

## پیش‌بینی طول عمر کاتالیست فرایند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه اصفهان با استفاده از داده‌های کارکردی

اکبر ایراندوخت

استادیار بازنشسته پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دریافت: تیر ۱۴۰۳ بازنگری: شهریور ۱۴۰۳ پذیرش: شهریور ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACRI.1403.1126232>

### چکیده

کاتالیست‌های تبدیل در پالایشگاه‌های نفت و صنایع پتروشیمی با گذشت زمان کاری در اثر نشست کک بر سطح آن دچار کاهش فعالیت می‌شوند و در پایان پس از چند دوره کاری، کاتالیست باید تعویض شود. در این کار پژوهشی، با در نظر گرفتن یک واکنش برگشت‌ناپذیر، افزایش عدد اکتان فرآورده واکنشگاه مدل‌سازی شد. همچنین، سرعت غیرفعال‌شدن، یک واکنش توانی در نظر گرفته شد. ثابت سرعت هر دو واکنش توابع آرنیوسی برحسب دما، فرض شدند. با استفاده از آزمون‌های کارکردی انجام‌شده، داده‌های چهار دوره کاری گردآوری شد. پس از تخمین مقدار عامل‌های مدل، مقایسه جدول تجزیه و ردایی و همچنین، مقایسه مقدارهای عدد اکتان آزمون‌ها با عدد اکتان پیش‌بینی‌شده با مدل، درستی نتیجه‌های مدل‌سازی و همخوانی آن‌ها با داده‌های آزمون به اثبات رسید. میانگین انحراف مطلق اعداد اکتان برای ۶۲ آزمون معادل ۰/۸۵۶ به دست آمد. حالت‌های متفاوت برای تعیین عمر نهایی کارکرد کاتالیست تبدیل با مدل‌سازی به دست آمد. براین پایه اگر کمینه عدد اکتان قابل قبول در دمای EOR معادل ۸۹ در نظر گرفته شود، این کاتالیست می‌تواند ۸۱۳۴ روز کار کند که به تقریب برابر با ۲۲/۳ سال می‌شود. اگر کمینه عدد اکتان را ۸۸ فرض کنیم، عمر کاتالیست به حدود ۳۰ سال افزایش خواهد یافت. نمودارهای تغییرهای فعالیت و عدد اکتان در دماهای ثابت و زمان عملکرد برای کاتالیست تبدیل پالایشگاه نفت اصفهان توسعه داده شد.

**واژه‌های کلیدی:** فرایند تبدیل کاتالیستی، غیرفعال‌شدن کاتالیست تبدیل، نشست کک، پیش‌بینی عمر نهایی کاتالیست، داده‌های آزمون کارکردی.

## مقدمه

توسط لاپینسکی<sup>۱</sup> و همکارانش با جزئیات شرح داده است. آن‌ها شرایط خوراک، فرآورده‌ها، کاتالیست‌ها و پیشرفت‌های انجام‌شده در فرایند را ارائه دادند و برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده، عامل اصلی غیرفعال‌شدن کاتالیست‌های تبدیل را نشست کک بر سطح کاتالیست دانستند [۱۰].

شرکت ABB دستگاه برخط اندازه‌گیری عدد اکتان را در ۲ دقیقه برپایه طیف‌شناسی فروسخ نزدیک توسعه داد. کنترل عدد اکتان RON در واقع کارایی واحد، الگوی بهره‌فرآورده‌ها، دمای واکنشگاه و غیرفعال‌شدن کاتالیست را تعیین می‌کند [۱۱].

رشیدزاده و همکارانش [۱۲] غیرفعال‌شدن کاتالیست هیدروکراکینگ آیزوماکس در اثر نشست کک روی سطح کاتالیست را بررسی کردند. برای مدل‌سازی ۵ شبه ماده را فرض نموده و آزمون‌های کارکردی ۱/۵ سال را جمع‌آوری کردند. سینتیک واکنش‌های اصلی از مرتبه اول و دوم بوده و برای هر واکنش اصلی یک ضریب غیرفعال‌شدن از نوع نمایی در نظر گرفتند.

آذرپور و علوی غیرفعال‌شدن کاتالیست پالادیم بر پایه کربنی را برای خالص‌سازی هیدروژنی مطالعه کردند. در اینجا مرتبه معادله توانی غیرفعال‌شدن در اثر کلوخه‌شدن فلز فعال در بازه ۲ تا ۳ به‌دست آمد [۱۳].

ارانی و همکارانش [۱۴] مدل‌سازی یک واحد تبدیل با کاتالیست R62 را که حاوی ۰/۲۲ درصد پلاتین و ۰/۴۴ رنیم بود را انجام دادند. در کار ایشان خوراک با ۱۷ شبه‌ماده و ۱۵ واکنش شیمیایی از نوع لانگمویر-هینشلوود-هوگن-واتسن در نظر گرفته شده بود. همچنین، مدل غیرفعال‌شدن به‌صورت توانی در نظر گرفته شد. داده‌های یک سال و نیم واحد صنعتی تبدیل برای تعیین عامل‌های سینتیکی به‌کار برده شد. در پایان نشان داده شد که نتیجه‌های به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی با داده‌های واحد صنعتی همخوانی خوبی دارد.

