

## مروری بر روش‌های ابداعی مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایندهای تبدیل کاتالیستی

فرنگیس فلاح مهنه<sup>۱</sup>، سرود زاهدی عبقری<sup>۲\*</sup>، ندا گیلانی<sup>۳</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

۲- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

۳- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۶/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۴/۳۱

پیام‌نگار: zahedis@ripi.ir

### چکیده

فرایند تبدیل کاتالیستی<sup>۱</sup> از لحاظ تولید بنزین با اکتان بالا و آروماتیک‌های ارزشمند از مهم‌ترین فرایندها به‌شمار می‌آید. این پژوهش با بررسی مقالات انتشار یافته از سال ۱۹۵۹، بر ۳ مبحث مدل‌سازی سینتیکی، مدل‌سازی‌های پایا و ناپایا و بهینه‌سازی متمرکز است. اغلب مدل‌های سینتیکی بر اساس روش توده‌های گسسته از ۳ تا ۳۱ توده‌ای<sup>۲</sup> استوار بوده‌اند و مدل‌سازی‌های مولکولی به دلیل پیچیدگی و محاسبات زیاد کمتر به کار گرفته شده‌اند. در مدل‌سازی‌های پایا و ناپایا از پدیده نفوذ در فرایند چشم‌پوشی شده‌است. میان پیکربندی‌های مختلف راکتورها مشاهده شد که افت فشار در بستر راکتورهای کروی جریان شعاعی که در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شدند، کمتر است. بهینه‌سازی غالباً روی مدل‌های پایا انجام شده و پارامترهای دما، فشار و توزیع جرم کاتالیست بهینه شده‌اند. همچنین مشاهده شد اگر اولین راکتور در بیشترین دمای ممکن و بسترهای بعدی، به ترتیب، در دمای پایین‌تری قرار گیرند، عملکرد اقتصادی فرایند بهبود چشمگیری خواهد یافت.

کلیدواژه‌ها: تبدیل کاتالیستی، مدل‌سازی، بهینه‌سازی، مدل سینتیکی، مدل‌سازی دینامیکی، راکتور.

### ۱. مقدمه

سوزاندن سوخت‌های فسیلی برای تامین انرژی‌های مورد نیاز آدمی، مشکلات زیادی برای محیط زیست به بار آورده است؛ با این حال، امروزه این سوخت‌ها منبع اصلی انرژی در جهان‌اند. قوانین زیادی در ارتباط با این شرایط وضع شدند که از جمله بالا بردن عدد اکتان

بنزین [۶-۱] یکی از آنهاست. فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا یکی از مهم‌ترین فرایندها از لحاظ تولید بنزین با عدد اکتان بالا و آروماتیک‌های باارزشی چون بنزن، تولوئن و زایلن در پالایشگاه‌هاست. در این فرایند معمولاً از نفتا به عنوان خوراک استفاده می‌شود که شامل گروه‌های پارافین، اولفین، نفتن و آروماتیک با ۵ تا ۱۲ اتم کربن است [۷]. اجزای دیگری از جمله سولفور، نیتروژن، اکسیژن، آب، نمک، نیز تعدادی ماده فلزی مانند وانادیم، نیکل و سدیم نیز در مخلوط نفتا حضور دارند [۸].

\* تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فرایند و فناوری تجهیزات، گروه پژوهش توسعه و کنترل فرایندها

1. Catalytic Reforming Unit  
2. Lumped

خروجی و بازده را در طی فرایند پیش‌بینی کند، قابل دستیابی است. از این رو تلاش‌های متعددی در زمینه مدل‌سازی این فرایند صورت گرفت. این مدل‌سازی‌ها جنبه‌های مختلفی مانند شبکه سینتیکی واکنش‌های فرایند، تجهیزات فرایندی و جوانب دیگری را در برمی‌گرفت.

این پژوهش بر پایه سه مبحث اصلی شامل مدل‌سازی سینتیکی، مدل‌سازی‌های پایا و ناپایا و بهینه‌سازی استوار است که این سه موضوع همواره در بهبود عملکرد فرایند تبدیل کاتالیستی نقش بسزایی ایفا کرده‌اند.

## ۲. مدل‌سازی سینتیکی

نفتا مخلوط پیچیده‌ای از هیدروکربن‌هاست به طوری که بیش از ۳۰۰ جزء در این مخلوط هیدروکربنی پیچیده حضور دارد. واکنش‌های مختلفی بین این اجزاء برقرار می‌شود، از این رو رسیدن به یک مدل سینتیکی جامع و کامل که بتواند تمام اجزاء و واکنش‌ها را در نظر بگیرد و از دقت بالایی برخوردار باشد، بیش از حد پیچیده و دشوار خواهد بود. به همین دلیل تاکنون تلاش‌هایی در زمینه مدل‌سازی سینتیکی نفتا به صورت توده‌ای انجام شده است. در این روش تعداد زیادی از اجزای شیمیایی خوراک نفتا در گروه‌های کوچک‌تری به نام شبه جزء طبقه بندی می‌شوند [۶].

سینتیک‌های تبدیل کاتالیستی نفتا توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. اولین بار اسمیت<sup>۴</sup> در سال ۱۹۵۹ مدل سینتیکی موفق‌تری ارائه داد که در آن مخلوط پیچیده نفتا را آرمانی فرض کرد و آن را ترکیبی از شبه جزء‌های پارافین، نفتن و آروماتیک در نظر گرفت. چهار دسته واکنش اصلی به عنوان واکنش‌های غالب در فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا، شامل تبدیل نفتن‌ها به آروماتیک‌ها، تبدیل نفتن‌ها به پارافین‌ها، هیدروکراکینگ<sup>۵</sup> پارافین‌ها و هیدروکراکینگ نفتن‌ها در این مدل ارائه شده بود [۱۰]. مدل ارائه شده اسمیت را می‌توان ساده‌ترین مدل موجود دانست؛ در این مدل هر گروه از هیدروکربن‌ها به عنوان یک جزء خالص با ویژگی‌های میانگین همان گروه در نظر گرفته شده بود.

پس از آن، مدل‌های متعددی با شبه جزء‌ها و دقت بیشتری ارائه شد. از آن دست می‌توان به کرن<sup>۶</sup> در اواخر سال ۱۹۵۹ اشاره کرد.

اولین واحد تبدیل کاتالیستی در سال ۱۹۴۰ در آمریکا به منظور تأمین نیازهای بنزین با عدد اکتان بالا و نیز مواد شیمیایی آروماتیکی ساخته شد. کاتالیست به کار رفته از نوع مولیبدن برپایه آلومین در یک راکتور با بستر ثابت بود. این کاتالیست به سرعت کک گرفت و نیاز به احیا کردن در فواصل کوتاه زمانی داشت، لذا این فرایند به سرعت منسوخ شد.

فناوری‌های موجود برای فرایند تبدیل کاتالیستی بنابر راهبرد احیای کاتالیست تقسیم‌بندی می‌شوند: نیمه احیایی<sup>۱</sup>، احیای چرخشی<sup>۲</sup> و احیای پیوسته<sup>۳</sup>. واحدهای نیمه احیایی در بازه فشاری ۲/۰۷-۱/۳۸۰ MPa کار می‌کند و عمر کاتالیست این فرایند حدود یک سال است. در فرایند احیای چرخشی از مجموعه‌ای از راکتورهای ثابت بستر به کار می‌رود که هر کدام از آنها می‌توانند از فرایند خارج، احیاء و مجدداً وارد فرایند شود. این فرایند در فشار ۱/۵ MPa انجام می‌شود و محصولی با عدد اکتان حدود ۱۰۰ تولید می‌کند. در فرایند احیای پیوسته کاتالیستی، کاتالیست‌ها از آخرین راکتور خارج، در یک محیط کنترل شده احیاء می‌شوند و سپس به راکتور اول باز می‌گردند.

در واحد تبدیل کاتالیستی واکنش‌های متعددی به منظور بالا بردن عدد اکتان انجام می‌گیرد. این واکنش‌ها در حضور کاتالیست انجام می‌شود و با تولید هیدروژن همراه است. هیدروژن یکی دیگر از محصولات با ارزش فرایند تبدیل کاتالیستی نفتاست که به عنوان خوراک در فرایندهایی مانند هیدروکراکینگ به کار می‌رود [۹].

