

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۸۷/۱۱، ۸۰۹۶  
۸۸-۱۲۵



دانشکده مهندسی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی گرایش  
(مهندسی شیمی)

## بررسی آزمایشگاهی احیاء کاتالیزور با استفاده از سیال فوق بحرانی

به وسیله:

سید اسمعیل حسینیان برزی

استاد راهنما:

دکتر فریدون اسماعیل زاده

دکتر جمشید فتحی کلجاهی

۱۳۸۸ / ۱ / ۱۵

آذر ۱۳۷۸

۱۱۰۲۵۲

به نام خدا

بررسی آزمایشگاهی احیاء کاتالیزور با استفاده از سیال فوق بحرانی

به وسیله‌ی:

سید اسمعیل حسینیان برزی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی  
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

مهندسی شیمی

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر فریدون اسماعیل زاده، دانشیار بخش مهندسی شیمی (رئیس کمیته).....

دکتر جمشید فتحی کلجاهی، استاد بخش مهندسی شیمی.....

دکتر داریوش مولا، استاد بخش مهندسی شیمی.....

دکتر سونا رئیسی، استادیار بخش مهندسی شیمی.....

از طرف

آذر ۱۳۸۷

## تقدیم

تقدیم به همسر عزیزم که در تمامی مراحل انجام این پروژه مرا همراهی نمود و امیدواری بخشید و نیز تقدیم به مادر مهربانم و خواهرانم که آنها نیز مشوق بنده بودند.

## سپاسگذاری

اکنون که این پروژه به پایان رسیده از استاد ارجمند جناب آقای دکتر فریدون اسماعیلزاده  
تشکر و قدردانی می‌نمایم.

## چکیده

### بررسی آزمایشگاهی احیاء کاتالیزور با استفاده از سیال فوق بحرانی

به وسیله‌ی:

سید اسمعیل حسینیان برزی

در این مطالعه کاتالیزورهای مستعمل واحد میدرکس مجتمع فولاد خوزستان با استفاده از گاز دی‌اکسیدکربن در شرایط فوق بحرانی در آزمایشگاه احیاء شده است، کاتالیزور نیکل بر پایه آلومینا در واحد میدرکس به مرور زمان مقداری مواد خارجی را جذب می‌کند که این باعث کاهش فعالیت کاتالیزور می‌شود. با استفاده از روش SFE این مواد زائد در آزمایشگاه بطور عملی تا فشار ۱۹۰ بار و ۶۰ درجه سانتیگراد از کاتالیزور بصورت موفقیت‌آمیزی استخراج شده است. روش کار به این ترتیب بود که قبل از احیاء ابتدا آزمایشاتی مثل اندازه‌گیری مقاومت مکانیکی، XRD، CHNS، XRF و SEM روی نمونه‌ها انجام می‌شد و سپس همین نمونه بعد از احیاء در Set up آزمایشگاهی نیز تکرار می‌شد. مقایسه نتایج این نوع آزمایشات حاکی از بهبودی قابل ملاحظه کاتالیست بعد از احیاء توسط سیال فوق بحرانی (دی‌اکسیدکربن) می‌باشد. در استخراج بهینه مواد زائد کاتالیزورها فاکتورهائی مهم هستند که از این قبیل می‌توان به تاثیر زمان ماند در داخل Cell و در حالت دینامیک دبی گاز و دما و فشار عملیاتی را نام برد. در این مطالعه طی آزمایشات مختلف مقادیر بهینه پارامترهای ذکر شده معین و در نهایت شرایط بهینه عملیاتی برای احیاء این نوع کاتالیزورها از طریق آزمایش با استفاده از سیال فوق بحرانی تعیین گشته‌اند.