فرایند تبدیل کاتالیستی در پالایشگاه‌های نفت برای تولید بنزین مرغوب با عدد اکتان (RON<sup>۱</sup>) بالا و در صنایع پتروشیمی برای تولید آروماتیک‌ها، کاربرد گسترده‌ای دارند. کاتالیست‌های این فرایند مانند سایر کاتالیست‌های صنعتی با گذشت زمان فعالیت خود را از دست می‌دهند. غیرفعال‌شدن کاتالیست‌های صنعتی در افت کارکرد واکنشگاه‌های شیمیایی اهمیت بسیار زیادی دارد تا جایی که در مراجع مربوط به طراحی و تحلیل واکنشگاه‌های شیمیایی فصل مهمی را به خود اختصاص می‌دهد [۱ و ۲]. در منابع علمی تخمین طول عمر فقط تعداد اندکی از کاتالیست‌ها آمده است، برای مثال، می‌توان به تخمین عمر کاتالیست شیفتهای دمای بالا [۳]، هیدروژن‌دار کردن کربن دی‌اکسید [۴] و نانوکاتالیست آهن اکسید در فرایند اکسایش فنل [۵] اشاره کرد. فرومنت<sup>۲</sup> و دی پائو<sup>۳</sup> روش‌های متفاوت تعیین سینتیک غیرفعال‌شدن این کاتالیست‌ها را مشابه تعیین سینتیک واکنش‌های اصلی بررسی کرده‌اند. برای رسیدن به این هدف در طول‌های متفاوت واکنشگاه آزمایشگاهی، نمونه‌برداری و در شرایط متفاوت فرایند و غلظت واکنشگرها، سینتیک واکنش‌های اصلی به همراه سینتیک تشکیل کک بر حسب سازوکار لانگمویر-هینشلوود-هوگن-واتسون بررسی شده است [۶]. کارهای بنیادی مربوط به تعیین سینتیک غیرفعال‌شدن این کاتالیست‌ها در اثر تولید کک بر سطح آن‌ها توسط فرومنت بررسی و مدل‌سازی شده است [۷ و ۸]. آنچیتا<sup>۴</sup> و ایسانزه مدل‌های گوناگون غیرفعال‌شدن برای تشکیل کک بر کاتالیست FCC<sup>۶</sup> را با معادله توانی کاهش فعالیت بررسی و مقدار عددی مرتبه غیرفعال‌شدن را با توجه به منابع علمی در بازه ۲/۲ تا ۴/۴۸ گزارش کردند [۹]. فرایند پلات فرمینگ<sup>۷</sup> شرکت UOP

1. Research Octane Number (RON)

2. Froment

3. De Pauw

4. Ancheyta

5. Isunz

6. Fluid catalytic cracking (FCC)

7. Plat-Forming

8. Lapinsky

جدول ۱ ویژگی‌های کاتالیست تبدیل پالایشگاه اصفهان

۲	سایش (درصد وزنی)
۰/۱۸	Pt (درصد وزنی)
۲۰۰	مساحت سطح (مترمربع بر گرم)
۶۶۰	چگالی (کیلوگرم بر مترمکعب)
۵۰۷۶۸	جرم کاتالیست (کیلوگرم)

جدول ۲ ویژگی‌های خوراک و شرایط کارایی کاتالیست تبدیل پالایشگاه اصفهان

۱۱۱۹۰۰	دبی جرمی خوراک (کیلوگرم بر مترمکعب)
۱۴۹/۶	دبی حجمی خوراک (مترمکعب بر ساعت)
۷۴۷/۹	چگالی خوراک (کیلوگرم بر مترمکعب)
۰/۷۵۱	وزن مخصوص خوراک
۱۰۶۹	میانگین وزن مولکولی خوراک (کیلوگرم بر مول)
۵۱۵-۴۹۰	دمای ورودی (درجه سلسیوس)

در جدول‌های ۳ تا ۵ داده‌های آزمون کارکردی برای دوره‌های سوم، چهارم و پنجم کاتالیست تبدیل، آمده است. برای هر دوره شروع کارکرد (SOR<sup>۱</sup>) و پایان کارکرد (EOR<sup>۲</sup>) نیز آورده شده است. در ستون‌های متفاوت این جدول‌ها به ترتیب شماره و زمان انجام آزمون کارکردی بر حسب روز از شروع دوره کاری، دمای ورودی واکنشگاه و عدد اکتان فرآورده خروجی ذکر شده است. هرچند داده‌های آزمون کارکردی برای دوره‌های اول و دوم کاتالیست تبدیل در دسترس نیست. برای دوره ششم که هنوز واحد در حال کار است چند سری آزمون کارکردی در جدول ۶ نشان داده شده است.

سیف محدثی و صدیقی [۱۵] یک واحد صنعتی تبدیل کاتالیستی را با کاتالیست R62 با نرم افزار Petrosim شبیه‌سازی کردند. داده‌های سه دوره واحد صنعتی برای تخمین عامل‌های مورد نیاز در شبیه‌سازی به کار برده شد. بررسی ایشان عمر دوره چهارم کاتالیست را ۶۷۹ روز برآورد کرد. در عمل پس از ۷۱۹ روز در دمای ۵۱۰ درجه سلسیوس، واحد تبدیل خاموش شد.

مدلسازی رفتار کاتالیست‌های غیرفعال‌شونده نیز توسط پژوهشگران بررسی و مطالعه شده است [۸، ۱۶ تا ۱۸]. در این کار پژوهشی، عمر نهایی کاتالیست تبدیل پالایشگاه اصفهان تعیین و مشخص شد در چه زمانی باید کاتالیست تعویض شود. با توجه به بررسی انجام‌شده، این کار برای بار نخستین صورت پذیرفته است.

### روش پیش‌بینی عمر نهایی کاتالیست صنعتی تبدیل

کاتالیست تبدیل با گذشت زمان فعالیت خود را از دست می‌دهد. برای جبران افت فعالیت کاتالیست، دمای واکنشگاه را به تدریج افزایش می‌دهند. این افزایش دما تا رسیدن به بیشینه دمای مجاز برای کاتالیست ادامه می‌یابد. سپس، واحد خاموش و پس از عملیات احیا که در طی آن کاتالیست، فعالیت خود را بازیابی می‌کند، دوباره کارکرد واحد شروع می‌شود. کاتالیست تبدیل چند دوره دیگر نیز می‌تواند کار کند. از آن‌جا که در عملیات احیا، فعالیت کاتالیست صددرصد بازیافت نمی‌شود و بعضی تغییرهای ماندگار در کاتالیست ایجاد می‌شود که نتیجه نهایی آن عدم افزایش عدد اکتان RON در مقدار طراحی یا اقتصادی است. در چنین حالتی، کاتالیست باید تعویض شود.

