

احیای کاتالیست خارج راکتوری فرآیند هیدروکراکینگ گازوییل خلاء

سپهر صدیقی^{1*}، سید رضا سیف محدثی²، حمید قصاب زاده³

¹دکترای مهندسی شیمی (عضو هیئت علمی، استادیار)، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده کاتالیست
²کارشناسی ارشد مهندسی شیمی (عضو هیئت علمی، مربی)، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده کاتالیست
³کارشناسی ارشد مهندسی شیمی (پژوهنده ارشد)، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده کاتالیست
 دریافت: 95/2/9 پذیرش: 95/11/30

چکیده

در فرآیندهای صنعتی با گذشت زمان، فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست برای تولید محصولات اصلی، کاهش می‌یابد. در نتیجه برای حفظ بازدهی، کیفیت محصول و ایمنی، بعد از مدت زمان معینی، توقف فرآیند برای جایگزینی یا احیای کاتالیست، امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. روش بازیابی فعالیت کاتالیست، به دو روش احیای داخلی و خارجی، قابل انجام است. در این تحقیق، برای بررسی روش احیای خارجی، کاتالیست مستعمل فرآیند هیدروکراکینگ یکی از پالایشگاه‌های کشور، در تجهیز آزمایشگاهی ساخته شده در پژوهشگاه صنعت نفت، احیای خارجی شده و با کاتالیست‌های احیای داخلی در مقیاس صنعتی و همچنین با کاتالیست‌های نو و مستعمل، مقایسه گردیدند. نتایج نشان می‌دهند که کاتالیستی که در خارج راکتور احیا گردیده در مقایسه با احیای داخل راکتور، دارای مقداری یکسان از گوگرد و فلزات بوده اما دارای کک کم‌تری است که مسلماً بر فعالیت آن تاثیر به‌سزایی دارد. به‌علاوه نتایج نشان می‌دهند که کاتالیست احیا شده در خارج راکتور از لحاظ مقاوت خردشوندگی افت ناچیزی داشته است. از این‌رو، دقت و ملاحظات در حین تخلیه و بارگذاری در راکتور احیا، در حفظ مقاومت کاتالیست، امری ضروری است.

کلمات کلیدی: احیای خارجی، فعالیت کاتالیست، گازوییل خلاء، هیدروکراکینگ

مقدمه

پالایشگاه‌ها به‌عنوان یکی از صنایع راهبردی در کشور، نقش اصلی را در تأمین حامل‌های انرژی ایفا می‌کنند. این صنایع با دریافت نفت خام و تبدیل آن به محصولات باارزشی همچون بنزین، گازوییل و نفت کوره، صنعتی کلیدی در توسعه کشور به شمار می‌آیند. کاتالیست عنصر اصلی و کلیدی در فرآیندهای پالایشگاهی

* sadighis@ripi.ir



است که بر اقتصاد و محیط زیست این صنعت تأثیرگذار است. با گذشت زمان از بارگذاری کاتالیست در فرآیند، فعالیت کاتالیست به مرور تحلیل رفته تا جایی که برای حفظ بازدهی، کیفیت محصول و ایمنی فرآیند لازم است تا فرآیند متوقف گردد. در فرآیندهایی که در آن ها طراحی راکتور به صورت بستر ثابت در نظر گرفته شده، عمر کاتالیست (پایان سیکل) از حداقل 6 ماه تا حدود 3 سال به طول می‌انجامد [1]. مطالعات نشان می‌دهند که نیاز به کاتالیست در فرآیندهای پالایشگاهی از سال 2007، 2/8 درصد رشد سالانه داشته که در سال 2007 برای کاتالیست‌های فرآیند هیدروتربیتینگ¹ و هیدروکراکینگ² به ترتیب 897 و 132 میلیون دلار هزینه تأمین تخمین زده شده است [2]. در نتیجه استفاده مجدد از کاتالیست و حداکثر استفاده از آن به‌عنوان یک ضرورت اقتصادی در فرآیندهای پالایشی به نظر می‌رسد.

یکی از روش‌های استفاده از کاتالیست مصرف‌شده در پایان دوره کاری، رساندن کاتالیست به حدود بازدهی اولیه است که عملیات احیا³ نامیده شده و به صورت احیای داخل راکتوری⁴ و احیای خارج راکتوری⁵ قابل انجام است. مشکل اصلی در احیای داخل راکتور، کنترل بسیار سخت دما در بستر کاتالیستی است. این پدیده به دلیل طبیعت ناپایدار واکنش‌های گرمزای اکسایش، به وجود می‌آید. در نتیجه کاتالیست در معرض حرارت بیش از حد قرار گرفته، سینتر شده و با افت فعالیت برگشت‌ناپذیر مواجه می‌شود [3]. به علت فوق و باتوجه به مسائل مهم دیگری از قبیل ایمنی و حداقل رسانی زمان توقف واحد، احیای خارج راکتور پذیرفته شده و کاربرد آن مورد توجه قرار گرفته است [4]. افزایش نیاز به کاتالیست و نیاز به کاهش هزینه‌های مربوطه، از جمله هزینه‌های انبارداری و دفع، از دیگر دلایل عمده مطرح نمودن احیای خارج از راکتور به شمار می‌آیند [5]. بازدهی بالای روش احیای خارج از راکتور به همراه کاهش جدی در زمان و هزینه‌های احیا، برتری این روش را نسبت به روش احیای داخل راکتور موجب شده به طوری که در جهان غرب بیش از 90 درصد کاتالیست‌های سولفورزدایی، با این روش احیا می‌شوند [1]. مطالعه اخیر انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که کک سوزی یکنواخت در فرآیند احیای خارج راکتور نسبت به احیای داخل راکتور، شرایط کنترل بهتری را برای عملیات احیا موجب شده و بازایی بیش از 95 درصد فعالیت کاتالیست را به همراه خواهد داشت [5].

