



زمان، عامل اصلی در پدیده غیرفعال گردیدن کاتالیست‌های زیست‌محیطی اکسایش کامل مورد استفاده در صنعت چاپ

خشایار بدیعی

دانشیار، گروه رنگ و محیط‌زیست، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
تاریخ دریافت: ۸۹/۷/۲۰ تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۱/۱۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۶/۲۰

چکیده

در تحقیق حاضر پدیده مسموم گردیدن کاتالیست مورد استفاده در فرآیند اکسایش کامل مواد آلی فرار موجود در فضای داخلی کارگاه‌های چاپ، ناشی از تبخیر سریع جوهرهای چاپ حاوی ترکیبات آلی سیلیس‌دار مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست $Pt/\gamma-Al_2O_3$ توانایی حذف نزدیک به ۱۰۰٪ آلاینده‌های آلی موجود در هوای کارگاهی، طی فرآیند اکسایش کامل کاتالیستی در یک راکتور ستونی، در دمای بیش از ۶۲۳K را دارد. اما وجود سمی مانند ترکیبات آلی سیلیس‌دار به سرعت این کاتالیست را غیرفعال می‌کنند. برای درک صحیح از فرآیند و به خصوص تعیین کمیت یا کمیت‌های اصلی در این فرآیند و بررسی امکان اجرای عملیات تغییرمقیاس، اطلاعات موجود در سه محدوده آزمایشگاهی، نیمه‌صنعتی و صنعتی بررسی و مقایسه گردیدند. نتایج بدست آمده نشان دادند که کمیت اصلی و مقدم بر سایر کمیت‌ها در این فرآیند، زمان یا در حقیقت طول مدت انجام فرآیند است. واژه‌های کلیدی: اکسایش کامل کاتالیستی، ترکیبات آلی فرار، ترکیبات آلی سیلیس‌دار، غیرفعال گردیدن کاتالیستی، مسموم شدن، تغییر مقیاس.

Time, Main Parameter on Deactivation Phenomenon of Total Oxidation Catalysts Applying in Printing Industry

Kh. Badii

Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 12-10-2010

Accepted: 30-01-2011

Available online: 11-09-2011

Abstract

In the present research, poisoning phenomenon of catalyst that applies for total oxidation process of volatile organic compounds (VOCs) has been studied. The VOCs emitted to workshop environment of printing industries from rapid drying of printed papers. Solvent of printing inks contain silica organic compounds that poisoned the catalyst. $Pt/\gamma-Al_2O_3$ catalyst is able to remove around 100% of organic pollutants in workshop atmosphere by total oxidation process. The process is carried out at the temperature more than 623K in a plug flow reactor. But poison, such as silica organic compounds, deactivates the catalyst so fast. Available laboratorial, pilot and industrial information were investigated and compared to understand the deactivation process, its main parameter(s), and scale up ability of data. Results showed that duration of process was the main parameter and prior to others. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 119-128 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Catalytic total oxidation, Volatile organic compounds, Silica organo compounds, Catalytic deactivation, Poisoning, Scale up.

۱- مقدمه

دائمی گردیدن اثر سم و غیرفعال گردیدن کاتالیست، نظریه تأخیر زمانی در پنج مرحله مطرح گردید و با توجه به اطلاعات تجربی موجود، احتمال صحت آن بررسی و تأیید گردید که در ادامه به تشریح این نتایج پرداخته می‌شود.

۱-۱- تغییر مقیاس در فرآیند اکسایش کامل کاتالیستی

هرچند مطالعات زیادی بر روی پدیده تغییر مقیاس در سیستم‌های کاتالیستی صورت پذیرفته‌است، ولی قانون عمومی برای انجام مستقیم این فرآیند و تعیین عامل‌های اصلی در جهت انجام صحیح عملیات تغییر مقیاس وجود ندارد. دلایل زیادی برای چنین مشکلی وجود دارد که پاره‌ای از آنها به‌قرار زیر است [۷، ۸]:

- اغلب پدیده‌های انتقال و دینامیک سیالات به‌گونه‌ای مؤثر هستند که بخش جنبشی مجال خودنمایی نمی‌یابد.

- از ابزار اندازه‌گیری پیشرفته بندرت در صنعت استفاده می‌شود و اطلاعات در این زمینه ناقص هستند.

- ابزار به‌طور کامل متفاوتی ممکن است برای انجام یک واکنش یا مجموعه‌ای از واکنش‌ها در فازهای مختلف، شامل محلول، سوسپانسیون، بستری ثابت، بستری ریزشی، بستری سیال، برج‌های تقطیر و استخراج، استفاده شود.

- موارد دیگری، مانند وجود ناخالصی، پیرشدگی کاتالیست، خوردگی، کثیف‌شدگی، جنبه‌های ایمنی و زیست‌محیطی مطرح هستند که اغلب در کارهای توسعه‌ای نادیده گرفته می‌شوند، می‌توانند سبب اختلال در فرآیند تغییر مقیاس گردند.

برای آنکه بتوان چنین مباحثی را مورد تجزیه و تحلیل قرار داد و فرآیند تغییر مقیاس را برای آنها به‌اجرا گذاشت، باید در ابتدا اطلاعات کامل در زمینه آزمایشگاهی، نیمه‌صنعتی و صنعتی را در اختیار داشت. برای نیل به این هدف، همان‌طور که در مقدمه توضیح داده شد از اطلاعات موجود در گزارش‌های شرکت چند ملیتی پرستورپ-فورموکس برای شناسایی عامل‌های کلیدی مسأله استفاده گردیده‌است [۲، ۳].

نتایج به دست آمده از اطلاعات جمع‌آوری شده در این بخش، منتهی به تدوین یک نظریه در مورد غیرفعال گردیدن چنین کاتالیست‌هایی، به‌وسیله ترکیبات آلی سیلیس‌دار گردید. این نظریه در صورت اثبات نهایی که به‌طور طبیعی نیاز به آزمایش‌های بیشتری دارد، می‌تواند کمک بزرگی به درک بهتر فرآیند تغییر مقیاس در سیستم‌های کاتالیستی صنعتی باشد.

۲- بخش تجربی

داده‌های تجربی که در این مقاله مورد استفاده قرار گرفته‌اند، به سه دسته آزمایشگاهی، نیمه‌صنعتی و صنعتی تقسیم می‌گردند که در ادامه به بررسی هر یک پرداخته شده‌است.