همان‌گونه که اشاره شد، در این کار پژوهشی، با استفاده از داده‌های کارکردی عمر نهایی کاتالیست تبدیل پالایشگاه اصفهان تعیین و مشخص شد در چه زمانی باید کاتالیست تعویض شود. ویژگی‌های کاتالیست و فرایند تبدیل پالایشگاه اصفهان در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است.

1. Start of run (SOR)  
2. End of run (EOR)

جدول ۴ نتیجه‌های چند آزمون کارکردی برای دوره چهارم عملکرد کاتالیست تبدیل

ردیف	دما (درجه سلسیوس)	عمر دوره (روز)	عدد اکتان (RON)
۱	۴۹۱٫۱	۲۲	۹۶٫۵
۲	۴۹۶٫۳	۲۶۷	۹۶٫۲
۳	۴۹۴٫۵	۳۴۳	۹۵٫۱
۴	۵۰۱٫۹	۵۸۸	۹۴٫۰
۵	۵۰۵٫۷	۶۶۴	۹۳٫۴
۶	۵۰۸٫۰	۶۸۰	۹۴٫۲
۷	۵۱۱٫۲	۷۳۸	۹۳٫۴
۸	۵۱۵٫۰	۸۷۱	۸۹٫۷

جدول ۵ نتیجه‌های چند آزمون کارکردی برای دوره پنجم عملکرد کاتالیست تبدیل

ردیف	دما (درجه سلسیوس)	عمر دوره (روز)	عدد اکتان (RON)
۱	۴۹۱٫۰	۹	۹۵٫۳
۲	۴۹۴٫۳	۹۸	۹۵٫۷
۳	۵۰۰٫۰	۱۳۸	۹۶٫۸
۴	۴۹۶٫۶	۲۶۶	۹۵٫۰
۵	۵۰۲٫۳	۳۶۰	۹۴٫۰
۶	۵۰۸٫۰	۴۸۸	۹۲٫۳
۷	۵۰۷٫۳	۴۹۴	۹۱٫۶
۸	۵۱۶٫۸	۶۰۱	۸۸٫۲

جدول ۶ نتیجه‌های چند آزمون کارکردی برای دوره در حال کار ششم کاتالیست تبدیل

ردیف	دما (درجه سلسیوس)	عمر دوره (روز)	عدد اکتان (RON)
۱	۴۹۵٫۰	۴	۹۶٫۸
۲	۴۹۰٫۳	۱۲۴	۹۵٫۰
۳	۴۹۰٫۴	۲۱۲	۹۴٫۸
۴	۴۹۲٫۵	۲۹۴	۹۴٫۴
۵	۴۹۸٫۴	۳۸۷	۹۵٫۲
۶	۴۹۹٫۰	۴۷۰	۹۳٫۵
۷	۵۰۳٫۰	۵۷۵	۹۲٫۷
۸	۵۰۶٫۰	۵۹۶	۹۳٫۹
۹	۵۰۷٫۰	۶۰۸	۹۴٫۲
۱۰	۵۰۵٫۰	۶۳۱	۹۳٫۰
۱۱	۵۰۸٫۰	۶۴۱	۹۴٫۴

جدول ۳ نتیجه‌های چند آزمون کارکردی برای دوره سوم عملکرد کاتالیست تبدیل

ردیف	دما (درجه سلسیوس)	عمر دوره (روز)	عدد اکتان (RON)
۱	۴۹۰٫۰	۰	۹۸٫۰
۲	۴۹۷٫۷	۱۶۳	۹۷٫۳
۳	۵۰۵٫۰	۱۶۴	۹۶٫۶
۴	۵۰۵٫۰	۱۷۹	۹۶٫۷
۵	۵۰۵٫۰	۱۹۵	۹۶٫۷
۶	۵۰۵٫۰	۲۱۰	۹۶٫۸
۷	۵۰۵٫۰	۲۲۶	۹۶٫۵
۸	۵۰۶٫۰	۲۴۱	۹۷٫۲
۹	۵۰۶٫۰	۲۵۷	۹۷٫۱
۱۰	۵۰۶٫۰	۲۷۲	۹۶٫۹
۱۱	۵۰۶٫۰	۲۸۸	۹۶٫۹
۱۲	۵۰۶٫۰	۳۰۴	۹۷٫۲
۱۳	۵۰۶٫۰	۳۱۹	۹۶٫۸
۱۴	۵۰۶٫۰	۳۳۴	۹۶٫۶
۱۵	۵۰۷٫۰	۳۵۰	۹۶٫۸
۱۶	۵۰۷٫۰	۳۶۵	۹۶٫۶
۱۷	۵۰۷٫۰	۳۸۰	۹۶٫۵
۱۸	۵۰۷٫۰	۳۹۵	۹۵٫۷
۱۹	۵۰۷٫۰	۴۱۰	۹۶٫۰
۲۰	۵۰۷٫۰	۴۲۵	۹۶٫۲
۲۱	۵۰۸٫۰	۴۴۰	۹۶٫۲
۲۲	۵۰۸٫۰	۴۵۵	۹۶٫۴
۲۳	۵۰۰٫۴	۴۵۷	۹۶٫۴
۲۴	۵۰۸٫۰	۴۷۰	۹۵٫۹
۲۵	۵۰۹٫۰	۴۸۵	۹۶٫۲
۲۶	۵۱۰٫۰	۵۰۰	۹۶٫۰
۲۷	۵۱۰٫۰	۵۱۵	۹۶٫۳
۲۸	۵۱۰٫۰	۵۲۹	۹۶٫۸
۲۹	۵۰۱٫۹	۵۳۳	۹۵٫۸
۳۰	۵۱۰٫۰	۵۴۴	۹۶٫۶
۳۱	۵۰۲٫۳	۶۳۴	۹۳٫۸
۳۲	۵۰۵٫۴	۷۳۲	۹۲٫۸
۳۳	۵۱۰٫۸	۸۵۴	۹۲٫۸
۳۴	۵۱۳٫۰	۸۶۷	۹۲٫۰
۳۵	۵۱۴٫۷	۸۸۸	۹۱٫۲

