

## بررسی تأثیر پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک بر روی احیای کاتالیست فرایند ریفرمینگ نفتا

ندا حافظ‌خیابانی<sup>۱</sup>، سهراب فتحی<sup>۲\*</sup>، بابک شکری<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

<sup>۲</sup> دانشکده انرژی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

<sup>۳</sup> گروه فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

دریافت: ۹۳/۱۲/۵ پذیرش: ۹۴/۷/۱

### چکیده

در این مطالعه تأثیر پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک روی احیای کاتالیست پلاتین- قلع بر پایه آلومینا مورد بررسی قرار گرفته است. استفاده از محیط پلاسما برای احیای کاتالیست، این امکان را ایجاد می‌کند که فرایند در دما و فشار پایین‌تری انجام شود که باعث پایداری و افزایش عمر مفید کاتالیست می‌گردد. آنالیز اکسیداسیون با برنامه حرارتی کاتالیست‌ها برای نشان دادن حذف کک و آنالیز BET جهت اندازه‌گیری سطح ویژه و حجم حفرات به کار برده شد. مساحت سطحی فلز، نسبت پراکندگی فلز و اندازه کریستالی متوسط کاتالیست‌ها توسط تست جذب CO انجام می‌شود. در نهایت تست ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های تازه و احیا شده پلاسمایی نشان داد که محتوای پارافین خوراک از ۳۹/۳٪ به ۲۱/۰۹٪ و ۲۴/۳۳٪ به ترتیب از طریق کاتالیست تازه و احیا شده با پلاسما کاهش می‌یابد. همچنین محتوای آروماتیکی خوراک از ۱۲/۴٪ به ۶۷/۳۱٪ و ۷۱/۹۶٪ در کاتالیست‌های تازه و احیا شده با پلاسما افزایش می‌یابد.

**کلمات کلیدی:** احیای کاتالیست، فرایند ریفرمینگ نفتا، پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک، کاتالیست پلاتین قلع آلومینا

### مقدمه

واحدهای فرایند ریفرمینگ کاتالیستی نفتا با توجه به نیاز جهانی به سوخت با کیفیت بالا، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این فرایند یکی از فرایندهای مهم در صنعت پالایش نفت و پتروشیمی است که برای

\*s.fathi@kut.ac.ir

تبدیل هیدروکربن‌های با عدد اکتان پایین در نفتا به بنزین ارزشمند با عدد اکتان بالا به نام ریفرمیت بدون تغییر گستره نقطه جوش، به کار می‌رود. همچنین ریفرمینگ کاتالیستی نفتا یکی از منابع اولیه آروماتیک‌هاست که در صنایع پتروشیمی به کار می‌رود. نفتا و ریفرمیت ترکیبات پیچیده‌ای از نفتن‌ها، پارافین‌ها و آروماتیک‌ها در گستره  $C_5$  تا  $C_{12}$  می‌باشند. در این خصوص، ریفرمینگ نفتا به کمک کاتالیست منجر به بازده بالای محصولات می‌گردد [۲ و ۱]. یکی از کاتالیست‌های اصلی در فرایند ریفرمینگ، پلاتین-قلع بر پایه آلومینا می‌باشد. در این فرایند، قرار گرفتن کک روی کاتالیست علت اصلی غیر فعال شدن است که به شدت بر بازده محصولات اثر می‌گذارد [۳ و ۴]. این غیر فعال شدن بازگشت پذیر بوده و احیای کاتالیست توسط روش‌های حرارتی که به حذف کک می‌پردازد، انجام می‌شود. برای باز گرداندن فعالیت کاتالیست، فرایند احیا باید بدون تغییر ساختار داخلی کاتالیست صورت پذیرد. روش‌های احیای رایج در صنعت یک فرایند اکسیداسیون در دمای بالا می‌باشد که ممکن است برخی تغییرات در مورفولوژی، مساحت سطحی و تخلخل را ایجاد کند که می‌تواند طول عمر کاتالیست را تحت تأثیر قرار دهد. از آنجا که برخی از روش‌های رایج احیاء کاتالیست همراه با ایجاد تغییرات بازگشت ناپذیر در ساختار داخلی کاتالیست می‌باشند، نیاز به روش‌های نوین که مشکلات احیای حرارتی را رفع نمایند، مشاهده می‌شود [۵ و ۶].

روش دیگری که در احیای کاتالیست به کار می‌رود روش استخراج با سیال فوق بحرانی<sup>۱</sup> است. در این روش، فشار بالای مورد استفاده در احیای کاتالیست مشکلاتی در دستگاه‌های آزمایشگاهی به وجود آورده و ممکن است منجر به فروپاشی ساختار داخلی کاتالیست نیز گردد. از سویی دیگر، زمان احیای کاتالیست‌های غیر فعال شده توسط روش‌های رایج، یک نقطه ضعف در مقایسه با روش‌های جدید مانند احیای پلاسمایی می‌باشد [۷].

با توجه به مطالب ذکر شده، روش احیاء پلاسمایی، به عنوان یک روش در حال توسعه در زمینه احیای کاتالیست به شمار می‌رود که می‌تواند کاتالیست‌های غیر فعال شده را در دما و فشار پایین، بدون تخریب ساختار داخلی کاتالیست و با حفظ مشخصات کاتالیست، احیا کند [۸، ۹]. تکنولوژی پلازما به خصوص تخلیه سد دی الکتریک<sup>۲</sup> اتمسفری یک منبع مهم پلاسمایی است که توانایی تولید محیط فعال برای کاربردهای مختلف مانند اکسیداسیون NO [۱۰]، تبدیل متان [۱۱]، تبدیل هیدروکربن‌های سنگین به گاز سنتز [۱۲]، ارتقاء نفت سنگین [۱۳] و غیره را دارد.