واژه‌های کلیدی: استخراج فوق بحرانی، سیال فوق بحرانی، کاتالیزور، واحد میدرکس

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۳	۲-۱- عوامل غیرفعال شدن کاتالیست ها
۴	۱-۲-۱- مسمومیت
۹	۲-۲-۱- فولینگ
۱۰	۳-۲-۱- تخریب حرارتی
۱۴	۴-۲-۱- تخریب مکانیکی
۱۴	۵-۲-۱- خوردگی / لیچینگ
۱۵	۳-۱- تاثیرات غیرفعال شدن کاتالیست بر سرعت واکنش
۱۸	فصل دوم: مروری بر کارهای صورت گرفته
۱۹	۲- مروری بر کارهای صورت گرفته در ارتباط با احیای کاتالیست
۱۹	۲-۲- مروری بر کارهای صورت گرفته در شرایط فوق بحرانی
۲۲	۱-۲- احیای مسمومیت کربنی و گوگردی کاتالیست نیکل
۲۳	۲-۲- مروری بر کارهای صورت گرفته در ارتباط با احیای کاتالیست نیکل
۲۹	فصل سوم: آشنایی با رفورمر های تولید گاز احیا شرکت فولاد خوزستان (K.S.C)
۳۲	۱-۳- تولید گاز احیا کننده به روش میدرکس
۳۳	۲-۳- ساختمان راکتور تولید گاز احیا کننده (رفورمر) به روش میدرکس
۳۵	۳-۳- لوله های راکتور تولید گاز احیا کننده به روش میدرکس

۳۶	۴-۳- کاتالیزور و مواد خنثی در لوله های راکتور تولید گاز احیا کننده به روش میدرکس
۳۸	فصل چهارم: معرفی سیالات فوق بحرانی
۳۹	۴- معرفی سیالات فوق بحرانی
۳۹	۴-۱- تاریخچه سیال فوق بحرانی
۴۱	۴-۲- مفهومی های اولیه
۴۱	۴-۲-۱- سیالات فوق بحرانی
۴۳	۴-۲-۲- فرآیند استخراج فوق بحرانی
۴۵	۴-۳- تئوری استخراج فوق بحرانی
۴۷	۴-۴- کاربردهای فن آوری فوق بحرانی
۴۸	فصل پنجم: شرح انجام چگونگی آزمایشات تجربی استخراج با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی
	۵- شرح انجام چگونگی آزمایشات تجربی استخراج با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی
۴۹	۵-۱- آماده سازی گاز دی اکسید کربن، خوراک و دستگاه آزمایشگاهی
۴۹	۵-۱-۱- گاز دی اکسید کربن
۴۹	۵-۱-۲- آماده سازی خوراک
۵۰	۵-۱-۳- آماده سازی دستگاه آزمایشگاهی
۵۹	۵-۲- چگونگی انجام آزمایشات استخراج در شرایط فوق بحرانی
۵۸	فصل ششم: نتایج آزمایشات تجربی
۵۹	۶- نتایج آزمایشات تجربی
۵۹	۶-۱- کاتالیست های مستعمل شرکت فولاد خوزستان
۶۰	۶-۲- اثر زمان ماند در مرحله استاتیک بر غلظت استخراج مواد غیر فعال کننده کاتالیست
۶۱	۶-۳- اثر دبی دی اکسید کربن فوق بحرانی بر استخراج مواد غیر فعال کننده کاتالیست
	۶-۴- اندازه گیری غلظت مواد حل شده غیر فعال کننده کاتالیستهای مستعمل
۶۳	در دی اکسید کربن فوق بحرانی
۶۷	فصل هفتم: آنالیز کاتالیست های مستعمل شرکت فولاد خوزستان