ثابت سرعت غیرفعال شدن نیز تابعی آرنیوسی از دما در نظر گرفته می‌شود. از این رو، با انتگرال‌گیری از معادله ۴، معادله ۵ به دست می‌آید.

$$a = [1 + (d-1) \times k_{d0} e^{(-Ea/RT)} \times TOS]^{1/(1-d)} \quad (5)$$

برای تعیین عامل‌ها در معادله‌های یادشده از داده‌های آزمون‌های کارکردی دوره‌های ۳ تا ۶ و وایزش غیرخطی استفاده می‌شود. برای رسیدن به این هدف، مجموع مربع‌های خطا ( $SSE^1$ ) در معادله ۶ باید کمینه شود.

$$SSE = \sum_{i=1}^{62} (RON_{i,pred.} - RON_{i,test\ run})^2 \quad (6)$$

در معادله ۶،  $RON_{i,pred.}$  و  $RON_{i,test\ run}$  به ترتیب عدد اکتان پیش‌بینی شده و آزمون کارکردی  $i$  ام است.

برای به دست آوردن بهترین مقادیر عامل‌های معادله‌های یادشده، یعنی  $d$ ،  $E_d$ ،  $k_{d0}$ ،  $E_a$  و  $k_0$  ابتدا حدس اولیه‌ای برای پنج عامل یادشده در نظر گرفته می‌شود و با معادله‌های ۳ و ۵، معادله ۶ برای همه آزمون‌های کارکردی به دست می‌آید. سپس، با روش برنامه‌ریزی غیرخطی آنقدر مقادیر عامل‌های پنج‌گانه تغییر داده می‌شوند تا اینکه معادله ۶ کمینه شود. ابزار مناسب برای این کار نرم افزار بهینه یاب Solver در میکروسافت اکسل است که به آسانی در دسترس پژوهشگران است.

### نتیجه‌ها و بحث

برای به دست آوردن مقادیر عددی عامل‌های پنج‌گانه از همه داده‌های آزمون‌های کارکردی دوره‌های ۳ تا ۶ استفاده شد. در جدول ۷ مقدار این عامل‌ها آورده شده است.

به علت پیچیده بودن خوراک ورودی واکنشگاه که نفتای سنگین است، سینتیک واکنش‌های تبدیل برای همه ترکیب‌های شیمیایی موجود در خوراک و همچنین، سینتیک غیرفعال شدن واکنش‌های اصلی در دسترس نیست. پژوهشگران برای پیروی بر این مشکل‌ها از شبه‌ماده‌ها برای مدل‌سازی و تعیین عامل‌های سینتیکی واکنش‌های اصلی و غیرفعال شدن آن‌ها استفاده می‌کنند. حال با توجه به اینکه چند شبه‌ماده در نظر گرفته شود و کدام واکنش‌ها به حساب آید، نتیجه‌ها از کار یک پژوهشگر با پژوهشگر دیگر متفاوت خواهد شد. از آنجاکه برابند واکنش‌های ناشناخته گوناگون انجام شده در واکنشگاه‌های تبدیل کاتالیستی در پایان موجب افزایش عدد اکتان فراورده می‌شود، فرض شد که فقط یک واکنش برگشت‌ناپذیر مرتبه اول انجام و خوراک به فراورده تبدیل شود (معادله ۱).



سرعت تغییرهای عدد اکتان از خوراک به فراورده برابر است (معادله ۲):

$$\text{Rate} = (d \text{ RON} / d(w/F_0)) = k \times a \times \text{RON} \quad (2)$$

که در آن  $w$ ،  $F_0$ ،  $k$  و  $a$  به ترتیب جرم کاتالیست، دبی جرمی خوراک، ثابت سرعت و فعالیت کاتالیست است. با توجه به معادله آرنیوس برای تغییرهای ثابت سرعت نسبت به دما و انتگرال‌گیری از معادله ۲، می‌توان نوشت (معادله ۳):

$$RON_{\text{exit}} = RON_{\text{inlet}} \times e^{k_0 e^{(-Ea/RT)} \times a \times (w/F_0)} \quad (3)$$

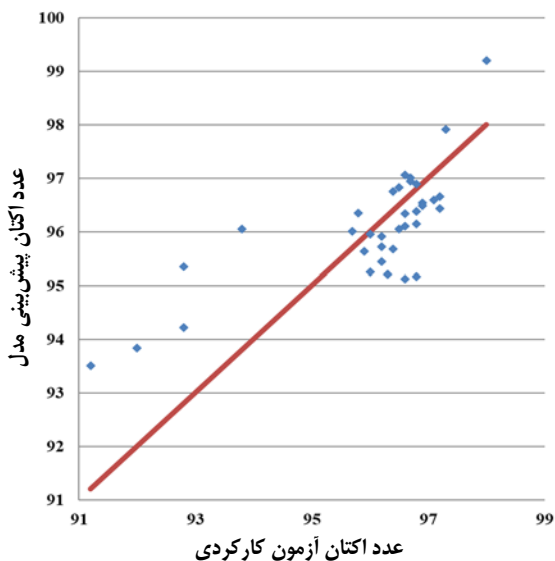
فعالیت کاتالیست با گذشت زمان افت پیدا می‌کند (معادله ۴).

$$(da/d(tos)) = -k_d \times a^d \quad (4)$$

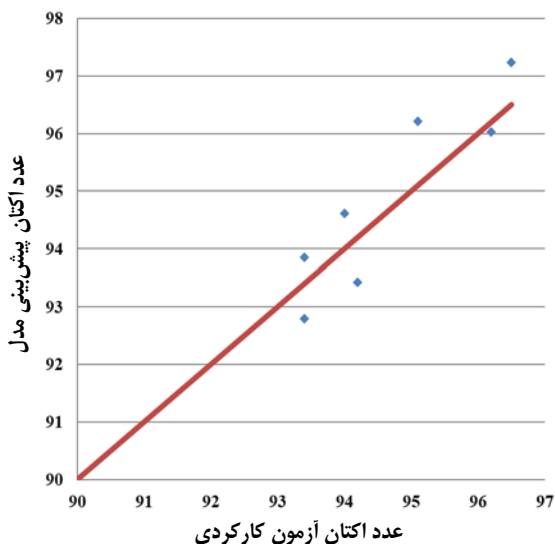
در معادله ۴،  $d$  بیانگر توان غیرفعال شدن است و TOS بیانگر زمان کارکرد کاتالیست است.