سه عامل اصلی برای غیرفعال شدن کاتالیست شناسایی شده‌اند که عبارت‌اند از:

- 1- نشست کک⁶
- 2- سینتر شدن سایت‌های فعال⁷
- 3- مسموم شدن⁸

¹ Hydrotreating

² Hydrocracking

³ Regeneration Process

⁴ In-situ Regeneration

⁵ Ex-situ Regeneration

⁶ Coke deposit

⁷ Active phase sintering

⁸ Poisoning

این سه عامل برای فرآیندهای کاتالیستی در پالایشگاه شامل سولفورزدایی از گازوییل، هیدروتریتینگ باقیمانده خلاء، هیدروکراکینگ گازوییل خلاء، تبدیل نفتا، هیدروژناسیون ترکیبات الفینی و آلکیلاسیون آروماتیک‌ها/الفین‌ها، عامل اصلی غیرفعال شدن کاتالیست بوده‌اند. نشست کک، در مورد فرآیند کراکینگ کاتالیستی بسترسیال¹ که نشست کک در چند ثانیه روی می‌دهد نیز عامل اصلی به‌شمار می‌رود. جهت احیای داخل راکتوری از جریان هوا و بخار سوپر داغ یا نیتروژن به‌عنوان گاز حامل استفاده می‌شود. البته استفاده از نیتروژن به‌عنوان گاز حامل جهت بیش‌ترین حفظ خواص فیزیکی و بهترین احیای فعالیت کاتالیست مناسب‌تر است. علاوه بر این، گاز نیتروژن به علت اینکه در فرآیند به‌صورت چرخشی استفاده می‌شود از دیدگاه زیست‌محیطی دارای ارجحیت است [6].

در طول عملیات احیا مهم است که توزیع مناسب جریان گاز را در بستر کاتالیست وجود داشته تا از ایجاد نقاط داغ موضعی و تخریب کاتالیست، جلوگیری شود. عملیات احیا داخل راکتوری و روش احیا برای کلیه کاتالیست‌های هیدروتریتینگ و هیدروکراکینگ به یک شکل بوده و مراحل واکنش احیا مشابه است. تنها تفاوت در این فرآیندها مرحله قبل از احیا یعنی خروج ترکیبات هیدروکربنی از بستر راکتور است که در صورتی که خوراک راکتور سنگین‌تر باشد لازم است تا بستر با خوراک سبک‌تر شسته شده و سپس به‌وسیله گاز خنثی (هیدروژن و یا نیتروژن) پاک‌سازی شود [6].

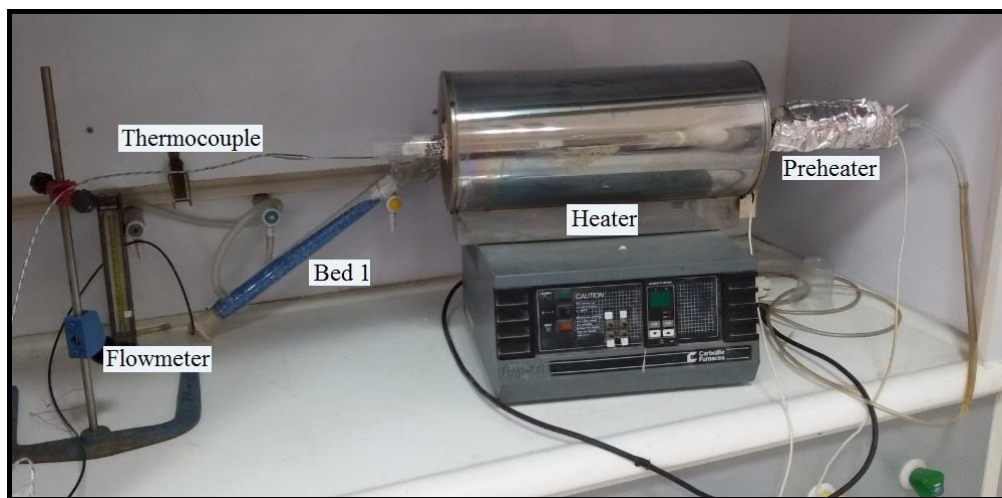
با توجه به اهمیت بالای احیای کاتالیست از لحاظ اقتصادی و استراتژیکی برای کشور، در این تحقیق احیای کاتالیست مستعمل فرآیند هیدروکراکینگ گازوییل خلاء (آیزوماکس) که در راکتور بستر ثابت انجام می‌شود، موردنظر می‌باشد. کاتالیست مستعمل مورد استفاده در این مطالعه، از یکی از پالایشگاه‌های کشور تهیه شده و در فاز آزمایشگاهی احیای خارجی می‌گردد. تجهیز استفاده شده برای این منظور نیز در پژوهشگاه صنعت نفت ساخته و راه‌اندازی شده است. سپس کاتالیست احیا شده، با کاتالیست احیا شده داخلی در مقیاس صنعتی و کاتالیست‌های نو و مستعمل این فرآیند، از لحاظ گوگرد، کربن و فلزات روی کاتالیست، مقاومت مکانیکی، سطح و اندازه حفرات، مقایسه می‌گردند. با توجه به مزایای احیای خارجی، نتایج این تحقیق برای امکان‌سنجی ساخت یک واحد صنعتی به روش فوق، حائز اهمیت است.

