

بررسی آزمایشگاهی تشکیل کک

در ساختار کاتالیست صنعتی Pd-Ag/ α -Al₂O₃

پوریا پاکدامن، علی حفیظی*، محمدرضا رحیم پور**

بخش مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

علی درویشی، اکبر بوالحسنی

بخش تحقیق و توسعه، پتروشیمی جم، منطقه ویژه انرژی جم، عسلویه، ایران

چکیده: تشکیل کک یکی از مهم‌ترین عامل‌های غیرفعال شدن بسیاری از کاتالیست‌های صنایع پالایش و پتروشیمی است. در این پژوهش به بررسی تشکیل کک در ساختار کاتالیست Pd-Ag/ α -Al₂O₃ با نام تجاری G58C پرداخته شده است. بدین منظور عامل‌های گوناگون هیدروکربنی شامل تولوئن، زایلن، بنزن، پروپیلن و روغن سبز در شرایط عملیاتی گوناگون شدت جریان ورودی، دما و زمانی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین کاتالیست تازه و کک دار شده توسط آزمون‌های تعیین مشخصات گوناگونی مانند FT-IR، FE-SEM و TGA مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد این کاتالیست به دلیل میزان اسیدیته‌ی سطحی کم، تمایل زیادی برای تشکیل کک ندارد. همچنین نتیجه‌ها بیانگر تشکیل رسوب زیاد با استفاده از روغن سبز به دلیل شکست دما بالای ترکیب‌های سنگین در ساختار کاتالیست می‌باشد.

واژگان کلیدی: غیرفعال شدن کاتالیست، کک، هیدروژنه کردن استیلن به اتیلن، روغن سبز.

KEYWORDS: Deactivation catalyst, coke, Hydrogenation of acetylene to ethylene, Green oil.

مقدمه

غیرفعال شدن کاتالیست ممکن است خیلی سریع رخ دهد. رسوب کک بر روی ساختار کاتالیست، به‌عنوان یکی از دلایل اصلی کاهش عملکرد در راکتورهای پتروشیمی شناخته می‌شود [۲،۳]. هیدروژناسیون انتخابی استیلن بر روی کاتالیست پالادیم روشی تجاری برای حذف استیلن در جریان‌های خوراک اتیلن در تولید پلی‌اتیلن می‌باشد، زیرا استیلن به‌عنوان سم کاتالیست‌های پلیمریزاسیون عمل می‌کند [۴،۵]. عیب‌های فعلی کاربرد کاتالیست‌های Pd-Ag/ α -Al₂O₃ در هیدروژناسیون انتخابی مدت زمان کوتاه چرخه‌ی ایجاد شده (غیر فعال شدن سریع) به علت تشکیل روغن سبز و رسوب کک

یکی از مهم‌ترین عامل‌های اقتصادی بودن و گسترش یک کاتالیست در مقیاس صنعتی، طول عمر یا به عبارتی سرعت غیرفعال شدن آن است. کاتالیست‌ها با توجه به فرایند مورد استفاده، در اثر غیرفعال شدن با سرعت‌های متفاوتی کارایی خود را از دست می‌دهند. غیرفعال شدن کاتالیست‌ها به عامل‌های متفاوتی مانند واکنش‌های ناخواسته موازی و سری، مسموم شدن نقاط فعال کاتالیستی با مواد آلاینده‌ی موجود در خوراک ورودی و بسته شدن روزنه‌ها با کک تشکیل شده در طی واکنش در اثر شکست یا میعان فراورده‌ها و یا خوراک اتفاق می‌افتد [۱]. در مکانیسم رسوب کک،