مدل‌سازی واحد تبدیل کاتالیستی برای اعمال برنامه‌های بهینه‌سازی روی این واحد با توجه به آثار فرایند تبدیل کاتالیستی در سودآوری پالایشگاه‌ها و اینکه بخش چشمگیری از بنزین مصرفی جهان از طریق این فرایند تولید می‌شود، بسیار مهم و ضروری است. از سوی دیگر، در صورت بهینه‌سازی مناسب می‌توان تا حد امکان از مقدار آروماتیک‌ها و بنزن در بنزین خروجی از واحد تبدیل کاتالیستی کاست و به غلظت ایزوپارافین‌ها افزود، که این امر هم به تولید سوخت پاک کمک خواهد کرد. این مهم از طریق تدوین یک مدل ریاضی برای واحد تبدیل کاتالیستی که تا حد امکان دقیق، معتبر و وابسته به زمان باشد، و بتواند رفتار متغیرها و شرایط عملیاتی مختلف از جمله طول عمر کاتالیست، نیمرخ محصول

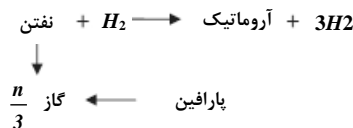
4. Smith  
5. Hydrocracking  
6. Krane

1. Semi Regenerative (SR)  
2. Cyclic Regenerative (CR)  
3. Continuous Catalyst Regenerative (CCR)

یک شبکه واکنشی شامل ۲۳ شبه جزء در نظر گرفتند [۱۸]. در سال ۱۹۸۹، بمن<sup>۸</sup> مدلی سینتیکی شبیه به مدلی که اسمیت ارائه داده بود، منتشر کرد. او تابع غیرفعال شدن کاتالیست را مدل کرد و توانست مقادیر انرژی‌های فعال‌سازی را با استفاده از داده‌های یک واحد صنعتی برآورد کند [۱۹]. شبکه‌ای سینتیکی شامل ۲۱ شبه جزء و ۵۱ واکنش مدلی بود که آنچیتا<sup>۹</sup> در سال ۲۰۰۰ ارائه داد. او واکنش‌های تعادلی را به صورت دو واکنش یک طرفه جداگانه مدل‌سازی کرد [۲۰].

هو<sup>۱۰</sup> در سال ۲۰۰۳ برای شبیه‌سازی تبدیل کاتالیستی نفتا مدلی با ۱۷ شبه جزء و ۱۷ واکنش ارائه داد و برای نوشتن معادلات سرعت آن از حالت معادلات سرعت HWLH بهره برد [۲۱]. رحیم‌پور هم در همان سال برای بررسی تبدیل کاتالیستی نفتا در مقیاس صنعتی مدل دیگری ارائه داد [۲۲]. هو در سال ۲۰۰۴ مدل سینتیکی خودش را با ۱۷ شبه جزء که یک سال قبل منتشر کرده بود، تدوین کرد [۲۳].

ارانی برای مدل‌سازی سینتیکی واکنش‌های تبدیل نفتا مدلی با ۱۷ شبه جزء و ۱۵ واکنش را در سال ۲۰۰۹ منتشر کرد [۲۴]. یک سال بعد هونگجان<sup>۱۱</sup> شبکه‌ای سینتیکی با ۲۷ شبه جزء را مدل‌سازی کرد [۲۵]. ضیائون در سال ۲۰۱۱ در محدوده ۱ تا ۱۱ اتم کربن برای پارافین‌ها و ۶ تا ۱۱ اتم کربن برای نفتن‌ها و آروماتیک‌ها مدل دیگری شامل ۲۴ شبه جزء و ۷۱ واکنش ارائه کرد [۲۶]. مدل‌های سینتیکی دیگری هم توسط کو و وی<sup>۱۲</sup>، ولف و کرامرز<sup>۱۳</sup>، سینفلت و اسکولمن<sup>۱۴</sup>، راماج و ایرانشاهی به ترتیب در سال‌های ۱۹۶۹، ۱۹۷۹، ۱۹۸۱، ۱۹۸۷ و ۲۰۱۴ منتشر شد [۲۷-۳۱]. طرح نموداری شبکه‌های سینتیکی ارائه شده در برخی پژوهش‌ها را در شکل‌های (۱) تا (۴) مشاهده می‌کنید.



شکل ۱. شبکه سینتیکی اسمیت (۱۹۵۹).

مدل او شامل ۲۰ شبه جزء و ۵۳ واکنش بود و هیدروکربن‌های دارای ۶ تا ۱۰ اتم کربن را در خود جای می‌داد. همچنین، برای مدل‌سازی شبکه سینتیکی از قانون آرنیوس بهره گرفت [۱۱]. مدل کرن را بعداً هنینگسن و نیلسون<sup>۱</sup> در سال ۱۹۷۰ گسترش دادند. آنان تابع غیرفعال شدن بخش اسیدی کاتالیست را نیز در نظر گرفتند و ضرایب بسامدی و انرژی‌های فعال‌سازی برای واکنش‌های مختلف تبدیل نفتا را نیز گزارش کردند. نتایج به دست آمده حاکی از این بود که بین فعالیت کاتالیست و دمای ورودی راکتور رابطه خطی برقرار است [۱۲].

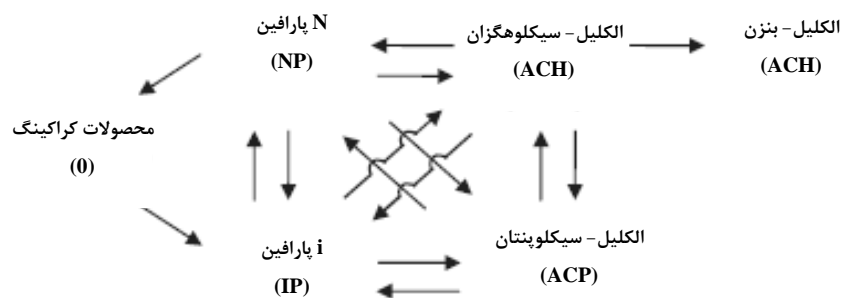
کی مک<sup>۲</sup> یکی دیگر از کسانی بود که در زمینه مدل‌سازی شبکه سینتیکی کار کرد. او در سال ۱۹۷۲ اولین بار از مدل هوگن-واتسون لانگمویر-هینشلوود برای مدل کردن شبکه سینتیکی فرایند تبدیل نفتا شامل ۲۲ شبه جزء بهره گرفت. مزیت بهره‌گیری از این مدل این بود که معادلات سرعتی را که با این روش نوشته شده بودند، می‌شد به طور مستقیم برای بررسی تأثیرات متقابل اجزای شیمیایی با کاتالیست به کار گرفت [۱۳]. یک سال بعد، در ۱۹۷۳ کی مک و استاکی<sup>۳</sup> فرایند تبدیل نفتا را با بهره‌گیری از اجزای خالص، مخلوط‌ها و خوراک نفتا در محدوده وسیعی از شرایط عملیاتی مطالعه و مدل دقیقی ارائه دادند [۱۴]. ژورو<sup>۴</sup> در سال ۱۹۸۰ در پژوهش خود شبه جزء‌های C<sub>5</sub> و C<sub>6</sub> از نفتا و نیز تولید مستقیم آروماتیک‌ها از پارافین‌ها را بررسی کرد [۱۵]. در همان سال استفن و جنکین مدل دیگری ارائه کردند که شامل ۳۱ شبه جزء و ۷۱ واکنش بود [۱۶].

راماج<sup>۵</sup> مدل دیگری را در سال ۱۹۸۰ ارائه داد که شامل هیدروکربن‌های C<sub>6</sub> تا C<sub>8</sub> از شبه جزء‌های نفتن، پارافین و آروماتیک بود. او در این مدل آثار نفوذی داخلی و نیز غیرفعال شدن کاتالیست در اثر رسوب کک را در نظر گرفت [۱۷].

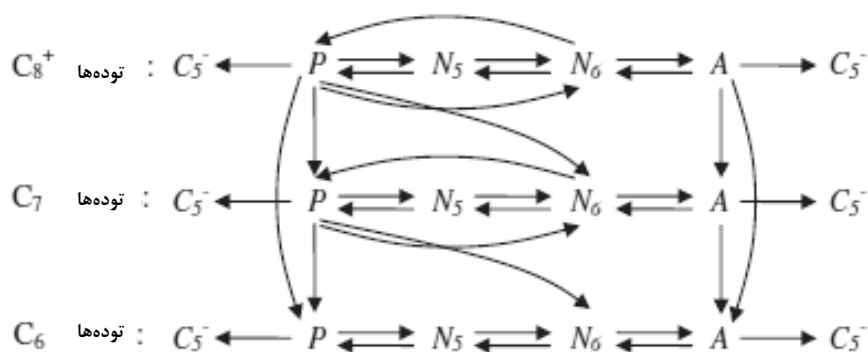
مارین و فرامنت<sup>۶</sup> در سال ۱۹۸۲ توسعه مدل سینتیکی برای کل ماده نفتا را با مطالعات اولیه روی تبدیل (ریفورمینگ) C<sub>6</sub><sup>۷</sup> آغاز کردند. بعد از آن ون تریمپنت با مطالعه روی تبدیل C<sub>7</sub> این کار را ادامه دادند. آن‌ها در پژوهش خود مدل ارائه شده توسط کی مک در ۱۹۷۲ را تدوین کردند و برای کل برش‌های نفتا از C<sub>5</sub> تا C<sub>10</sub>