یکی از روش‌های مؤثر جهت رفع آلودگی‌های موجود در هوای محیط‌های کارگاهی (بسته^۱)، به‌خصوص در شرایطی که حجم زیادی مواد فرار آلی (ناشی از تیخیر حلال‌های نفتی) در فضا پراکنده گردیده‌است، استفاده از فرآیند اکسایش کامل است. در این فرآیند هوا از محیط کارگاه جمع‌آوری شده و از روی یک بستر کاتالیستی عبور داده می‌شود. نتیجه چنین فرآیند به‌طور معمول آب و دی‌اکسیدکربن است [۴-۱]. در چنین شرایطی می‌توان مطمئن بود که هوای کارگاه جهت ادامه فعالیت کارگران و کارکنان از کیفیت مناسب و استاندارد برخوردار گردد، البته در صورتی که فرآیند اکسایش کامل باشد [۵]. اما هیچ فرآیندی بی‌نقص نیست. پدیده غیرفعال شدن کاتالیست، بزرگترین مشکل در راه استفاده از این ابزار صنعتی است.

در کارگاه‌های چاپ، به دلیل کاربرد جوهر چاپ با محتوای حلالی و به‌کارگیری سیستم دمنده هوایی به منظور خشک نمودن جوهر مورد استفاده بر روی کاغذ و سایر سطوح، حجم زیادی حلال در فضا کارگاه پخش می‌گردد که برای سلامتی کارگران و کارکنان بسیار مضر است. برای رفع این مشکل راکتورهای کاتالیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند که با درصدی بالای ۹۹٪ آلاینده‌های آلی را به مواد بی‌خطری، مانند آب و دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌کنند. اما حلال به‌کار رفته در جوهرهای چاپ، جهت روان‌کاری بهتر، حاوی مقادیر جزئی ترکیبات آلی سیلیس‌دار^۲ هستند که این مواد به مرور بر روی کاتالیست اکسید گردیده و به سیلیس^۳ تبدیل می‌شوند و سطح کاتالیست، به‌خصوص نقاط فعال را می‌پوشانند و کاتالیست مسموم^۴ و غیرفعال^۵ می‌گردد [۶، ۴-۱].

اما در این زمینه اطلاعات محدودی به چاپ رسیده است که در تمامی موارد نیز به آنچه اتفاق می‌افتد و یا درحقیقت تأثیر این پدیده بر کاهش توانایی کاتالیست در ادامه فعالیت استوار است و تنها دو عامل محل نقاط فعال کاتالیستی و میزان سم عامل مؤثر در این فرآیند شناخته شده‌اند [۶]. در تحقیق حاضر این فرآیند با نگرش نیاز به انجام فرآیند تغییر مقیاس مورد ارزیابی قرار گرفته‌است و در حقیقت از یک دیدگاه صنعتی به مسأله توجه گردیده‌است.

نتایج این تحقیق نشان دادند که زمان انجام فرآیند مهم‌ترین کمیت در میان کمیت‌های مختلف، شامل حجم سیستم، اندازه کاتالیست، ساختار کاتالیست، دبی جریان سیال، مشخصات فیزیکی جریان (گرانروی، جرم ویژه)، ترکیب درصد جریان، میزان آلاینده‌ها و نوع آنها، میزان سم، دمای عملیاتی و زمان در معرض سم بودن، است که در فرآیند غیرفعال گردیدن کاتالیستی مؤثر بنظر می‌رسند. بر این اساس و با توجه به تأثیر شستشوی کاتالیست با حلال خالص پیش از

- 1- Indoor
- 2- Organo silica compounds
- 3- Silicon (SiO₂)
- 4- Poisoned
- 5- Deactivation

6- Fouling

۲-۱- مواد

در این تحقیق از کاتالیست فلز پلاتین^۱ که بر روی پایه^۲ گاما آلومینا^۳ قرار داده شده است، استفاده گردیده است. این کاتالیست تولید شرکت چند ملیتی پرستورپ-فورموکس^۴، مستقر در کشور سوئد^۵ است و برای استفاده در سیستم‌های رفع آلودگی کارگاهی، به‌خصوص کارگاه‌های چاپ، استفاده می‌گردد [۲،۳].

۲-۲- داده‌های آزمایشگاهی

سیستمی که داده‌های آزمایشگاهی از آن استخراج گردیده‌اند، در شکل ۱ به‌طور نمایی ارایه شده است [۱]. در آزمایش‌های انجام شده به‌وسیله این سیستم از هگزامتیل‌دی‌سیلوکسان^۶ (شکل ۲) که ساده‌ترین ترکیب آلی سیلیس‌دار است، در غلظت‌های مختلف جهت شبیه‌سازی فرآیند غیرفعال شدن کاتالیستی، به‌جای ترکیبات آلی سیلیس‌دار موجود در جوهرهای چاپ، استفاده شده است. از اتیل‌استات^۷ برای شبیه‌سازی ترکیبات آلی فرار استفاده گردید.

نمونه‌ای از اطلاعات خروجی این سیستم در شکل ۳ قابل مشاهده است. از اطلاعات ارایه شده در این شکل به‌طور کامل مشهود است که با افزایش غلظت سم و زمان انجام آزمایش، کاتالیست به شدت غیرفعال می‌گردد. همچنین درجه حرارت فرآیند نیز اثر مخربی بر فرآیند کاتالیستی داشته و فعالیت آن را در حضور سم با سرعت بیشتری کاهش می‌دهد.

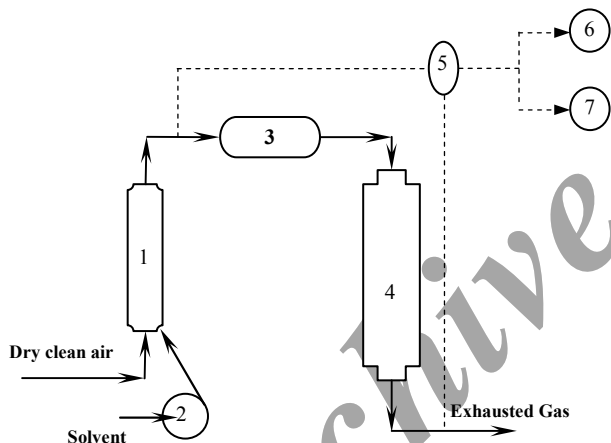
اما سؤالی که در اینجا مطرح می‌گردد، امکان بازیافت کاتالیست‌ها است. آیا فرآیند غیرفعال گردیدن یک موقعیت دائمی است یا می‌توان روشی برای بازیافت کاتالیست یافت؟ در شکل ۴، به‌وضوح مشخص است که این فرآیند برگشت‌پذیر بوده و پس از قطع جریان سم و استفاده از هیدروکربن خالص، فعالیت کاتالیست به‌مرور به مقدار اولیه باز می‌گردد. این آزمایش نشان می‌دهد که فرآیند غیرفعال شدن کاتالیستی به‌وسیله ترکیبات آلی سیلیس‌دار، حداقل برای ترکیبات کوچک و پایداری، مانند HMDSO دائمی نبوده و امکان برگشت آن وجود دارد.

