

کربن زدایی از کاتالیست نیکل مستعمل در فرآیند هیدروژناسیون روغنهای نباتی

محمود ترابی انگجی

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

جواد ایوانی

مربی گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

محمدرضا غلامی نژادثانی آبادی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۷۹/۱۱/۲۳، تاریخ روایت اصلاح شده ۸۲/۵/۶، تاریخ تصویب ۸۲/۷/۱۲)

چکیده

کاتالیست نیکل به طور گسترده در صنایع پتروشیمی، فولادسازی، و روغنهای نباتی کاربرد دارد. در صنایع روغنهای نباتی، واکنش هیدروژناسیون روغنهای مایع را در حضور کاتالیست نیکل انجام می دهند تا روغن جامد بدست آید و در نتیجه طول عمر روغن افزایش یافته و فساد پذیری آن کاهش یابد. پس از مدتی که کاتالیست نیکل در هیدروژناسیون روغنهای نباتی مورد استفاده قرار گرفت، اکتیویته خود را از دست می دهد و به اصطلاح «غیرفعال» می شود که نیاز به «بازسازی»، جهت استفاده مجدد آن ضرورت پیدا می کند. در حال حاضر بازسازی کاتالیست نیکل در داخل کشور جنبه علمی و عملی لازم را نداشته و هر ساله ارز زیادی جهت خرید کاتالیست تازه از کشور خارج می شود. در این پروژه از طریق گاز یفیکاسیون، کربن موجود بر روی کاتالیست در حضور اکسیژن هوا به مونواکسید کربن و دی اکسید کربن تبدیل شده و از صحنه عمل خارج می گردد. همچنین در دماهای بالا که جهت کربن زدایی به کار می رود روغن باقیمانده در کاتالیست پس از هیدروژناسیون روغنهای نباتی، اکسید شده و از کاتالیست خارج می گردد. آزمایشات انجام شده نشان می دهد که در حدود ۴۵ درصد وزنی کاتالیست را کک، روغن باقیمانده در کاتالیست و ترکیبات غیرفعال کننده دیگر تشکیل می دهند. در این تحقیق دمای بهینه کربن زدایی با انجام آزمایش بر روی نمونه های مختلف و تجزیه و تحلیل داده ها برآورد شده است. این داده ها دمای 450°C را به عنوان دمای بهینه کربن زدایی مشخص ساخته اند. همچنین به دلیل تولید دود زیاد حاصل از اکسیداسیون روغنهای نباتی باقیمانده در کاتالیست، در مرحله دیگری از آزمایشات ابتدا روغنهای باقیمانده در کاتالیست را توسط حلال تتراکلرید کربن (CCl_4) استخراج نموده و سپس مخلوط را صاف کرده و پس از خشک کردن در دماهای مختلف کربن زدایی شده است. این مرحله از آزمایشات توافقی خوبی با مرحله قبلی دارد و نشان می دهد ۲۳ درصد وزنی کاتالیست غیرفعال را روغن باقیمانده در کاتالیست و در حدود ۲۲ درصد وزنی کاتالیست غیرفعال را کک و سایر غیرفعال کننده ها تشکیل می دهد.

واژه های کلیدی: کاتالیست نیکل، کربن زدایی، هیدروژناسیون، گاز یفیکاسیون

مقدمه

کاتالیست مورد استفاده در صنایع روغنهای نباتی به منظور هیدروژناسیون روغنهای مایع و تبدیل آنها به روغنهای جامد خوراکی، کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا می باشد. پس از مدتی که از کار کرد کاتالیست نیکل در فرآیند هیدروژناسیون روغنهای مایع گذشت، این کاتالیست فعالیت خود را از دست می دهد. کاتالیست های نیکل به دلایل زیر غیرفعال می شوند [۲]:

۱ - نشست کک بر روی مراکز فعال کاتالیست

۲ - کلوخه شدن

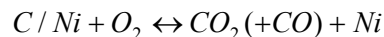
منبع کربن دار در تشکیل رگه های کربنی در فرآیندهای هیدروژناسیون روغنهای نباتی، اسیدهای چرب می باشند که در تماس مستقیم با کاتالیست می باشند. در یک دمای مشخص مانند T_B ، رگه های کربنی شروع به رشد می کنند و شدت تشکیل کربن به شدت افزایش می یابد [۱].