۶۸	۷- آنالیز کاتالیست های مستعمل شرکت فولاد خوزستان
۶۸	۷-۱- آنالیز CHNS-O کاتالیست های مستعمل شرکت فولاد خوزستان
۶۸	۷-۱- بخشهای تشکیل دهنده دستگاه FLASH EA1112
۶۸	۷-۱-۱- بخش تجزیه ای
۶۹	۷-۱-۱-۱- کوره آزمایش
۶۹	۷-۱-۱-۲- آشکار ساز هدایت گرمایی (TCD)
۶۹	۷-۱-۱-۳- برج کروماتوگرافی
۶۹	۷-۱-۱-۴- فیلترهای جذبی
۶۹	۷-۱-۱-۵- راکتورها
۶۹	۷-۱-۱-۶- نمونه گیر اتوماتیک
۷۰	۷-۱-۲- بخش کنترل
۷۰	۷-۱-۲-۱- بدنه فشار گاز
۷۰	۷-۱-۲-۲- بدنه الکترونیکی
۷۰	۷-۲- آنالیز CHNS-O
۷۱	۷-۳- شرح آزمایش
۷۱	۷-۱-۳- آماده سازی راکتور
۷۲	۷-۲-۳- آماده کردن کوره
۷۳	۷-۳-۳- آماده کردن فیلتر جذبی
۷۳	۷-۴-۳- آماده سازی نمونه
۷۴	۷-۴- روش انجام آنالیز (CHNS-O)
۷۴	۷-۱-۴- تعیین CHNS
۷۴	۷-۲-۴- تعیین اکسیژن
۷۵	۷-۳-۴- ترتیب انجام آزمایش
۷۵	۷-۵- آنالیز کاتالیستهای مستعمل شرکت فولاد خوزستان با استفاده از دستگاه FLASH EA1112 قبل از عملیات احیای کاتالیست
۷۶	۷-۶- میزان مواد غیر فعال کننده موجود در کاتالیست
	۷-۷- آنالیز کاتالیستهای مستعمل شرکت فولاد خوزستان با استفاده از دستگاه

۷۸	FLASH EA1112 بعد از عملیات احیای کاتالیست
۷۸	۸-۷- آنالیز SEM
۷۸	۱-۸-۷- تاریخچه SEM
۷۹	۲-۸-۷- مکانیزم
۸۰	۳-۸-۷- اطلاعات حاصل از میکروسکوپ‌های الکترونی
۸۰	۴-۸-۷- آنالیز کاتالیست‌های مصرفی میدرکس با استفاده از میکروسکوپ الکترونی
۸۶	۹-۷- آنالیز مقاومت مکانیکی
۹۰	۱۰-۷- آنالیز کاتالیست‌های واحد میدرکس شرکت فولاد خوزستان با استفاده از XRD
۹۰	۱-۱۰-۷- طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD)
۹۱	۲-۱۰-۷- تولید خطوط طیفی پرتو X
۹۱	۳-۱۰-۷- پراش پرتو X
۹۲	۴-۱۰-۷- روش‌های پراش پرتو X
۹۵	۵-۱۰-۷- کاربردهای آزمایش XRD
۹۵	۶-۱۰-۷- نتایج آنالیز XRD بر روی کاتالیست‌های مصرفی میدرکس
	۷-۱۱- آنالیز کاتالیست‌های واحد میدرکس شرکت فولاد خوزستان با استفاده
۹۶	از دستگاه اسپکترومتری فلورسانس اشعه ایکس [XRF]
۹۷	۱-۱۱-۷- طیف سنج فلورسانس اشعه ایکس (XRF)
۹۸	۲-۱۱-۷- مزایای آنالیز بوسیله روش طیف سنج فلورسانس اشعه ایکس
۹۸	۳-۱۱-۷- معایب آنالیز بوسیله روش طیف سنج فلورسانس اشعه ایکس
	۴-۱۱-۷- نتایج آنالیز XRF بر روی کاتالیست‌های مصرفی میدرکس با
۹۹	استفاده از دستگاه فلورسانس پرتو ایکس X <sup>۳</sup> UNIQUES2
۱۰۷	۷-۱۲- اندازه گیری Bulk Density کاتالیست‌های مصرفی مجتمع فولاد خوزستان
۱۰۷	۷-۱۳- تخلخل (porosity) کاتالیست‌های مصرفی مجتمع فولاد خوزستان
۱۰۸	۷-۱۴- محاسبه Particle Density کاتالیست‌های مصرفی مجتمع فولاد خوزستان
۱۱۰	فصل هشتم: نتایج، بحث و پیشنهادها
۱۱۱	۸- نتایج، بحث و پیشنهادها
۱۱۱	۸-۱- نتیجه گیری
۱۱۳	۸-۲- پیشنهادها