روش تحقیق

شرح سیستم آزمایشگاهی احیای خارج راکتوری کاتالیست

برای آزمون احیای خارج راکتور، از سیستم ساخته و راه‌اندازی شده در پژوهشگاه کاتالیست پژوهشگاه صنعت نفت (شکل 1) استفاده گردید.

¹ Fluid catalytic cracking



شکل 1. سیستم آماده شده آزمون احیاء کاتالیست خارج راکتوری

این سیستم شامل یک کوره قابل برنامه‌ریزی تا دمای 800 درجه سانتی‌گراد، پیش‌گرم‌کن، شارش‌سنج¹، بستر اول، ترموکوپل و یک راکتور از جنس کوارتز است. راکتور مورد استفاده در شکل (2) نشان داده شده است.

جهت احیای خارجی، در ابتدا مقدار هوای مورد نیاز توسط شارش‌سنج تنظیم شده و جهت اطمینان از خشک بودن هوا، از بستر سیلیکا ژل (Bed 1) عبور می‌نماید. سپس هوا توسط پیش‌گرم‌کن تا 150 درجه سانتی‌گراد در بستر حاوی سرامیک (Bed 2) گرم شده و وارد کوره و بستر حاوی کاتالیست مستعمل (Bed 3)، که با آلفا آلومینا رقیق شده، می‌گردد (شکل 3). دمای هوا در ورود به بستر کاتالیست توسط ترموکوپل اندازه‌گیری و کنترل می‌گردد.



شکل 2. بسترهای دوم و سوم در سیستم آزمایشگاهی

¹ Flow meter

همان طور که بیان شد برای اطمینان از دمای بستر کاتالیست (400-450 درجه سانتی گراد) در حدود سه چهارم از رآکتور توسط سرامیک (Bed 2) و مابقی توسط کاتالیست مستعمل پر می‌گردد. البته برای اینکه بتوان مطمئن بود که هوا به تمامی ذرات کاتالیست موجود در بستر نفوذ نموده، کاتالیست موجود در بستر توسط آلفا آلومین رقیق می‌گردد که در شکل (3) بستر رقیق شده (Bed 3)، نشان داده شده است. عملیات احیا در ابتدا با عبور دادن گاز نیتروژن از بستر شروع می‌شود. سپس بستر به آرامی تا حدود 350 تا 450 درجه سانتی‌گراد گرم شده، گاز نیتروژن در طول مدت 30 دقیقه به تدریج کم شده و هوای جایگزین آن می‌شود.

روش آنالیز

در این تحقیق برای وزن سنجی حرارتی کاتالیست، از دستگاه ترموگراویمتری¹ (مدل Mettler 851) استفاده شده است. همچنین اندازه‌گیری کک و گوگرد بر روی کاتالیست توسط دستگاه Leco-788 انجام شده و منحنی‌های جذب و واجذب نیز توسط دستگاه Belsorb گزارش شده‌اند. در نهایت آنالیز ترکیبات و مقاومت مکانیکی کاتالیست به ترتیب توسط روش دیفراکترومتر با اشعه ایکس² مدل Philips PW 1840 و Santam STM-1 اندازه‌گیری شده‌اند.

کاتالیست

برای بررسی احیای کاتالیست خارج رآکتوری در مقیاس آزمایشگاهی از کاتالیست KF-1015 شرکت آکزو نوبل که برای هیدروکراکینگ گازوییل خلاء (فرآیند آیزوماکس) در رآکتور بستر ثابت به کار رفته، استفاده شده است. برای این منظور کاتالیست KF-1015 نو، مستعمل احیا نشده و همچنین مستعملی که در داخل رآکتورهای صنعتی احیا شده باشند، از یکی از پالایشگاه‌های کشور، تهیه شد. مشخصات کاتالیست نو در جدول (1) ارائه شده است.