*Email: Hafizi@shirazu.ac.ir & Rahimpour@shirazu.ac.ir

**عهده‌داران مکاتبات

بررسی‌های گذشته نشان می‌دهد منشا کک تشکیل شده در فرایند تبدیل انتخابی استیلن، روغن سبز می‌باشد. یکی از مهم‌ترین دلیل‌های کاهش عمر مفید کاتالیست Pd-Ag/ α -Al₂O₃ افزایش دمای بستر کاتالیستی در فرایند احیا و بسته شدن روزنه‌های پایه‌ی کاتالیست افزون بر تخریب داخلی ساختار می‌باشد. این افزایش به دلیل سوختن کک در مرحله‌ی هوا دهی کاتالیست اتفاق می‌افتد. بدین منظور میزان کک تشکیل شده در کاتالیست و دلیل اصلی تشکیل آن در ساختارهای کاتالیستی گوناگون در سال‌های گذشته مورد بررسی قرار گرفته است. در سال ۱۹۹۱ میلادی مگنوکس^۲ و همکاران^۱ در پژوهشی دیگر کک‌دار شدن، پیری و احیای کاتالیست زئولیت HY را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نرخ تشکیل و ترکیب درصد ترکیب‌های کربن‌دار (کک) که مسئول غیرفعال شدن یک ترکیب بسیار پایدار زئولیت HY در موقع تبدیل تولوئن بودند را در بازه دمایی ۱۲۰ تا ۴۵۰°C، مشخص کردند. در ۱۲۰ و ۲۰۰°C هیچ تبدیلی از تولوئن دیده نشد. در دمای ۳۵۰ و ۴۵۰°C تولوئن به انواع گوناگون هیدروکربنی تبدیل می‌شود. آن‌ها دریافتند که تشکیل کک مسئول غیرفعال کردن زئولیت در ۳۵۰ و ۴۵۰°C است، نرخ تشکیل کک با دما افزایش می‌یابد، به طوری که پس از یک ساعت از واکنش، نرخ تشکیل کک از ۲/۳ درصد وزنی در ۱۲۰°C به ۹/۲ درصد وزنی در ۴۵۰°C افزایش یافت [۱۴،۱۵]. سانگ‌جنگ‌جونگ^۳ و همکاران^۳ احیای کاتالیست کک‌دار شده زئولیت H-ZSM-5 در طی فرایند تبدیل اتیل‌بنزن را مطالعه کردند. آن‌ها برای کک‌دار کردن کاتالیست تازه از یک میکرو راکتور بستر ثابت با جریان پیوسته استفاده کردند. نمونه‌ی کک‌دار شده‌ی اولیه از واکنش disproportionation اتیل‌بنزن (EB) در دمای ۳۳۰°C با سرعت فضایی ۰/۵۲ h⁻¹ و نسبت مولار N₂/EB برابر ۲ برای مدت ۸ روز، انجام شد. مقدار کلی غلظت کک به دست آمده از نمونه اصلی کک شده برابر ۱۴/۵ درصد وزنی بود [۱۶،۱۷]. در سال ۲۰۰۲ میلادی رن و همکاران^۴ یک سری از کاتالیست‌های ریفورمینگ نفتا از مرحله‌های گوناگون غیرفعال شدن (کک‌دار شدن) و فرایندهای احیا (حذف کک) به وسیله NMR را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها از گونه‌های فعال کاتالیستی Pt و Re نهش یافته بر Al₂O₃ استفاده کردند. در اینجا کک با عبور تولوئن (به عنوان نمونه‌ی هیدروکربنی) از یک بستر ثابت در فشار کلی ۶-۱۰ bar و دمای ثابت ۵۴۰°C رسوب کرد. بیشینه مقدار کک به دست آمده به این روش به تقریب ۱۶ درصد وزنی بود [۱۸].

است که باعث مسدود شدن سایت‌های فعال و محدود کردن توزیع استیلن بر روی سطح کاتالیست می‌شود [۶،۷]. حذف استیلن و رساندن غلظت آن به کم‌تر از ۱ ppm توسط هیدروژناسیون انتخابی استیلن انجام می‌شود [۶،۸]. در فرایند هیدروژناسیون انتخابی استیلن به‌طور معمول چهار واکنش زیر اتفاق می‌افتد:



در واکنش (۱) که یک واکنش برگشت‌ناپذیر است، استیلن توسط هیدروژناسیون انتخابی به اتیلن تبدیل می‌شود. واکنش‌های (۲) و (۳) واکنش‌های ناخواسته‌ای هستند که به ترتیب در آن‌ها اتیلن و استیلن به اتان هیدروژنه شده‌اند. سرانجام روغن سبز به‌عنوان یکی از مهم‌ترین عامل‌های غیرفعال کننده در واکنش (۴) آمده است [۲،۹]. روغن سبز دارای ترکیب هیدروکربن‌های C₄ و سنگین‌تر بوده و از استیلن به وجود می‌آید. به طوری که مقدار روغن سبز تشکیل شده تابعی از مقدار استیلن تبدیل شده است. بسیاری از پژوهشگران بر این باورند که عامل اصلی شکل دهنده‌ی همه‌ی انواع روغن سبز تولید شده در هیدروژناسیون انتخابی استیلن، ۱ و ۳ بوتادین است. غیرفعال شدن کاتالیست توسط روغن سبز یک مشکل اصلی در نسبت‌های بسیار کم هیدروژن به استیلن می‌باشد. افزون بر این، مقدار تشکیل روغن سبز تشکیل شده مربوط به اسیدیته‌ی سطح پایه، اندازه بلورهای پالادیم، میانگین اندازه روزنه‌ها و توزیع اندازه‌ی منافذ، محتوای آب خوراک و دماهای بالاتر عملیاتی است. نتیجه‌ی نهایی تشکیل روغن سبز سنگین، کوتاه شدن طول چرخه‌ی کاتالیست و کاهش انتخاب پذیری آن است. بدون حضور استیلن روغن سبز تشکیل نمی‌شود [۱۰]. استیلن در اثر واکنش‌های هیدروپلیمریزاسیون^۱ باعث تشکیل مخلوط‌های سنگین مایع (روغن سبز) و یا رسوب گونه‌های کربنی بر سطح کاتالیست می‌شود [۱۱]. الگمیریزاسیون در مرحله‌ی اول از روش دیمیریزاسیون استیلن روی مکان‌های فعال پالادیم اتفاق می‌افتد و سپس در مکانیسم‌های پلیمریزاسیون به مولکولی با ترکیب‌های سنگین تبدیل می‌شود [۱۲،۱۳].

(۱) Hydropolymerisation

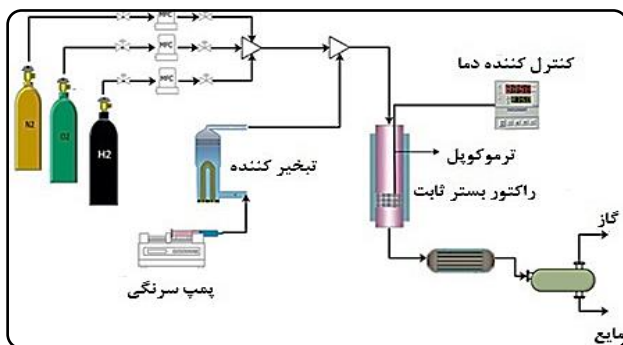
(۳) Sung-Jeng Jong

(۲) Magnoux

(۴) Ren

جدول ۱ - پارامترهای گوناگون بررسی شده در کک دار کردن کاتالیست‌ها

متغیرهای عملیاتی				بازه تغییرهای پارامترهای عملیاتی			
عامل کک دار کردن کاتالیست				بنزن	تولوئن	زایلین	پروپیلن روغن سبز
شدت جریان عامل کک دار کردن کاتالیست (mL/h)				۷	۱۱	۱۵	۱۹
زمان فرایند (h)				۲	۴	۶	۱۲
دمای عملیاتی کک دار کردن (°C)				۴۰۰	۴۰۰	۴۲۵	۴۵۰