در این مطالعه اثر پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سوزن-صفحه‌ای بر روی کاتالیست‌های کک‌دار پلاتین قلع بر پایه آلومینا و احیای آن بررسی می‌شود. آزمایشات نشان می‌دهد که پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سوزن-صفحه‌ای<sup>۳</sup> قادر به از بین بردن کک از روی کاتالیست‌های غیر فعال شده (کک‌دار) می‌باشد. تعدادی از گونه‌های فعال مانند  $O_2^+$ ،  $O^*$  و  $Ar^*$  که در محیط پلازما حضور دارند در واکنش‌های کک زدایی شرکت می‌کنند. آنالیز اکسیداسیون با برنامه‌ریزی حرارتی<sup>۴</sup>، برای اثبات از بین رفتن کک از روی کاتالیست

<sup>1</sup> Supercritical Fluid Extraction (SFE)

<sup>2</sup> Dielectric Barrier Discharge (DBD)

<sup>3</sup> Pin to Plate DBD

<sup>4</sup> Temperature Programmed Oxidation (TPO)



به کار گرفته می‌شود. از آنالیز فلورسانس اشعه ایکس<sup>۱</sup> برای اندازه‌گیری درصد کلر کاتالیست‌های تازه، کک‌دار و احیا شده با پلاسما استفاده می‌شود. همچنین آنالیز BET<sup>۲</sup> برای اندازه‌گیری مساحت سطحی و حجم حفرات کاتالیست‌های تازه، کک‌دار و احیا شده با پلاسما به کار گرفته می‌شود. مساحت سطحی فلز، نسبت پراکندگی فلز و اندازه متوسط کریستال توسط جذب مونوکسیدکربن اندازه‌گیری می‌شود. همچنین از تست راکتوری برای تعیین کارایی کاتالیست تازه و همچنین کاتالیست احیا شده توسط پلاسما استفاده می‌شود.

### ۱- فعالیت‌های آزمایشگاهی

#### ۱-۱- دستگاه آزمایشگاهی احیاء پلاسمایی

پلاسمای مورد استفاده در این مطالعه توسط مشعل تخلیه سد دی‌الکترون<sup>۳</sup> در فشار اتمسفری تولید می‌شود که دارای پیکربندی سوزن - صفحه‌ای است. تصویر دستگاه آزمایشگاهی پلاسمای تخلیه سد دی‌الکترون مورد استفاده در این تحقیق در شکل ۱ آمده است. این دستگاه شامل یک راکتور به صورت صفحه کوارتز با ابعاد  $10\text{cm} \times 10\text{cm} \times 2\text{mm}$  به عنوان دی‌الکترون، الکتروود سوزنی فولاد ضد زنگ و الکتروود استوانه‌ای برنجی با سطح مقطع به شعاع ۲ cm و ارتفاع ۲ cm می‌باشد. فاصله بین الکتروودها از ۱ تا ۳ cm متغیر است. همچنین یک لوله استوانه‌ای پیرکس با قطر ۲ cm به عنوان نگه دارنده گرانول‌های کک‌دار پلاتین-قلع بر پایه آلومینا بر روی دی‌الکترون کوارتز مورد استفاده قرار می‌گیرد. خصوصیات منبع تغذیه مورد استفاده عبارتست از فرکانس ۲۰ kHz و ولتاژ بالای متغیر تا ۲۰ kV. برای ثبت پارامترهای الکترونیکی مانند ولتاژ خروجی و توان مصرفی، یک پروب ولتاژ بالا، به الکتروود فراهم کننده و یک پروب جریان به الکتروود زمین متصل شده است.

#### ۱-۲- مواد مورد استفاده در آزمایش‌ها

کاتالیست‌های تازه و کک‌دار با قطر ۰/۱۲۵ میلی‌متر و همچنین خوراک نفتای مورد نیاز برای آزمایشات عملکرد کاتالیست از پتروشیمی بوعلی ماهشهر تهیه گردید. در هر آزمایش یک گرم از کاتالیست‌های کک‌دار تحت فرایند احیاء پلاسمایی قرار می‌گیرد. گازهای آرگون، نیتروژن، اکسیژن و هیدروژن با خلوص بالا و بصورت کپسول استفاده می‌گردد.

#### ۱-۳- شرح آزمایش احیاء توسط پلاسما

گازهای آرگون و اکسیژن با شدت جریان ۲۵۰ ml/min به عنوان گاز ورودی پس از عبور از کنترل کننده دبی جرمی وارد سیستم تخلیه مشعل سد دی‌الکترون می‌شود. در تمام آزمایشات فاصله میان الکتروودهای تخلیه سد دی‌الکترون ۲ سانتی‌متر و ولتاژ منبع تغذیه ۱۳ کیلوولت می‌باشد. با روشن کردن منبع تغذیه،

<sup>1</sup> X-Ray Fluorescence

<sup>2</sup> Brunauer-Emmett-Teller (BET)

<sup>3</sup> DBD torch

پلازما روشن شده و واکنش کاتالیست‌های پلاتین- قلع بر پایه آلومینای کک گرفته، با پلازما آغاز می‌شود. علت استفاده از گاز آرگون برای یونیزاسیون گاز اکسیژن و تولید گونه‌های اکسیژن برانگیخته جهت تسریع فرایند کک زدایی در پلازما تخلیه سد دی الکتریک می‌باشد. در صورت عدم حضور گاز آرگون یونیزاسیون اکسیژن نیازمند انرژی بالاتری جهت یونیزاسیون می‌باشد. زمان واکنش مشعل پلازمایی با کاتالیست‌های کک گرفته در حدود ۵ دقیقه می‌باشد. کاتالیست‌های مورد مطالعه به شکل گرانول کک گرفته می‌باشد. همچنین دمای کاتالیست‌ها در طول فرایند احیا از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بالاتر نمی‌رود.