مستعمل باقی می ماند.

روش آزمایش

کربن زدائی از کاتالیست غیرفعال بوسیله گازیفیکاسیون

اساس عمل جهت کربن زدائی از کاتالیست غیرفعال، انجام گازیفیکاسیون در حضور اکسیژن طبق واکنش زیر می باشد:



در این روش کربن (کک) موجود بر روی نقاط حساس کاتالیست (Ni)، با گاز اکسیژن واکنش داده و به منو اکسید کربن و دی اکسید کربن و گازهای دیگری از این قبیل تبدیل می گردد.

بنابراین، باید کاتالیست غیرفعال شده را در حضور اکسیژن (هوا) و در شرایط واکنشی فوق قرار دهیم تا کربن جامد به گاز CO₂ و CO تبدیل شده و از صحنه عمل خارج گردد.

فشار واکنش فوق اتمسفر یک می باشد و انجام واکنش در یک رآکتور Batch پیش بینی می گردد. به همین منظور آزمایشات، در دو قسمت زیر انجام می شود.

الف - بهینه سازی دمای کربن زدائی

ب - استخراج روغن توسط حلال CCl₄ قبل از کربن زدائی

الف - بهینه سازی دمای کربن زدائی

به منظور تعیین دمای بهینه جهت کربن زدائی، ابتدا ۲ گرم از نمونه (کاتالیست غیرفعال) را به دقت وزن کرده و در رآکتور Batch آزمایشگاهی می ریزیم. سپس رآکتور را در داخل کوره الکتریکی گذاشته و دمای کوره را تا سرعت $10^\circ C/min$ بالا می بریم.

در مراحل مختلف، نمونه ای جدید را در داخل کوره قرار داده و دما به ترتیب به ۱۳۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد می رسانیم. نمونه در مدت زمان کافی (حدود ۱ ساعت) در داخل کوره نگه داشته و سپس کوره الکتریکی را خاموش می نمائیم و دمای رآکتور را تا دمای محیط پایین می آوریم.

با توزین نمونه کربن زدائی شده و بدست آوردن اختلاف وزنی آن با نمونه اصلی، وزن کربن تبدیل شده به CO₂ و

مقدار T_B به فاکتورهای زیادی بستگی دارد که از آن جمله می توان به فاکتورهای زیر اشاره کرد:

- ۱ - نسبت فشار گاز H₂ به روغن مایع در رآکتور هیدروژناسیون
- ۲ - اندازه ذرات نیکل
- ۳ - اثر متقابل فلز (نیکل) - پایه

با گذر زمان، ذرات نیکل موجود روی پایه کاتالیست مورد استفاده در هیدروژناسیون، به دلیل اثرات فرآیندی وابستگی خود را به پایه از دست می دهند و در یک نقطه متمرکز می شوند (کلوخه شدن کاتالیست). در نتیجه نشست و همچنین تجمع ذرات نیکل در نقاطی از سطح کاتالیست، فعالیت کاتالیست به شدت کاهش یافته و دیگر قادر نخواهد بود واکنش هیدروژناسیون را تا حد مطلوب به پیش برد. در واقع هدف اصلی در این مقاله حذف کک با کربن زدائی از کاتالیست نیکل را نیمه مستعمل می باشد.

هیدروژناسیون روغنهای نباتی

در رآکتور هیدروژناسیون روغن های نباتی سه فاز، مایع (اسید چرب مایع)، جامد (کاتالیست نیکل) و گاز (هیدروژن) در مجاور یکدیگر حضور دارند.