١١٤

٩- منابع

١١٧

ضمیمه الف (نتایج آنالیز SEM)

١٢٤

ضمیمه ب (نتایج آنالیز XRD)

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۹	جدول (۱-۱): چگالی جذب گوگرد بر روی وجه های مختلف کریستال نیکل
۱۳	جدول (۲-۱): دمای ذوب، دمای تاملان، دمای هیوتینگ برخی از کاتالیست های فلزی نامتجانس
۱۷	جدول (۳-۱): مکانیسم های غیرهای غیر فعال شدن کاتالیست و تاثیر آن بر سرعت واکنش
۲۱	جدول (۱-۲): تعدادی مثال کاتالیزورهای ناهمگن در شرایط فوق بحرانی
۳۳	جدول (۱-۳): فشار و دمای گاز ورودی و خروجی راکتور واحد رفرمینگ مجتمع فولاد خوزستان
۳۵	جدول (۲-۳): آنالیز گاز ورودی و خروجی راکتور واحد میدرکس مجتمع فولاد خوزستان
۳۷	جدول (۳-۳): آنالیز شیمیایی کاتالیستهای واحد رفرمینگ مجتمع فولاد خوزستان
۴۱	جدول (۱-۴): محدوده خواص فیزیکی حالت های مختلف سیال
۴۲	جدول (۲-۴): دما و فشار بحرانی برای بعضی از حلال های فوق بحرانی
۵۴	جدول (۱-۵): مقادیر بدست آمده از تست کالیبراسیون
۶۱	جدول (۱-۶): مقادیر غلظت نهایی مواد غیر فعال کننده کاتالیست بر حسب زمان ماند در حالت استاتیک در شرایط عملیاتی دمای ۴۰ درجه سانتیگراد، فشار ۱۰۰ بار و دبی ۰/۳ سی سی بر ثانیه
۶۲	جدول (۲-۶): اثر دبی دی اکسید کربن فوق بحرانی بر غلظت مواد غیر فعال کننده استخراج شده از کاتالیست های مستعمل شرکت فولاد خوزستان در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد، زمان ماند ۴۵ دقیقه و فشار ۱۰۰ بار
	جدول (۳-۶): اندازه گیری غلظت مواد غیر فعال کننده کاتالیست های مستعمل

- شرکت فولاد خوزستان در شرایط مختلف دمایی (دی دی اکسید کربن فوق بحرانی ۰/۵ سی سی بر ثانیه، زمان ماند ۴۵ دقیقه و فشار ۱۸۰ بار
- ۶۴ جدول (۴-۶): اندازه گیری غلظت مواد غیر فعال کننده کاتالیست های مستعمل شرکت فولاد خوزستان در دی اکسید کربن فوق بحرانی در شرایط مختلف عملیاتی فشاری (دی دی اکسید کربن فوق بحرانی ۰/۳ سی سی بر ثانیه، زمان ماند ۹۰ دقیقه و دما ۴۰ درجه سانتیگراد)
- ۶۵ جدول (۵-۶): اندازه گیری غلظت مواد غیر فعال کننده کاتالیست های مستعمل شرکت فولاد خوزستان در دی اکسید کربن فوق بحرانی در شرایط مختلف فشاری (دی دی اکسید کربن فوق بحرانی ۰/۳ سی سی بر ثانیه، زمان ماند ۹۰ دقیقه و دما ۵۰ درجه سانتیگراد)
- ۶۸ جدول (۱-۷): مشخصات اجزای مورد نیاز برای تعیین (CHNS-O)
- ۷۰ جدول (۲-۷): میزان عناصر موجود در نمونه های کاتالیستی بر حسب نوع آنها
- ۷۶ جدول (۳-۷): نوع اندازه و وزن کاتالیست های آزمایش شده
- ۷۷ جدول (۴-۷): میزان عناصر موجود در مواد استخراج شده از کاتالیست های مستعمل شرکت فولاد خوزستان با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی در شرایط بهینه
- ۷۸ جدول (۵-۷): خواص کاتالیستهای میدرکس بعنوان مینا
- ۸۶ جدول (۶-۷): شدت خرد شدن کاتالیستهای مصرفی میدرکس
- ۸۸ جدول (۷-۷): درصد نیکل موجود در کاتالیست های مورد آزمایش XRF قرار گرفته
- ۱۰۱ جدول (۸-۷): مقادیر دانسیته و تخلخل کاتالیست های مصرفی مجتمع فولاد خوزستان
- ۱۰۹