#### ۴-۱- دستگاه آزمایشگاهی ارزیابی کاتالیست

در این مطالعه فعالیت کاتالیست تازه و احیا شده پلازمایی در واکنش ریفرمینگ نفتا توسط سیستم راکتوری که در شکل ۲ آمده است، مورد بررسی قرار می‌گیرد. پس از آماده سازی دستگاه، ۵۰ ml کاتالیست در بستر راکتور قرار می‌گیرد. سپس سیستم راکتوری توسط نیتروژن در فشار ۲۰ bar تخلیه می‌گردد. در این حالت افت فشار سیستم در طول ۵ ساعت به منظور اطمینان در وجود نشستی در اتصالات، شیرها و مؤلفه‌های اندازه‌گیری بررسی می‌گردد. سپس سیستم راکتوری توسط گاز هیدروژن با فشار ۲۰ bar پاکسازی می‌گردد و افت فشار به صورت منظم بررسی می‌شود. سپس، گاز نیتروژن به راکتور با شدت جریان ۳۸۰ ml/min در فشار اتمسفر تزریق می‌شود.

دمای بستر کاتالیست تا  $430^{\circ}\text{C}$  با نرخ  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  افزایش می‌یابد. پس از برقراری حالت پایا، جریانی از هیدروژن با خلوص بالا (۳۶۰ ml/min) به سیستم راکتور با فشار ۵/۱ bar برای ۵ ساعت تزریق می‌گردد. شدت جریان هیدروژن در مدت نیم ساعت به ۴۸۳ ml/min افزایش پیدا می‌کند و دما با شدت  $0/5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به  $470^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد. در این دما خوراک نفتا با سرعت ۱/۳ ml/min به راکتور تزریق می‌گردد. پس از نیم ساعت از تزریق خوراک، دما با سرعت  $0/5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به  $490^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد. سپس هر ۱۲ ساعت یک نمونه (جمعاً ۱۰ نمونه) جمع‌آوری می‌گردد. گازهای خروجی توسط یک دستگاه گاز کروماتوگراف پالایشگاهی مجهز به دتکتورهای  $^1\text{TCD}$  و  $^2\text{FID}$  (Agilent 6890 N) آنالیز می‌گردد. شرایط عملیاتی برای انجام واکنش ریفرمینگ نفتا در صنعت نیز مطابق با همین شرایط می‌باشد.

## ۲- نتایج و بحث

### ۲-۱- آنالیز اکسیداسیون با برنامه حرارتی<sup>۳</sup>

شکل ۳ نمایش دهنده طیف‌های TPO مربوط به کاتالیست کک‌دار و احیا شده پلازمایی با شرایط ذکر شده می‌باشد. کاتالیست‌های کک‌دار دارای پیک اصلی در بازه ۵۰۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد است که مربوط به کک قرار گرفته بر روی پایه می‌باشد [۱۴ و ۱۵].

<sup>1</sup> Thermal Conductivity Detector

<sup>2</sup> Flame Ionization Detector

<sup>3</sup> Temperature Programmed Oxidation (TPO)

این نوع کک از سطح کاتالیست راحت تر برداشته می‌شود. همچنین پیک قابل توجهی در نمونه احیا شده با پلاسما در دماهای بالا و پایین مشاهده نمی‌شود که این نتایج نشان می‌دهد که کک (کربن) به طور کامل از روی نمونه احیا شده با پلاسما برداشته شده است.

## ۲-۲- آنالیز فلورسانس اشعه ایکس

حضور کک در کاتالیست سبب ایجاد محل‌های اسیدی برای واکنش‌های ایزومریزاسیون و حلقوی شدن می‌گردد. بنابراین به دلیل اهمیت آن، لازم است اثر پلاسما بر روی کک موجود در کاتالیست بررسی شود. به همین منظور میزان کک کاتالیست‌های تازه، کک‌دار، احیا شده حرارتی و احیا شده با پلاسما توسط آنالیز فلورسانس اشعه ایکس تعیین گردیده که مقدار آن به ترتیب ۱/۳، ۱/۲، ۰/۸ و ۱/۱ درصد به دست آمده است. مقایسه مقادیر درصد کک نشان می‌دهد که این میزان در نمونه کاتالیست احیا شده با پلاسما تغییر چندانی نکرده و فرایند کک زنی ممکن است پس از چندین بار احیا در مقایسه با کاتالیست‌های احیا شده حرارتی مورد نیاز باشد [۱۶].

## ۲-۳- آنالیز BET

مساحت سطحی و حجم روزه‌های کاتالیست‌های تازه، کک‌دار (مصرف شده)، احیا شده پلاسمایی و احیا شده به روش حرارتی به کمک آنالیز BET در جدول شماره ۱ آمده است. در این جدول، مشاهده می‌شود که مساحت سطح و حجم روزه‌های نمونه‌های احیا شده با پلاسمای DBD به صورت تقریبی مشابه مقادیر مورد نظر در نمونه احیا شده حرارتی می‌باشد. این نتایج بیانگر آن است که کاتالیست‌های احیا شده فعالیت خود را به خوبی روش‌های رایج به دست آورده‌اند.

