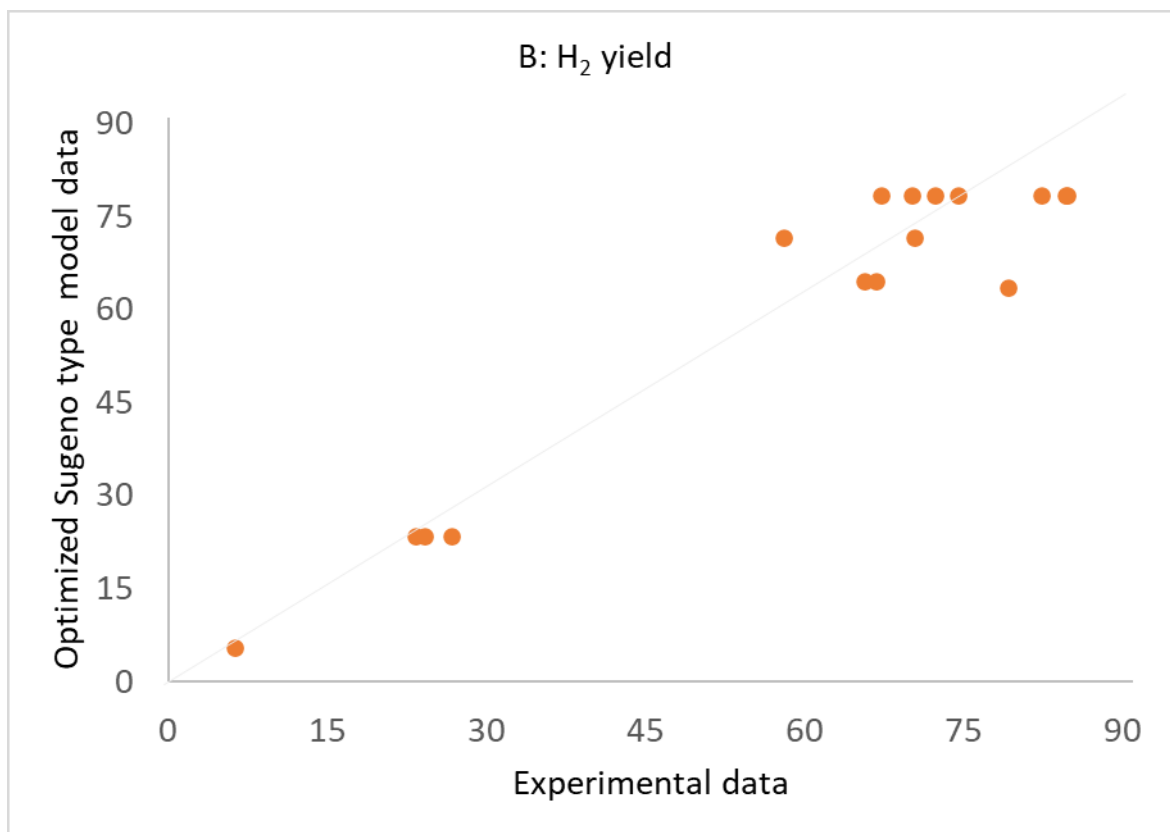
شکل ۶ پیش‌بینی مدل فازی ممدانی نوع-۱ بهینه‌شده (شکل A: درصد تبدیل متانول - شکل B: بازده هیدروژن - شکل C: بازده منوکسیدکربن)
 Figure 6 - The prediction performance of the optimized type1- Mamdani fuzzy model (A: methanol conversion, B: H₂ yield, CO yield)





شکل ۷ پیش‌بینی مدل فازی ممدانی نوع-۲ بهینه‌شده (شکل A: درصد تبدیل متانول - شکل B: بازده هیدروژن - شکل C: بازده منوکسیدکربن)
 Figure 7 - The prediction performance of the optimized type2- Mamdani fuzzy model (A: methanol conversion, B: H₂ yield, CO yield)





شکل ۸ پیش‌بینی مدل فازی سوگنو بهینه‌شده (شکل A: درصد تبدیل متانول- شکل B: بازده هیدروژن - شکل C: بازده منوکسیدکربن)
 Figure 8 - The prediction performance of the optimized Sugeno fuzzy model (A: methanol conversion, B: H₂ yield, CO yield)

به کمک آنالیز آماری نتایج، مقدار R^2 و MRE محاسبه و در جدول ۵ نشان داده شده‌اند.