شکل 3. بستر کاتالیست رقیق شده

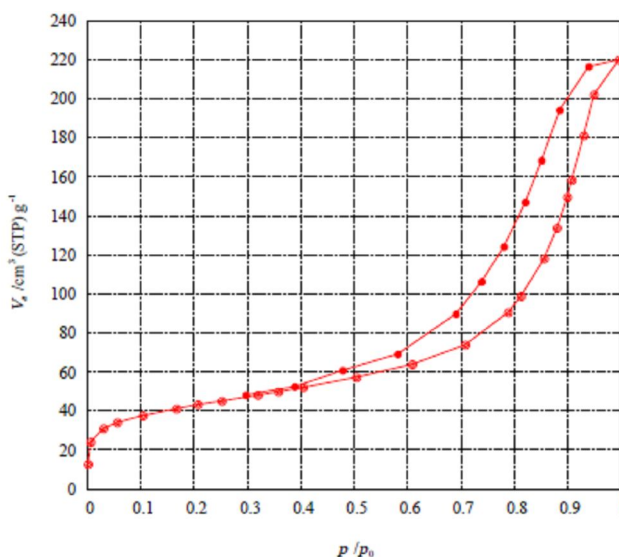
¹ Thermogravimetric analysis (TGA)

² X-ray diffractometer (XRF)

جدول 1. مشخصات کاتالیست نو KF-1015

مشخصه	مقدار	واحد
نام تجاری	KF-1015	-
شرکت سازنده	Akzo Nobel (Albemarle)	-
نوع کاتالیست	NiMo	-
پایه کاتالیست	آلومینا سیلیکا آمورف	-
اندازه	1/2	mm
شکل	اکستروود استوانه‌ای	-
سطح	291/1	m ² /g
حجم	0/484	cm ³ /g
اندازه حفره‌ها	6/6	Nm
مقاومت مکانیکی	10/73	N/mm
NiO	3/8	wt.%
MoO ₃	13/4	wt.%

به‌علاوه آزمایش‌های تعیین میزان سطح، مقاومت مکانیکی، XRF و درصد کک و گوگرد موجودی بر روی کاتالیست مستعمل احیا نشده، انجام گردید. نتایج این آزمایش‌ها در جدول (2) آورده شده است. در شکل (4) نیز منحنی جذب و واجذب نیتروژن برای این کاتالیست نشان داده شده است. بر اساس این منحنی جذب سطح مؤثر کاتالیست $152/3 \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم حفرات $0/34 \text{ cm}^3/\text{g}$ و قطر دهانه حفرات $8/9 \text{ nm}$ محاسبه شده است. به‌علاوه، نتایج آنالیزها نشان داد کاتالیست مستعمل مورد نظر به ترتیب حاوی حدود 5 و 3/8 درصد وزنی کربن (کک) و گوگرد عنصری است.



شکل 4. منحنی ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن

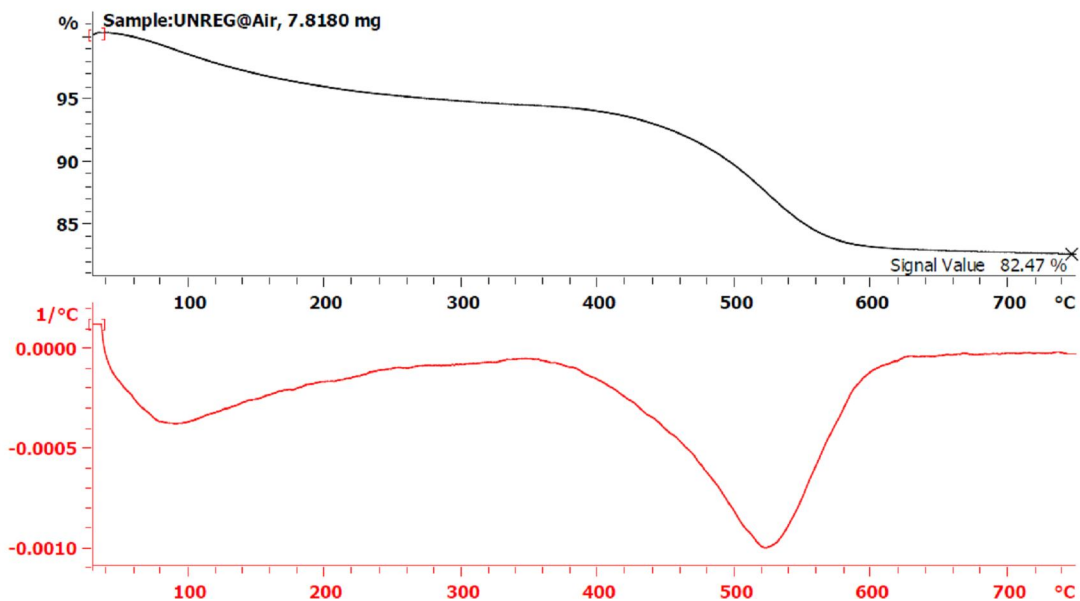
جدول 2. نتایج آزمون‌های انجام شده بر روی کاتالیست مستعمل احیا نشده