## ۲-۴- آنالیز پراکندگی فلز<sup>۱</sup>

برای فهم بهتر برهم‌کنش‌های پلاتین-قلع، فازهای دو فلزی پلاتین-قلع به کمک جذب CO مورد تحقیق قرار گرفتند. جدول ۲ نشان دهنده نسبت پراکندگی فلز، مساحت سطحی فلز و اندازه متوسط کریستال مربوط به کاتالیست‌های تازه، کک‌دار، احیا شده پلاسمایی و احیا شده حرارتی می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که ۱۳/۶۸ درصد از مساحت سطحی فلز در طول فرایند احیای پلاسمایی و در حدود ۱۴/۵۳ درصد از مساحت سطحی فلز در طول فرایند احیای حرارتی از بین رفته است. این نتایج دارای توافق خوبی با نتایج آنالیز BET می‌باشد. نتایج همچنین نشان می‌دهند که محتوای فلز نمونه‌ها در طول فرایند احیا با پلاسما در مقایسه با کاتالیست تازه تغییر اندکی داشته است. اندازه کریستالی کاتالیست‌های تازه، کک گرفته و احیا شده پلاسمایی به ترتیب ۱/۲۵، ۴۳/۲۵ و ۱/۴۰ نانومتر می‌باشد که نشان می‌دهد پدیده رسوب و بسته شدن حفره‌ها در نمونه احیا شده با پلاسما رخ نداده است. در محاسبات پراکندگی فرض بر این است که، فلز قلع مونوکسید کربن را جذب نمی‌کند [۱۷].

<sup>1</sup> Metal Dispersion

## ۲-۵- عملکرد کاتالیست

به منظور ارزیابی عملکرد کاتالیست، یک برش از نفتا به عنوان خوراک دستگاه آزمایشگاهی به کار می‌رود. این خوراک شامل ترکیبات پارافینی، نفتنی و آروماتیکی است که در شکل ۴ مقادیر آن‌ها مشخص شده است. ریفرمینگ خوراک نفتا در راکتوری انجام گردید که قسمت بزرگی از نرمال پارافین و هیدروکربن‌های نفتنی در آن به ترکیبات آروماتیکی تبدیل می‌شوند که محصولات مختلف تولید شده در راکتور ( $TOS^1=12 \text{ hr}$ ) مطابق شکل ۴ قابل مشاهده می‌باشند. همان‌طور که از شکل ۴ پیداست کاتالیست پلاتین-قلع بر پایه آلومینا فعالیت خوبی در تولید ترکیبات آروماتیک دارد. کاتالیست تازه می‌تواند خوراک شامل ۱۲/۴ درصد حجمی ترکیبات آروماتیکی را به محصولات با ارزش بیش‌تر با ۶۷/۳۱ درصد حجمی ترکیبات آروماتیکی تبدیل کند. همچنین ۳۸٪ از مقادیر پارافین موجود در خوراک توسط کاتالیست احیا شده با DBD کاهش می‌یابد (از ۳۹/۳٪ به ۲۴/۳۳٪). مقایسه این مقدار پارافین (۲۴/۳۳٪) با مقدار مربوط به کاتالیست تازه (۲۱/۰۹٪) نشان می‌دهد که کاتالیست احیا شده با پلاسمای DBD می‌تواند ترکیبات پارافینی را به محصولات آروماتیک با عدد اکتان بالا تبدیل کند که مورد نظر فرایند ریفرمینگ نفتا می‌باشد. مقادیر ترکیبات نفتنی در خروجی راکتور شامل کاتالیست تازه و احیا شده پلاسمایی به ترتیب ۱۱/۶ و ۳/۷۰٪ گردیده است که این نتایج نشان می‌دهند که کاتالیست‌های احیا شده با روش پلاسمایی در تولید ترکیبات آروماتیکی مؤثرتر می‌باشند (شکل ۴).

عمده ترکیبات مهم آروماتیکی عبارتند از بنزن، تولوئن و زایلن (BTX) که دارای کاربرد وسیعی در صنایع پتروشیمی می‌باشند. میزان تولید ترکیبات BTX به کمک کاتالیست تازه و احیا شده با پلاسمای DBD در شکل ۵ آمده است.

مطابق همین شرایط، تولید پارافین‌ها بر حسب زمان قرارگیری در معرض واکنش نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۵ پیداست، تولید ترکیبات BTX با افزایش زمان قرارگیری در معرض واکنش به کمک هر دو کاتالیست تازه و احیا شده با پلاسمای DBD کاهش می‌یابد و به طور عکس مقدار هیدروکربن‌های پارافینی افزایش می‌یابد. با افزایش زمان واکنش تشکیل کک افزایش می‌یابد که سبب کاهش محصولات BTX می‌گردد. بنابراین در خروجی راکتور هیدروکربن‌های پارافینی تبدیل نشده با افزایش زمان واکنش، افزایش می‌یابد که دلیل آن کاهش فعالیت کاتالیست به دلیل تشکیل کک می‌باشد. از شکل ۵ مشاهده می‌شود که کاهش ابتدایی تولید ترکیبات BTX از طریق کاتالیست تازه و احیا شده با پلاسمای DBD مقدار قابل توجهی دارد و با افزایش زمان واکنش این کاهش با شیب کم‌تری همراه است. این نتایج می‌تواند به رسوبات کک در میکرو حفره‌ها نسبت داده شود.