8. Bommannan  
9. Ancheyta  
10. Hu Y.  
11. Hongjun  
12. Kuo, Wei  
13. Wolff, Kramaraz  
14. Sienfelt, Schulman

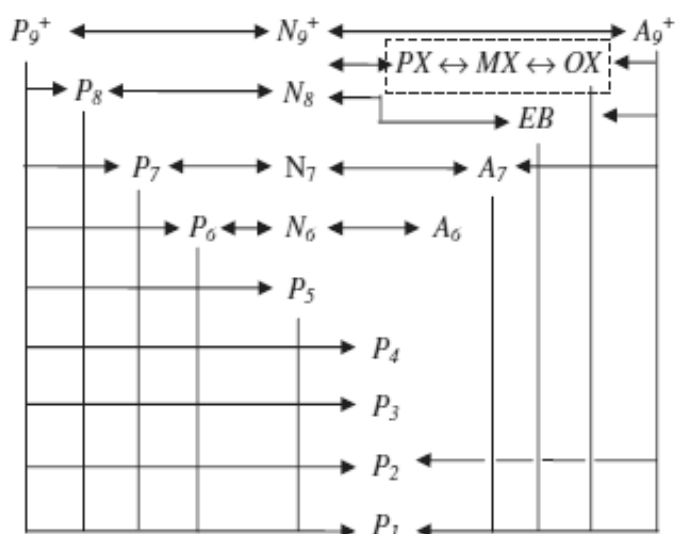
1. Hennigsen J. & Nielson M.  
2. Kmak  
3. Stuckey  
4. Zhorov  
5. Ramage  
6. Marin, Froment  
7. Reforming



شکل ۲. شبکه سینتیکی هنینگسن و نیلسون (۱۹۷۰).



شکل ۳. شبکه سینتیکی راماج و همکاران (۱۹۸۰).



شکل ۴. شبکه سینتیکی هو و همکاران (۲۰۰۴).

جمع‌بندی و مقایسه مختصری از برخی از پژوهش‌های انجام شده در زمینه مدل‌سازی شبکه سینتیکی در جدول (۱) گردآوری شده است.

### ۳. مدل‌سازی پایا

اهمیت فرایند تبدیل کاتالیستی در تولید بنزین با عدد اکتان بالا، آروماتیک‌های با ارزش و هیدروژن، همچنین طراحی واحدهای جدید و توسعه واحدهای موجود بسیاری از محققان را بر آن داشته که روی مدل‌سازی این فرایند در دو حالت پایا و ناپایا مطالعه و تحقیق کنند، تا بتوانند پارامترهایی از جمله عدد اکتان، بازده، طول عمر کاتالیست و پارامترهای دیگری را پیش‌بینی کنند [۳۵].

مدل‌سازی‌های دیگری با روش‌های مولکولی و ساختاری انجام شد. در سال ۲۰۰۴ شانینگهو و ژو<sup>۱</sup> مدلی همگن ارائه دادند که بر اساس مدل‌سازی مولکولی انجام شده بود [۳۲]. وی‌وی و کریچ بنت<sup>۲</sup> در سال ۲۰۰۸ به منظور مدل‌سازی شبکه سینتیکی تبدیل نفتا از نرم‌افزار KME بهره بردند که قادر است مدلی با اجزاء و واکنش‌های زیاد را با دقت زیاد پردازش کند [۳۳].

با توجه به این‌که مدل‌های توده‌ای از دقت زیادی ندارند و مدل‌های ساختاری هم بسیار پیچیده‌اند؛ رودریگز<sup>۳</sup> در سال ۲۰۱۱ مدلی ارائه داد که ترکیبی از مدل‌سازی به روش توده‌ای و ساختاری بود، به این معنی که نه پیچیدگی مدل‌های ساختاری و نه سادگی و دقت پایین مدل‌های توده‌ای را داشت [۳۴].

جدول ۱. مقایسه تعدادی از مقالات موجود در زمینه شبکه‌های سینتیکی واحد تبدیل کاتالیستی.

مراجع	توضیحات	شبکه‌ها	سال	نویسندگان
[۱۰]	اولین و ساده‌ترین مدل سینتیکی موفق ارائه شده، شامل ۴ واکنش	۳ توده‌ای	۱۹۵۹	اسمیت
[۱۳]	اولین بار از مدل هوگن-واتسون لانگمویر-هینشلوود برای مدل‌سازی شبکه سینتیکی استفاده کرد، با این مزیت که معادلات سرعت به طور مستقیم برای بررسی برهم‌کنش اجزای شیمیایی با کاتالیست مناسب بودند.	۲۲ توده‌ای	۱۹۷۲	کی‌مک و همکاران
[۱۸]	توسعه مدل کی‌مک (۱۹۷۲) و ارائه شبکه واکنشی برای کل برش‌های نفتا از C <sub>5</sub> تا C <sub>10</sub>	۲۳ توده‌ای	۱۹۸۲	مارین و فرامنت
[۲۰]	شامل ۵۱ واکنش بود و واکنش‌های تعادلی را به صورت دو واکنش یک طرفه جداگانه مدل‌سازی کرد.	۲۱ توده‌ای	۲۰۰۰	آنچیتا و همکاران
[۲۱]	شامل ۱۷ واکنش، استفاده از حالت معادلات سرعت HWLH برای نوشتن شبکه سینتیکی.	۱۷ توده‌ای	۲۰۰۳	هو و همکاران
[۲۴]	شامل ۱۵ واکنش، تأثیر دو متغیر عملیاتی نسبت هیدروژن به کربن و سرعت فضایی بر عملکرد کاتالیست بررسی شد.	۱۷ توده‌ای	۲۰۰۹	ارانی و همکاران
[۳۳]	از نرم‌افزار KME استفاده کردند که مدلی با اجزاء و واکنش‌های زیاد را با دقت زیاد پردازش می‌کند.	مدل‌سازی با روش مولکولی	۲۰۰۸	وی‌وی و همکاران
[۳۴]	ارائه مدلی که نه پیچیدگی مدل‌های ساختاری و نه سادگی و دقت پایین مدل‌های توده‌ای را داشت.	ترکیبی از دو روش مولکولی و توده‌ای	۲۰۱۱	رودریگز و همکاران

1. Hu, S.X. Zhu

2. Wei, W., Bennett, C.A.

3. Rodríguez

صورت پایا مدل سازی کرد. معادلات جرم و انرژی نوشته شده برای این مدل که در روابط (۳) و (۴) آمده اند، تغییرات غلظت و دما را در جهت شعاعی راکتور نشان می دهند. حل معادلات را با استفاده از روش رانگ کاتائی مرتبه ۴ انجام داد. سرانجام، به کمک این مدل توانست ظرفیت آروماتیک، بازده، دمای بستر و نیز پارامترهای عملیاتی را برای رسیدن به حداکثر تولید و سودآوری پیش بینی کند [۳۹].

موازنه مولی اجزاء:

$$\frac{dN_i}{dR} = 2\pi RL\rho \times r_j \quad (3)$$

موازنه انرژی:

$$\frac{dT}{dR} = (2\pi RL\rho) / (\sum F_i \times C_{pi}) \times (\sum r_j \times \Delta H_j) \quad (4)$$

سیف محدثی در سال ۲۰۰۶ راکتورهای فرایند تبدیل کاتالیستی را مدل سازی و شبیه سازی کرد. او به این منظور مدل سینتیکی اسمیت را تعمیم داد و برای شبیه سازی از نرم افزار پتروسیم<sup>۶</sup> استفاده کرد [۷]. لید و اسکوگستد<sup>۷</sup> هم در سال ۲۰۰۸ با به کارگرفتن مدل ساده اسمیت، تبدیلهای کاتالیستی نفتا با چرخه احیای کاتالیست را مدل سازی کردند [۴۰].

فاضلی در سال ۲۰۰۹ پژوهش دیگری انجام داد؛ او مدل سینتیکی ارائه شده توسط پدموسی را برای مدل سازی ریاضی یک واحد صنعتی تبدیل کاتالیستی نفتا توسعه داد. او برای حل معادلات جرم و انرژی در حالت پایا از حل کننده ode متلب<sup>۸</sup> کمک گرفت. پارامترهایی از جمله افت دما، ترکیب درصد مواد خروجی و بازده محصولات مواردی بود که توسط فاضلی بررسی شد [۳۵]. در همان سال ارانی علاوه بر ارائه یک مدل سینتیکی برای شبکه واکنش های تبدیل نفتا، به مدل سازی ریاضی این فرایند در شرایط پایا نیز پرداخت. او معادلات دیفرانسیل حاصل را به کمک روش های رانگ کاتائی ضمنی و تفاضل محدود برگشتی حل کرد [۲۴]. یک سال پس از آن محدثی نیز در زمینه مدل سازی فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا مطالعاتی انجام داد و برای مدل سازی

فتحی از جمله کسانی بود که در سال ۱۹۹۴ فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا را مدل سازی و اثر پارامترهای مختلف را بر عملکرد تبدیلهای صنعتی نفتا بررسی کرد [۳۶]. پس از آن در سال ۱۹۹۴ تورپین<sup>۲</sup> در مورد مشکلات رایج پالایشگاه ها که می توانند از طریق مدل شبیه سازی شده فرایند رفع شوند، بحث و تحقیق کرد. او مشاهده کرد که کاهش فشار واکنش های تبدیل نفتا به افزایش بازده تولید محصول حاصل از تبدیل و هیدروژن می شود [۳۷].