اسیدهای چرب دارای یک زنجیره، در حدود ۱۶ تا ۱۸ اتم کربن با چند پیوند دوگانه متصل بهم بوده که پیوندهای دوگانه در حالت طبیعی بصورت سیس می باشند و هرچه طول زنجیره طولتر می شود نقطه ذوب افزایش می یابد. نظر از انجام هیدروژناسیون بر روی روغنهای مایع عبارتند از:

- ۱ - تبدیل روغن مایع به روغن شبه جامد
- ۲ - مقاومت در برابر فساد روغن (زیرا ترکیبات غیراشباع در روغن کاهش می یابد و در نتیجه سرعت واکنش با اکسیژن کم می شود).

هیدروژناسیون فرآیندی است که می تواند شکل و توزیع و تعداد پیوندهای دوگانه را در اسیدهای چرب تغییر داده و پایداری شیمیائی و خواص فیزیکی آنها را بهبود بخشید. هیدروژناسیون با پیوندهای دوگانه اسیدهای چرب در مجاورت کاتالیست نیکل به سرعت واکنش داده و روغن غیراشباع را به اشباع تبدیل می کند و کاتالیست نیکل بعد از چندین بار استفاده بصورت کاتالیست غیرفعال و

به منظور رفع این معضل تا حد ممکن، کاتالیست غیرفعال با حلال تتراکلرید کربن (CCl_4) آغشته گردیده و پس از ۱۵ دقیقه مخلوط حاصل از صافی عبور داده شده پس از آن کاتالیست در آون خشک گردید، سپس نمونه را در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی گراد در کوره الکتریکی در حضور اکسیژن (هوا) کربن زدائی شد. نتایج حاصل از این آزمایشها در شکل (۲) رسم شده است.

در این آزمایشها وزن کاتالیست در شستشو با تترا کلرید کربن از ۲ گرم به ۱/۵۳۵۲ گرم تقلیل یافت. مجدداً شستشو نمونه را با تتراکلرید کربن بار دیگر تکرار نموده و پس از عبور از صافی و خشک کردن آن، در آون از ۱/۵۳۵۲ گرم به ۱/۵۳۳۵ گرم کاهش یافت، این عمل برای بار سوم تکرار گردید ولی در وزن نمونه تغییری حاصل نشد. بدینوسیله کل روغن باقیمانده در کاتالیست کاملاً از نمونه خارج گردیده، نتیجه اینکه در حدود ۲۳/۳۴٪ از وزن کاتالیست غیر فعال را روغن باقیمانده در کاتالیست را تشکیل می دهد. همچنین وزن کاتالیست از ۱/۵۳۳۵ گرم در بیشترین میزان کاهش به ۱/۱۱۰۵ گرم تقلیل یافته است که وجود حدود ۲۱/۱۶٪ کک و سایر غیرفعال سازها را در کاتالیست غیرفعال نشان می دهد.

از رسم شکل (۲) یعنی تبدیل درصد کک و تبدیل شده بر حسب دما پس از شستشو با تترا کلرید کربن با توجه به تکرار آزمایشها چنین بر می آید که :

منحنی از دمای ۲۵ درجه سانتی گراد شروع و تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد تبدیل کک به CO_2 و CO بسیار اندک است و از ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد اکسیداسیون کک شروع و سرعت می پذیرد و تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد اغلب تبدیلهای در این فاصله دمائی انجام می گیرد. از ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی گراد منحنی رو به کاهش می گذارد که در اینجا علت کاهش، تکمیل اکسیداسیون نیکل می باشد و یا به عبارت دیگر از درصد تولید CO_2 و CO کاسته می شود.