## ۲-۶- مقایسه شرایط احیای حرارتی و احیای پلاسمایی

نتایج مقایسه شرایط عملکردی فرایند احیای حرارتی کاتالیست در صنعت و احیای کاتالیست به روش پلاسمایی در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که از داده‌های جدول پیداست، فرایند احیای پلاسمایی در

<sup>1</sup> Time on Stream

دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفری انجام می‌گردد که در مقایسه با دما و فشار فرایند احیای حرارتی صنعتی (دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۵/۵ bar) شرایط مناسب‌تری می‌باشد. همچنین زمان مورد نیاز برای احیای پلاسمایی جهت حذف کک از کاتالیست‌ها در حدود ۵ دقیقه است که در مقایسه با زمان احیای حرارتی (حدود ۲ ساعت) زمان بسیار کوتاهی می‌باشد که به عنوان یکی از مزایای اصلی این روش به‌شمار می‌رود. از این‌رو می‌توان گفت که روش احیای پلاسمایی مستعد تخریب کم‌تر ساختار کاتالیست نسبت به روش احیای حرارتی می‌گردد و در زمان کم‌تری نیز این فرایند قابل انجام است. در سیستم احیای پلاسمای حدود ۱۲۰ وات توان مصرف شده است که با توجه به مقدار کاتالیست در طول مدت زمان احیاء ۳۶ KJ انرژی مصرف شده است.

فرایند احیای حرارتی در مقیاس آزمایشگاهی برای احیای ۴۰۰ گرم کاتالیست در کوره‌ای با توان مصرفی ۱۰ تا ۱۵ کیلو وات انجام گرفته است. دمای کوره در این فرایند حدود ۵۸۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده و زمان احیاء نیز حدود ۱۲۰ دقیقه می‌باشد که بسیار بیشتر از زمان احیاء به روش حرارتی می‌باشد. بنابراین انرژی مصرف شده با روش حرارتی با در نظر گرفتن مقدار کاتالیست و زمان احیاء، ۲۷۰ - ۱۸۰ به‌دست آمده است که به‌طور قابل توجهی بیش‌تر از انرژی مصرف شده به روش پلاسمایی می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که در شرایط و مقیاس آزمایشگاهی احیاء کاتالیست Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با به‌کارگیری پلاسمای انرژی کم‌تری مصرف می‌کند.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه کاربرد پلاسمای فشار اتمسفری سوزن - صفحه‌ای تخلیه سد دی الکتریک بر احیای کاتالیست‌های پلاتین- قلع بر پایه آلومینا مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آنالیز BET نشان می‌دهد که مساحت سطحی و حجم حفرات کاتالیست‌های احیا شده با پلاسمای در مقایسه با کاتالیست تازه تغییر اندکی داشته است. نتایج تست اکسیداسیون با برنامه حرارتی مؤید حذف کربن از کاتالیست‌های کک‌دار است. درصد کلر کاتالیست‌های کک‌دار و احیا شده حرارتی و پلاسمایی نشان می‌دهد که در فرایند احیای پلاسمایی درصد کلر در مقایسه با احیای حرارتی کاهش به مراتب کم‌تری دارد. با توجه به نتایج جذب CO پیوندهای پلاتین- قلع و توزیع فلز در طول احیای پلاسمایی تغییر چندانی نمی‌کند و در نتیجه فعالیت کاتالیست احیا شده با پلاسمای در تبدیل هیدروکربن‌های پارافینی و نفتنی به محصولات آروماتیکی همواره بالا می‌باشد.

تست‌های فعالیت کاتالیست نشان می‌دهند که فرایند ریفرمینگ نفتا از طریق کاتالیست احیا شده پلاسمایی حدود ۳۸ درصد محتویات پارافینی در خوراک را به محصولات مورد نظر تبدیل می‌کند. مقدار ترکیبات آروماتیکی در خروجی راکتور حاوی کاتالیست احیا شده پلاسمایی به ۷۱/۹۶ درصد می‌رسد که نسبت به مقدار ۱۲/۴ درصد موجود در خوراک افزایش قابل توجهی یافته است. به علاوه میزان ترکیبات آروماتیکی در محصولات تولیدی به کمک کاتالیست تازه در حدود ۶۷/۳۱ درصد بدست آمده است. همچنین میزان

ترکیبات نفتنی موجود در محصولات توسط کاتالیست تازه و احیا شده پلاسمایی به ترتیب حدود ۱۱/۶ و ۳/۷۰ درصد حاصل شده است.

در مقایسه با روش‌های احیای حرارتی، احیای پلاسمایی کاتالیست‌های کک‌دار یک روش جدید با زمان احیای بسیار کوتاه‌تر است که در شرایط عملیاتی مناسب‌تری انجام شده و در حین عملیات احیاء، ساختار و خواص کاتالیست نیز حفظ می‌گردد. بررسی کلیات احیای پلاسمایی و شرایط مورد نیاز برای استفاده از آن نشان می‌دهد که مانع فنی و تکنیکی برای بکارگیری صنعتی آن وجود ندارد. تنها نگرانی موجود می‌تواند جنبه‌های اقتصادی به کارگیری این روش در صنعت باشد که این مورد نیز نیاز به بررسی‌های بیشتر داشته و بستگی به پارامترهای مختلفی مانند توسعه فناوری پلاسمایی و قیمت سوخت دارد. قابل ذکر است استفاده از روش احیاء به کمک پلازما در مراحل پژوهشی و تحقیقاتی می‌باشد که نتایج رضایت‌بخش حاصل شده منجر به راه‌اندازی سیستم‌های پایلوت و پس از آن اجرای این روش در صنعت خواهد شد.