روش آزمون	واحد	مقدار	مشخصه
ASTM D6175	N/mm	10/31 (مقدار انحراف معیار 4/9)	مقاومت مکانیکی
BET	m ² /g	152/3	سطح
BET	cm ³ /g	0/34	حجم
BET	nm	8/9	قطر منافذ
UOP 703	wt. %	5/0	مقدار کک
UOP 864	wt. %	3/8	مقدار گوگرد
XRF	wt. %	22/86	SiO ₂
XRF	wt. %	33/82	Al ₂ O ₃
XRF	wt. %	0/98	Fe ₂ O ₃
XRF	wt. %	0/56	CaO
XRF	wt. %	0/02	Na ₂ O
XRF	wt. %	0/02	K ₂ O
XRF	wt. %	0/18	MgO
XRF	wt. %	8/99	MoO ₃
XRF	wt. %	4/93	NiO
XRF	wt. %	/01	TiO ₂
XRF	wt. %	0/005	MnO
XRF	wt. %	0/081	P ₂ O ₅
XRF	wt. %	3/86	S
XRF	wt. %	23/38	L.O.I
XRF	ppm	150	Cl
XRF	ppm	247	Ba
XRF	ppm	8	Sr
XRF	ppm	139	Cu
XRF	ppm	625	Zn
XRF	ppm	352	Pb
XRF	ppm	46	Cr
XRF	ppm	58	V
XRF	ppm	77	Ce
XRF	ppm	33	La
XRF	ppm	81	Zr
XRF	ppm	83	Co
XRF	ppm	1925	As
XRF	ppm	20	Ga

نتایج و بحث

تعیین شرایط احیا

برای تعیین حداقل دمای مورد نیاز برای احیای کاتالیست در خارج از راکتور، آزمون وزن سنجی حرارتی بر روی نمونه کاتالیست مستعمل احیا نشده، انجام گرفت. نتایج این آنالیز در شکل (5) نشان داده شده است. در منحنی اول، تغییرات درصد وزن کاتالیست با افزایش دما نشان داده شده است. در منحنی دوم نرخ تغییرات وزن بر حسب دما نشان داده شده است. مشاهده گردید که تا دمای حدود 200 درجه سانتی‌گراد، وزن کاتالیست به آرامی کاهش می‌یابد. این کاهش اولیه وزن به دلیل تبخیر و خارج شدن ترکیبات هیدروکربنی موجود در سطح کاتالیست است. در دمای بین 250 تا 360 درجه سانتی‌گراد تغییر محسوسی در وزن کاتالیست مشاهده نمی‌شود. کاهش جزئی وزن کاتالیست نیز به خاطر شروع بخشی از فعالیتهای گوگردسوزی و تبخیر هیدروکربن‌های سنگین‌تر باقی مانده در سطح کاتالیست است. فرآیند اکسایش گوگرد در دماهای حدود 200 درجه سانتی‌گراد شروع شده و تا حدود 600 درجه سانتی‌گراد، ادامه می‌یابد. بررسی نتایج به دست آمده با آزمون وزن سنجی حرارتی برای کاتالیست مستعمل احیا نشده، نشان دهنده انطباق آن با داده‌های قبلی به دست آمده است [7 و 8]. با توجه به بررسی‌های قبلی و همچنین نتایج به دست آمده در این آزمون، دمای حدود 450 درجه سانتی‌گراد برای احیای کاتالیست مناسب به نظر می‌رسد. افزایش بیشتر دما باعث تخریب کاتالیست خواهد شد.



شکل 5. نتایج آنالیز وزن سنجی حرارتی کاتالیست مستعمل در جو هوا

احیای کاتالیست

برای ارزیابی فرآیند احیا، کاتالیست مستعمل KF-1015 فرآیند هیدروکراکینگ پالایشگاه تهران بعد از احیا در کوره آزمایشگاهی، با کاتالیستی که به صورت داخل راکتوری در پالایشگاه تهران احیا شده، مقایسه گردید. در جداول (3) و (4) کاتالیست احیا شده خارج راکتوری در مقیاس آزمایشگاهی با عنوان EXSRC و کاتالیست احیا شده داخل راکتوری در مقیاس صنعتی با عنوان INSRC مشخص شده‌اند. همچنین کاتالیست نو و مستعمل KF-1015 به ترتیب با عنوان FC و UC مشخص شده است.

در جدول (3) درصد کک (کربن) و گوگرد باقی مانده برای کاتالیست‌های فوق، مقایسه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که در روش احیای داخل راکتوری 58 درصد گوگرد حذف شده در حالی که در روش خارج راکتوری 53 درصد گوگرد موجود در کاتالیست حذف شده است که تقریباً برای هر دو روش یکسان است. اما مقدار کربن باقی مانده بر روی کاتالیست در روش احیای خارج راکتوری بسیار کمتر بوده و بازدهی کک سوزی در حدود 96 درصد است که ارجحیت احیای خارج راکتوری را بر روش احیای داخلی، نشان می‌دهد.