شکل ۱ - شمای راکتور مورد استفاده در این فرایند

بخار شده مخلوط شده و به راکتور وارد می‌شوند. جریان خروجی از راکتور وارد یک مبدل گرمایی شده تا بتوان ترکیب‌های هیدروکربنی باقی‌مانده را با چگالش جدا نمود. نمای کلی راکتور مورد استفاده در شکل ۱ آمده است.

در همه آزمایش‌ها پیش از انجام آزمایش کک‌دار نمودن، کاتالیست‌ها تحت جریان هیدروژن کاهش می‌یافت. بدین منظور در هر آزمایش، ۵ گرم کاتالیست تازه در لوله راکتور بارگذاری شد. دمای بستر کاتالیستی تحت جریان نیتروژن با شدت جریان ۱۰۰ mL/min به ۴۰۰°C رسانده شد. سپس در همین دما مخلوط نیتروژن و هیدروژن با شدت جریان های ۱۰۰ و ۲۰ میلی لیتر بر دقیقه به مدت ۲ ساعت از بستر گذرانده شد. کاتالیست کاهش یافته تحت گاز نیتروژن به دما و فشار مورد نظر واکنش رسیده و با توجه به شرایط مطابق جدول ۱ فرایند کک دار شدن انجام شد. زایلین، تولوئن، بنزن پروپیلن و روغن سبز به عنوان عامل تشکیل کک مورد بررسی قرار گرفتند. افزون بر آن شدت جریان تزریق ترکیب‌ها عامل کک، زمان فرایند و دما عملیاتی مورد بررسی قرار گرفته است. در انتهای فرایند، دمای بستر کاتالیستی به وسیله جریان نیتروژن تا دمای محیط کاهش یافت. میزان کک تشکیل شده در ساختار کاتالیست با استفاده از آنالیز TGA مورد بررسی قرار گرفت.

در سال ۲۰۰۳ میلادی /یوانف و همکاران^۱ تأثیر کک در اکسایش نیترو اکسیدها از بنزن به فنول (BTOP)، بر روی کاتالیست و ویژگی‌های بافت ZSM-5 را مطالعه کردند. واکنش هیدروکسیلیشن^۲ به وسیله نیترو اکسیدها در ۴۰۰°C در یک راکتور جریان بستر ثابت با استفاده از ۱ گرم کاتالیست و نرخ کلی جریان ۱۲۰ mL/min (سرعت فضایی 3600 h^{-1}) انجام شد. ترکیب درصد خوراک $5 \text{ N}_2\text{O}$ و ۵۰ درصد بنزن و هلیوم در تعادل بود. پس از این مرحله‌ها مقدار گوناگون کک پس از ۰/۵، ۱/۵، ۳/۹ و ۲۰ ساعت در جریان شکل گرفت. پس از ساعات‌های معین، در جریان، مخلوط واکنش را با هلیوم جایگزین کردند، دمای واکنش تا ۴۵۰°C افزایش دادند و کاتالیست به مدت ۳۰ دقیقه پاکسازی شد. آن‌ها رسوب کربنی باقی مانده در این شرایط را به عنوان کک در نظر گرفتند. بیشینه مقدار کک به دست آمده پس از ۲۰ ساعت ۳/۵٪ درصد وزنی بود [۱۹]. شایان ذکر است میزان تمایل به تشکیل کک روی این کاتالیست تاکنون به خوبی مورد بررسی قرار نگرفته است. بررسی تشکیل کک روی این کاتالیست می‌تواند کمک زیادی به بررسی تغییرهای ساختاری این کاتالیست در واکنش هیدروژن دار کردن انتخابی ترکیب‌های گوناگون نماید.

در این پژوهش به بررسی میزان تمایل کاتالیست صنعتی $\text{Pd-Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به تشکیل کک در حضور عامل‌های گوناگون تشکیل کک و شرایط عملیاتی گوناگون پرداخته خواهد شد. افزون بر این مشخصات سطحی و ساختاری کاتالیست‌ها با استفاده از روش‌های گوناگون مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

بخش تجربی

آزمون راکتوری

برای انجام آزمون‌های کک دار کردن، راکتور بستر ثابت با بدنه از جنس استیل ضدزنگ ۳۱۶ با قطر داخلی ۱۶ mm و طول ۸۰۰ mm مورد استفاده قرار گرفت. کل راکتور درون یک کوره‌ی استوانه‌ای عمودی قرار می‌گیرد. کوره دارای کنترل کننده‌ی دما با قابلیت افزایش دما تا ۸۵۰°C مورد استفاده قرار گرفت. نوع k برای تعیین دما در وسط بستر کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت. شدت جریان گازهای نیتروژن و هیدروژن (با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪) با استفاده از کنترل کننده‌ی جرمی جریان^۳ ساخت شرکت Bronkhorst، تنظیم شد. گازها پیش از ورود به راکتور با یکدیگر و همچنین با جریان ترکیب‌های هیدروکربنی که در تبخیرکننده