کاتالیست‌های مورد استفاده در این آزمایش، با کد KS-700، از جمله کاتالیست‌های تولیدی شرکت است و به‌طور مستقیم از خط تولید، پس از انجام آزمایش‌های کنترل کیفی، تهیه گردیده است. کد Q، تنها یک نمونه آزمایشگاهی از کد KS-700 است و تفاوت ساختاری با آن ندارد. پایه کاتالیست KS-700 از نوع Grace با ساختار $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ می‌باشد. قطر پایه ۳،۲ mm بوده و جرم ویژه آن 0.4 Kg/dm^3 است.

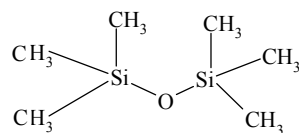
- 1- Platinum
- 2- Support
- 3- Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- 4- Perstorp-Formox
- 5- Sweden
- 6- Hexamethyldisiloxan (HMDSO)
- 7- Ethyl Acetate

میزان فلز پلاتین افزوده شده به پایه حدود 0.3 g/dm^3 می‌باشد. مشخصات کلی راکتور، کاتالیست و جریان سیال در جدول ۱ آورده شده‌اند.

میزان سم در این آزمایش‌ها حدود ۵۰۰ بار بیشتر از آزمایش‌هایی است که در شرایط نیمه‌صنعتی انجام پذیرفته است [۲]. کاتالیست‌هایی که در معرض این ارزیابی قرار داده شده‌اند، پس از پایان آزمایش و حذف سم بمقدار زیادی بازیابی گردیده‌اند. شکل ۵ این مورد را به‌وضوح نمایش می‌دهد. با وجود مشاهده حجم بالای ترکیبات سیلیس‌دار بر روی کاتالیست پس از اتمام آزمایش، بوسیله دستگاه ICP، این کاتالیست‌ها به‌سرعت احیاء می‌شوند. مورد احیاء کاتالیست با تکرار آزمایش فعالیت بهبود قابل ملاحظه‌ای یافته است. این مورد به‌خوبی در نمونه‌هایی که پس از ۱۲۴۴ دقیقه آزمایش غیرفعال‌سازی مورد آزمایش فعالیت قرار گرفته‌اند، مشهود است. پاسخ کاتالیست به آزمایش فعالیت در بار دوم به‌مراتب بهتر از دفعه اول است؛ حتی بهتر از کاتالیستی که تنها ۷۶۴ دقیقه در معرض سم بوده و درصد سیلیس ته‌نشین شده بر روی آن به‌طور تقریب، نصف کاتالیست پیشین است (شکل ۵).

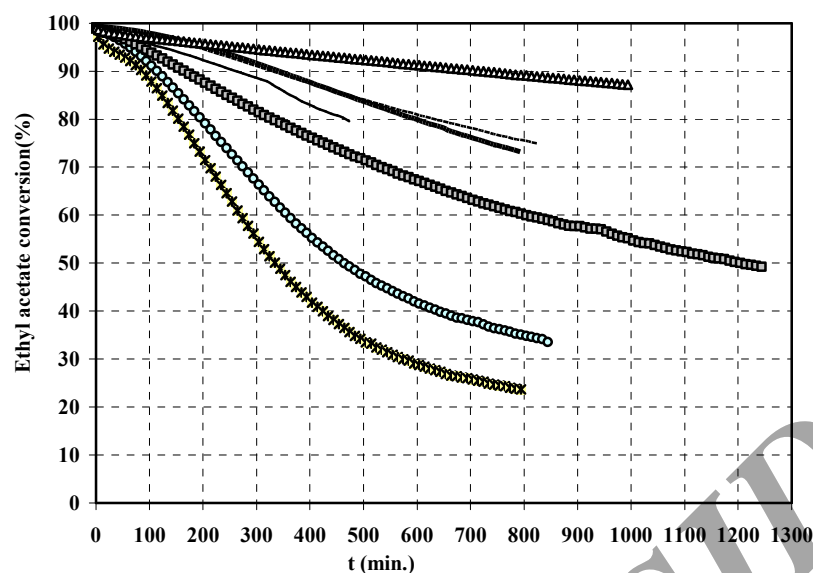


شکل ۱: نمایی از سیستم مورد آزمایش جهت بررسی فعالیت کاتالیست Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (در این شکل: ۱) پیش گرمکن، ۲) پمپ تزریق حلال، ۳) گرمکن و سیستم کنترل دمای ورودی، ۴) راکتور آدیاباتیک، ۵) شیر نمونه‌گیری، ۶) سیستم شناساگر زیو قرمز جهت شناسایی و تعیین میزان دی‌اکسیدکربن، ۷) سیستم شناساگر یونی شعله^۹ جهت شناسایی میزان هیدروکربن نسوخته [۱].



شکل ۲: ساختار هگزامتیل‌دی‌سیلوکسان [۱].

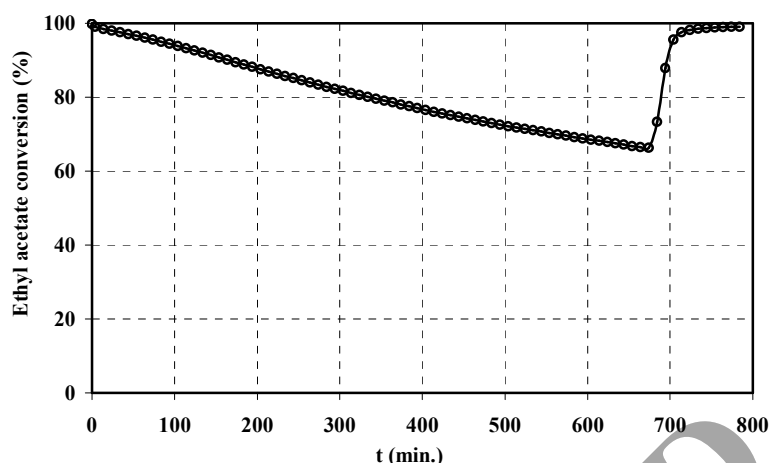
- 8- IR detector
- 9- Flame Ionization Detector (FID)