1. Sum of squared error

پیش‌بینی طول عمر کاتالیست فرایند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه ...



شکل ۱ مقایسه عدد اکتان آزمون کارکردی دوره سوم با عدد اکتان پیش‌بینی مدل



شکل ۲ مقایسه عدد اکتان آزمون کارکردی دوره چهارم با عدد اکتان پیش‌بینی مدل

جدول ۷ مقادیر عددی عامل‌های مدل فعالیت و غیرفعال شدن

عامل	مقدار بهینه به دست آمده
$d$	۲۲,۱۷۱۷۴
$k_{d0}$	۵,۱۸E+۹
$E_d/R$	۲۴۹۰۶/۰۲
$k_0$	۰,۱۴۰۶۴۳
$E_0/R$	- ۷۵۸,۹۲۸

تجزیه وردایی<sup>۱</sup> مدل به دست آمده در این پژوهش، در جدول ۸ آورده شده است. در این جدول مجموع مربع‌های کل و مجموع مربع‌های وایزش به ترتیب برابر با ۲۴۴/۴۰۷ و ۱۶۹/۹۶ محاسبه شده است. از سوی دیگر مقدار ضریب نسبت  $F$  که برابر با میانگین مربع‌های وایزش بر روی میانگین مربع‌های باقی‌مانده‌هاست برابر با ۳۲/۵۳ شده است.

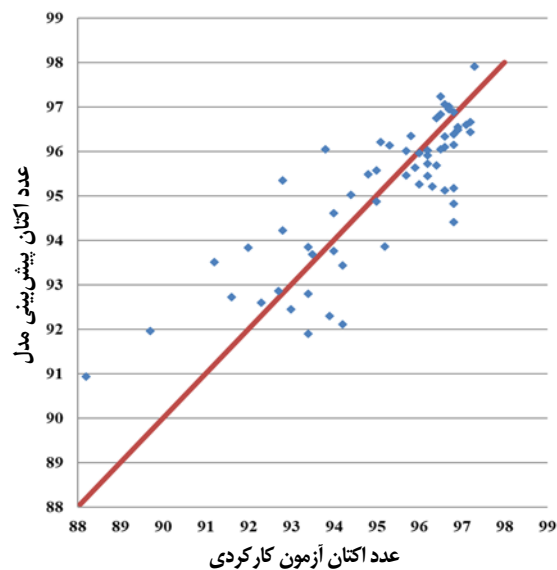
مقدار بحرانی  $F$  با توجه به درجه آزادی مدل وایزش و درجه آزادی باقی‌مانده‌ها بر پایه جدول‌های استاندارد آماری برابر با ۲/۵۳۳ است. مشاهده می‌شود که نسبت  $F$  مدل وایزش خیلی بیشتر از مقدار نسبت  $F$  بحرانی شده است. نتیجه اینکه مدل وایزش با عامل‌های محاسبه شده از دیدگاه آماری به-طور کامل پذیرفتنی نیست.

جدول ۸ تجزیه وردایی مدل

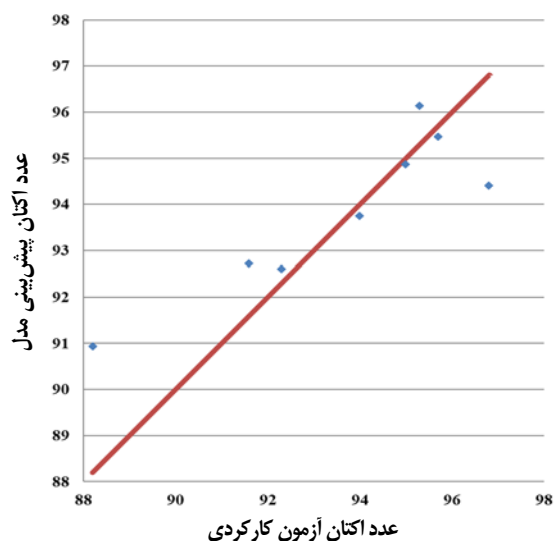
منبع تغییرها	درجه آزادی	مجموع مربع‌ها	میانگین مربع‌ها	نسبت $F$
وایزش	۴	۱۶۹,۹۵۷۷	۴۲,۴۸۹۴	۳۲,۵۳۰۸
باقی‌مانده	۵۷	۷۴,۴۴۹۳	۱,۳۰۶۱	
کل	۶۱	۲۴۴/۴۰۷۰		

در شکل‌های ۱، ۲ و ۳ مقایسه عدد اکتان پیش‌بینی شده با مقدارهای اندازه‌گیری شده در آزمون‌های کارکردی دوره‌های سوم و چهارم و پنجم نشان داده شده است.

1. Analysis of variance (ANOVA)



شکل ۴ مقایسه عدد اکتان آزمون کارکردی دوره‌های سوم تا ششم با عدد اکتان پیش‌بینی مدل