تاسکار<sup>۳</sup> در سال ۱۹۹۷ مدلی دقیق برای تبدیلهای کاتالیستی نفتا در حالت SR<sup>۴</sup> طراحی کرد. او از شبکه ای سینتیکی با ۳۵ شبه جزء بهره گرفت. مدل او با در نظر گرفتن تابع غیرفعال شدن کاتالیست قادر به پیش بینی عملکرد تبدیل گر به لحاظ افت دمای راکتورها، نیمرخهای دما و غلظت، بازده محصول تبدیلی و هیدروژن، بار حرارتی گرمکن در انتهای هر راکتور و عدد اکتان بود. معادلات جرم و انرژی که با فرض ناچیز بودن آثار نفوذ در جهت محوری و شعاعی نوشته شد، از این قرار است [۳۸]:

موازنه مولی اجزاء:

$$\frac{df}{dw} = \sum_{j=1}^{nr} \gamma_{i,j} \times r_j \quad i = 1, 2, \dots, nc \quad (1)$$

موازنه انرژی:

$$\frac{dT}{dw} = \frac{\sum_{j=1}^{nr} r_j \times (-\Delta H_j)}{\sum_{i=1}^{nc} F_i \times C_{pi}} \quad (2)$$

در سال ۲۰۰۳ رحیم پور تبدیل کاتالیستی نفتا را در شرایط پایا و با در نظر گرفتن غیرفعال شدن کاتالیست مدل سازی کرد. او در این پژوهش تأثیر دمای ورودی، فشار عملیاتی و توزیع جرم کاتالیست را روی عملکرد راکتورها بررسی کرد. نتایج حاکی از این بود که افزایش دمای ورودی باعث افزایش تولید آروماتیک می شود، در حالی که تغییرات فشار عملیاتی روی بازده تولید بنزین تأثیر چشمگیری نداشت [۲۲].

لیانگ<sup>۵</sup> پژوهش دیگری در سال ۲۰۰۵ انجام داد و نوعی راکتور جریان شعاعی بستر پر شده را برای فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا به

1. Reformer
2. Turpin
3. Taskar
4. Semi-Regenerative
5. Liang

6. Rang Kutta  
7. Petro-Sim  
8. Lid T, Skogestad S.  
9. MATLAB

همکاران در پژوهش دیگری روی فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا با بستر ثابت و حالت SR در شرایط پایا مطالعاتی انجام دادند. آن‌ها به منظور پیش‌بینی میزان برخی متغیرهای خروجی این فرایند را مدل‌سازی کردند. این متغیرها عدد اکتان، بازده، خلوص هیدروژن و دمای راکتورها بود [۴۵].

مین وی<sup>۲</sup> نیز یکی از کسانی بود که در سال ۲۰۱۵ روی مدل‌سازی تبدیل کاتالیستی نفتا در حالت چرخه‌ای<sup>۳</sup> و شرایط پایا کار کرد [۴۶]. همچنین، ویفنگ<sup>۴</sup> در سال ۲۰۰۷، هونگجان در سال ۲۰۱۰ و مهدویان هم در سال ۲۰۱۰ از جمله کسانی بودند که در زمینه روش‌های شبیه‌سازی و مدل‌سازی فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا با چرخه احیای کاتالیست مطالعه کردند [۴۸ و ۴۷ و ۲۵].

کاربردی‌ترین معادلات جرم و انرژی برای مدل‌سازی راکتورهای فرایند تبدیل کاتالیستی در حالت پایا روابط (۱) تا (۴) هستند که در اغلب پژوهش‌ها به کار رفته‌اند. مقایسه و جمع‌بندی تعدادی از پژوهش‌های انجام شده در زمینه مدل‌سازی پایای فرایند تبدیل کاتالیستی در جدول (۲) درج شده است.

این فرایند به صورت پایا از مدل ساده اسمیت بهره گرفت و معادلات دیفرانسیل را با روش رانگ کاتای مرتبه ۴ حل کرد [۴۱].

در سال‌های ۲۰۱۰ و ۲۰۱۱، به ترتیب، ایرانشاهی و رحیم‌پور پیکربندی‌های جدیدی از راکتورها را در مدل‌سازی فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا و به منظور بالا بردن تولید هیدروژن و آروماتیک به کار گرفتند. راکتور کروی جریان محوری، راکتور کروی-غشائی جریان محوری، راکتور کروی جریان شعاعی و راکتورهای بستر پر شده گرمای جفت‌شده<sup>۱</sup> از این دست بودند. با این حال مطالعات امکان‌سنجی‌های اقتصادی و محیطی باید روی این نوع راکتورها صورت بگیرد [۴۳ و ۴۲].

غلامرضا زاهدی در سال ۲۰۱۲ فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا را با در نظر گرفتن تابع غیر فعال شدن کاتالیست مدل‌سازی کرد. او برای حل عددی معادلات جرم و انرژی از روش تفاضل محدود برگشتی بهره برد؛ بعد از آن راکتور به چند قسمت تقسیم و برای حل معادلات جبری غیر خطی در هر قسمت از روش گوس نیوتون استفاده شد [۴۴]. در سال ۲۰۱۴ هم سیف محدثی و

جدول ۲. مقایسه تعدادی از مقالات موجود در زمینه مدل‌سازی واحد تبدیل کاتالیستی در حالت پایا.

مراجع	ویژگی / نتیجه	توضیحات	سال	نویسندگان
[۳۷]	کاهش فشار واکنش‌ها منجر به افزایش بازده تولید محصول تبدیلی و هیدروژن می‌شود.	ارائه مدلی پایا برای مشکلات رایج پالایشگاه‌ها که می‌توانند به کمک مدل شبیه‌سازی شده فرایند رفع شوند.	۱۹۹۴	تورپین و همکاران
[۳۸]	پیش‌بینی عملکرد تبدیگر به لحاظ افت دمای راکتورها، نیمرخهای دما و غلظت، بازده محصول تبدیلی و هیدروژن، بار حرارتی گرمکن در انتهای هر راکتور و عدد اکتان.	ارائه مدلی دقیق برای تبدیگرهای کاتالیستی نفتا در حالت SR با در نظر گرفتن تابع غیرفعال شدن کاتالیست.	۱۹۹۷	تاسکار
[۲۲]	نتیجه گرفت افزایش دمای ورودی باعث افزایش تولید آروماتیک می‌شود اما تغییرات فشار عملیاتی تأثیر قابل توجهی روی بازده تولید بنزین ندارد.	ارائه مدلی پایا با در نظر گرفتن غیرفعال شدن کاتالیست برای بررسی تأثیر دمای ورودی، فشار عملیاتی و توزیع جرم کاتالیست روی عملکرد راکتورها.	۲۰۰۳	رحیم‌پور و همکاران
[۳۹]	پیش‌بینی ظرفیت آروماتیک، بازده، دمای بستر و نیز پارامترهای عملیاتی برای رسیدن به حداکثر تولید و سودآوری.	ارائه مدل پایا برای نوعی راکتور جریان شعاعی بستر پر شده، حل معادلات با روش رانگ کاتای مرتبه ۴.	۲۰۰۵	لیانگ و همکاران
[۳۵]	بررسی پارامترهایی از جمله افت دما، ترکیب درصد مواد در خروجی و بازده محصولات.	توسعه مدل پدموسی و حل معادلات توسط حل‌کننده ode متلب.	۲۰۰۹	فاضلی و همکاران
[۲۴]	—	ارائه مدل پایا و حل معادلات با روش‌های رانگ کاتای ضمنی و تفاضل محدود برگشتی.	۲۰۰۹	ارانی و همکاران
[۴۲] [۴۳]	پیکربندی‌هایی شامل راکتور کروی جریان محوری، راکتور کروی-غشائی جریان محوری، راکتور کروی جریان شعاعی و راکتورهای بستر پر شده جفت‌شده گرمایی.	ارائه پیکربندی‌های جدیدی از راکتورها به منظور بالا بردن تولید هیدروژن و آروماتیک.	۲۰۱۰ و ۲۰۱۱	ایرانشاهی و رحیم‌پور
[۴۶]	—	ارائه مدل پایا برای حالت چرخه‌ای فرایند تبدیل کاتالیستی.	۲۰۱۵	مین‌وی و همکاران

1. Thermally Coupled

2. Wei M.

3. Cyclic (CR)

4. Weifeng

## ۴. مدل سازی ناپایا

موازنه انرژی:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-(\sum_{i=1}^{nc} Fi \times Cpi) \times \left(\frac{dT}{dw}\right) - \sum_{j=1}^{nr} (\sum_{i=1}^{nc} Hi \times \gamma_{i,j})}{(Cp_{cata} + \frac{\epsilon}{\rho} \times \sum_{i=1}^{nc} ci \times Cpi)} \quad (۶)$$

رحیم پور و همکاران، در همان سال مدل سازی دیگری در این زمینه انجام دادند، با این تفاوت که آن ها یک راکتور کروی جریان شعاعی در مقیاس آزمایشگاهی را بررسی و به صورت ناپایا مدل سازی کردند. با توجه به اینکه کاهش افت فشار در فرایندهای صنعتی مسئله بسیار مهمی است، استفاده از راکتور کروی جریان شعاعی که در بستر کاتالیستی آن افت فشار کمتری پیش می آید، ایده مناسبی برای فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا بود [۵۰].