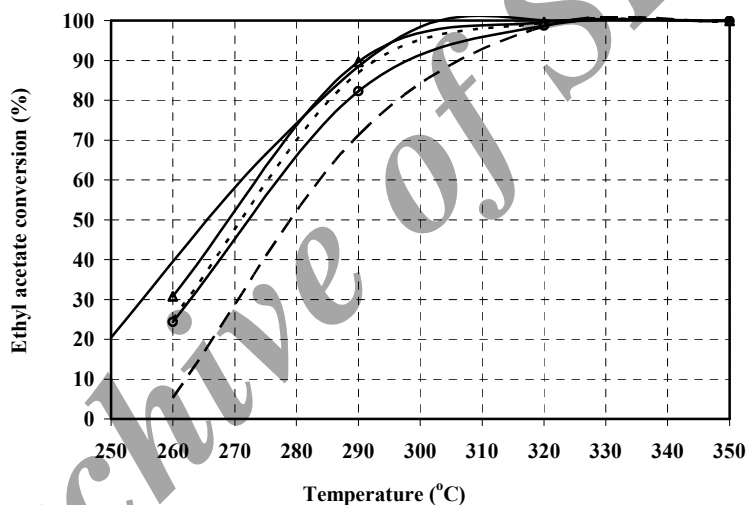
شکل ۳: مقایسه تأثیر فرآیند غیرفعال شدن بر روی تغییرات زمانی تبدیل اتیل استات بر روی کاتالیست‌های KS-700 و Q برای مقادیر مختلف درجه حرارت و سم، (—) کاتالیست Q در دمای ۳۵۰ °C و مقدار ۵۰ برابر سم، (.....) کاتالیست KS-7 در دمای ۳۵۰ °C و مقدار ۱۰۰ برابر سم، (---) کاتالیست KS-7 در دمای ۳۲۵ °C و مقدار ۲۰۰ برابر سم، (*—) کاتالیست KS-7 در دمای ۳۰۰ °C و مقدار ۵۰۰ برابر سم، (—○—) کاتالیست KS-7 در دمای ۳۲۵ °C و مقدار ۵۰۰ برابر سم، (—□—) کاتالیست KS-7 در دمای ۳۵۰ °C و مقدار ۵۰۰ برابر سم، و (—△—) کاتالیست KS-7 در دمای ۴۰۰ °C و مقدار ۵۰۰ برابر سم، نسبت به مقدار مورد استفاده در فرآیند نیمه صنعتی [۲].

جدول ۱: اطلاعات مربوط به بخش آزمایشگاهی [۱ و ۲].

مشخصات کلی جریان عبور کننده از داخل رآکتور	
اتیل استات	نوع حلال
0.38 Kmol/m^3	غلظت حلال در ورودی به رآکتور
$0.001 \text{ m}^3/\text{sec}$	دبی حجمی جریان به‌ازای واحد سطح رآکتور
$260-400 \text{ }^\circ\text{C}$ (معادل $523-673 \text{ K}$)	محدوده درجه حرارت مورد آزمایش
مشخصات رآکتور	
۱۵ cm	عمق بستر ثابت کاتالیستی
۲ in	قطر بستر ثابت کاتالیستی
۰,۳	تخلخل بستر کاتالیستی رآکتور
مشخصات دانه‌های کاتالیست	
تقریباً کروی	شکل دانه‌ها
۳,۲ mm	اندازه متوسط دانه‌ها
$80.5 \text{ } \mu\text{m}$ به‌طور متوسط $66-95 \text{ } \mu\text{m}$	عمق لایه کاتالیستی
$68 \text{ } \mu\text{m}$ به‌طور متوسط $50-86 \text{ } \mu\text{m}$	ضخامت لایه کاتالیستی
$122.6 \text{ } \text{Å}$	اندازه متوسط حفره‌های داخلی کاتالیست



شکل ۴: تغییرات میزان تبدیل اتیل استات طی فرآیند غیرفعال گردیدن کاتالیست بر روی کاتالیست KS-700 در اثر وجود HMDSO به میزان ۵۰۰ برابر نسبت به آزمایش‌های نیمه‌صنعتی [۲].

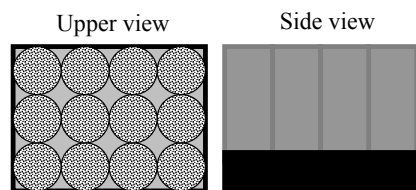


شکل ۵: مقایسه آزمایش فعالیت روی کاتالیست KS-700 مورد استفاده در آزمایش غیرفعال شدن با ۵۰۰ برابر سم نسبت به آزمایش نیمه‌صنعتی در دماها و زمان‌های مختلف، (—) کاتالیست تازه، (.....) درجه حرارت ۳۰۰ °C، (---) درجه حرارت ۳۵۰ °C، (—○—) درجه حرارت ۴۰۰ °C و (—△—) درجه حرارت ۴۰۰ °C (آزمایش برای بار دوم) [۲].

۲-۳- داده‌های نیمه‌صنعتی و صنعتی

سیستمی که جهت انجام آزمایش‌های نیمه‌صنعتی استفاده گردیده‌است، به صورت شماتیک در شکل ۶ نمایش داده شده‌است. شکل ۷ نماهای متفاوتی از ساختار داخلی رآکتور را نشان می‌دهد. همان گونه که از شکل اخیر مشهود است، برای سیستم نیمه‌صنعتی از ۱۲ رآکتور با ابعاد مشابه رآکتور آزمایشگاهی استفاده گردیده‌است. در این سیستم به منظور نزدیک گردیدن به شرایط صنعتی میزان

سم HMDSO بیشتر از آنچه در واقعیت در جریان وجود دارد، به جریان ورودی به رآکتور تزریق گردید. برای این منظور مخلوط حلال حاوی ۱۵۶٪ از این ماده بود. خانه‌های رآکتور از کاتالیست‌های مختلفی پر شدند، که کاتالیست کد KS-4 از بین این کاتالیست‌ها، به دلیل مشابهت با کد KS-700 انتخاب گردید. آزمایش به مدت ۱۰۰۰ ساعت انجام پذیرفت و جریان سیال به طور متوسط $120-100 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ بود. میزان حلال حاوی سم در این جریان 110 g/hr بود.