جدول 3. مقدار کک و گوگرد موجود در کاتالیست‌های احیا شده

FC	UC	EXSRC	INSRC	
-	3/83	1/78	1/54	مقدار گوگرد (درصد وزنی)
-	4/99	0/19	0/82	مقدار کربن (درصد وزنی)

در جدول (4) مقاومت مکانیکی کاتالیست‌های مورد بررسی ارائه شده است. مقاومت مکانیکی کاتالیست‌ها تقریباً در یک محدوده است. نمونه احیا شده در خارج از راکتور کمتر از سایر نمونه‌ها است. اما باید توجه نمود که نمونه کاتالیست مستعمل تهیه شده خود نیز دارای مقاومت مکانیکی کمتری نسبت به نمونه تازه دارد. کاهش مقاومت مکانیکی کاتالیست احیا شده در خارج راکتور، احتمالاً به دلیل تنش‌های وارده در هنگام تخلیه و بارگذاری مجدد در داخل راکتور احیا می‌باشد که نشان می‌دهد که برای انجام عملیات فوق باید دقت بالایی به کار رود.

جدول 4. مقاومت مکانیکی

FC	UC	EXSRC	INSRC	
10/7	10/3	9/3	10/9	مقاومت مکانیکی (N/mm)

در جدول (5) و شکل‌های (6) تا (8) منحنی‌های جذب و واجذب، قطر متوسط حفرات، حجم حفرات و سطح ویژه هر چهار کاتالیست باهم مقایسه شده‌اند. همان‌طور که مشخص است، کاتالیست احیا شده خارج راکتوری دارای بیش‌ترین سطح و حجم منافذ نسبت به دو کاتالیست احیا شده داخل راکتوری و کاتالیست

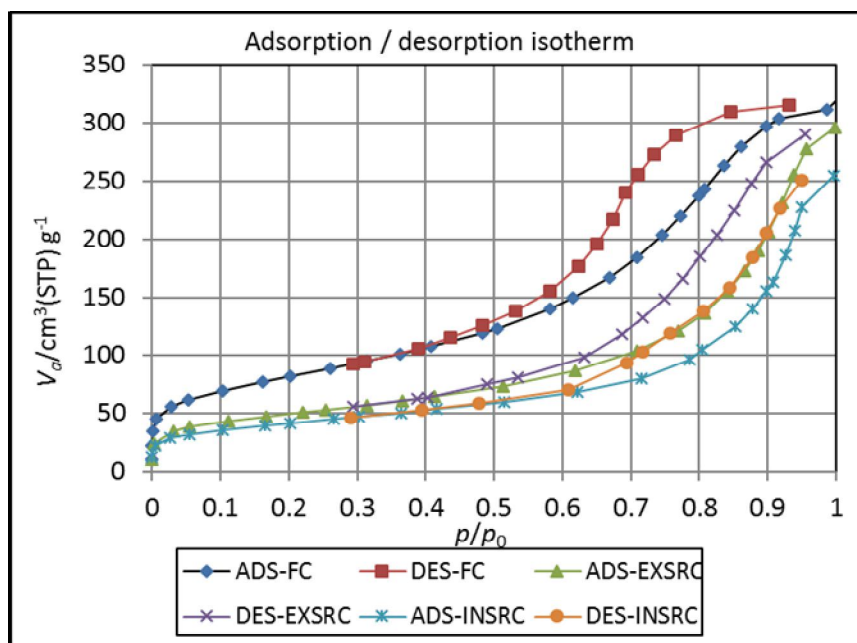
مستعمل است. همچنین قطر متوسط حفرات هر دو کاتالیست احیا شده نزدیک به هم بوده و بیشتر از کاتالیست مستعمل است.

وجود این اختلافها بین سه کاتالیست مورد بحث می‌تواند به دلیل مقدار کک متفاوت انباشته در هر یک از این کاتالیست‌ها باشد. با افزایش هر چه بیشتر کک (کربن) انباشته در کاتالیست، حجم بیشتری از حفرات کاتالیست توسط کک اشغال شده و سطح مؤثر کاتالیست کاهش می‌یابد.