غلامرضا زاهدی و همکاران در سال ۲۰۱۲ علاوه بر مدل سازی پایای تبدیل کاتالیستی آن را به صورت ناپایا نیز مدل کردند. برای نوشتن معادلات جرم و انرژی که در قالب روابط (۷) تا (۱۰) ارائه شده اند، از تغییرات دما و غلظت در جهت شعاعی چشم پوشی و معادلات را در دو فاز جامد و گاز ارائه کردند. حال آنکه برای حل قسمت ناپایا، معادلات دیفرانسیل پاره ای در هر گره از راکتور در جهت محوری جداسازی شدند تا به معادلات دیفرانسیل ابتدایی تبدیل شوند و سپس برای حل آن ها از رانگ کاتای مرتبه ۴ و حل کننده معادله دیفرانسیل ابتدایی<sup>۳</sup> (ODE) متلب کمک گرفتند. باید گفت که شرایط اولیه برای حل معادلات ناپایا را از حل معادلات قسمت پایا به دست آوردند. در پایان ترکیب واکنش دهنده ها و محصولات، دمای فاز گاز در طول راکتور، فعالیت کاتالیست در طول فرایند و ترکیب درصد هیدروژن و آروماتیک خروجی بر حسب زمان را بررسی کردند [۴۴]. در همان سال، وردو<sup>۴</sup> و همکاران پژوهش دیگری انجام دادند. آن ها یک مدل ریاضی عظیم از راکتورهای صنعتی تبدیل نفتا در حالت پیوسته<sup>۵</sup> (CCR) را تدوین کردند و موازنه های جرم و انرژی را برای بیان دینامیک فرایند در مدل خود گنجانده اند. پس از تبدیل این معادلات به معادلات دیفرانسیل معمولی و با استفاده از روش خط<sup>۶</sup> (MOL) به کمک تفاضل محدود پیشرو و نیز حل کننده ODE متلب آن ها را حل کردند [۵۱].

علاوه بر کارهایی که در شرایط پایا و بدون لحاظ کردن پارامتر زمان انجام شدند، مطالعاتی هم در شرایط ناپایا و به صورت دینامیک روی فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا صورت گرفته است. مشکلی که در راکتورهای تبدیل کاتالیستی با آن روبه رو هستیم، این است که با گذشت زمان کک روی کاتالیست تولید و سامانه کاتالیستی غیرفعال می شود که این امر باعث کاهش عدد اکتان، بازده و در نتیجه کاهش کارایی واحد خواهد شد. حال ضروری است که با استفاده از مدل طراحی شده وابسته به زمان و بهینه سازی، برنامه تولید بهینه ای برای بهینه سازی میزان عدد اکتان و بازده با گذشت زمان استخراج شود.

مدل سازی های ناپایا و وابسته به زمان بیشتر به منظور دست یافتن به شرایط عملیاتی واحد تبدیل و پیش بینی دقیق بازده محصولات و نیمرخهای دما و غلظت صورت گرفته اند [۴۹]. مدل سازی دینامیک واحد تبدیل کاتالیستی برای عملکرد بهینه واحدهای صنعتی و فرایندهای پایین دستی آنها شامل واحدهای تولید هیدروژن<sup>۱</sup> و هیدروکراکینگ<sup>۲</sup> که از جریان های اجزای سبک فرایند تبدیل کاتالیستی به عنوان خوراک یا بخشی از جریان های ورودی خود استفاده می کنند نیز، مهم و حیاتی است [۹].

از جمله مدل سازی های ناپایا پژوهش هو و همکاران در سال ۲۰۰۴ بود. آنان به این منظور واکنش های تبدیل، گرمکن، جداساز و راکتورها را مدل سازی کردند و از شبکه ای شامل ۱۷ شبه جزء برای این کار کمک گرفتند [۲۳]. به فاصله زیادی پس از آن ارانی و همکاران در سال ۲۰۱۰ با استفاده از مدل سینتیکی ای که خودشان یک سال قبل ارائه کرده بودند، تبدیل کاتالیستی نفتا را به صورت ناپایا مدل سازی کردند. آن ها مدل کامل تری نسبت به سایرین ارائه دادند که مدل گرمکن ها و مبدل ها را هم در برمی گرفت و به کمک حل کننده ODE متلب معادلات را حل کردند. معادلات جرم و انرژی در روابط (۵) و (۶) آمده است [۴۹].

موازنه جرم:

$$\frac{\epsilon}{\rho} \times \frac{dci}{dt} = \frac{dFi}{dw} - \sum_{j=1}^{nr} \gamma_{i,j} \times r_j \quad (۵)$$

3. ODE  
4. Wordu  
5. CCR  
6. Methohd of Line

1. Steam Reforming  
2. Hydrocraking



موازنه جرم و انرژی فاز گاز:

معادله غیرفعال شدن کاتالیست:

$$\frac{da}{dt} = -Kd \times \exp\left(-\frac{Ed}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{TR}\right)\right) a^m \quad (11)$$

$$\varepsilon b \times ct \frac{dy_i}{dt} = -ct \frac{d(uy_i)}{dz} - Kgi \times a \times ct \times y_i - y_{is} \quad (7)$$

مقایسه تعدادی از پژوهش‌های انجام شده در زمینه مدل‌سازی ناپایای واحد تبدیل کاتالیستی به منظور جمع‌بندی کلی در جدول (۳) ارائه شده است.

$$\varepsilon b \times Cpg \times ct \frac{dT}{dt} = -Cpg \times ct \frac{dT}{dz} - h \times a(T - Ts) \quad (8)$$

موازنه جرم و انرژی فاز جامد:

### ۵. بهینه‌سازی

با توجه به آثار فرایند تبدیل کاتالیستی در سودآوری پالایشگاه‌ها و این که بخش چشمگیر از بنزین مصرفی جهان از طریق این فرایند تولید می‌شود، بهینه‌سازی شرایط عملیاتی واحد تبدیل کاتالیستی به منظور افزایش بازده، کاهش میزان مصرف انرژی و اهدافی از این دست از مهم‌ترین عواملی به شمار می‌آید که با جنبه‌های اقتصادی رابطه مستقیم دارد [۴۶]. همین امر باعث شد محققان بسیاری در زمینه بهینه‌سازی فرایند تبدیل کاتالیستی به روش‌های مختلف به پژوهش مبادرت ورزند.

$$\varepsilon s \times ct(1 - \varepsilon b) \frac{dy_{is}}{dt} = Kgi \times a \times ct(y_i - y_{is}) - a \times ri \times \rho b \quad (9)$$

در مورد بهینه‌سازی فرایند تبدیل کاتالیستی از گذشته تاکنون، مطالعات متعددی انجام شده است. تاسکار در سال ۱۹۹۷ یکی از نخستین کسانی بود که در مورد فرایند تبدیل کاتالیستی بهینه‌سازی انجام داد. او به این منظور از روش برنامه نویسی غیر خطی<sup>۴</sup> (NLP) بهره گرفت. نتایج این بهینه‌سازی نشان داد که اگر بستر ورودی، و به بیان دیگر، اولین راکتور در بیشترین دمای ممکن کار کند و بسترهای بعدی، به ترتیب، در دمای پایین‌تری قرار گیرند، عملکرد فرایند از نظر اقتصادی بهبود چشمگیری خواهد یافت [۳۸]. ویفنگ هم در سال ۲۰۰۶ فرایند تبدیل نفتا را با نرم‌افزار ASPEN شبیه‌سازی و سپس به کمک روش SQP بهینه‌سازی کرد [۵۴]. در همان سال سیف‌محدثی در پژوهش دیگری بعد از مدل‌سازی راکتورهای تبدیل کاتالیستی نفتا به صورت پایا این فرایند را بهینه‌سازی کرد. او به این منظور روش لونبرگ مارکوارت<sup>۵</sup> را به کار گرفت [۷].

$$Cps \times \rho b \frac{dT_s}{dt} = h \times a(T - Ts) + \sum_{i=1}^3 (-\Delta H) \times a \times ri \times \rho b \quad (10)$$

الیزالده<sup>۱</sup> از دیگر کسانی بود که در زمینه مدل‌سازی دینامیک فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا مطالعه کرد. او در سال ۲۰۱۵ دو وضعیت مختلف راه‌اندازی<sup>۲</sup> و آشفته‌گی دمایی ورودی را در مدل خود بررسی و مشاهده کرد که دما برای رسیدن به حالت شبه پایا به زمان بیشتری نسبت به غلظت هر یک از اجزاء احتیاج دارد [۵۲]. ایرانشاهی در سال ۲۰۱۴ مدلی ریاضی از فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا در حالت چرخه‌ای و در دو بعد (محوری و شعاعی) با در نظر گرفتن جریان متقاطع ارائه داد. علاوه بر این، مدلی جدید برای غیرفعال شدن کاتالیست نیز در نظر گرفت. او بعد از ساده‌سازی معادلات از روش تفاضل محدود برای حل آنها بهره گرفت [۳۱].