(۱) Ivanov

(۳) Mass Flow Controller (MFC)

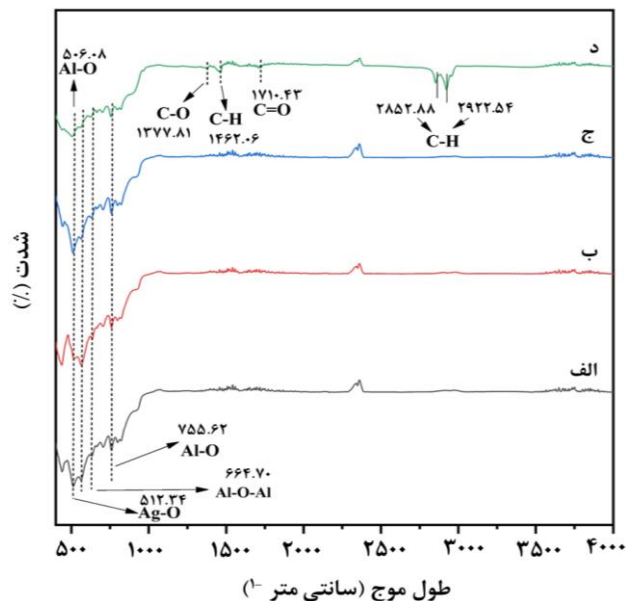
(۲) Hydroxylation

و ۲۸۵۲/۸۸ نشان دهنده پیوند کربن-هیدروژن (C-H) و همچنین پیک‌های موجود در طول موج ۱۴۶۲/۰۶، ۱۷۱۰/۴۳، ۱۳۷۷/۸۱ و ۱۳۷۷/۸۱ به ترتیب مربوط به پیوندهای C=O و C-H و C-O است، که نشان دهنده ترکیب‌های روغن سبز و همچنین کک شکل گرفته روی کاتالیست می‌باشد [۲۰]. همان‌گونه که در قسمت د این شکل نشان داده شده، مقداری از روغن سبز به صورت واکنش نداده در روزنه‌های کاتالیست قرار گرفته است. از طرفی میزان تشکیل کک تشکیل شده با استفاده از بنزن، زایلن، تولوئن و پروپیلن با استفاده از این آزمون به خوبی قابل تشخیص نمی‌باشد.

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه نازک نمونه‌های گوناگون شامل کاتالیست تازه، کاتالیست کک دار شده با پروپیلن، زایلن، بنزن، تولوئن و روغن سبز در دو بزرگنمایی ۳۵۰۰ و ۷۵۰۰۰ برابر در شکل ۳ آمده است. مقایسه این تصویرها با نمونه کاتالیست تازه به خوبی نشان دهنده تغییرهای سطحی کاتالیست پس از آزمون‌های کک دار شدن می‌باشد. به عنوان مثال، مقایسه ساختار کاتالیست کک دار شده با استفاده از روغن سبز با کاتالیست تازه به روشنی نشان دهنده تشکیل ذره‌های کک و تغییر ساختار سطحی کاتالیست است. البته در همه نمونه‌ها کمی بهم چسبیدگی ساختار پس از فرایند تشکیل کک قابل مشاهده است که می‌تواند به دلیل تشکیل ذره‌های کک و عملیات گرمایی در دمای بالا باشد.

اثر نوع عامل تشکیل کک

نوع عامل تشکیل کک مورد استفاده به عنوان یکی از متغیرهای موثر در بررسی میزان کک تشکیل شده در ساختار کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، تولوئن، زایلن، بنزن، پروپیلن و روغن سبز به عنوان ترکیب‌های مورد نظر برای تشکیل کک مورد بررسی قرار گرفت. روغن سبز به دلیل ماهیت گرانبه آن و نبود امکان تزریق آن با پمپ فشار بالا به طور جداگانه مورد بررسی قرار خواهد گرفت. دیگر ترکیب‌های مورد نظر در دمای ۴۵۰°C و فشار واکنش برابر ۱۰ bar تحت عبور مخلوطی از بخار ترکیب‌های یاد شده و نیتروژن قرار گرفت. نیتروژن با شدت جریان ۱۰۰ mL/h و ترکیب‌های ذکر شده با شدت جریان ۷ mL/h و پروپیلن نیز با توجه به دانسیته کربنی پایین‌تر نسبت به تولوئن، زایلن و بنزن با شدت جریان ۲۰ mL/h تزریق شد. نتیجه‌های میزان کک تشکیل شده در ساختار کاتالیست با استفاده از ترکیب‌ها و شرایط عملیاتی ذکر شده در شکل ۴ آمده است. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد بیش‌ترین میزان کک با استفاده از تولوئن با میزان ۰/۷۷ درصد وزنی تولید شد.