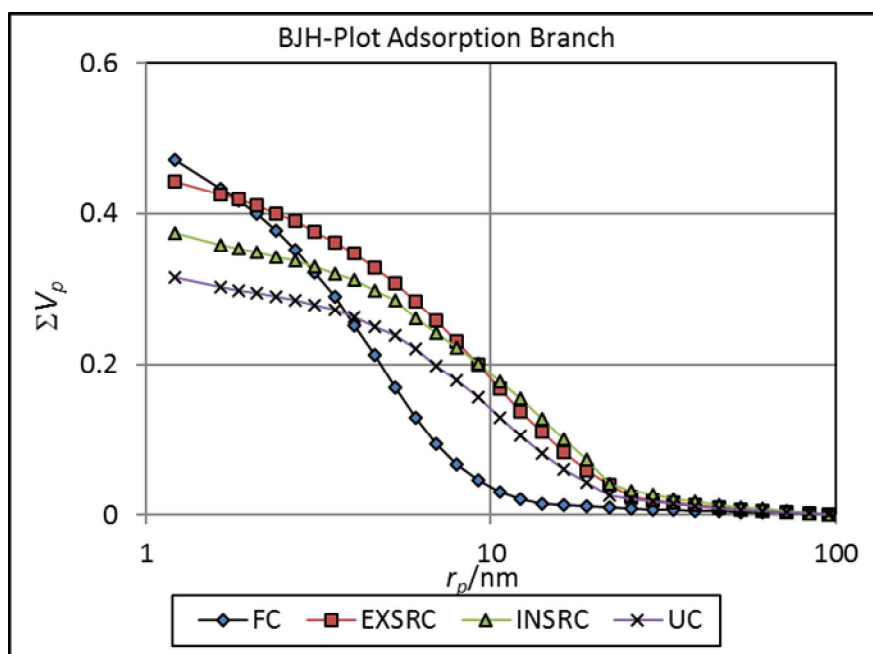
از طرفی اختلاف زیاد بین سه کاتالیست احیا شده داخل راکتوری (INSRC)، خارج راکتوری (EXSRC) و مستعمل (UC) با کاتالیست نو (FC) به دلیل آن است که کاتالیست نو مورد آزمایش قرار گرفته در این پژوهش، کاتالیست نو سولفید نشده بوده و عامل‌های فلزی سطح کاتالیست به صورت اکسید هستند. اما سه کاتالیست مورد بحث قبلاً سولفید شده‌اند.

از طرفی مقدار جزئی کک موجود در کاتالیست باعث مسدود شدن حفرات میکرو که دارای سطح بسیار بالایی هستند، می‌شوند. از بین رفتن یا گرفته شدن حفرات ریزتر (میکرو پرها) باعث افزایش مقدار متوسط قطر حفرات می‌شود که نتایج به دست آمده در جدول (5) هم‌خوانی دارد. زیرا میانگین قطر حفرات کاتالیست نو 6/6 و کاتالیست‌های احیا شده حدود 10 نانومتر قطر دارد.

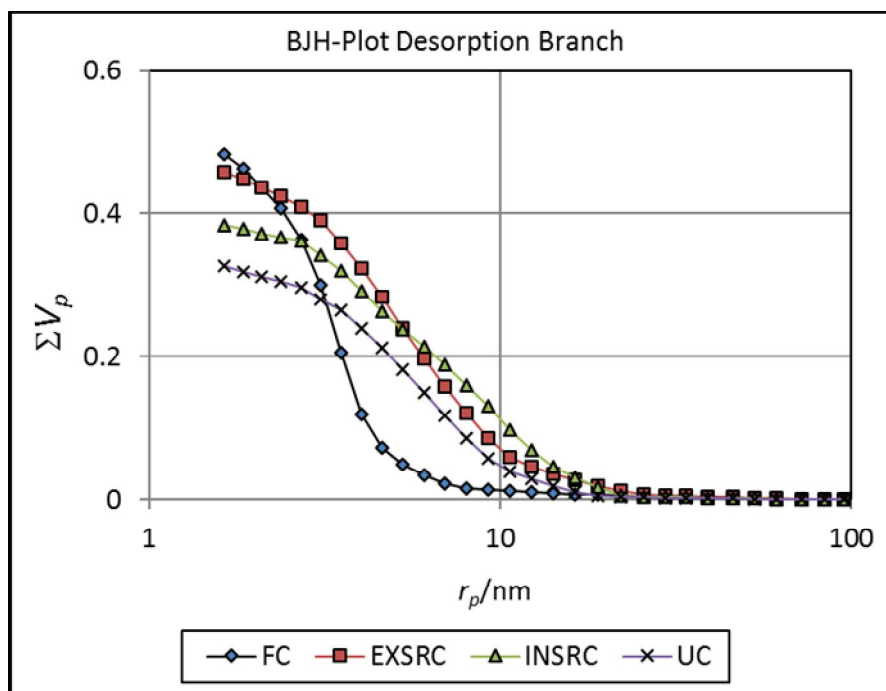
همچنین کاتالیست‌های مستعمل علاوه بر کک ممکن است دچار مسمومیت‌های سایر فلزات مانند وانادیم و یا آهن بشوند. نتایج آنالیز XRF برای کاتالیست مستعمل نشان داد که در حدود 1 درصد آهن بر روی کاتالیست‌های تخلیه شده از راکتور انباشته شده است.