اخیراً، در سال ۲۰۱۷ آذرپور و همکاران رویکرد مدل‌سازی عمومی دوره<sup>۳</sup> را در پژوهش خود به کار گرفتند و در ارتباط با کاربرد آن برای آنالیز فرایند تبدیل کاتالیستی سیال بستر با غیرفعال شدن کاتالیست مطالعاتی انجام دادند. آنها در این کار برای لحاظ کردن غیرفعال شدن کاتالیست از شبکه عصبی مصنوعی کمک گرفتند که داده‌های فرایند را به کار می‌گیرد و نسبت به مدل‌سازی ریاضی این مسئله دقت بیشتری دارد [۵۳].

در مورد تابع غیرفعال شدن کاتالیست باید گفت که در اغلب مقالات از معادله نشان داده شده در قالب رابطه (۱۱)، استفاده شده است.

4. Nonlinear Programming  
5. Levenburg-Marquardt

1. Elizalde  
2. Start-Up  
3. Generic Hybrid

جدول ۳. مقایسه تعدادی از مقالات موجود در زمینه مدل‌سازی واحد تبدیل کاتالیستی در حالت ناپایا.

مراجع	ویژگی / نتیجه	توضیحات	سال	نویسندگان
[۲۳]	قابل استفاده برای تجزیه تحلیل و طراحی سیستم‌های کنترلی و همچنین بهینه‌سازی‌های دینامیک.	ارائه مدلی ناپایا برای واکنش‌های تبدیلی، گرمکن، جداساز و راکتورهای فرایند تبدیل کاتالیستی.	۲۰۰۴	هو و همکاران
[۴۹]	_____	مدل‌سازی ناپایای راکتورها، گرمکن‌ها و مبدل فرایند تبدیل کاتالیستی و در نهایت حل معادلات توسط حل‌کننده ode متلب پس از گسسته‌سازی (جداسازی).	۲۰۱۰	ارانی و همکاران
[۵۰]	مزیت این نوع راکتور این است که در آن افت فشار کمتری در بستر کاتالیستی پیش می‌آید.	ارائه مدلی ناپایا برای راکتور کروی جریان شعاعی در مقیاس آزمایشگاهی.	۲۰۱۰	رحیم‌پور و همکاران
[۴۴]	بررسی ترکیب واکنش‌دهنده‌ها و محصولات، دمای فاز گاز در طول راکتور، فعالیت کاتالیست در طول فرایند و ترکیب درصد هیدروژن و آروماتیک خروجی بر حسب زمان.	ارائه مدل ناپایا و حل معادلات با روش رانگ کاتای مرتبه ۴ به این صورت که معادلات دیفرانسیل پاره‌ای در هر گره از راکتور در جهت محوری جداسازی شدند.	۲۰۱۲	غلامرضا زاهدی و همکاران
[۵۱]	_____	طراحی و تدوین یک مدل ریاضی عظیم از راکتورهای صنعتی تبدیل نفتا در حالت پیوسته، حل معادلات با استفاده از روش خط به کمک تفاضل محدود و حل‌کننده ode متلب.	۲۰۱۲	وردو و همکاران
[۵۲]	این نتیجه حاصل شد که دما برای رسیدن به حالت شبه پایا به زمان بیشتری، بسته به غلظت هر یک از اجزاء، احتیاج دارد.	مدل‌سازی ناپایای فرایند تبدیل کاتالیستی و بررسی دو وضعیت راه‌اندازی و آشفتگی دمای ورودی.	۲۰۱۵	الیزالده و همکاران
[۳۱]	_____	ارائه مدل ناپایا برای فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا در حالت چرخه‌ای و در دو بعد بادر نظر گرفتن تابعی جدید برای غیرفعال شدن کاتالیست، گسسته‌سازی و حل معادلات با روش تفاضل محدود.	۲۰۱۴	ایران‌شاهی و همکاران
[۵۳]	برای لحاظ کردن غیرفعال شدن کاتالیست از شبکه عصبی مصنوعی کمک گرفتند که داده‌های فرایند را به کار گرفت و دقت بالاتری نسبت به مدل‌سازی ریاضی دارد.	استفاده از رویکرد مدل‌سازی دورگه عمومی.	۲۰۱۷	آذرپور و همکاران

سیمپلکس<sup>۱</sup> بهره برد و توانست پارامترهایی از جمله دما و بازده محصولات را بهینه کند [۳۵]. ارانی در همان سال مدل‌سازی دیگری از این فرایند در شرایط پایا انجام داد و برای بهینه‌سازی این مدل از

فاضلی در سال ۲۰۰۹ ابتدا یک واحد صنعتی تبدیل کاتالیستی نفتا را در شرایط پایا مدل‌سازی کرد و سپس از این مدل برای بهینه‌سازی واحد بهره گرفت. برای این کار از روش نلدر-مید

1. Nealder-Mead Simplex

این هدف با سودجستن از روش تکامل دیفرانسیلی (DE) دمای گاز ورودی به هر راکتور، فشار کلی فرایند همراه، توزیع جرم کاتالیست در هر راکتور را بهینه کرد [۵۰].

اخیراً، در سال ۲۰۱۵، مین‌وی با هم با مدل‌سازی فرایند تبدیل کاتالیستی در شرایط پایا آن را بهینه‌سازی کرد. هدف از این بهینه‌سازی که با الگوریتم DE اصلاح شده انجام شد، رسیدن به حداقل مصرف انرژی و حداکثر بازده تولید آروماتیک بود. او مشاهده کرد که الگوریتم DE اصلاح شده در مقایسه با DE کلاسیک توانایی بیشتری در پیش‌بینی متغیرهای فرایندی دارد [۴۶]. بهینه‌سازی‌های دیگری توسط لید و اسکوگستد و سیف‌محدثی، به ترتیب، در سال‌های ۲۰۰۸ و ۲۰۱۴ انجام شد [۴۵ و ۴۰].

در جدول (۴) جمع‌بندی تعدادی از پژوهش‌ها در مورد بهینه‌سازی فرایند تبدیل کاتالیستی درج شده است.

روش SQP کمک گرفت. او مشاهده کرد که نسبت بالای هیدروژن به هیدروکربن تولید آروماتیک را کاهش می‌دهد، پایین بودن فشار نسبی هیدروژن بر طول عمر کاتالیست تأثیر منفی داشته و باعث تشکیل بیشتر کک می‌شود [۲۴]. محدثی نیز از جمله کسانی بود که در زمینه بهینه‌سازی فرایند تبدیل کاتالیستی مطالعه کرد. او در سال ۲۰۱۰ بعد از مدل‌سازی پایای این فرایند آن را به کمک الگوریتم ژنتیک<sup>۱</sup> بهینه‌سازی کرد. او نتیجه گرفت که افزایش دمای ورودی باعث کاهش کارایی کاتالیست و طول عمر آن، افزایش تولید کک و همچنین افزایش تولید آروماتیک خواهد شد. علاوه بر این، مشاهده کرد کاهش نسبت هیدروژن به هیدروکربن با افزایش تولید آروماتیک و کاهش رسوب کک در کاتالیست همراه است [۴۱].

رحیم‌پور در سال ۲۰۱۰ مدل‌سازی دیگری انجام داد که هدف از آن بهینه‌سازی شرایط عملیاتی فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا به منظور بیشینه کردن تولید آروماتیک و هیدروژن بود. او برای رسیدن به

جدول ۴. مقایسه تعدادی از مقالات موجود در زمینه بهینه‌سازی واحد تبدیل کاتالیستی.