## فهرست شکلها

صفحه	عنوان
۵	شکل (۱-۱): مهم ترین عوامل غیر فعال شدن کاتالیست های نامتجانس
۶	شکل (۲-۱): فعالیت نرمالیزه کاتالیست بر حسب غلظت نرمالیزه مسموم کننده برای دونوع مدل مسمومیت گزینشی و غیر گزینشی
۶	شکل (۳-۱): شماتیک تشکیل فیلم نازک کربن در سطح کاتالیست های فلزی
۸	شکل (۴-۱): نمای شماتیکی گوگرد جذب شده با دو ساختار مختلف بر روی کریستال نیکل در صفحه (۱۰۰)
۱۰	شکل (۵-۱): مدل های مختلف فولینگ: احاطه کریستال ها و مسدود شدن حفره های کاتالیست فلزی در اثر رسوبات کربن
۱۱	شکل (۶-۱): مراحل مختلف تشکیل و رشد ذرات کاتالیستی از یک باز پراکنش مونومری
۲۵	شکل (۱-۲): مدل انقباض هسته ای سوختن ذرات کک
۲۶	شکل (۲-۲): میزان تبدیل هیدروژن در هیدروژناسیون ۲- بوتانول به ۲- بوتانول برای ۰/۵۷ گرم کاتالیست مرغوب اولیه و ۰/۵ گرم کاتالیست احیا شده
۲۷	شکل (۳-۲): تغییرات نسبت بازیابی فعالیت کاتالیست (RR) با زمان
۳۱	شکل (۱-۳): فلوشیت استاندارد پروسس احیا مستقیم
۳۴	شکل (۲-۳): طرح یک راکتور تولید کننده گاز احیا
۳۵	شکل (۳-۳): طرحی از لوله های فولادی درون راکتور واحد رفرمینگ
۳۶	شکل (۴-۳): نمایی از کاتالیست نیکل به کار رفته در واحد رفرمینگ پروسس احیا مستقیم
۴۴	شکل (۱-۴): تغییر چگالی کاهیده یک سیال خالص در نزدیکی نقطه بحرانی
۴۴	شکل (۲-۴): شمائی از سه فرآیند عملیاتی در دیگرام نفتالین در CO <sub>2</sub> جداسازی به روش: (a) کاهش فشار، (b) سرمایه‌ش ایزوبار، (c) گرمایش ایزوبار