جدول ۵ آنالیز آماری نتایج مدل های فازی توسعه داده شده با ساختار بهینه شده
Table 5 – Statistical analysis of the results of developed optimized fuzzy models

| مدل فازی سوگنو | مدل فازی ممدانی نوع-۲ | | مدل فازی ممدانی نوع-۱ | | نوع مدل متغیر خروجی | | |
|----------------|-----------------------|-------------|-----------------------|-------------|---------------------|-----------|-------------------|
| | MRE مقدار | R^2 مقدار | MRE مقدار | R^2 مقدار | | MRE مقدار | R^2 مقدار |
| | 0.3482 | 0.9701 | 0.3310 | 0.9706 | 0.3513 | 0.9680 | درصد تبدیل متانول |
| | 0.0919 | 0.9180 | 0.0965 | 0.9008 | 0.0988 | 0.8745 | بازده هیدروژن |
| | 0.1755 | 0.9670 | 0.1718 | 0.9680 | 0.1767 | 0.9674 | بازده منوکسیدکربن |

بالاتری برخوردار هستند. به عبارت دیگر در مدل سوگنو قسمت تالی تنها یک عبارت ریاضی است که ثوابت آن از داده‌ها استخراج می‌شوند. در حالی که در مدل‌های ممدانی توسعه داده شده، تمام قسمت‌های ساختار مدل‌های فازی تفسیرپذیر و شفاف هستند و برای کاربر قابل تفسیرند. این تفسیرپذیری مدل‌های ممدانی کمک شایانی به تسهیل بکارگیری آن‌ها در کنترل و بهینه‌سازی فرایند می‌کند.

همان‌طور که گفته شد، مدل سوگنو مانند بسیاری از مدل‌های دیگر هوش مصنوعی مثل شبکه عصبی مصنوعی از نوع مدل‌های «بر مبنای استخراج داده» است و عملاً وجود داده برای توسعه آن حیاتی است. بسیاری از سامانه‌ها به دلایل مختلف مانند پیچیده بودن فرایند، هزینه‌بر بودن اندازه‌گیری‌ها و دقت پایین داده‌ها، از فقر داده رنج می‌برند و توسعه مدل سوگنو برای آن‌ها با مشکلاتی مواجه می‌شود. از این دیدگاه، باوجود داشتن دقت بالا برای مدل سوگنو، برتری محسوسی برای مدل‌های ممدانی توسعه داده شده می‌توان لحاظ کرد.

دقت پایین مدل‌های فازی ممدانی با توسعه مدل‌های هیبریدی که در آن‌ها از روش‌های بهینه سازی تکاملی مانند GA کمک گرفته می‌شود، قابل ارتقا است [۳۴ و ۴۵] و این ضعف مهم آن‌ها قابل پوشش است.

از نقطه نظر تعداد قوانین فازی، معمولاً مدل سوگنو با تعداد قوانین کمتری توانایی پیش‌بینی قابل‌قبولی برای سامانه دارند. در حالی که برای مدل‌های ممدانی (هر دو نوع-۱ و نوع-۲) معمولاً بایستی تعداد قوانین فازی بیشتری را برای ایجاد مدلی کامل توسعه داد. البته روش‌های مختلفی برای کاهش قوانین فازی در مقالات منتشر شده است که این

مهم‌ترین ویژگی این مدل‌ها این است که تنها به کمک شهود و داده‌های موجود ساخته شده‌اند و توانسته‌اند که پیش‌بینی مناسبی از فرایند پیچیده ریفرمینگ متانول با بخار آب داشته باشند. در مقام مقایسه با مدل‌های سازوکاری که برای این فرایند توسعه داده شده است [۳۰-۳۳]، هیچ نیازی به دانستن پارامترهای فیزیکی، شیمیایی و ترمودینامیکی مدل نیست و عملاً رویکرد توسعه داده در این کار قابلیت پیاده‌سازی برای مدل‌سازی هر فرایند پیچیده‌ای که پارامترهای آن قابل‌محاسبه نیست یا محاسبه آن پیچیده است، قابل‌استفاده است.