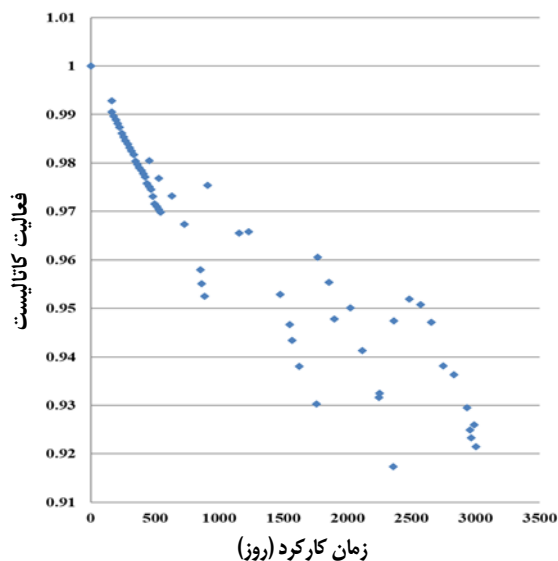
شکل ۳ مقایسه عدد اکتان آزمون کارکردی دوره پنجم با عدد اکتان پیش‌بینی مدل

$$R_i = RON_{i \text{ Exp.}} - RON_{i \text{ Pred.}} \quad (7)$$

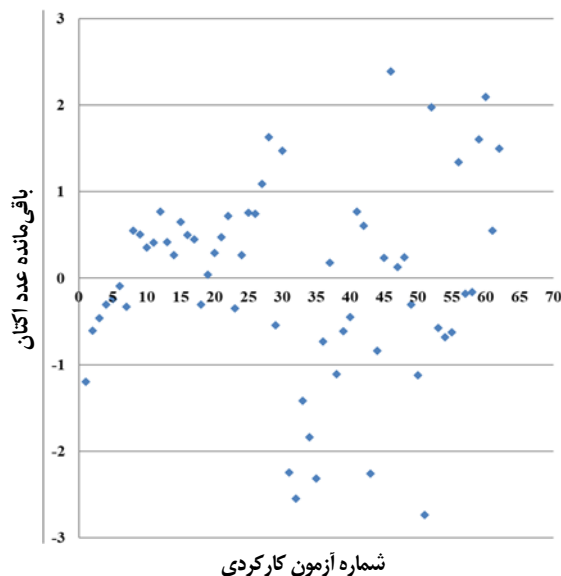
معیارهای آماری AAD که میانگین مطلق انحراف عدد اکتان پیش‌بینی مدل از عدد اکتان اندازه‌گیری شده در آزمون‌های کارکردی برای دوره‌های ۳، ۴، ۵ و ۶ و کل داده‌های آزمون‌های کارکردی در جدول ۹ آمده است. از سوی دیگر در شکل ۷ فعالیت کاتالیست در برابر زمان کارکرد کاتالیست TOS نشان داده شده است. بررسی این شکل نشان می‌دهد که هر چند با عملیات احیا در هر دوره فعالیت کاتالیست افزایش می‌یابد، در عین حال به تدریج با افزایش شماره دوره‌های کاری فعالیت افت پیدا می‌کند.

در شکل ۴ مقایسه همه عددهای اکتان پیش‌بینی شده و مقدارهای عدد اکتان همه آزمون‌های کارکردی نشان داده شده است. بررسی شکل‌های ۱ تا ۴ نشان می‌دهد که داده‌ها در اطراف خطی راست با ضریب زاویه یک توزیع شده‌اند. همچنین، در شکل‌های ۵ و ۶ مقدارهای باقی‌مانده عدد اکتان در برابر شماره آزمون کارکردی و مقدارهای عدد اکتان اندازه‌گیری شده در آزمون‌های کارکردی نشان داده شده‌اند. بررسی شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهد که توزیع باقی‌مانده‌ها برپایه معادله ۷، از روند خاصی پیروی نمی‌کنند و به بیان دیگر، الگوی آنها کاتوره است.

پیش‌بینی طول عمر کاتالیست فرایند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه ...



شکل ۷ فعالیت کاتالیست تبدیل در برابر زمان کارکرد بر حسب روز

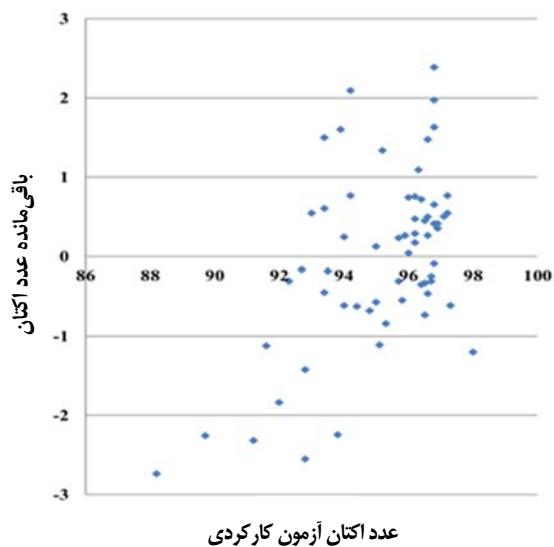


شکل ۵ باقی مانده عدد اکتان بر حسب شماره آزمون کارکردی

جدول ۹ مقادیر عددی AAD برای دوره‌های کارکرد کاتالیست تبدیل

AAD	شماره دوره کاری
۰٫۷۷۵۵۷۲	سوم
۰٫۸۲۸۷۱۲	چهارم
۰٫۹۹۹۴۰۵	پنجم
۱٫۰۲۴۹۸۸	ششم
۰٫۸۵۶۸۵۲	سوم تا ششم

حالت‌های تعیین عمر نهایی کاتالیست تبدیل پالایشگاه اصفهان نتیجه‌های به‌دست آمده از این کار پژوهشی و همچنین، داده‌های به‌دست آمده از عملکرد کاتالیست در واکنشگاه‌های صنعتی نشان داد که با گذشت زمان عدد اکتان کاهش می‌یافت. همچنین، برای مقابله با کاهش فعالیت کاتالیست که اثر خود را در افت عدد اکتان نشان می‌داد، لازم بود که دمای ورودی واکنشگاه افزایش یابد. تجربه عینی به‌دست آمده در واحدهای تبدیل نشان داد که هر قدر عدد اکتان نهایی کمتر در نظر گرفته می‌شد، عمر نهایی کاتالیست بیشتر می‌شد. از آنجاکه بیشینه دمای واکنشگاه در شرایط دمایی EOR بود و با توجه به اینکه کمینه قابل قبول