- شکل (۳-۴): رابطه ضریب دوم و بریال برای گازهای غیر قطبی ۴۶
- شکل (۱-۵): نمایی از کاتالیستهای غیرفعال تهیه شده از شرکت فولاد خوزستان ۵۰
- شکل (۱-۵): نمای شماتیک دستگاه آزمایشگاهی استخراج با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی ۵۱
- شکل (۳-۵): نمایی از افزایش فشار در (الف): فشارسنج عقربه ای و (ب): نشان دهنده دیجیتالی فشار در هنگام تست هیدرولیک ۵۲
- شکل (۴-۵): نمایی از جریان سنج مرطوب و دبی سنج حبابی ۵۳
- شکل (۵-۵): نمایی از تشکیل کف صابون و حرکت حباب ها در دبی سنج حبابی ۵۳
- شکل (۶-۵): نمای دستگاه آزمایشگاهی استخراج با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی ۵۵
- شکل (۷-۵): نمایی از گلوله های فولادی به قطر ۴ میلیمتر ۵۶
- شکل (۸-۵): نمایی از ترازوی دیجیتالی (Sartorius, BA110S) ۵۶
- شکل (۱-۶): منحنی غلظت نهایی مواد غیر فعال کننده کاتالیست بر حسب زمان ماند در حالت استاتیک در شرایط عملیاتی دمای ۴۰ درجه سانتیگراد، فشار ۱۰۰ بار و دبی ۰/۳ سی سی بر ثانیه ۶۱
- شکل (۲-۶): اثر دبی دی اکسید کربن فوق بحرانی بر غلظت مواد غیر فعال کننده استخراج شده از کاتالیست های مستعمل شرکت فولاد خوزستان در فشار ۱۰۰ بار، زمان ماند ۴۵ دقیقه و دمای ۴۰ درجه سانتیگراد ۶۳
- شکل (۳-۶): منحنی غلظت مواد غیر فعال کننده کاتالیست های مستعمل شرکت فولاد خوزستان بر حسب دما (سانتیگراد) در شرایط عملیاتی فشار ۱۸۰ بار، زمان ماند ۴۵ دقیقه و دبی دی اکسید کربن فوق بحرانی ۰/۵ سی سی بر ثانیه ۶۴
- شکل (۴-۶): بررسی مقایسه ای اندازه گیری غلظت مواد غیر فعال کننده کاتالیست های مستعمل شرکت فولاد خوزستان در شرایط مختلف فشاری؛ دماهای ۴۰ و ۵۰ درجه سانتیگراد، زمان ماند ۹۰ دقیقه و دبی دی اکسید کربن فوق بحرانی ۰/۳ سی سی بر ثانیه ۶۶
- شکل (۱-۷): نمای شماتیک دیاگرام پرشدگی برای تعیین CHNS-O ۷۱
- شکل (۲-۷): نمایی از پر کردن راکتور توسط پشم کوارتز و فشردن آنها ۷۲
- شکل (۳-۷): نمایی از کوره دستگاه آنالیز ۷۲

- ۷۳ شکل (۴-۷): نمایی از فیلترهای جذبی دستگاه FLASH EA1112
- ۷۴ شکل (۵-۷): نمایی از آماده کردن نمونه قرصی شکل
- ۸۰ شکل (۶-۷): نمای دستگاه میکروسکوپ الکترونی
- ۸۱ شکل (۷-۷): تصویر از کاتالیست Rib Ring (One Hole) - Fresh در مقیاس ۲۰۰۰
- ۸۲ شکل (۸-۷): تصویر از کاتالیست Rib Ring (One Hole) -Deactive در مقیاس ۲۰۰۰
- ۸۲۲۰۰۰ شکل (۹-۷): تصویر از کاتالیست Rib Ring (One Hole) -Regenerate در مقیاس ۲۰۰۰
- ۸۳ شکل (۱۰-۷): تصویر از کاتالیست Gatling Gun -Deactive در مقیاس ۲۰۰۰
- ۸۳ شکل (۱۱-۷): تصویر از کاتالیست Gatling Gun -Regenerate در مقیاس ۲۰۰۰
- ۸۴ شکل (۱۲-۷): حذف مسمومیت از Pore های کاتالیست احیا شده Rib Ring
- ۸۴ شکل (۱۳-۷): پر شدن Pore های کاتالیست مستعمل Rib ring بوسیله مسمویت
- ۸۵ شکل (۱۴-۷): وجود توده های رسوب در سطح کاتالیست مستعمل Gatling gun
- ۸۵ شکل (۱۵-۷): حذف توده های رسوب در سطح کاتالیست احیا شده Gatling gun
- ۸۹ شکل (۱۶-۷): خروجی دستگاه Instron برای کاتالیستهای مصرفی میدرکس
- ۸۹ شکل (۱۷-۷): دستگاه تعیین میزان شدت خردشدن
- ۹۰ شکل (۱۸-۷): دستگاه تعیین میزان شدت خرد شدن با نمونه مورد آزمایش
- ۹۲ شکل (۱۹-۷): پراش پرتوX توسط یک بلور
- ۹۳ شکل (۲۰-۷): تصویر هندسی دوربین پودری دبابی - شرر
- ۹۴ شکل (۲۱-۷): نمودار پراش پرتوX برای تعدادی از بلورها
- ۹۵ شکل (۲۲-۷): پهنای پیک در نصف ارتفاع
- شکل (الف-۷-۲۳): نمایی از ظروف نمونه های دستگاه [XRF] X, UNIQUES2
- ۱۰۰ آزمایشگاه دانشگاه امیر کبیر
- شکل (ب-۷-۲۳): نمایی از دستگاه [XRF] X, UNIQUES2 آزمایشگاه دانشگاه
- ۱۰۱ امیر کبیر
- ۱۰۲ شکل (۲۴-۷): نتیجه آنالیز XRF برای کاتالیست Rib Ring نوع مستعمل
- ۱۰۳ شکل (۲۵-۷): نتیجه آنالیز XRF برای کاتالیست Rib Ring نوع احیا شده
- ۱۰۴ شکل (۲۶-۷): نتیجه آنالیز XRF برای کاتالیست Rib Ring نوع Fresh
- ۱۰۵ شکل (۲۷-۷): نتیجه آنالیز XRF برای کاتالیست Gatling gun نوع مستعمل