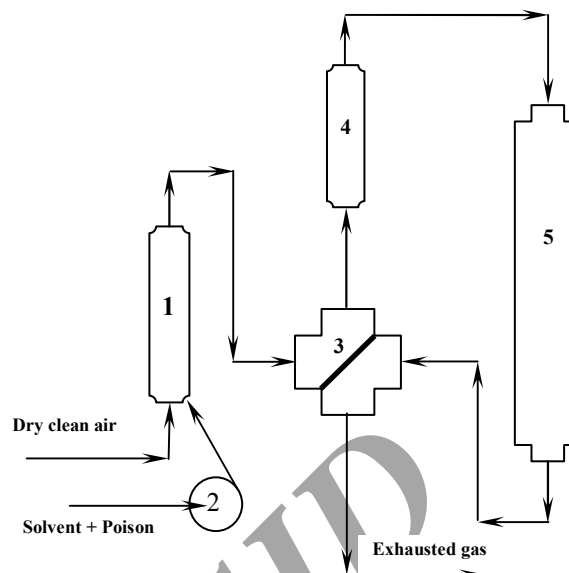


شکل ۷: دو نما از وضعیت داخلی رآکتور نیمه‌صنعتی [۲].

مشهود است، هرچند به میزان کم، ولی از فعالیت کاتالیست، در مقایسه با سیستم آزمایشگاهی، کاسته شده است.

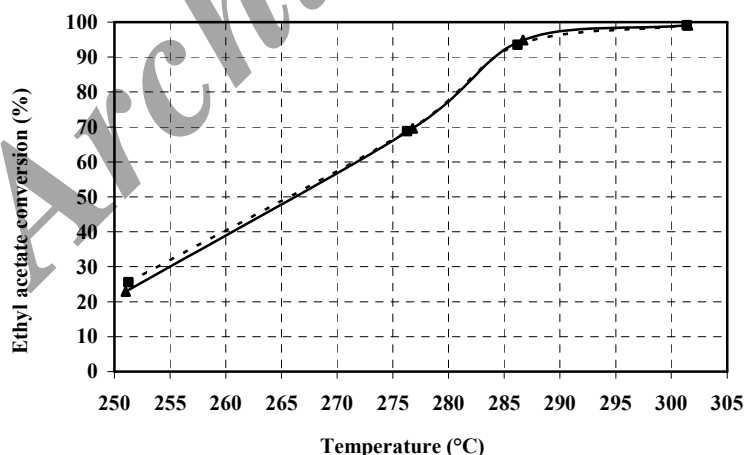
این مسأله در مورد سیستم‌های صنعتی نیز مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۹ نمونه‌ای از یک کاتالیست استفاده شده در شرایط صنعتی از نظر فعالیت بررسی گردیده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، تکرار آزمایش فعالیت کاتالیست، نه تنها کمکی به بهتر نمودن فعالیت کاتالیست نمی‌نماید، بلکه در بار دوم آزمایش از میزان فعالیت کاتالیست کاسته گردیده است (برخلاف موارد مشاهده شده در این نمونه‌های آزمایشگاهی و نیمه‌صنعتی). کد ۹۳۶ مورد استفاده در این آزمایش مشابه با کدهای پیشین است.

همان‌گونه که مشهود است با حرکت از فرآیند آزمایشگاهی به سمت صنعتی، امکان بازیافت فعالیت کاتالیست به میزان زیادی کاهش می‌یابد. چه عاملی سبب این مسئله می‌گردد؟ اگر جواب این سؤال مشخص گردد، آنگاه می‌توان راهی قابل اعتماد برای بررسی این فرآیند از دیدگاه تغییر مقیاس یافت.

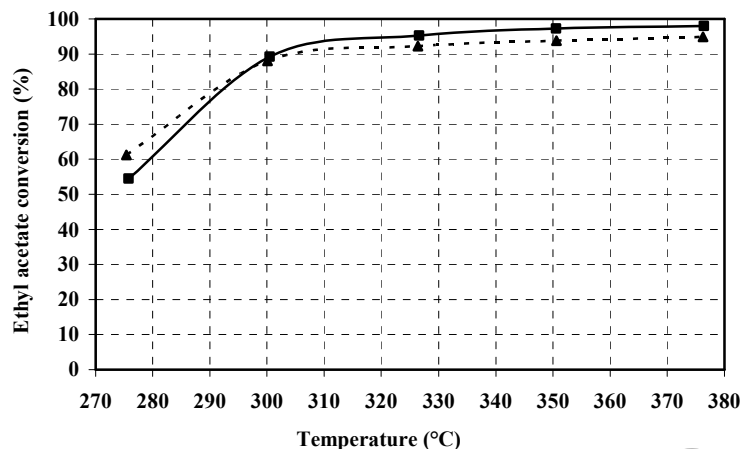


شکل ۶: نمایی شماتیک از سیستم نیمه‌صنعتی کاتالیستی. در این شکل: (۱) پیش گرمکن، (۲) پمپ تزریق حلال و سم، (۳) مبدل حرارتی (انتقال حرارتی بین جریان ورودی و خروجی)، (۴) گرمکن و سیستم کنترل دمای ورودی، (۵) رآکتور آدیباتیک [۲].

کاتالیست خروجی از رآکتور از نظر فعالیت امتحان گردید که نتایج آن در شکل ۸ نمایش داده شده‌اند. برای آنکه امکان بازیافت کاتالیست فراهم گردد، آزمایش فعالیت دو بار انجام پذیرفت. همان‌گونه که



شکل ۸: اجرای آزمایش فعالیت بر روی کاتالیست استفاده شده (کد KS-4) در فرآیند غیرفعال شدن در سیستم نیمه‌صنعتی، (—▲—) اجرای اول و (-■-) اجرای دوم.



شکل ۹: انجام آزمایش فعالیت بر روی کاتالیست استفاده شده (کد ۹۳۶ مشابه کد KS-700) در فرآیند غیرفعال شدن در سیستم صنعتی، (—■—) اجرای اول و (---▲---) اجرای دوم.

۴-۲- کمیت‌های اصلی

عواملی که در فرآیند غیرفعال شدن کاتالیست می‌توانند مؤثر باشند، شامل حجم سیستم، اندازه کاتالیست، ساختار کاتالیست، دبی جریان سیال، مشخصات فیزیکی جریان (گرانروی، چگالی)، ترکیب درصد جریان، میزان آلاینده‌ها و نوع آنها، میزان سم، دمای فرآیند و زمان فرآیند هستند.