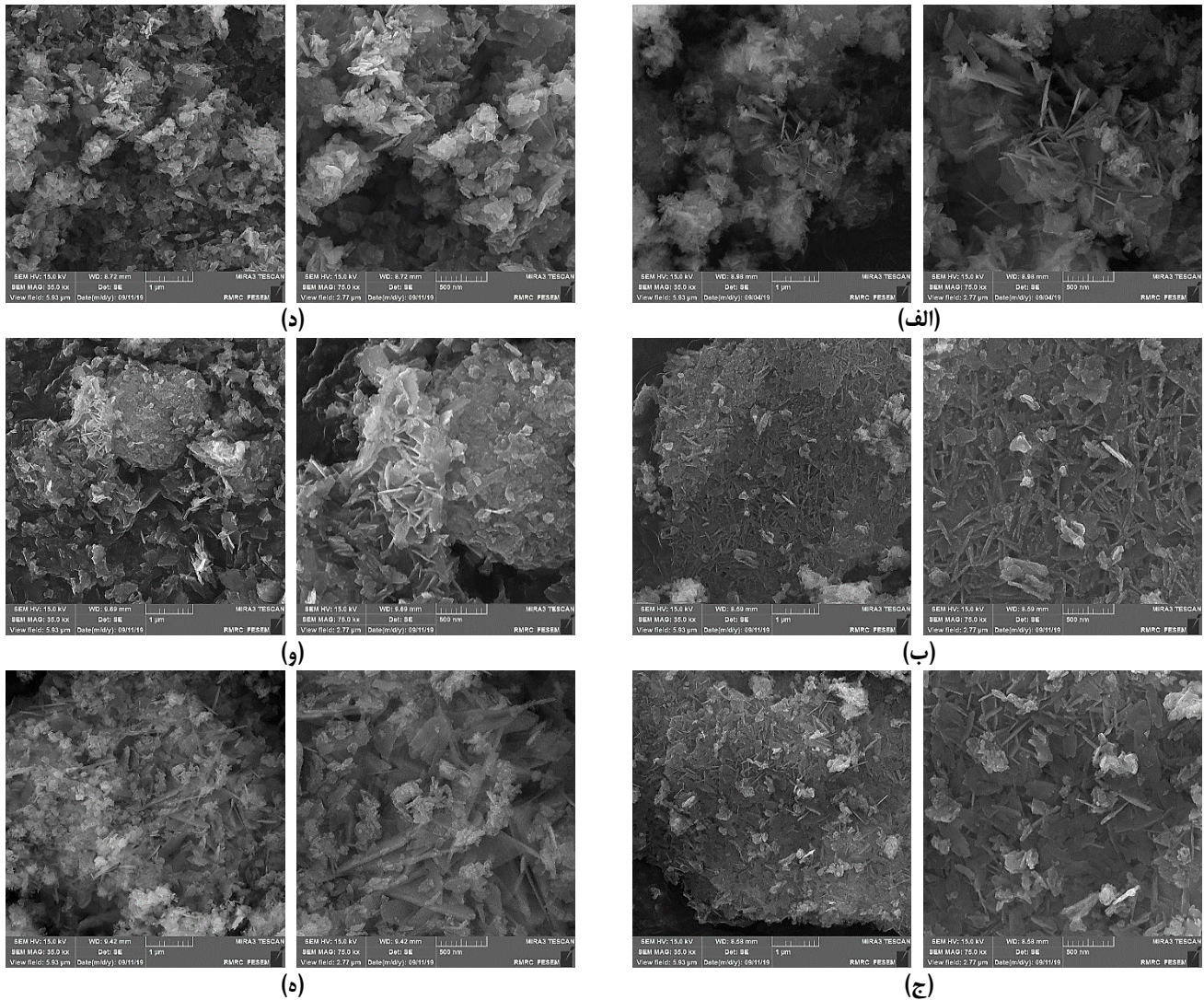
شکل ۲ - نمودار FT-IR نمونه‌های (الف) کاتالیست تازه، (ب) کک دار با روغن سبز، (ج) کک دار با تولوئن و (د) کاتالیست آغشته به روغن سبز

با توجه به ویسکوزیته‌ی بالای روغن سبز و احتمال ایجاد آسیب برای پمپ فشار بالا فرایند کک دار کردن کاتالیست با استفاده از روغن سبز با روشی دیگر انجام شد. در این روش کاتالیست‌های فعال شده تازه توسط ۴۰٪ وزنی روغن سبز آلوده شد و تحت گاز نیتروژن و بخار آب در دمای بالا قرار گرفت. طبق واکنش پیرولیز هیدروکربن‌های حلقوی موجود در روغن سبز به کک تبدیل و روی کاتالیست رسوب داد. در این فرایند کاتالیست آلوده با روغن سبز ابتدا توسط نیتروژن تا ۱۶۵°C گرم شد، سپس جریان بخار برای رساندن دما به ۴۰°C همراه با نیتروژن تزریق شد. پس از تنظیم دما به مدت مشخصی در دمای ثابت تحت مخلوط بخار و نیتروژن باقیماند و سپس بصورت مرحله مرحله بدون تزریق هوا خنک شد.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین مشخصات کاتالیست‌ها

شکل ۲ نشان دهنده‌ی آنالیز FT-IR چهار نمونه کاتالیست تازه و کاتالیست‌های کک دار شده توسط روغن سبز، تولوئن و کاتالیست آغشته به روغن سبز است. در همه نمونه‌ها پیک‌های ۷۵۵ و ۶۶۴/۵ به ترتیب مربوط به پیوندهای Al-O و Al-O-Al می‌باشد. همچنین پیک موجود در $512/34 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند نقره اکسید (Ag-O) می‌باشد، که نشان دهنده‌ی عدم تخریب نمونه در طی فرایند کک دار شدن است. در منحنی شکل ۲ د پیک‌های ۲۹۲۲/۵۴



شکل ۳ - تصویر FE-SEM از (الف) کاتالیست تازه، (ب) پروپیلن، (ج) زایلن، (د) بنزن، (ه) تولوئن و (و) روغن سبز

افزایش زمان تزریق به ۶ ساعت میزان کک تشکیل شده را تا ۱ درصد وزنی افزایش داد، درحالیکه میزان کک تشکیل شده پس از دوازده و سی و شش ساعت افزایش چندانی دیده نشد.