۳-۱ مقایسه نتایج مدل‌های فازی

مقایسه بین سه مدل توسعه داده شده از دیدگاه نتایج کمی و هم از دیدگاه ویژگی‌های مدل‌ها در این قسمت ارائه و بحث می‌شود که عبارتند از:

از دیدگاه دقت کمی نتایج، مدل‌های فازی ممدانی نوع-۲ و سوگنو نسبت به مدل فازی ممدانی نوع-۱ به مقدار کمی دقت بهتری را از خود نشان می‌دهند. به‌طور کلی یکی از مشکلات مدل فازی ممدانی نوع-۱ دقت نسبتاً پایین آن است. مدل سوگنو از جمله مدل‌های هوش مصنوعی است که ساختار آن بر اساس داده‌ها استخراج می‌شود (مانند شبکه عصبی مصنوعی) و معمولاً در مقایسه مدل ممدانی دقت بالاتری از خود نشان می‌دهد [۴۵]. اما ارتقا و بهبودی که در ساختار مدل ممدانی نوع-۲ در مقایسه با نوع-۱ ایجاد شد، این ضعف نوع-۱ را تا حدودی جبران کرد که در نتایج مربوط به این کار هم به وضوح دیده می‌شود.

مدل‌های فازی ممدانی باوجود دقت پایین‌تر در مقایسه با مدل فازی سوگنو، اما از تفسیرپذیری

ضعف رویکرد ممدانی را نیز تا حدی برطرف می کند.

۴ نتیجه گیری

در این کار به مدل سازی فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب برای پیش بینی درصد تبدیل متانول، بازده هیدروژن و بازده منوکسیدکربن به کمک مدل های مختلف فازي پرداخته شد. متغیرهای ورودی شامل دما، فشار و نسبت بخار به متانول در نظر گرفته شد. داده های تجربی واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب با استفاده از کاتالیزور Cu-Zn/ZrO_2 در راکتور بستر ثابت به دست آمد. از سه مدل فازي ممدان نوع ۱، فازي ممدانی نوع ۲ و سوگنو فازي استفاده شد و بر اساس شهود و دانش مربوط به فرایند و کمک گرفتن از داده های آزمایشگاهی، سه مدل بهینه توسعه داده شد. ساختار مدل های فازي اولیه پس از بررسی

خطاهای پیش بینی بر اساس تحلیل های انجام شده بهینه شد و در نهایت دقت پیش بینی ۶۷٪، ۹۱٪ و ۸۳٪ به ترتیب برای مدل های فازي ممدانی نوع ۱، نوع ۲ و سوگنو حاصل شد. در بین مدل های توسعه داده شده، مدل های ممدانی (نوع ۱ و نوع ۲) نسبت به مدل فازي سوگنو دارای شفافیت و تفسیرپذیری بیشتر بودند. هم چنین قوانین فازي نوشته شده و توسعه ساختار اولیه آنها هیچ نیازی به داده های فرایندی نداشت. از طرف دیگر، مدل سوگنو دقت بیشتری نسبت به مدل فازي ممدانی نوع ۱ از خود نشان داد. به کمک مدل های توسعه داده شده صرف نظر از پیچیدگی های سینتیک و ترمودینامیک واکنش، پیش بینی فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب با دقت قابل قبولی انجام شد و مدل های توسعه داده شده می توانند به منظور بهینه سازی و تحلیل این فرایند به کار گرفته شوند.