### تشکر و قدردانی

از مدیریت محترم پژوهش و فناوری شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران و کارشناسان محترم آن مجموعه به خاطر همکاری‌های صورت گرفته در انجام پروژه و حمایت مالی آن‌ها صمیمانه تشکر می‌گردد. همچنین همکاری بخش تحقیق و توسعه شرکت پتروشیمی بوعلی سینا در انجام آزمایش‌ها و تست‌های مختلف قابل تقدیر بوده و از زحمات آن‌ها در طول انجام پروژه کمال تشکر و قدردانی را دارد.



جدول ۱. مساحت‌های سطحی ویژه و حجم روزنه کاتالیست‌های تازه، کک‌دار، احیا شده حرارتی و احیا شده پلاسمایی

نمونه کاتالیست	مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g)	حجم روزنه (cc/g)
تازه	۱۹۴/۸۹	۰/۵۵۳۹
کک دار (مصرف شده)	۱۳۱/۴۲	۰/۴۴۰۶
احیا شده با پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک	۱۴۹/۲	۰/۵۲۰۲
احیا شده حرارتی	۱۴۳/۳۴	۰/۴۸۹۶

جدول ۲. پراکندگی فلز، مساحت سطحی فلز و میانگین سایز کریستال در کاتالیست‌های تازه، کک گرفته و احیا شده پلاسمایی توسط روش جذب CO

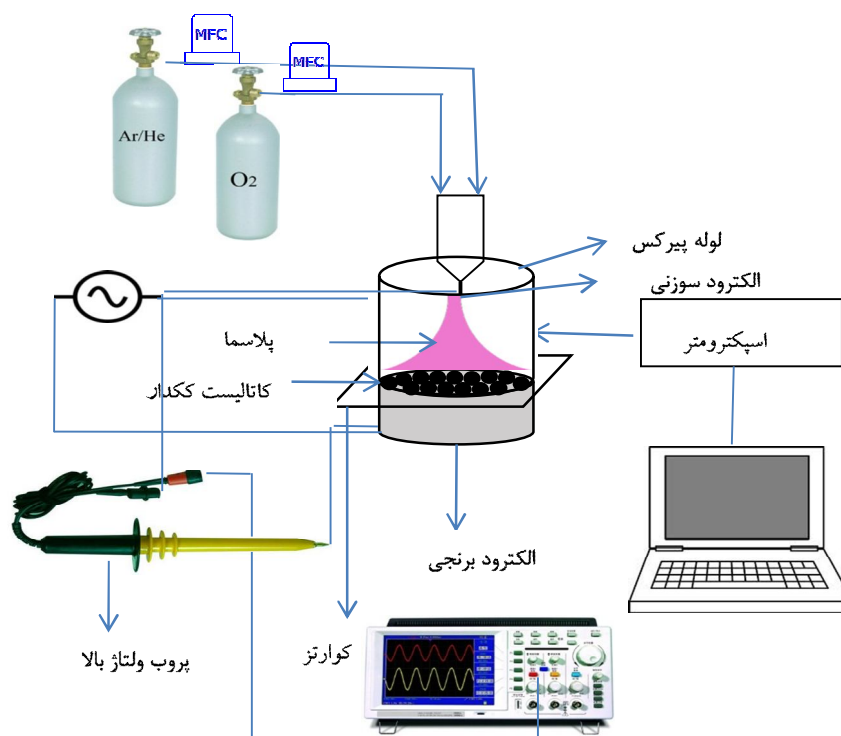
کاتالیست	نسبت پراکندگی فلز (%)	سایز متوسط کریستال (nm)	مساحت سطحی فلز (فلز*) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	مساحت سطحی فلز (نمونه**) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	تفاوت مساحت سطحی فلز با نمونه تازه (/)	زمان احیا (دقیقه)
تازه	۸۹/۹۸۱	۱/۲۵۸۸	۲۲۲/۲۱	۰/۶۸۸۹	۰	-
کک دار	۲/۶۱۸۹	۴۳/۲۵۰	۶/۴۶۷۵	۰/۰۲۵۸	۹/۹۷	-
احیا شده حرارتی	۷۶/۹۰۳	۱/۴۷۲۹	۱۸۹/۹۲	۰/۵۸۸۷	۱۴/۵۳	۱۲۰
احیا شده با پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک	۷۹/۴۴۲	۱/۴۰۳۲	۱۹۱/۸۱	۰/۵۹۶۳	۱۳/۶۸	۵