نویسندگان	سال	توضیحات	ویژگی / نتیجه	مراجع
تاسکار و همکاران	۱۹۹۷	از اولین کسانی بود که روی این فرایند در شرایط پایا بهینه‌سازی انجام داد، از روش برنامه نویسی غیر خطی استفاده کرد.	نتیجه گرفت اگر اولین راکتور در بیشترین دمای ممکن کار کند و بستری بعدی به ترتیب در دمای پایین‌تری قرار گیرند، عملکرد فرایند از نظر اقتصادی بهبود خواهد یافت.	[۳۸]
ویفنگ و همکاران	۲۰۰۶	فرایند تبدیل نفتا را با نرم‌افزار ASPEN و در حالت پایا شبیه‌سازی و با روش SQP بهینه‌سازی کرد.	—	[۵۴]
فاضلی و همکاران	۲۰۰۹	بهینه‌سازی یک واحد صنعتی تبدیل کاتالیستی نفتا در حالت پایا و با روش نلدر-مید سیمپلکس.	بهینه‌یابی پارامترهایی از جمله دما و بازده محصولات.	[۳۵]
ارانی و همکاران	۲۰۰۹	بهینه‌سازی فرایند تبدیل کاتالیستی در شرایط پایا با روش SQP.	مشاهده کرد نسبت بالای هیدروژن به هیدروکربن تولید آروماتیک را کاهش می‌دهد و پایین بودن فشار نسبی هیدروژن باعث تشکیل بیشتر کک می‌شود.	[۲۴]
محدثی و همکاران	۲۰۱۰	بهینه‌سازی پایای تبدیل کاتالیستی به کمک الگوریتم ژنتیک.	نتیجه گرفت افزایش دمای ورودی باعث کاهش طول عمر کاتالیست، افزایش تولید کک و همچنین افزایش تولید آروماتیک می‌شود، همچنین کاهش نسبت هیدروژن به هیدروکربن باعث افزایش تولید آروماتیک و کاهش رسوب کک در کاتالیست می‌شود.	[۴۱]
رحیم‌پور و همکاران	۲۰۱۰	بهینه‌سازی شرایط عملیاتی فرایند تبدیل کاتالیستی با هدف بیشینه کردن تولید آروماتیک و هیدروژن توسط روش تکامل دیفرانسیلی (DE).	دمای گاز ورودی به هر راکتور، فشار کلی فرایند به همراه توزیع جرم کاتالیست در هر راکتور را بهینه‌یابی کرد.	[۵۰]
مین‌وی و همکاران	۲۰۱۵	بهینه‌سازی فرایند تبدیل کاتالیستی در شرایط پایا با الگوریتم DE اصلاح شده برای کمینه‌سازی مصرف انرژی و بیشینه‌سازی تولید آروماتیک.	مشاهده کرد الگوریتم DE اصلاح شده در مقایسه با DE کلاسیک توانایی بیشتری در پیش‌بینی متغیرهای فرایندی دارد.	[۴۶]

1. Genetic

## ۶. نتیجه‌گیری کلی

تاکنون تحقیقات بسیاری به دلیل اهمیت بالای اقتصادی واحد تبدیل کاتالیستی در پیوند با جنبه‌های مختلف این واحد صورت گرفته است. از جمله آنها ارائه شبکه‌های سینتیکی مختلف، مدل‌سازی‌های پایا و ناپایا و همچنین پیاده‌سازی بهینه‌سازی‌های مختلف روی این واحد بوده است.

در اکثر مطالعات انجام شده، مدل‌سازی‌ها برای شبکه سینتیکی بر اساس روش توده‌ای استوار بوده است. این مدل‌ها از ۳ توده‌ای شروع و تا ۳۱ توده‌ای گسترش یافت. شبکه‌های سینتیکی اولیه به دلیل تعداد توده‌های محدود از دقت کافی برخوردار نبودند، از این رو پژوهشگران برای مدل‌سازی دقیق‌تر واحد تبدیل کاتالیستی به شبکه‌هایی با تعداد توده‌های بیشتر روی آوردند. با این حال امروزه همچنان نیاز به مدل‌ها و شبکه‌هایی که بتوانند جزئیات خوراک نفتا را در نظر بگیرند و همزمان خیلی هم پیچیده نباشند، احساس می‌شود. مدل‌سازی‌های دیگری بر اساس روش‌های مولکولی و ساختاری نیز انجام شد که به دلیل در نظر گرفتن جزئیات زیاد اجزاء و واکنش‌ها باعث افزایش حجم محاسباتی و پیچیدگی مدل هستند و کمتر به کار گرفته می‌شوند. همچنین، مدل‌سازی‌های پایا و ناپایا در اکثر پژوهش‌ها در زمینه راکتورهای این واحد انجام شده و دیگر تجهیزات کمتر در مدل‌سازی لحاظ شده‌اند. با توجه به اینکه کاهش افت فشار در فرایندهای صنعتی مسئله بسیار مهمی است، استفاده از راکتور کروی جریان شعاعی که با برخورداری از افت فشار کمتر در بستر کاتالیستی خود عملکرد خوبی در مقیاس آزمایشگاهی بروز داده است، ایده مناسبی برای فرایند تبدیل کاتالیستی نفتاست. بر همین اساس، بررسی تأثیر بهره‌گیری از پیکربندی‌های متفاوتی از راکتورها مانند راکتورهای کروی، غشائی و دیگر راکتورها بر نحوه عملکرد این واحد پالایشگاهی که کمتر مورد توجه بوده است، می‌تواند در افزایش بازده و سودآوری بسیار مفید باشد. در اغلب مدل‌سازی‌ها از پدیده نفوذ در طی فرایند چشم‌پوشی شده است که خود می‌تواند عامل ایجاد خطا باشد. در بخش حل معادلات مدل در حالت پایا، معمولاً از حل‌کننده ODE نرم‌افزار متلب استفاده شده است و در حالت ناپایا ابتدا معادلات با روش‌های مختلف گسسته‌سازی از جمله تفاضل محدود به معادلات دیفرانسیل معمولی تبدیل شده و سپس اغلب به کمک روش رانگ کاتا و نیز حل‌کننده ODE نرم‌افزار متلب

حل شده‌اند. در ارتباط با بهینه‌سازی واحد تبدیل کاتالیستی نیز پژوهش‌هایی به منظور بهینه‌یابی شرایط عملیاتی مانند دما و فشار واحد و همچنین توزیع جرم کاتالیست در هر راکتور و به‌کمک الگوریتم‌های متنوعی از جمله ژنتیک، SQP، لونیبرگ مارکوارت و DE صورت گرفته است. نتایج به دست آمده از این الگوریتم‌ها از مطابقت پرده‌های برخوردارند؛ از جمله، این که نشان می‌دهند اگر اولین راکتور در بیشترین دمای ممکن کار کند و بسترهای بعدی، به ترتیب، در دمای پایین‌تری قرار گیرند، عملکرد فرایند از نظر اقتصادی بهبود چشمگیری خواهد یافت، نسبت بالای هیدروژن به هیدروکربن تولید آروماتیک را کاهش می‌دهد، همچنین پایین بودن فشار نسبی هیدروژن بر طول عمر کاتالیست تأثیر منفی می‌گذارد و باعث تشکیل بیشتر کک می‌شود؛ اما اغلب این پژوهش‌ها در شرایط پایا انجام گرفته‌اند و مدل‌های ناپایای این واحد کمتر بهینه‌سازی شده‌اند، که با توجه به این که زمان در عملکرد کاتالیست واحد تبدیل کاتالیستی و در نتیجه بازده این واحد تأثیر بسزایی دارد، نیاز است بهینه‌سازی‌هایی روی مدل‌های ناپایای این واحد صورت گیرد.

## مراجع

- [1] Aboosadi, Z. A., Jahanmiri, A., Rahimpour, M., "Optimization of tri-reformer reactor to produce synthesis gas for methanol production using differential evolution (DE) method," *Applied Energy*, Vol. 88, pp. 2691-2701, (2011).
- [2] Ding, M., Hayakawa, T., Zeng, C., Jin, Y., Zhang, Q., Wang, T., Ma, L., Yoneyama, Y., Tsubaki, N., "Direct conversion of liquid natural gas (LNG) to syngas and ethylene using non-equilibrium pulsed discharge," *Applied energy*, Vol. 104, pp. 777-782, (2013).
- [3] Khobragade, M., Majhi, S., Pant, K., "Effect of K and CeO<sub>2</sub> promoters on the activity of Co/SiO<sub>2</sub> catalyst for liquid fuel production from syngas," *Applied energy*, Vol. 94, pp. 385-394, (2012).
- [4] Demirbas, A., "Competitive liquid biofuels from biomass," *Applied Energy*, Vol. 88, pp. 17-28, (2011).
- [5] Roddy, D. J., "Development of a CO<sub>2</sub> network for industrial emissions," *Applied Energy*, Vol. 91, pp. 459-465, (2012).
- [6] Rahimpour, M. R., Jafari, M., Iranshahi, D., "Progress in catalytic naphtha reforming process: A review," *Applied energy*, Vol. 109, pp. 79-93, (2013).
- [7] Mohaddeci, S., Sadighi, S., Zahedi, S., Bonyad, H., "Reactor modeling and simulation of catalytic reforming process," *Petroleum & Coal*, Vol. 48, pp. 28-35, (2006).