شکل ۶ باقی مانده عدد اکتان بر حسب عدد اکتان اندازه‌گیری شده در آزمون‌های کارکردی

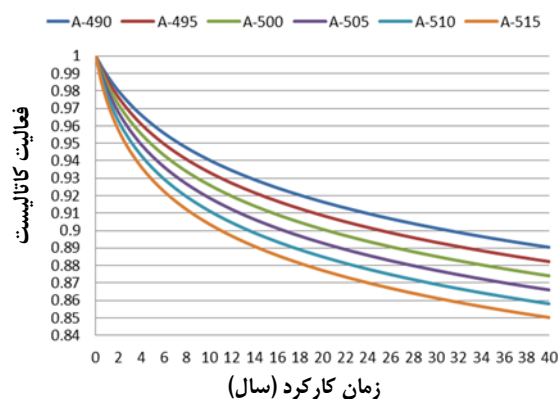


پیش‌بینی کرده‌اند، به‌طور کامل قابل قبول باشد. البته اگر زمان دوره‌های اول و دوم کارکرد واحد به این مقادیر افزوده شود، عمر نهایی کاتالیست در این دو حالت، ۲۲ و ۳۰ سال برآورد می‌شود.

عدد اکتان در خروجی واحد در شرایط EOR چقدر در نظر گرفته می‌شود، با حل مدل‌سازی انجام‌شده، مقدارهای متفاوت عمر کاتالیست به دست می‌آید. در جدول ۱۰ این حالت‌ها ارائه شده است. با توجه به داده‌های آزمون‌های کارکردی، به نظر می‌رسد حالت‌های ۳ و ۴ که عمر کاتالیست را به ترتیب ۱۶ و ۲۳ سال

جدول ۱۰ حالت‌های متفاوت عمر محاسبه‌شده کاتالیست تبدیل پالایشگاه اصفهان

شماره حالت	کمینه قابل قبول عدد اکتان	فعالیت کاتالیست	عمر محاسبه‌شده (روز)	عمر نهایی (روز)	عمر محاسبه‌شده (سال)	عمر نهایی (سال)
۱	۹۱	۰٫۹۱۶۲۳	۲۶۱۳	۴۹۸۶	۷٫۲	۱۳٫۷
۲	۹۰	۰٫۹۰۱۳۹	۳۸۹۳	۶۲۶۶	۱۰٫۷	۱۷٫۲
۳	۸۹	۰٫۸۸۶۳۸	۵۷۶۲	۸۱۳۵	۱۵٫۸	۲۲٫۳
۴	۸۸	۰٫۸۷۱۲۱	۸۵۱۹	۱۰۸۹۲	۲۳٫۳	۲۹٫۸
۵	۸۷	۰٫۸۵۵۸۶	۱۲۶۳۴	۱۵۰۰۷	۳۴٫۶	۴۱٫۱
۶	۸۶	۰٫۸۴۰۳۳	۱۸۸۴۶	۲۱۲۱۹	۵۱٫۶	۵۸٫۱

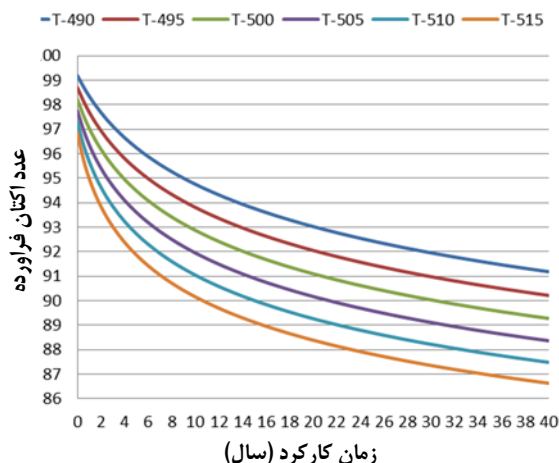


شکل ۸ تغییرهای فعالیت کاتالیست در دماهای ثابت

#### بررسی اثر دما و زمان بر فعالیت کاتالیست و عدد اکتان خروجی واکنشگاه

پیش از این گفته شد که فعالیت کاتالیست‌ها تابع دمای ورودی به واکنشگاه و زمان کارکرد آن است. همچنین، کیفیت فرآورده خروجی واکنشگاه نیز که اثر خود را در عدد اکتان خروجی نشان می‌دهد، تابعی از دمای ورودی واکنشگاه و زمان کارکرد است. در شکل‌های ۸ و ۹ اثر این دو متغیر عملیاتی بر فعالیت و عدد اکتان خروجی واحد تبدیل پالایشگاه نفت اصفهان به روشنی نمایش داده شده است. از این دو منحنی می‌توان برای تصمیم‌گیری‌های متفاوت کارکردی واحد و همچنین، آموزش کارکنان فنی واحد تبدیل با کاتالیست R62 استفاده کرد.

تجزیه وردایی و همچنین، مقایسه مقدارهای عدد اکتان آزمون‌های کارکردی با عدد اکتان پیش‌بینی‌شده با مدل، درستی نتیجه‌های مدل‌سازی و همخوانی آن‌ها با داده‌های آزمون‌های کارکردی به اثبات رسید. میانگین انحراف مطلق اعداد اکتان برای آزمون‌های کارکردی دوره سوم و چهارم و پنجم به ترتیب معادل ۰٫۷۸، ۰٫۸۴ و ۰٫۹۹ محاسبه شد. میانگین انحراف مطلق اعداد اکتان برای ۶۲ آزمون کارکردی معادل ۰٫۸۵۶ به دست آمد. حالت‌های متفاوت برای تعیین عمر نهایی کارکرد کاتالیست تبدیل با استفاده از مدل‌سازی به دست آمد. براین‌پایه، اگر کمینه عدد اکتان قابل قبول در دمای EOR معادل ۸۹ در نظر گرفته شود، این کاتالیست می‌تواند ۸۱۳۴ روز کار کند که به تقریب برابر با ۲۲/۳ سال می‌شود. در صورتی که کمینه عدد اکتان قابل قبول در دمای EOR معادل ۸۸ در نظر گرفته شود، این کاتالیست می‌تواند ۱۰۸۹۲ روز کار کند که حدود ۳۰ سال می‌شود.