نتیجه گیری

با تحلیل داده ها، نتایج آزمایش های فوق را می توان به صورت زیر بیان نمود :

CO و همچنین روغن باقیمانده در کاتالیست غیرفعال که تبخیر و اکسید شده بدست می آید. با رسم منحنی (روغن + CO)٪ تبدیل شده بر حساب دما (T)، و یا منحنی (روغن + CO)٪ باقیمانده در کاتالیست بر حسب دما در شکل (۱) رسم شده است، دمای بهینه برآورد می شود. از رسم منحنی (۱) یعنی تبدیل کک و روغن تبدیل شده بر حسب دما چنین می آید که :

تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد تبدیل کک و روغن به CO_2 و CO بسیار اندک است و از ۲۰۰ درجه سانتی گراد تا ۳۰۰ درجه سانتی گراد تبخیر و اکسیداسیون شروع و سرعت آن هر لحظه افزایش می یابد و اغلب تبدیلهای در این فاصله دمائی اتفاق می افتد و سپس از ۳۰۰ درجه سانتی گراد تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد رفته رفته عمل تبخیر و اکسیداسیون کاهش می یابد و کربن زدائی مراحل تکمیلی خود را طی می کند.

از ۵۰۰ درجه سانتی گراد تا ۷۰۰ درجه سانتی گراد منحنی رو به کاهش می گذارد. جهت توجیه این کاهش، آزمایشات را مجدداً تکرار نموده و با بررسی تکرار پذیری آزمایشها به این نتیجه می رسیم که علت شیب منفی منحنی و کاهش در فاصله دمائی فوق تکمیل اکسیداسیون نیکل و شروع افزایش وزن نمونه قلمداد می شود و به همان نسبت درصد، از تولید گازهای CO_2 و CO کاسته می شود و در نتیجه منحنی در این دما کاهش می یابد.

همانگونه که قبلاً اشاره شد تغییر وزن کاتالیست غیرفعال در این آزمایشات نتیجه تبخیر و اکسیداسیون روغن باقیمانده در کاتالیست و تبدیل کک به CO_2 و CO می باشد.

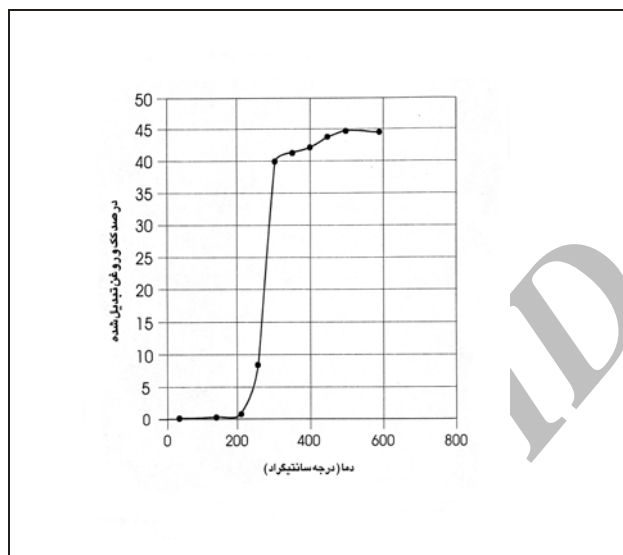
بالاترین مقدار کک و روغن باقیمانده (تغییر وزن کاتالیست) برابر ۴۵/۵ درصد می باشد و دمای بهینه کربن زدائی ۴۵۰ درجه سانتی گراد برآورد شده است.

ب - استخراج روغن توسط حلال CCl_4 قبل از کربن زدائی

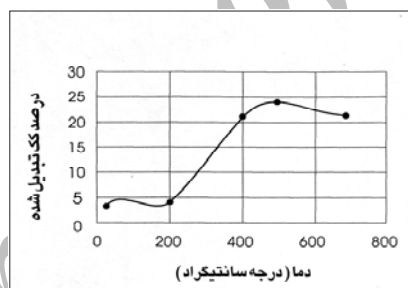
مشاهدات موجود در مرحله الف نشان می دهد که بعثت باقی ماندن مقدار زیادی روغن در کاتالیست غیرفعال پس از هیدروژناسیون روغنهای نباتی، در دماهای بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتی گراد این مقدار روغن اکسید شده و دود غلیظی از آن متصاعد می گردد.

کاتالیست غیرفعال ۲۳/۳۴٪ درصد وزنی که از شستشو کاتالیست با تترا کلرید کربن بدست آمده و میزان کک و ترکیبات کربنی غیرفعال ساز دیگر برابر ۲۱/۱۶٪ درصد وزنی کاتالیست می باشد.