- [8] Antos, G. J., Aitani, A. M., Parera, J. M., Catalytic naphtha reforming: science and technology: Second Edition, Marcel Dekker Inc, New York, (1995).
- [9] Abghari, S. Z., Alizadehdakhel, A., Mohaddecy, R. S., Alsairafi, A. A., "Experimental and modeling study of a catalytic reforming unit," Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 45, pp. 1411-1420, (2014).
- [10] Smith, R., "Kinetic analysis of naphtha reforming with platinum catalyst," Chem. Eng. Prog, Vol. 55, pp. 76-80, (1959).
- [11] Krane, H., Groh, A., Schulman, B., Sinfelt, J., "4. Reactions in Catalytic Reforming of Naphthas," in 5th World Petroleum Congress, (1959).
- [12] Henningsen, B. -N. M. J., "catalytic reforming," British Chemical Engineering, Vol. 15, pp. 1433-6, (1970).
- [13] Kmak, W., "A kinetic simulation model of the powerforming process," in AIChE Meeting, Houston, TX, (1972).
- [14] Kmak, W., Stuckey, A., "Powerforming process studies with a kinetic simulation model," AIChE National Meeting, New Orleans, March, PaperNo. 56a, (1973).
- [15] Zhorov, Y. M., Kartashev, Y. N., Panchenkov, G., Tatarintseva, G., "Mathematical model of platforming under stationary conditions with allowance for isomerization reactions," Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol. 16, pp. 429-432, (1980).
- [16] Jenkins, J., Stephens, T., "Kinetics of cat reforming," Hydrocarbon processing, Vol. 60, pp. 163-167, (1980).
- [17] Ramage, M. P., Graziani, K. R., Krambeck, F., "6 Development of mobil's kinetic reforming model," Chemical Engineering Science, Vol. 35, pp. 41-48, (1980).
- [18] Marin G. B, F. G., "Reforming of C6 hydrocarbons on a platinum-alumina catalyst," Chemical Engineering Science, Vol. 37(5), pp. 759-773, (1982).
- [19] Bommannan, D., Srivastava, R., Saraf, D., "Modelling of catalytic naphtha reformers," The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 67, pp. 405-411, (1989).
- [20] Ancheyta-Juarez, J., Villafuerte-Macías, E., "Kinetic modeling of naphtha catalytic reforming reactions," Energy & Fuels, Vol. 14, pp. 1032-1037, (2000).
- [21] Hu, Y., Su, H., Chu, J., "Modeling, simulation and optimization of commercial naphtha catalytic reforming process," in Decision and Control, 2003. Proceedings. 42nd IEEE Conference on, pp. 6206-6211, (2003).
- [22] Rahimpour, M., Esmaili, S., Bagheri, Y. S., "A kinetic and deactivation model for industrial catalytic naphtha reforming," pp. 279-290, (2003).
- [23] Hu, Y., Xu, W., Su, H., Chu, J., "A dynamic model for naphtha catalytic reformers," in Control Applications. Proceedings of the IEEE International Conference on, pp. 159-164, (2004).
- [24] Arani, H., Shirvani, M., Safdarian, K., Dorostkar, E., "Lumping procedure for a kinetic model of catalytic naphtha reforming," Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 26, pp. 723-732, (2009).
- [25] Hongjun, Z., Mingliang, S., Huixin, W., Zeji, L., Hongbo, J., "Modeling and simulation of moving bed reactor for catalytic naphtha reforming," Petroleum science and technology, Vol. 28, pp. 667-676, (2010).
- [26] Shakoor, Z. M., "Catalytic reforming of heavy naphtha, analysis and simulation," Diyala Journal of Engineering Sciences, Vol. 4, pp. 86-104, (2011).
- [27] Kou, J., Wei, W., "A lumping analysis in monomolecular reaction systems," Ind. Eng. Chem. Fund, Vol. 8, pp. 124-130, (1969).
- [28] Wolff, A., Kramarz, J., "Kinetic models of catalytic reforming," Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol. 15, pp. 870-877, (1979).
- [29] Sinfelt, J., Schulman, J. H., "Catalytic Reforming of Hydrocarbons " Journal of Science and Technology, Vol. 1, p. 257, (1981).
- [30] Ramage, M. P., Graziani, K. R., Schipper, P. H., Krambeck, F. J., Choi, B. C., "KINPTR (Mobil's kinetic reforming model): a review of Mobil's industrial process modeling philosophy," Advances in chemical engineering, Vol. 13, pp. 193-266, (1987).
- [31] Iranshahi, D., Karimi, M., Amiri, S., Jafari, M., Rafiei, R., Rahimpour, M. R., "Modeling of naphtha reforming unit applying detailed description of kinetic in continuous catalytic regeneration process," Chemical Engineering Research and Design, Vol. 92, pp. 1704-1727, (2014).
- [32] Hu, S., Zhu, X., "Molecular modeling and optimization for catalytic reforming," Chemical Engineering Communications, Vol. 191, pp. 500-512, (2004).
- [33] Wei, W., Bennett, C. A., Tanaka, R., Hou, G., Klein, M. T., "Detailed kinetic models for catalytic reforming," Fuel Processing Technology, Vol. 89, pp. 344-349, (2008).
- [34] Rodríguez, M. A., Ancheyta, J., "Detailed description of kinetic and reactor modeling for naphtha catalytic reforming," Fuel, Vol. 90, pp. 3492-3508, (2011).
- [35] Fazeli, A., Fatemi, S., Mahdavian, M., Ghaee, A., "Mathematical modeling of an industrial naphtha reformer with three adiabatic reactors in series," Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), Vol. 28, pp. 97-102, (2009).
- [36] Fathi, J., Rahimpour, M., Yazdani, S., "Modeling of catalytic naphtha reformers," in ASM Conference, New York, NY, United States PD, pp. 75-79, (1994).
- [37] Turpin, L. E., "Modeling Commercial Reformers", Chemical Industries-New York-Marcel Dekker-, pp. 437-437, (1994).
- [38] Taskar, U., Riggs, J. B., "Modeling and optimization of a semiregenerative catalytic naphtha reformer," AIChE Journal, Vol. 43, pp. 740-753, (1997).

- [39] Liang, K.-M., Guo, H.-Y., Pan, S. -W., "A study on naphtha catalytic reforming reactor simulation and analysis," *Journal of Zhejiang University. Science. B*, Vol. 6, p. 590, (2005).
- [40] Lid, T., Skogestad, S., "Data reconciliation and optimal operation of a catalytic naphtha reformer," *Journal of Process Control*, Vol. 18, pp. 320-331, (2008).
- [41] Mohadesi, M., Savari, C., Moradi, G., "Kinetic Modeling of Naphtha Catalytic Reforming Reactions," *Energy & Fuels*, pp. 1032-1037, (2010).
- [42] Iranshahi, D., Bahmanpour, A. M., Pourazadi, E., Rahimpour, M. R., "Mathematical modeling of a multi-stage naphtha reforming process using novel thermally coupled recuperative reactors to enhance aromatic production," *international journal of hydrogen energy*, Vol. 35, pp. 10984-10993, (2010).
- [43] Rahimpour, M. R., Iranshahi, D., Pourazadi, E., Paymooni, K., Bahmanpour, A. M., "The aromatic enhancement in the axial-flow spherical packed-bed membrane naphtha reformers in the presence of catalyst deactivation," *AIChE Journal*, Vol. 57, pp. 3182-3198, (2011).
- [44] Zahedi, G., Tarin, M., Biglari, M., "Dynamic Modeling and Simulation of Industrial Naphta Reforming Reactor," *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, Vol. 6, pp. 586-591, (2012).
- [45] Mohaddecy, R. S., Sadighi, S., "Developing a Steady-state Kinetic Model for Industrial Scale Semi-Regenerative Catalytic Naphtha Reforming Process," *Kemija u Industriji*, Vol. 63, pp. 149-154, (2014).
- [46] Wei, M., Yang, M., Qian, F., Du, W., "Optimization of Catalytic Naphtha Reforming Process Based on Modified Differential Evolution Algorithm," *IFAC-PapersOnLine*, pp. 373-378, (2015).
- [47] Weifeng, H., Hongye, S., Shengjing, M., Jian, C., "Multiobjective Optimization of the Industrial Naphtha Catalytic Reforming Process Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60421002)", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 15, pp. 75-80, (2007).
- [48] Mahdavian, M., Fatemi, S., Fazeli, A., "Modeling and simulation of industrial continuous naphtha catalytic reformer accompanied with delumping the naphtha feed," *Int J Chem React Eng*, Vol. 8, (2010).
- [49] Arani, H., Shokri, S., Shirvani, M., "Dynamic Modeling and Simulation of Catalytic Naphtha Reforming," *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 1, p. 159, (2010).
- [50] Rahimpour, M. R., Iranshahi, D., Bahmanpour, A. M., "Dynamic optimization of a multi-stage spherical, radial flow reactor for the naphtha reforming process in the presence of catalyst deactivation using differential evolution (DE) method," *international journal of hydrogen energy*, Vol. 35, pp. 7498-7511, (2010).
- [51] Wordu, A. A., "Dynamic simulation of Industrial reformer reactors," *International Journal of Engineering and Technology*, Vol. 2, pp. 1301-1317, (2012).
- [52] Elizalde, I., Ancheyta, J., "Dynamic modeling and simulation of a naphtha catalytic reforming reactor," *Applied Mathematical Modelling*, Vol. 39, pp. 764-775, (2015).
- [53] Azarpour, A., Borhani, T. N., Alwi, S. R. W., Manan, Z. A., Mutalib, M. I. A., "A generic hybrid model development for process analysis of industrial fixed-bed catalytic reactors," *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 117, pp. 149-167, (2017).
- [54] Weifeng, H., Hongye, S., Yongyou, H., Jian, C., "Modeling, Simulation and Optimization of a Whole Industrial Catalytic Naphtha Reforming Process on Aspen Plus Platform11Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60421002)," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 14, pp. 584-591, (2006).