بررسی نتایج تجربی و مقایسه اطلاعات آزمایشگاهی با داده‌های نیمه‌صنعتی و صنعتی نشان می‌دهد که از میان ۱۱ کمیت بالا تنها زمان، دبی جریان، ترکیب درصد جریان، میزان آلاینده‌ها و سم بیش از سایر کمیت‌ها مؤثر هستند و تعداد کمیت‌های مؤثر به ۵ عدد خواهد رسید؛ اما میزان سه کمیت آخر و تغییرات آنها در فرآیند حاضر چنان کم است که در عمل تأثیر چندانی بر فرآیند نمی‌تواند داشته باشند و تنها زمان و دبی جریان حائز اهمیت بررسی هستند. برای نمونه اگر میزان سم اهمیت داشت، غیرفعال گردیدن نمی‌توانست برگشت‌پذیر باشد. غلظت‌ها نیز چنان کم هستند که تأثیری بر مشخصات فیزیکی و شیمیایی جریان ندارند. سایر کمیت‌ها نیز در تمام آزمایش‌ها بدون تغییر باقی مانده‌اند و به‌عنوان نمونه مشخصات کاتالیست‌های استفاده شده ثابت است.

یکی از روش‌های عملی در جهت مدل‌سازی این فرآیندها و تغییر مقیاس از شرایط آزمایشگاهی به صنعتی تحلیل ابعادی و تعیین اعداد بدون بعد مؤثر است [۹-۱۵]. اما باید به این سؤال پاسخ داد که آیا چنین تحلیلی با توجه به اطلاعات موجود امکان‌پذیر است؟ برای این منظور می‌توان از تئوری π باکینگهام کمک گرفت [۹-۱۲]. با توجه به چهار بعد اصلی طول $[L]$ ، زمان $[T]$ ، جرم $[M]$ و درجه حرارت $[\theta]$ می‌توان نوشت:

$$m - n = 2 - 4 = -2 \quad (1)$$

که در این رابطه m تعداد کمیت‌های مؤثر و n تعداد ابعاد اصلی در فرآیند هستند. در نتیجه نمی‌توان از اعداد بدون بعد و آنالیز ابعادی برای بررسی این فرآیند، با استفاده از اطلاعات موجود، استفاده نمود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- عامل اصلی در فرآیند غیرفعال گردیدن کاتالیستی

در هر صورت از میان دو کمیت باقی‌مانده آنچه بیشتر حائز اهمیت است و تأثیری غیرقابل انکار دارد، زمان است، زیرا دبی جریان در این آزمایش‌ها چندان مورد توجه نبوده و تغییر عمده‌ای بر روی آن اعمال نگردیده‌است. اگر به تفاوت میان شکل‌های ۵ الی ۷ توجه شود، کاهش برگشت‌ناپذیر فعالیت کاتالیست مورد استفاده از فرآیند غیرفعال کردن در آزمایشگاه به فرآیند صنعتی هر چند کم، بطور کامل مشهود است. همچنین مشخص است که حجم بالای سم بر فرآیند لحظه‌ای غیرفعال شدن اثر زیادی دارد، ولی انجام فرآیند احیاء با گذراندن حلال خالص، در چنین شرایطی بسیار مؤثر بوده و کاتالیست دوباره فعال می‌گردد.

بر اساس استدلال‌های آورده شده، مشخص است که زمان اجرای فرآیند عامل اصلی در کاهش فعالیت دائمی کاتالیست است. در نتیجه باید به دنبال نظریه‌ای برای درک آنچه اتفاق می‌افتد باشیم که در ادامه به معرفی دو نظریه خواهیم پرداخت.

در هر صورت ذکر این نکته لازم است که در فرآیند اکسایش کامل و به دنبال آن غیرفعال شدن کاتالیست‌هایی از این دسته غلظت آلاینده‌ها به‌طور معمول بسیار پایین بوده و به‌سادگی می‌توان فرض

نمود که تأثیری بر مشخصات جریان ندارند. برای این منظور دو نظریه

زیر در این مقاله تدوین و ارایه گردیده‌اند:

- نظریه مقاومت نفوذی

- نظریه تأخیر زمانی

که در ادامه به بررسی هریک پرداخته شده‌است.

۳-۱-۱- نظریه مقاومت نفوذی

در این نظریه فرض می‌گردد که بدلیل بزرگ بودن ملکول‌های سم، این ملکول‌ها با سرعت کمی در منافذ حرکت نموده و بطور مداوم با دیواره‌ها برخورد می‌نمایند و حتی امکان انسداد منافذ را نیز دارند. این بدین معنی است که در عمل شرایط به گونه‌ای خواهد بود که بدلیل گرفتگی منافذ آلاینده امکان رسیدن به نقاط فعال را از دست داده و کاتالیست با سرعت زیادی غیرفعال می‌گردد. در چنین شرایطی حذف سم از جریان ورودی به رآکتور می‌تواند به حذف آن از روی کاتالیست کمک نموده و سبب احیاء آن گردد. البته این به معنی آن می‌باشد که کاتالیست تأثیر چندانی بر روی سم نداشته و به‌طور اصولی سم تجزیه نمی‌گردد.

به‌طور طبیعی و با توجه به نتایج داده‌های تجربی، چنین نظریه‌ای صحیح نمی‌باشد. اگر چنین باشد، کاتالیستی که در صنعت استفاده شده است را می‌توان به مقدار قابل توجهی احیاء نمود، ولی شکل ۷ چنین توانایی را نمایش نمی‌دهد. همچنین باید به این نکته توجه نمود که در شرایط صنعتی (کارکرد طبیعی رآکتور) مخلوطی از انواع ترکیبات آلی سیلیس‌دار در حلال تبخیر شده و در نتیجه در محیط کارگاهی وجود دارد که تمامی آنها از نظر اندازه بزرگ‌تر از هگزامتیل‌دی‌سیلوکسان هستند که اگر چنین باشد، به دلیل بزرگی این ملکول‌ها در عمل سیستم صنعتی، سریع‌تر فعال خواهد گردید و این در شرایطی است که ملکول‌های بزرگ‌تر به‌طور معمول از پایداری شیمیایی کمتری برخوردار بوده و ساده‌تر از ملکول‌های کوچک‌تر شکسته شده و کاتالیست را غیرفعال می‌کنند، ولی توانایی عبور از منافذ آنها کم است.

۳-۱-۲- نظریه تأخیر زمانی

در این نظریه فرض اصلی بر آن است که نقاط فعال کاتالیستی دارای سطوح انرژی متفاوتی بوده و در نتیجه توانایی آنها در پیشبرد واکنش اکسایش کامل و به‌خصوص تخریب ملکول سم متفاوت است. حال هرچه تعداد نقاط فعال با انرژی بالا جهت شکستن ملکول آلی سیلیس‌دار کمتر باشد، امکان احیاء کاتالیست افزایش می‌یابد. این نظریه به‌طور شماتیک در شکل ۱۰ ارایه گردیده است. در ضمن در این نظریه به دلیل ساز و کار پیچیده شکستن ملکول سم و فعالیت ناکافی کاتالیست، زمان زیادی برای غیرفعال گردیدن دائمی کاتالیست مورد

نیاز است.