۱ - دمای بهینه^۱ برابر ۴۵۰ درجه سانتی گراد ارزیابی می گردد.
۲ - حداکثر میزان کک و روغن باقیمانده در کاتالیست ۵/۴۴ درصد وزنی است، که میزان روغن باقیمانده در



شکل ۱: منحنی درصد کک و روغن تبدیل شده CO_2 و CO به و گازهای دیگر برحسب دما به منظور تعیین دمای بهینه کربن زدایی.



شکل ۲: منحنی درصد کک تبدیل شده CO_2 و CO و گازهای دیگر برحسب دما بعد از شستشو با CCl_4 و سپس حرارت دادن در کوره الکتریکی.

مراجع

- 1 - Duprez, D., Fadili, K. and Barbier, J. (1997). "Regeneration of nickel catalysts deactivated by filamentous carbon". *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, PP. 3180 – 3187.
- 2 - Tetsuya Haga and Yoshiyuki Nishiyama (1993). "Regeneration of nickel on carbon." *Journal of Catalysis*, Vol. 140, PP. 168 – 172.
- 3 - Mikhailenko, S. D., Khoda Reva, T. A., Leogardt, E. V., Lyashenko, A. I. and Fasman, A. B. (1993). "The effect of redox treatment on the structural, adsorptive, and catalytic properties of raney nickel." *Journal of Catalysis*, Vol. 141, 688 – 699.
- 4 - Duprez, D., Demicheli, M. C., Marecot, P., Barbier, J., Ferretti, O. A. and Ponzi, E. N. (1990). "Deactivation of steam – reforming model catalysts by coke formation." Vol. 124, PP. 324 – 335.
- 5 - Demicheli, M. C., Duprez, D., Barbier, J., Ferretti, O. A. and Ponzi, E. N. (1994). "Deactivation of steam – reforming model catalysts by coke formation." *Journal of Catalysis*, Vol. 145, PP. 437 – 449.
- 6 - Richardson, J. T., Lei, M., Turk, B., Forster, K. and Twigg, M. V. (1994). "Reduction of model steam – reforming catalysts: $NiO / \alpha - Al_2O_3$." *Applied Catalysis A: General*, Vol. 110, PP. 217 – 237.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

1 – Gasification

“Decolcing of Deactivated Nickel Catalyst used in Hydrogenation Process of Liquid oils”

Nickel Catalyst is used in hydro gentian process of trigly cerides in Liquid cooking oils such as soybean, palm, peanut, canola and sunflower.

The hydrogenation process has three phase, oil, hydrogen gas and solid Nickel Catalyst Particles.

Hydrogenation is widely uned to alter properties of oils namely oxidative stability and melting characteristics. After some time Catalyst deactivates by poisons in oil and hydrogen gas, and required reelamation of Nickel from spent Nickel Catalyst.

As an important step to regenerate the Catalyst, the gasi fication process in needed to eliminate carbon black residues remaining on the surface of the Catalyst.

In this research the spent Catalyst was decarbouited using air by twos methods.

A number of experiments were carried to show that 45 weisgt precent of deactivated Catalyst contained Carbon black, remaining oil and some by products of deactivation process. Also, A series of batch experiments were comdneted to determin the optimum Combustion temperature of 450°c .

It was observed that in this method the remaining oil in Catalyst was combusted and produced a lot of smokes.

In another method, a let of experiments were used to solve , the remaining oil in the catalyst using carbon Tetrachloride solvent. After drying these samples, the gasification process was followed up. As a result, It was shown that in this method 23 wieght precent of catalyst contained oil and 22 wieght procent of the dectivated catalyst contained coke and other by products.

MAHMOOD TORABI ANGAJI ⁽¹⁾

JAVAD EYVANI(2)

Chemical Engineering, TEHRAN University (1),(4)

Mohammad Reza Gholami Nejad

Graduate student, chemical Engineering Dept.