مراجع

- [1] Bagherzadeh S.B. and Haghghi M., Plasma-enhanced comparative hydrothermal and coprecipitation preparation of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanocatalyst used in hydrogen production via methanol steam reforming, *Energy Conversion and Management*, 142, 452-465, 2017.
- [2] Peng L., Mai J., Hu P., Lai X. and Lin Z., Optimum design of the slotted-interdigitated channels flow field for proton exchange membrane fuel cells with consideration of the gas diffusion layer intrusion, *Renewable Energy*, 36, 1413-1420, 2011.
- [3] Danerol A.S., Bas C., Flandin L., Claude E. and Alberola N.D., Influence of ageing in fuel cell on membrane/electrodes interfaces. *Journal of Power Sources*, 196, 3479-3484, 2011.
- [4] Herdem M.S., Younessi-Sinaki M., Farhad S. and Hamdullahpur F., An overview of the methanol reforming process: Comparison of fuels, catalysts, reformers, and systems, *International Journal of Energy Research*, 43, 5076-5105, 2019.
- [5] Tosti S., Basile A., Borgognoni F., Capaldo V., Cordiner S., Cave S.D., Gallucci F., Rizzello C., Santucci A. and Traversa E., Low temperature ethanol steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor. Part 1: Ru-based catalyst, *Journal of Membrane Science*, 308, 250-257, 2008.
- [6] Liu Q., Jin H., Hong H., Sui J., Ji J. and Dang J., Performance analysis of a mid and low temperature solar receiver/reactor for hydrogen production with methanol steam reforming, *International Journal of Energy Research*, 35, 52-60, 2010.
- [7] Purnama H., Ressler T., Jentoft R.E., Soerijanto H., Schlogl R. and Schomacker R., CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis: A-General*, 259, 200483-200494, 2011.
- [8] Wang C., Liu N., Pan L., Wang S., Yuang Z. and Wang S., Measurement of concentration profiles over ZnO-Cr₂O₃/CeO₂-ZrO₂ monolithic catalyst in oxidative steam reforming of methanol. *Fuel Process Technology*, 88, 65-71, 2007.
- [9] Thattarathody R. and Sheintuch M., Kinetics and dynamics of methanol steam reforming on CuO/ZnO/alumina catalyst, *Applied Catalysis: A-Gen.* 540, 47-56, 2017.
- [10] Aouad S., Gennequin C., Mrad M., Tidahy H.L., Estephane J., Aboukaïs A. and Abi-Aad E., Steam reforming of methanol over ruthenium impregnated ceria, alumina and ceria-alumina catalysts. *International Journal of Energy Research*, 40, 1287-1292, 2016.
- [11] Lee J.K., Ko J. B. and Kim D.H., Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: kinetics and effectiveness factor, *Applied Catalysis: A-General*, 278, 25-35, 2004.
- [12] Amiri Y. and Moghaddas J., Cogeled coperesilica aerogel as a catalyst in hydrogen production from methanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 1472-1480, 2015.
- [13] Ajamein H., Haghghi M. and Alaei S., The role of various fuels on microwave-enhanced combustion synthesis of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanocatalyst used in hydrogen production via methanol steam reforming, *Energy Conversion and Management*, 137, 61-73, 2017.
- [14] Ribeirinha P., Boaventura M., Lopes J.C., Sousa J.M. and Mendes A., Study of different designs of methanol steam reformers: experiment and modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 19970-19981, 2014.
- [15] Amphlett J.C., Creber K.A.M., Davis J.M., Mann R.F., Peppley B.A. and Stokes D.M., Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 19, 131-137, 1994.
- [16] Lytkina A.A., Zhilyaeva N.A., Ermilova M.M., Orekhova N.V. and Yaroslavtsev A.B., Influence of the support structure and composition of Ni-Cu-based catalysts on hydrogen production by methanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 9677-9684, 2015.
- [17] Silva H., Mateos-Pedrero C., Ribeirinha P., Boaventura M. and Mendes A., Low-temperature methanol steam reforming kinetics over a novel Cu-Zr-DyAl catalyst, *Reaction, Kinetics and Mechanism*, 115, 321-339, 2015.
- [18] Witoon T., Chalorntham J., Dumrongbunditkul P., Chareonpanich M. and Limtrakul J., CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZrO₂ catalysts: effects of zirconia phases, *Chemical Engineering Journal*, 293, 327-336, 2016.
- [19] Qi Y., Cheng Z.M. and Zhou Z.M., Steam reforming of methane over Ni catalysts prepared