شکل ۹ تغییرهای عدد اکتان فرآورده واکنشگاه تبدیل در دماهای ثابت

## نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، با در نظر گرفتن یک واکنش برگشت-ناپذیر افزایش عدد اکتان فرآورده واکنشگاه تبدیل پالایشگاه اصفهان مدل‌سازی شد. با داده‌های شش دوره کاری آزمون‌های کارکردی انجام‌شده، پیش‌بینی مقادیر عامل‌های مدل، جدول

## مراجع

- [1] Nauman EB. Chemical reactor design optimization and scale up. New York: MacGraw – Hill; 2002.
- [2] Froment GF, Bischoff KB, De Wilde J. Chemical Reactor Analysis and Design. 3<sup>rd</sup> edition. USA: John Wiley & Sons Inc; 2011.
- [3] Rahmatullah R, Putri RW, Mahendra B, Arofi HT, Hadi CS. Catalyst lifetime analysis for high-temperature shift converter (104-D1) at urea factory. CHEESA. 2023;6(2):76-84. doi: 10.25273/cheesa.v6i2.15986.76-84
- [4] Liang Y, Zhang Y. Data-driven approaches for predicting catalyst performance in CO<sub>2</sub> hydrogenation. Journal of Computing and Electronic Information Management. 2024;14(2):80-86. doi: 10.54097/2c9dk233
- [5] Hamad KI, Humadi JI, Issa YS, Ghani SA, Ahmed MA, Hassan AA. Enhancement of activity and lifetime of nano-iron oxide catalyst for environmentally friendly catalytic phenol oxidation process. Cleaner Engineering and Technology. 2022;11:100570. doi: org/10.1016/j.clet.2022.100570
- [6] De Pauw RP, Froment GF. Deactivation of the platinum reforming catalyst in a tubular reactor. Chemical Engineering science. 1975;60:789- 801. doi: org/10.1016/0009-2509(75)80043-1
- [7] Froment GF. Modeling of catalyst deactivation by coke formation. In: Bartholomew CH, But JB, editors. Catalyst deactivation. Netherlands: Elsevier Science Publishers; 1991. p. 53-58.
- [8] Froment GF. Coke formation in catalytic processes: Kinetics and catalyst deactivation. In: Bartholomew CH, Fuentes GF, editors. Catalyst Deactivation. Netherlands: Elsevier Science Publishers; 1997. p. 53-68.

- [9] Ancheyta JJ, and Isunza FL. Analysis of deactivation models based on time-on-stream (TOS) theory for fluid catalytic cracking process. *Journal of the Mexican Chemical Society*. 2000;44(3):183-187.
- [10] Lapinski M, Baird L, James R. UOP Platforming Process, Chapter 4.1. In: Myers RA, editor. *Handbook of Petroleum Refining Processes*. New York: McGraw-Hill Companies; 2004. p. 4.1-4.31
- [11] Kelly J. Reforming reformate octane measurement. *HYDROCARBON ENGINEERING*. 2002;9:48-51.
- [12] Rashidzadeh M, Ahmad A, Sadighi S. Studying of catalyst deactivation in a commercial hydrocracking process (ISOMAX). *Journal of Petroleum Science and Technology*. 2011;1(1):46-54. doi: [org/10.22078/jpst.2010.26](https://doi.org/10.22078/jpst.2010.26)
- [13] Azarpour A, Alwi SRW. Prediction of industrial catalysts deactivation rate using first principle model and operating data. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 2017;21(1):204-212. doi: [org/10.17576/mjas-2017-2101-24](https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2101-24)
- [14] Arani HM, Shirvani M, Safdarian K, Dorostkar E. Lumping procedure for a kinetic model of catalytic naphtha reforming. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2009;26(4):723-732.
- [15] Seif Mohaddecy R, Sadighi S. Predicting catalyst lifetime. *Petroleum Technology Quarterly*. 2013;1000840:1-8.
- [16] Birtill JJ. Systematic Procedures for interpretation and modeling of catalyst deactivation using integral fixed-bed reactors. *I & EC Research*. 2011;50:3145-3158. doi: [org/10.1021/ie101481y](https://doi.org/10.1021/ie101481y)
- [17] Krishnaswamy S, Kittrell JR. Analysis of temperature-time data for deactivating catalysts. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*. 1979;18(N3):399-403.
- [18] Bartholomew CH, Farrauto RJ. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. USA: John Wiley & Sons; 2006. doi: [10.1002/9780471730071](https://doi.org/10.1002/9780471730071)



## Prediction of the total lifetime of the catalytic reforming catalyst for Isfahan refinery using test run data

**A. Irandoukht**

Retired Assistant Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

**Abstract:** Catalytic reforming catalysts in petroleum refineries and petrochemical complexes decline their activities due to coke formation on the pores of the catalysts with time on stream. Finally, after several cycles of regeneration and operation, the catalyst has to be replaced. In this research, an irreversible reaction of increasing the octane number of the reforming reactor product was modeled. Also, the rate of deactivation was considered as a power law function. The rate constants of both main reaction and deactivation were assumed to be Arrhenius functions of temperature. The data of the test runs of Isfahan refinery for four cycles were collected. After estimating the parameters of the model, comparing the analysis of variance table, and also comparing the octane number of the test runs against the octane number predicted by the model, the accuracy of the modeling results and their matching with the test run data were proved. The average absolute deviation of octane numbers for all 62 test runs was equal to 0.856. Different scenarios to determine the final operating life of the reforming catalyst were obtained using modeling results. Therefore, by considering the minimum acceptable research octane number at EOR temperature to be equal to 89, this catalyst can work for 8134 days, which is almost equal to 22.3 years. If the minimum acceptable research octane number was to be 88, the life of the catalyst would increase to around 30 years. In addition, the family curves of activity and research octane number at constant temperatures with respect to time on stream were developed for catalytic reforming catalyst.

**Key words:** Catalytic reforming process, Deactivation of the reforming catalyst, Coke deposition, Prediction of the final lifetime of catalyst, Test run data.