در چنین شرایطی با وجود جذب ملکول‌های سیلیس‌دار بر روی نقاط فعال، تنها نقاطی که از نظر انرژی به‌اندازه کافی فعال باشند، ملکول‌های سم را به ملکول‌های سیلیس (SiO_2) تجزیه می‌کنند و این ملکول‌ها نقاط فعال پرانرژی را پوشانده، از فعالیت کاتالیست می‌کاهند. اما تمامی این نقاط فعال با یک سرعت از سیلیس پوشیده نمی‌شوند و سرعت غیرفعال شدن آنها بستگی مستقیم به قابلیت آنها در اکسایش کامل دارد. سایر نقاط فعال با وارد گردیدن حلال، سم را آزاد نموده و دوباره احیاء می‌گردند.

با توجه به شکل ۱۰، این نظریه از پنج مرحله تشکیل گردیده است که به ترتیب عبارت هستند از:

- مرحله اول - قرارگیری سطح در معرض کاتالیست: سم به فصل مشترک فاز گاز و جامد (سطح کاتالیست) می‌رسد.

- مرحله دوم - جذب سطحی: سم بر روی سطح کاتالیست، بدون توجه به وجود یا عدم وجود محل‌های فعال، جذب سطحی می‌گردد.

- مرحله سوم - مسموم شدن برگشت‌پذیر: در این مرحله با وجود آنکه پاره‌ای از ملکول‌های HMDSO به مواد دیگری تبدیل می‌گردند، اما شرایط هنوز برگشت‌پذیر بوده و می‌توان با قطع سم و برقرار نمودن جریان حلال خالص، کاتالیست را احیاء نمود.

- مرحله چهارم - مسموم شدن نیمه برگشت‌پذیر: در چنین شرایطی پاره‌ای از ملکول‌های سیلیس‌دار آلی که بر روی کاتالیست جذب گردیده‌اند، به‌صورت برگشت‌ناپذیر به سیلیس تبدیل می‌شوند. در این مرحله اگر از حلال خالص در دمای بالا استفاده شود، کاتالیست تا حدودی، بسته به میزان تشکیل سیلیس و پوشیده شدن نقاط فعال، احیاء می‌گردد.

- مرحله پنجم - مسموم شدن برگشت‌ناپذیر: اگر مدت زمان کارکرد کاتالیست زیاد باشد، ترکیبات آلی سیلیس‌دار (مانند HMDSO) به‌طور کامل به سیلیس تبدیل می‌شوند که در نتیجه کاتالیست، به‌طور برگشت‌ناپذیر غیرفعال می‌گردد.

باید به این نکته توجه گردد که بر روی کاتالیست مسموم شده به روش غیرفعال گردیدن سریع (در شرایط آزمایشگاهی) مقدار زیادی ترکیبات سیلیس‌دار اندازه‌گیری شده‌است [۲ و ۳]، ولی پس از برقراری جریان حلال خالص در دمای بالا، کاتالیست دوباره به فعالیت عادی خود نزدیک می‌شود. این مسأله تنها زمانی توجیه می‌گردد که بیشتر سیلیس تشکیل شده بر روی پایه کاتالیست ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ته‌نشین شده باشد.

پس براساس این نظریه زمان عامل مهمی در فرآیند است. در صورت طولانی بودن فرآیند و تداوم آن برای مدتی زیاد، این امکان وجود دارد که تعداد نقاط فعال بیشتری پوشیده شده و از فعالیت آنها کاسته گردد. چنین شرایطی به‌طور دقیق معادل شرایطی است که در واحدهای صنعتی اتفاق می‌افتد. بدین معنی که تنها در فرآیندهای