- from hydrotalcite-type precursors: Catalytic activity and reaction kinetics, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23, 76-85, 2015.
- [20] Park J.E., Yim S.D., Kim C.S. and Park E.D., Steam reforming of methanol over Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 11517-11527, 2014.
- [21] Chang C.C., Wang J.W., Chang C.T., Liaw B.J. and Chen Y.Z., Effect of ZrO₂ on steam reforming of methanol over CuO/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 192, 350-356, 2012.
- [22] Patel S. and Pant K.K., Experimental study and mechanistic kinetic modeling for selective production of hydrogen via catalytic steam reforming of methanol, *Chemical Engineering Science*, 62, 5425-5435, 2007.
- [23] Silva S. S., Brandao L., Sousa J.M and Mendes A., Catalysts for methanol steam reforming-A review, *Applied Catalysis B- Environmental*, 99, 43-57, 2010.
- [24] Tong W.Y., Cheung K., West A., Yu K.M. and Tsang S.C.E., Direct methanol steam reforming to hydrogen over Cu-Zn-GaO_x catalysts without CO post-treatment: mechanistic considerations, *Physical Chemistry Chemical Physics journal*, 15, 7240-7248, 2013.
- [25] Ozkan O. and Akin A.N., Thermodynamic analysis of methanol steam reforming to produce hydrogen for HT-PEMFC: An optimization study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 14117-14126, 2019.
- [26] Pashchenko D., Gnutikova M. and Karpilov I., Comparison study of thermochemical waste-heat recuperation by steam reforming of liquid biofuels, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 4174-4181, 2020.
- [27] Gaber C., Demuth M., Schluckner C. and Hochenauer C., Thermochemical analysis and experimental investigation of a recuperative waste heat recovery system for the tri-reforming of light oil, *Energy Conversion and Management*, 195, 302-312, 2019.
- [28] Chakravarthy V.K., Daw C.S., Pihl J.A. and Conklin J.C., Study of the theoretical potential of thermochemical exhaust heat recuperation for internal combustion engines, *Energy & Fuels*, 24, 1529-1537, 2010.
- [29] Jasper A.W., Klippenstein S.J., Harding L.B. and Ruscic B., Kinetics of the reaction of methyl radical with hydroxyl radical and methanol decomposition, *Journal of Physical Chemistry: A*, 111, 3932-3950, 2007.
- [30] Jiang C.J., Trimm D.L., Wainwright M.S. and Cant N.W., Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis: A-General*, 97, 145-158, 1993.
- [31] Peppley B.A., Amphlett J.C., Kearns L.M. and Mann R.F., Methanol steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model, *Applied Catalysis: A-General*, 179, 31-49, 1999.
- [32] Wan Y., Zhou Z. and Cheng Z., Hydrogen Production from Steam Reforming of Methanol over CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalysts: Catalytic Performance and Kinetic Modeling, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24, 1186-1194, 2016.
- [33] Zhang F., Shi Y., Yang L. and Du X., kinetic for hydrogen production by methanol steam reforming in fluidized bed reactor, *Science Bulletin*, 61, 401-405, 2016.
- [34] Eghbal Ahmadi M.H. and Mosayebi A., Fischer-Tropsch synthesis over Co-Ni/Al₂O₃ catalyst: Comparison between comprehensive kinetic modeling, Artificial Neural Network, and a novel hybrid GA-Fuzzy models, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 127, 32-45, 2021.
- [35] Batebi D, Abedini R, Mosayebi A. Kinetic modeling of combined steam and CO₂ reforming of methane over Ni-Pd/Al₂O₃ catalyst using Langmuir-Hinshelwood and Langmuir-Freundlich isotherms. *Ind Eng Chem Res*, 60: 851-63, 2021.
- [36] Mosayebi A, Abedini R. Effect of synthesis solution pH of Co/γ-Al₂O₃ catalyst on its catalytic properties for methane conversion to syngas. *J Fuel Chem Technol*, 46: 311-8, 2018.
- [37] Mosayebi A, Eghbal Ahmadi MH. Combined steam and dry reforming of methanol process to syngas formation: Kinetic modeling and thermodynamic equilibrium analysis. *Energy*, 261:125254, 2022.
- [38] Shariati J, Haghtalab A, Mosayebi A. Fischer-Tropsch synthesis using Co and Co-Ru bi-functional nanocatalyst supported on carbon nanotube prepared via chemical reduction

- method. *J Energy Chem*, 28: 9-22, 2019.
- [39] Zimmermann H. J., *Fuzzy set theory*. Wiley interdisciplinary reviews, computational statistics, 2, 317-332, 2010.
- [40] Mamdani E. H., Applications of fuzzy algorithms for control of simple dynamic plant, *Proceedings of the IEEE*, 121, 1585-1588, 1974.
- [41] Takagi T. and Sugeno M., Fuzzy identification of systems and its applications to modeling and control, *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics*, 1, 116-132, 1985.
- [42] Eghbal Ahmadi M. H., Royaee S. J., Tayyebi S. and Boozarjomehry R. B., A new insight into implementing Mamdani fuzzy inference system for dynamic process modeling: Application on flash separator fuzzy dynamic modeling, *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 90, 103485, 2020.
- [43] Eghbal Ahmadi M. H., Royaee S. J., Tayyebi S. and Boozarjomehry, R. B., Development of Genetically tuned Fuzzy dynamic model for nonlinear dynamical systems: Application on reaction section of Tennessee Eastman process, *Scientia Iranica*, 25, 3381-3390, 2018.
- [44] Karnik N. N., Mendel J. M. and Liang Q., Type-2 fuzzy logic systems, *IEEE transactions on Fuzzy Systems*, 7, 643-658, 1999.
- [45] Cordón O., A historical review of evolutionary learning methods for Mamdani-type fuzzy rule-based systems: Designing interpretable genetic fuzzy systems, *International journal of approximate reasoning*, 52, 894-913, 2011.