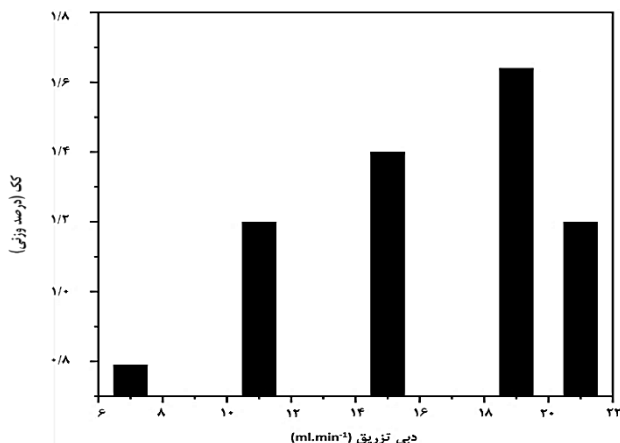
اثر شدت جریان تزریق تولوئن

با توجه به بررسی‌های انجام شده در قسمت‌های پیش، آزمون‌های جدید برای بررسی نرخ تزریق تولوئن در دمای ۴۵۰ °C و فشار ۱۰ bar برای حدود ۱۲ ساعت تزریق انجام شد. بدین منظور در شرایط ذکر شده، شدت جریان تزریق تولوئن در بازه ۷ تا ۲۱ mL/min بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ نشان‌دهنده اثر نرخ تزریق تولوئن بر میزان کک تشکیل شده است. نتیجه‌ها نشان‌دهنده افزایش میزان کک تشکیل شده از

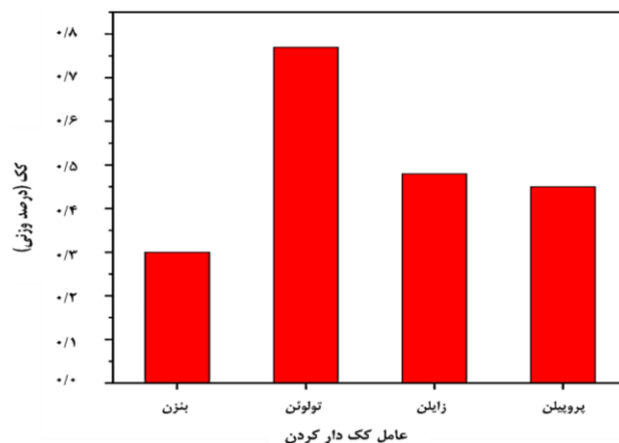
پس از آن زایلن و پروپیلن با میزان ۰/۴۸ و ۰/۴۵ درصد وزنی کک و بنزن با کم‌ترین مقدار کک و برابر ۰/۳۱ درصد وزنی قرار دارند. بنزن به دلیل ساختار پایدارتر نسبت به دیگر ترکیب‌ها میزان کک کمتری را تشکیل می‌دهد.

اثر زمان واکنش

برای بررسی اثر زمان در معرض بودن کاتالیست با تولوئن در دمای واکنش، نمونه‌ها در دمای ۴۵۰ °C مورد تست قرار گرفت. فشار عملیاتی برابر ۱۰ bar در نظر گرفته شد. با تغییر زمان تزریق تولوئن میزان تشکیل کک افزایش چشمگیری نشان داد. با افزایش زمان تزریق از ۲ ساعت به ۴ ساعت میزان کک تشکیل شده از ۰/۲۰ درصد وزنی به ۰/۸۶ درصد وزنی افزایش یافت. همچنین



شکل ۶ - اثر شدت جریان تزریق تولوئن بر میزان کک تشکیل شده



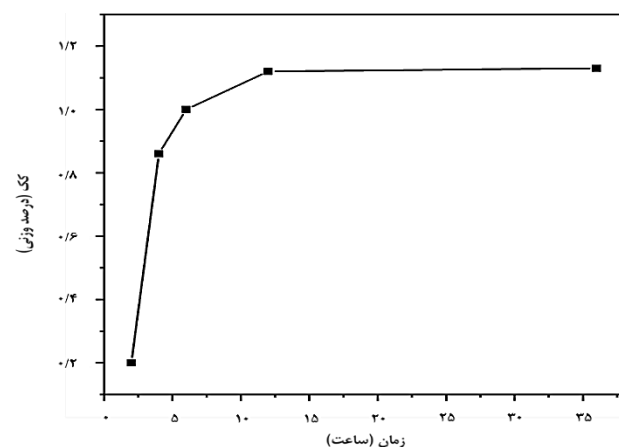
شکل ۴ - تأثیر عامل کک دار شدن بر میزان کک تشکیل شده



شکل ۷ - تصویرهای (الف) کاتالیست‌های تازه و (ب) کک دار شده با استفاده از روغن سبز در دمای ۴۵۰°C

در راکتور انجام شد. کاتالیست خروجی از راکتور بشدت سیاه رنگ بود و نتیجه‌های اولیه نشان‌دهنده‌ی تشکیل لایه‌ای از کک بر سطح کاتالیست تازه در اثر عبور بخار در دمای بالا و بدون حضور هوا داشت. این پدیده شاید در اثر ایجاد پدیده‌ی هیدرولیز در دمای بالا و بدون حضور اکسیژن اتفاق افتاده است. برای بررسی کامل‌تر این پدیده، در شرایط همانند بالا و در دماهای ثابت متفاوت کاتالیست‌های آلوده به روغن سبز مورد بررسی قرار گرفت. دمای مرحله ثابت تحت جریان بخار در دمای ۴۵۰°C مورد بررسی قرار گرفت. عکس‌های اولیه‌ی کاتالیست خروجی از راکتور نشان‌دهنده‌ی تشکیل لایه سیاه رنگ بر سطح کاتالیست با استفاده از روغن سبز بود (شکل ۷).