\* مساحت سطحی فلز بر اساس مقداری از نمونه شامل یک گرم فلز

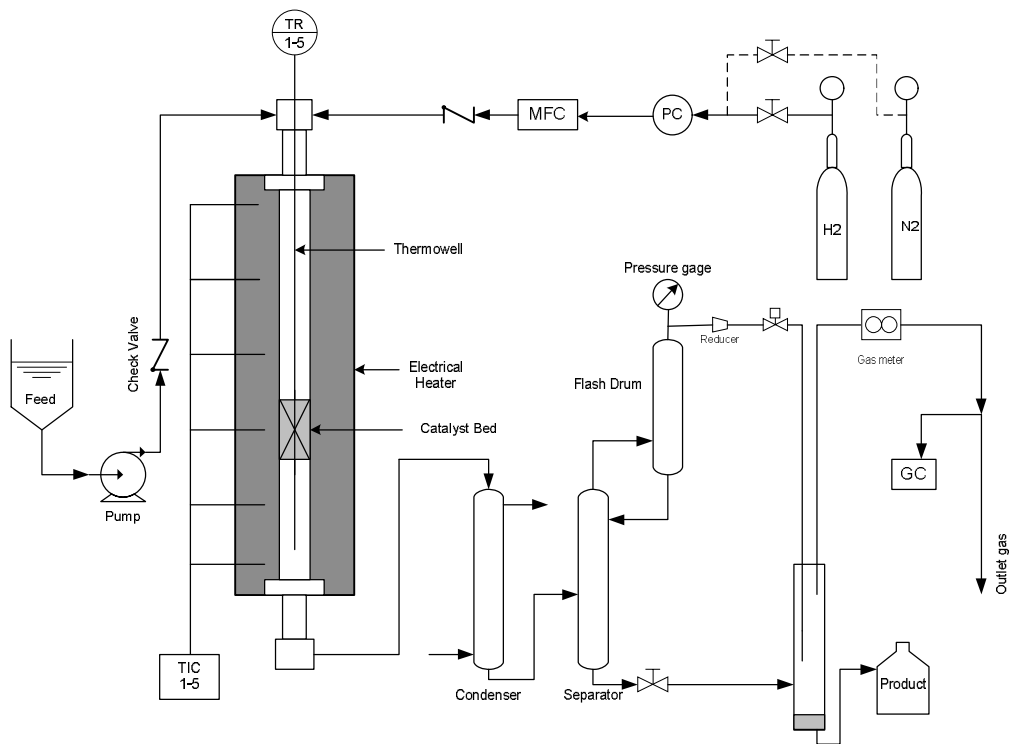
\*\* مساحت سطحی فلز بر اساس یک گرم از نمونه

جدول ۳. مقایسه شرایط احیای کاتالیست‌های کک‌دار به روش صنعتی و پلاسمایی

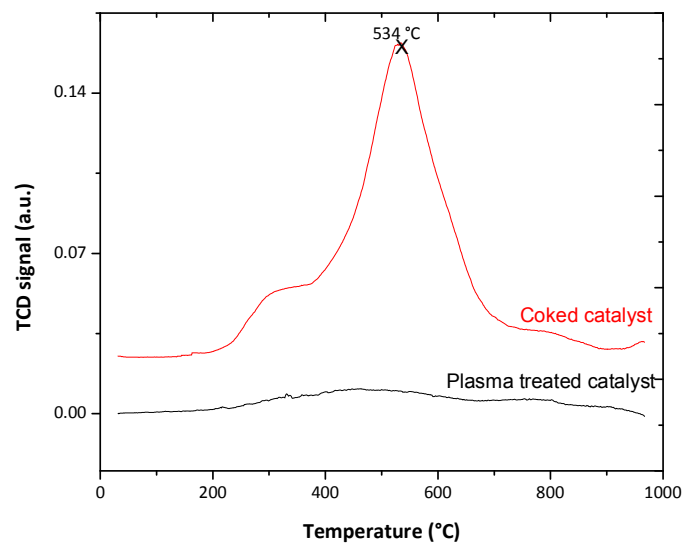
روش احیا	پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک	احیای حرارتی صنعتی
فشار (bar)	اتمسفری	۵/۵
زمان احیاء (دقیقه)	۵	۱۲۰
گاز احیا	آرگون/اکسیژن	نیتروژن/اکسیژن
دمای کاتالیست (درجه سانتی‌گراد)	۳۰۰	۵۲۰
درصد کربن قبل از احیا	۴/۷۷	۴/۷۷
درصد کربن پس از احیا	۰	۰/۰۱۹



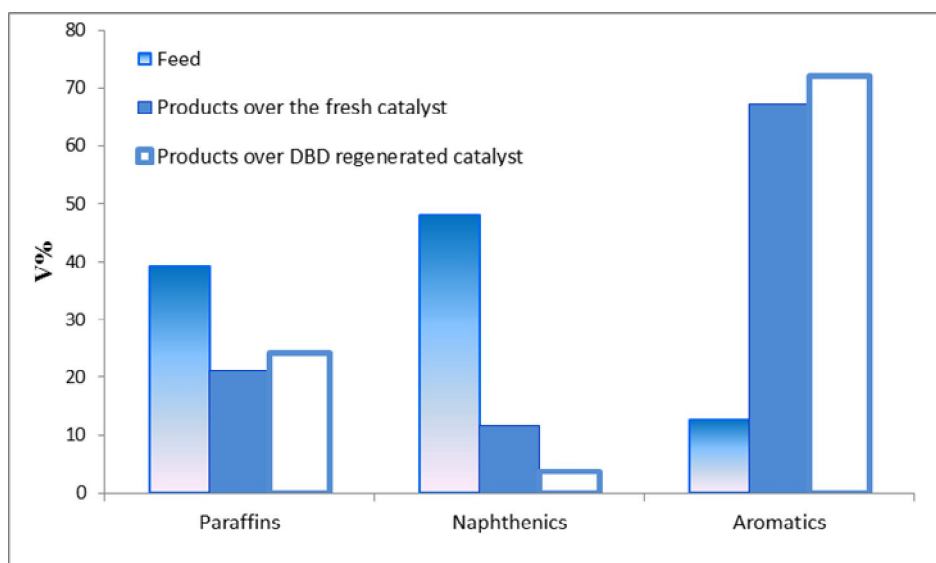
شکل ۱. دستگاه آزمایشگاهی پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک



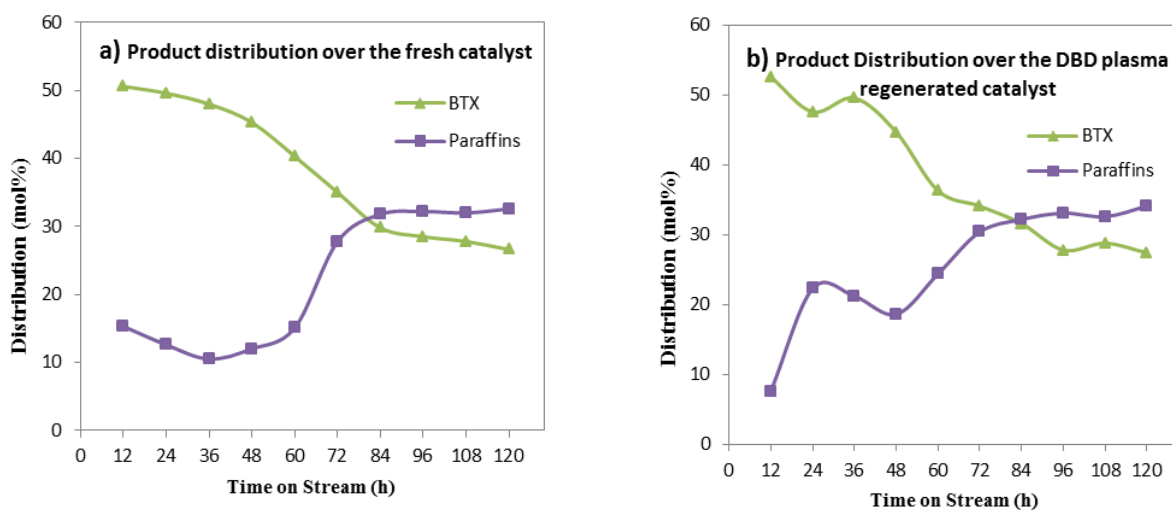
شکل ۲. دستگاه آزمایشگاهی ارزیابی کاتالیست



شکل ۳. طیف‌های اکسیداسیون با برنامه حرارتی مربوط به کاتالیست‌های کک‌دار و احیا شده با پلاسما



شکل ۴. مقدار ترکیبات پارافینی، نفتنی و آروماتیکی موجود در خوراک و محصولات تولید شده به کمک کاتالیست تازه و احیا شده با پلاسمای DBD



شکل ۵. توزیع محصولات پارافینی و BTX های تولید شده از طریق (a) کاتالیست تازه (b) کاتالیست احیا شده با پلاسمای DBD



## منابع

- [1] Rodríguez MA., Fuel, vol. 90, 2011, pp 3492-3508.
- [2] Rahimpour MR., Iranshahi D., Pourazadi E., Bahmanpour AM., Fuel, vol. 97, 2012, pp 109-118.
- [3] Baghalha M., Mohammadi M., Ghorbanpour A., Fuel Processing Technology. vol. 91, 2010, pp 14-22.
- [4] Torres-Mancera P., Rayo P., Ancheyta J., Marroquín G., Centeno G., Alonso F., Fuel, Article in press, 2014.
- [5] Shiriyazdanov R., Russian Journal of Physical Chemistry B. vol. 5, 2011, pp 1080-1083.
- [6] Aguado J., Serrano D., Escola J., Briones L., Fuel, vol. 109, 2013, pp 679-686.
- [7] Ginosar DM., Thompson DN., Burch KC., Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 45, 2006, pp 567-577.
- [8] Lokteva ES., Lazhko AE., Golubina EV., Timofeev VV., Naumkin AV., Yagodovskaya TV., et al., Journal of Supercritical Fluids, vol. 58, 2011, pp 263-271.
- [9] Simescu-Lazar F., Meille V., Pallier S., Chaînet E., De Bellefon C., Applied Catalysis A: General. vol. 453, 2013, pp 28-33.
- [10] Jögi I., Stamate, E., Irimiea C., Schmidt M., Brandenburg R., Hołub M., Bonisławski M., Jakubowski T., Kääriäinen M.-L., Cameron D. C., Fuel, vol 144, 2015, pp 137-144
- [11] Krawczyk K., Młotek M., Ulejczyk B., Schmidt-Szałowski K., Fuel, vol 117, 2014, pp 608-617.
- [12] Gallagher M. J., Geiger R., Polevich A., Rabinovich A., Gutsol A., Fridman A., Fuel, vol 89, 2010, pp 1187-1192.
- [13] Hao H., Wu B. S., Yang J., Guo Q., Yang Y., Li Y. W., Fuel, vol. 149, 2014, pp 162-173.
- [14] Zhang Y., Zhou Y., Wan L., Xue M., Duan Y., Liu X., Fuel Processing Technology, vol. 92, 2011, pp 1632-1638.
- [15] Zhang Y., Zhou Y., Shi J., Sheng X., Duan Y., Zhou S., et al, Fuel processing Technology, vol. 96, 2012, pp 220-227.
- [16] Coletto I., Roldán R., Jiménez-Sanchidrián C., Gómez JP., Romero-Salguero FJ, Fuel, vol. 86, 2007, pp 1000-7.
- [17] González-Marcos M., Iñarra B., Guil J., Gutiérrez-Ortiz M, Applied Catalysis A: General. vol. 273, 2004, pp 259-268.