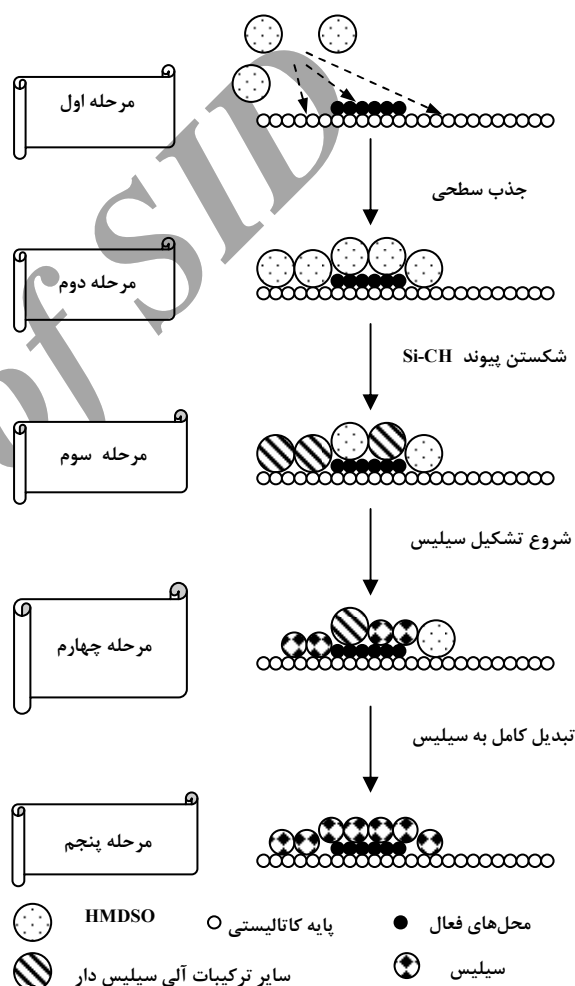
۴- نتیجه‌گیری

با استناد به بحث‌هایی که در مورد اعتبار این دو نظریه مطرح گردیدند، به‌طور کامل مشخص است که نظریه دوم، یعنی تأخیر زمانی، از اعتبار بیشتری برخوردار است. این مورد از بررسی و مقایسه داده‌های آزمایشگاهی، نیمه‌صنعتی و صنعتی به‌طور کامل مشهود است. اما آیا این اطلاعات جهت نهایی کردن نظریه دوم کافی است و یا می‌توان نظریات دیگری را نیز مطرح نمود؟ مشخص است که جواب به قسمت اول این سؤال منفی و به قسمت دوم مثبت است. اطلاعات موجود در حدی نیست که بتوان به‌طور قطع نظریه دوم را ثابت نمود و نیاز به برنامه‌ریزی بیشتر و تجربه‌های دقیق‌تری در سه سطح آزمایشگاهی، نیمه‌صنعتی و صنعتی وجود دارد. همچنین با اطلاعات موجود نمی‌توان به‌طور مطمئن یک سیستم صنعتی را طراحی نمود. برای این منظور نیاز به شناسایی اعداد بدون بعد مؤثر بر فرآیند است که داده‌های کافی در این زمینه برای کاتالیست $Pt/\gamma-Al_2O_3$ وجود ندارد و تلاش جهت کسب این اطلاعات نیاز به سرمایه‌گذاری بالایی دارد. اما از نتایج طرح حاضر چنین می‌توان استنباط نمود که فرآیند غیرفعال گردیدن کاتالیست $Pt/\gamma-Al_2O_3$ وابستگی شدیدی به طول مدت فرآیند دارد. در صورت توقف فرآیند در زمان مناسب و شستشوی کاتالیست با یک حلال خالص سبک در دمای بالا می‌توان کاتالیست را به‌سرعت احیاء نمود. در چنین شرایطی ترکیبات سیلیس‌دار به‌سرعت از روی سطوح فعال کاتالیستی حذف شده و حلال نیز طی فرآیند اکسایش کامل کاتالیستی به آب و دی‌اکسیدکربن تجزیه می‌گردد. این فرآیند بدون وارد گردیدن آلاینده‌های آلی به هوا انجام می‌پذیرد و زمان اجرای آن بسیار کوتاه است. از نتایج موجود در مقاله چنین می‌توان پیش‌بینی نمود که کاتالیست را باید در دوره‌های زمانی فصلی، به‌شکلی که بیان گردید احیاء نمود. حدود ۱ الی ۲ ساعت برای این منظور کافی به نظر می‌رسد، اما تأیید این زمان‌ها نیاز به آزمایش‌های دقیق‌تر دارد.

تشکر و قدردانی

در اینجا بر خود لازم می‌دانم که از مسئولین محترم شرکت Perstorp-Formox، به‌خصوص واحد تحقیقات کاتالیست‌های زیست‌محیطی آن، به دلیل ایجاد فرصت مناسب جهت تأمین اطلاعات مورد نیاز و مسئولین محترم پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، به دلیل حمایت از مطالعات منجر به مقاله حاضر تشکر نمایم.

صنعتی است که برای مدتی طولانی عملیات ادامه می‌یابد و کاتالیست در معرض دمای بالا قرار دارد و در نتیجه زمان کافی برای غیرفعال گردیدن کاتالیست وجود خواهد داشت. همچنین تحت چنین شرایطی مولکول‌های بزرگ‌تر و ناپایدارتر ترکیبات آلی سیلیس‌دار در حلال وجود دارند و می‌توانند سطح را با سرعت بیشتری غیرفعال کنند. در ضمن با فرض حساسیت بیشتر ترکیبات آلی سیلیس‌دار به پایه کاتالیستی ($\gamma-Al_2O_3$) نسبت به محل‌های فعال و فلز پلاتین و همچنین پیچیدگی و برگشت‌پذیر بودن ساز و کار شکستن مولکول سم، نیاز به زمان بیشتر برای غیرفعال گردیدن کاتالیست توجیه پذیرتر خواهد بود.



شکل ۱۰: نمایی از مراحلی که در نظریه تأخیر زمانی اتفاق می‌افتند.

۵- مراجع

1. Kh. Badii, N. Cruise, O. Augustsson, M. Sanati, Effect of carrier characters on poisoning of environmental total oxidation $Pt/\gamma-Al_2O_3$ catalysts by organo silica compounds, in proceeding (CD) of the eighth iranian national chemical engineering congress, Mashhad, Iran, (2003), 8.
2. Kh. Badii, N. Cruise, O. Augustsson, M. Sanati, Investigation of decay process for Pt/Al_2O_3 catalysts caused by organo silica compounds (First report), Perstorp Formox Co. and Växjö University, Sweden, 2002.
3. Kh. Badii, N. Cruise, O. Augustsson, M. Sanati,

- Investigation of decay process for Pt/Al₂O₃ catalysts caused by organo silica compounds (Final report), Perstorp Formox Co. and Växjö University, Sweden, 2003.
4. G. L. Puma, B. Toepfer, A. Gora, Photocatalytic oxidation of multicomponent systems of herbicides: Scale-up of laboratory kinetics rate data to plant scale. *Catal. Today*. 124(2007), 124-132.
 5. K. V. Dobrego, N. N. Gnezdilov, S. H. Lee, H. K. Choi, Methane partial oxidation reverse flow reactor scale up and optimization. *Int. J. Hydrogen Energ.* 33(2008), 5501-5509.
 6. M. Rahmani, Kh. Badii, M. Faghihi, M. Sanati, N. Cruise, O. Augustsson, J. J. Spivey, Deactivation of oxidation catalysts for VOC abatement by Si and P compounds, by: J. J. Spivey, in catalysis, v.17, RSC, UK, 2004, 210-257.
 7. O. Levenspiel, Modeling in chemical engineering. *Chem. Eng. Sci.* 57(2002), 4691-4696.
 8. G. Donati, R. Paludetto, Scale up of chemical reactors. *Catal. Today*. 34(1997), 483-533.
 9. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Transport phenomena, 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 2002, 76-105.
 10. Sh. Dhodapkar, L. Bates, G. Klinzing, Don't fall for common misconception, identify them, understand them and challenge them. *Chem. Eng. Online* (2006), 31-35.
 11. R. Darby, Chemical engineering fluid mechanics, 2nd Ed., Revised and expanded, Marcel Dekker Inc., USA, 2001, 15-54.
 12. F. Garcia-Ochoa, E. Gomez, Bioreactor scale-up and oxygen transfer rate in microbial processes: An overview. *Biotech. Adv.* 27(2009), 153-176.
 13. P. R. Mort, Scale-up of binder agglomeration process. *Powder Technol.* 150(2005), 86-103.
 14. J. N. Michaels, L. Farber, G. S. Wong, K. Hapgood, S. J. Heidel, J. Farabaugh, J.-H. Chou, G. I. Tardos, Steady states in granulation of pharmaceutical powder with application to scale-up. *Powder Technol.* 189(2009), 295-303.
 15. A. Hassanpour, C. C. Kwan, B. H. Ng, N. Rahmanian, Y. L. Ding, S. J. Antony, X. D. Jia, M. Ghadiri, Effect of granulation scale-up on the strength of granules. *Powder Technol.* 189(2009), 304-312.

Archive of SID