همچنین برای بررسی بهتر، نتیجه‌های به دست آمده میزان کک تشکیل شده در شکل ۸ و جدول ۲ آمده است. شکل ۸ نشان‌دهنده‌ی آزمون TGA دو نمونه کاتالیست کک‌دار شده با استفاده از تولوئن و روغن سبز در شرایط بهینه می‌باشد. میزان کک تشکیل شده در روش نوین و با استفاده از روغن سبز برابر ۲/۳۶ و با شرایط بهینه با استفاده از تولوئن کمتر از نصف می‌باشد.

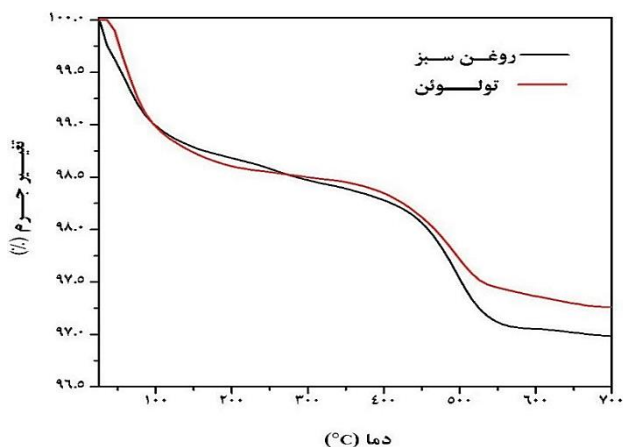


شکل ۵ - اثر زمان تزریق ترکیب عامل تشکیل کک در فرایند کک دار شدن بر میزان کک تشکیل شده

حدود ۰/۷۹ با تزریق تولوئن با شدت جریان ۷ mL/min تا حدود ۱/۶۴ درصد وزنی در شدت جریان ۱۹ mL/min است. با افزایش بیش‌تر نرخ تزریق تولوئن کاهش میزان کک تشکیل شده دیده شد که می‌تواند به دلیل کاهش زیاد زمان ماند یا چگالش بخشی از تولوئن روی کاتالیست و جلوگیری از تماس مناسب تولوئن با کاتالیست‌ها باشد. همچنین نوسان ناگهانی دما در شدت جریان بالاتر از ۱۹ mL/min گواه حدس دوم می‌باشد.

کک دار شدن با روغن سبز

با توجه به ویسکوزیته‌ی بالای روغن سبز و احتمال ایجاد آسیب برای پمپ فشار بالا فرایند کک دار کردن کاتالیست با استفاده از روغن سبز بر اساس توضیح‌های داده شده در قسمت مواد و روش‌ها با آغشته کردن کاتالیست به روغن سبز و در شرایط احیای کاتالیست



شکل ۸ - آزمون TGA دو نمونه کاتالیست کک‌دار شده با استفاده از تولوئن و روغن سبز در شرایط بهینه

شده هستند. افزون بر آن با افزایش بیش از اندازه زمان واکنش، کک تشکیل شده روی سایت‌های فعال کاتالیست افزایش چشمگیری نشان نداد. دلیل ثابت ماندن میزان کک تشکیل شده با افزایش زمان به بیش از ۱۲ ساعت، سایت‌های اسیدی محدود کاتالیست G58C، سطح تماس کم و دمای پایین واکنش تشکیل کک در حضور تولوئن است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۳۱

جدول ۲ - مقایسه میزان کک تشکیل شده در ساختار کاتالیست با استفاده از تولوئن و روغن سبز

میزان کک تشکیل شده (wt.%)	عامل تشکیل کک
۲/۳۶	روغن سبز
۱/۱۲	تولوئن

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نخست به بررسی میزان تمایل کاتالیست صنعتی $\text{Pd-Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ برای تشکیل کک با استفاده از ترکیب‌های شیمیایی متفاوت و همچنین شرایط عملیاتی گوناگون پرداخته شد. نتیجه‌های اولیه نشان داد این کاتالیست با نام تجاری G58C با توجه به میزان اسیدیته‌ی سطحی کم، تمایل زیادی برای تشکیل کک ندارد. با این وجود میزان کک تشکیل شده در این کاتالیست پس از یک دوره‌ی فرایندی چشمگیر است. بررسی کامل‌تر فرایند احیا نشان داد، روغن سبز موجود در راکتور در فرایند بازیابی به عنوان عامل اصلی تشکیل کک در بستر کاتالیستی می‌باشد. نتیجه‌های به‌دست آمده در آزمون‌های کک‌دار کردن کاتالیست تازه نشان داد، عامل‌های گوناگونی مانند عامل تشکیل کک، شدت جریان ترکیب تزریق شده و زمان عملیاتی تأثیر چشمگیری بر میزان کک تشکیل شده در ساختار کاتالیست مورد استفاده داشتند. از بین عامل‌های ذکر شده، نوع عامل ایجاد کک و شدت جریان تزریق آن دارای بالاترین اثر بر میزان کک تشکیل