شکل (۷-۲۸): نتیجه آنالیز XRF برای کاتالیست Gatling gun نوع احیا شده  
شکل (۸-۱): نمایی از مواد غیرفعال کننده استخراج شده از کاتالیست های مستعمل  
شرکت فولاد خوزستان

۱۰۶

۱۱۲

# فصل اول

## مقدمه

## ۱- مقدمه

شرکت فولاد خوزستان در گستره ای به مساحت  $3/8$  کیلومتر مربع در  $12$  کیلومتری جنوب شرقی شهر اهواز و یکصد کیلومتری شمال بندر امام خمینی (ره) در استان خوزستان، از استانهای جنوبی کشور جمهوری اسلامی ایران، در همسایگی کشور عراق و مرتبط با آبهای خلیج فارس واقع شده است.

از جمله واحدهایی که در این مجتمع وجود دارد، واحد تولید کننده ی گاز احیا به روش میدرکس می باشد. به دلیل ورود ناخالصی های سولفوری همراه با گاز طبیعی و نیز تولید کک در این واحد، کاتالیست های نیکلی موجود در آن، بعد از گذشت یک دوره ی زمانی غیرفعال شده و موجب کاهش تولید گازهای احیا کننده می گردند. کاتالیست ها موادی هستند که با شرکت در واکنش های شیمیایی موجب تعدیل شرایط عملیاتی انجام واکنش می گردند. امروزه استفاده از کاتالیست ها در بسیاری از فرآیندهای صنعتی، بدلیل کاهش دادن هزینه های انجام واکنش منجمله کاهش دما و فشار مورد نیاز واکنش ها، رو به گسترش می باشد و انجام بسیاری از فرآیندهای صنعتی را مقرون به صرفه نموده است. پس از مدت زمان مشخصی کاتالیست بخش مهمی از فعالیت اولیه خود را از دست داده بایستی احیا و یا تعویض گردد. هر چند روش های احیا، محدودیت های خاص خود را دارند اما با گذشت زمان فناوری های احیای کاتالیست توسعه یافته و موجب بازیابی قسمتی از فعالیت اولیه کاتالیست می شوند.