شکل 6. منحنی‌های جذب و واجذب نیتروژن برای کاتالیست‌های نو، مستعمل، احیا شده خارج راکتوری و احیا شده داخل راکتوری



شکل 7. منحنی توزیع حجم و اندازه حفرات به دست آمده در فرآیند جذب برای کاتالیست‌های نو، مستعمل، احیا شده خارج راکتوری و احیا شده داخل راکتوری



شکل 8. منحنی توزیع حجم و اندازه حفرات به دست آمده در فرآیند جذب برای کاتالیست‌های نو، مستعمل، احیا شده خارج راکتوری و احیا شده داخل راکتوری



جدول 5. مقدار سطح ویژه، حجم و قطر متوسط منافذ

FC	UC	EXSRC	INSRC	
291/1	152/3	174/5	147/8	سطح ویژه (m ² /g)
0/484	0/337	0/452	0/388	حجم منافذ (cm ³ /g)
6/6	8/9	10/3	10/5	قطر متوسط حفرات (nm)

نتیجه گیری

در این مقاله، برای بررسی احیای کاتالیست خارج رآکتوری در مقیاس آزمایشگاهی از کاتالیست KF هیدروکراکینگ گازوییل خلاء (فرآیند آیزوماکس) یکی از پالایشگاه‌های کشور استفاده گردید. عملیات احیا در ابتدا با عبور دادن گاز نیتروژن از بستر شروع شده و با افزایش آرام دمای بستر تا حدود 350 تا 450 درجه سانتی‌گراد، گاز نیتروژن در طول مدت 30 دقیقه به تدریج کاهش یافته و هوا جایگزین آن گردید. نتایج نشان دادند که در دمای بین 250 تا 360 درجه سانتی‌گراد، تغییر محسوسی در وزن کاتالیست نشده و کاهش جزئی وزن آن نیز به دلیل فعالیت‌های گوگردسوزی و تبخیر هیدروکربن‌های سنگین روی کاتالیست است. با توجه به نتایج، برای احیای کاتالیست و جلوگیری از تخریب کاتالیست، دمای 450 درجه سانتی‌گراد، پیشنهاد می‌گردد. به علاوه حذف گوگرد از کاتالیست در روش احیای داخلی و خارجی راکتور تقریباً یکسان (53 تا 58 درصد) است اما حذف کربن در روش احیای خارجی تقریباً کامل (96 درصد) می‌باشد که گواهی بر ارجحیت این روش است.

همچنین مقاومت مکانیکی کاتالیست‌ها نشان دادند که این مشخصه در محدوده 9/3 تا 10/7 نیوتن بر میلی‌متر بوده اما نمونه احیا شده در خارج از راکتور، کمترین مقاومت را دارد که دلیل اصلی آن، فشارهای وارده در هنگام تخلیه و بارگذاری مجدد است. به علاوه، مقدار جزئی کک موجود در کاتالیست مستعمل موجب مسدود شدن حفرات میکرو شده به طوری که میانگین قطر حفرات کاتالیست، از 6/6 (برای کاتالیست نو) به حدود 10 نانومتر، افزایش می‌یابد. در نهایت، نتایج XRF نشان دادند که کاتالیست‌های مستعمل علاوه بر کک دارای مسمومیت‌های سایر فلزات مانند وانادیم و آهن (در حدود 1 درصد) است که در نهایت غیرفعال شدن دائمی کاتالیست را موجب خواهد شد.

قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از پژوهشگاه صنعت نفت، مهندسی پالایش شرکت پالایش نفت تهران و پالایشگاه نفت امام خمینی سازند اراک، اعلام می‌دارند.

منابع

1. Abotteen S., Dufresne P., Effective use of catalysts through catalyst regeneration, EURECAT, 2nd Workshop on Catalysts Applications, Sharjah – UAE, Dec 2004, EURECAT, <http://www.eurecat.in/html/TechnicalDocument.html>.
2. Ahmed H.S., Menoufy M.H., New Trends in Hydroprocessing Spent Catalysts Utilization, Catalyst , 2012, 1, <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/34201.pdf>.
3. Klusacek K., Davidova H., Fott P., Schneider P., HDS catalyst regeneration: Coke Burning-off by air in a shallow bed, Chemical Engineering Science, 40(9), 1985, pp. 1717-1721.
4. Girardier F., Gaillard E., Optimal Management of Your Catalytic Operation Now Made Possible, PTQ, 1999, <http://www.eurecat.in/html/TechnicalDocument.html>.
5. Queiroz C.M.S., Marcos N.P., Vicentini V.P., Ex-situ Regeneration of Hydrotreating Catalysts, 23 rd North America Catalysis Society Meeting, 2013.
6. Akzo Nobel Catalysts, In-situ Regeneration Procedures, Doc.No. HPC-13, 1997.
7. Jong S.J., Pradhan A.R., Wu J.F., Tsai T.C., Liu Sh.B., On the Regeneration of Coked H-ZSM-5 Catalysts, Journal of Catalysis, 174, 1998, pp. 210–218.
8. Dufresne P, Brahma N., Off-Site Regeneration of Hydroprocessing Catalysts, Bull. Soc. Chim. Belg., 104(4-5), 1995, pp. 339-346.