مراجع

- [1] Argyle M., Bartholomew C., "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review", *Catalysts*, **5(1)**: 145-269 (2015).
- [2] Ravanchi M.T., Sahebdehfar S., *Pd-Ag/Al₂O₃ Catalyst: Stages of Deactivation in Tail-End Acetylene Selective Hydrogenation*, *Appl. Catal.*, **525**: 197-203 (2016).
- [3] Mosafer M., Hafizi A., Rahimpour M.R., Bolhasani A., *Optimization of Regeneration Protocol for Pd/Ag/ α -Al₂O₃ Catalyst of the Acetylene Hydrogenation Process using Response Surface Methodology*, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **34**: 1382-1391 (2016).
- [4] Komhom S., Mekasuwandumrong O., Praserttham P., Panpranot J., *Improvement of Pd/Al₂O₃ Catalyst Performance in Selective Acetylene Hydrogenation Using Mixed Phases Al₂O₃ Support*, *Catal. Comm.*, **10(1)**: 86-91 (2008).
- [5] Lamb R.N., Ngamsom B., Trimm D.L., Gong B., Silveston P.L., Praserttham P., *Surface Characterisation of Pd-Ag/Al₂O₃ Catalysts for Acetylene Hydrogenation Using an Improved XPS Procedure*, *Appl. Catal. A: General*, **268(1)**: 43-50 (2004).

- [6] Pachulski A., Schödel R., Claus P., [Performance and Regeneration Studies of Pd–Ag/Al₂O₃ Catalysts for the Selective Hydrogenation of Acetylene](#), *Appl. Catal. A: General*, **400(1)**: 14-24 (2011).
- [7] Dehghani O., Rahimpour M.R., Shariati A., [An Experimental Approach on Industrial Pd-Ag Supported \$\alpha\$ -Al₂O₃ Catalyst used in Acetylene Hydrogenation Process: Mechanism, Kinetic and Catalyst Decay](#), *Processes*, **7(3)**: 136 (2019)
- [8] Lee S., “[Partial Catalytic Hydrogenation of Acetylene in Ethylene Production](#)”, *Chemical & Biomolecular Engineering* 9 (2004).
- [9] Sahoo M., Rahimpour M.R., Khorram M., [Fine-Tuning Synthesis and Characterization of Mono-Sized H-Beta Zeolite-Supported Palladium-Iridium Nanoparticles and Application in the Selective Hydrogenation of Acetylene](#), *Catalysts*, **7(11)**: 343-374 (2017).
- [10] Bos A., Westerterp K., [Mechanism and Kinetics of the Selective Hydrogenation of Ethyne and Ethene](#), *Chem. Eng. Process*, **32(1)**: 1-7 (1993).
- [11] Larsson M., Jansson J., Asplund S., [The Role of Coke in Acetylene Hydrogenation on Pd/ \$\alpha\$ -Al₂O₃](#), *J. Catal.*, **178(1)**: 49-57 (1998).
- [12] Mohundro E.L., “[Overview on C2 and C3 Selective Hydrogenation in Ethylene Plants](#)”, *15th Ethylene Produces Conference*, New Orleans, LA, (2003).
- [۱۳] ولی پور، س.، کمیلی س.، تخت روانچی، م.، [ارزیابی کارایی مدل سینتیکی گودینز در پیش‌بینی غیرفعال‌شدن کاتالیست هیدروژناسیون انتخابی استیلن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، \(۱\) ۳۵: ۸۳ تا ۸۹ \(۱۳۹۵\)](#).
- [14] Magnoux P., Cartraud P., Mignard S., Guisnet M., [Coking, Aging, and Regeneration of Zeolites: II. Deactivation of HY Zeolite during n-Heptane Cracking](#), *J. Catal.*, **106(1)**: 235-241 (1987).
- [15] Magnoux P., Canaff C., Machado F., Guisnet M., [Coking, Aging, and Regeneration of Zeolites XIII. Composition of the Carbonaceous Compounds Responsible for the Deactivation of a USHY Zeolite during Toluene Disproportionation](#), *J. Catal.*, **134(1)**: 286-298 (1992).
- [16] Chen W.H., Jong S.J., Pradhan A., Lee T.Y., Wang I., Tsai T.C., et al. [Coking and Deactivation of H-ZSM-5 Zeolites during Ethylbenzene Disproportionation: I. Formation and Location of Coke](#), *J. Chin. Chem. Society*, **43(4)**: 305-313 (1996).
- [17] Jong S.-J., Pradhan A.R., Wu J.-F., Tsai T.-C., Liu S.-B., [On the Regeneration of Coked H-ZSM-5 Catalysts](#), *J. Catal.*, **174(2)**: 210-218 (1998).
- [18] Ren X.H., Bertmer M., Stapf S., Demco D.E., Blümich B., Kern C., et al. [Deactivation and Regeneration of a Naphtha Reforming Catalyst](#), *Appl. Catal. A: General*, **228(1)**: 39-52 (2002).
- [19] Ivanov D.P., Sobolev V.I., Panov G.I., [Deactivation by Coking and Regeneration of Zeolite Catalysts for Benzene-to-Phenol Oxidation](#), *Appl. Catal. A: General*, **241(1)**: 113-121 (2003).
- [20] Wen T., Wu X., Tan X., Wang X., Xu A., [One-Pot Synthesis of Water-Swellable Mg–Al Layered Double Hydroxides and Graphene Oxide Nanocomposites for Efficient Removal of As\(V\) from Aqueous Solutions](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5(8)**: 3304–3311 (2013).