بنابراین نیاز به یک روش احیاء کاتالیست مورد نیاز بود که ساختمان کاتالیست را بدون هیچگونه تخریبی قابل استفاده مجدد کند، خواصی مانند انتقال جرم خوب، زمان استخراج کم و جداسازی آسان حلال از جزء استخراج شده، باعث شد که سیالات فوق بحرانی در صنایع نفت و پتروشیمی کاربرد زیادی داشته باشند. از سیالات فوق بحرانی برای استخراج بسیاری از ترکیبات نفتی مانند پارافین ها، آروماتیک ها و ترکیبات گوگردی استفاده می شود، همچنین از سیالات فوق بحرانی برای تبدیل ترکیبات سنگین نفتی به ترکیبات سبکتر و برای بازیابی بسیاری از کاتالیزورهای غیرفعال شده استفاده می شود. در سال ۱۹۹۲ آژانس محافظت محیط زیست آمریکا (EPA) (Environmental Protection Agency) استخراج هیدروکربن های مورد نیاز صنعت پتروشیمی از نفت خام به وسیله سیال فوق بحرانی را به عنوان بهترین تکنولوژی در دسترس، اعلام کرده اند.

با استفاده از بکارگیری فناوری دی اکسیدکربن فوق بحرانی که یک تکنیک جدید و کاربردی می باشد، مواد مسموم کننده و کثیف کننده کاتالیست را استخراج نموده تا مجدداً کاتالیست فعالیت خود را به دست آورد. از مزیت های به کارگیری این فناوری نسبت به دیگر روش ها می توان از ارزانی سیال فوق بحرانی، غیرقابل اشتعال بودن، غیرقابل انفجار بودن، غیر سمی بودن سیال و عدم آلودگی محیط زیست نام برد.

سیال فوق بحرانی، سیالی است که در فشار و دمای بالاتر از بحرانی دارای خواص توأم گاز و مایع<sup>۱</sup> می باشد. بنابراین از قدرت حل کنندگی زیادی برخوردار است و می توان برای استخراج موادی که موجب غیرفعال شدن کاتالیست شده اند، مورد استفاده قرار گیرد.

## ۱-۲- عوامل غیرفعال شدن کاتالیست ها

غیرفعال شدن کاتالیزور شامل افت زمان فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور می باشد که یک مشکل بزرگ و نگرانی دائمی فرآیندهای کاتالیزوری صنعتی می باشد. مخارج تعویض کاتالیزور و توقف فرآیند بمنظور جایگزینی کاتالیزور جدید در حدود هزار میلیون دلار در سال می باشد.

غیر فعال شدن کاتالیست ها فرآیند پیچیده ای است که در آن مولکول های خوراک و یا مولکول های حاصل از واکنش های ناخواسته، مکان های فعال کاتالیست را مسموم می کنند. در نتیجه به مرور زمان از میزان فعالیت و کارایی کاتالیست کاسته شده و مواد نامطلوب بیشتری تولید خواهند شد. این فرآیند می تواند در ابعاد مختلف منجمله در ابعاد نانومتری (بصورت مسمومیت های خوشه ای مانند در سطح فعال کاتالیست و یا حفره های با ابعاد میکرونی در ژئولیت ها)، ماکرومتری و یا حتی در ابعاد متریک (نظیر راکتور) اتفاق بیفتند. پنج عامل اساسی غیرفعال شدن کاتالیست ها عبارتند از: مسمومیت، فولینگ، تخریب حرارتی (تبخیر، سینترینگ)، تخریب مکانیکی و خوردگی / لیچینگ می باشند [۱، ۴، ۷].

سه عامل نخست در اثر دماهای بالا و مورد آخر نیز در اثر واکنش های شیمیایی بوجود می آیند. در مورد مسمومیت و فولینگ، کاتالیست را با روش هایی نظیر استفاده از بخار آب و یا اکسیژن احیا می کنند. در مورد سینترینگ، تبخیر و لیچینگ نیز معمولاً از روش های مختلف نظیر بازپراکنی و پخش مجدد مواد کاتالیستی و یا بازگرداندن مکان های فعال از طریق رسوب شیمیایی بخار استفاده می نمایند. البته باید به این نکته توجه داشت که عوامل مسموم کننده

۱- خواص نفوذپذیری بمانند گازها و خواص حلالیت آنها بمانند مایعات است.

۱- احیای کاتالیست بمعنای بازگرداندن دوباره کاتالیست به فعالیت می باشد (Regenerate)