



Виды каталитических ядов и способы их устранения

Каталитические яды
(контактные яды) –
вещества, воздействие
которых на катализатор
приводит к уменьшению
его активности или
полному подавлению
каталитического действия

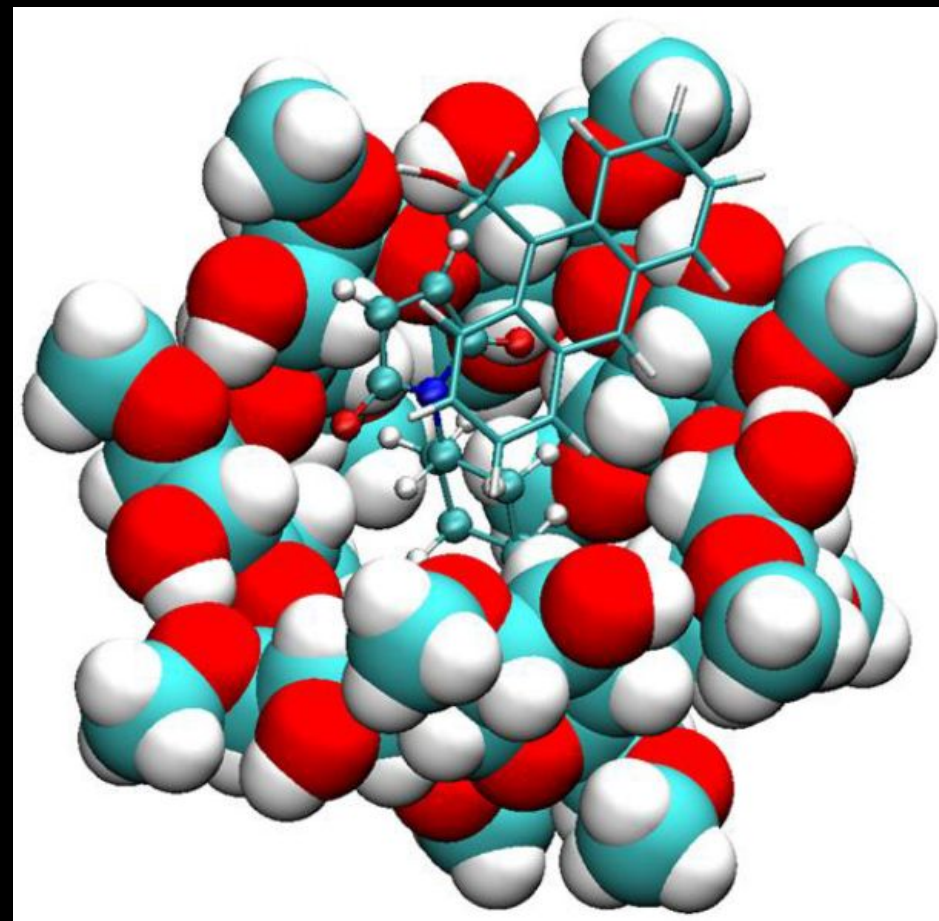
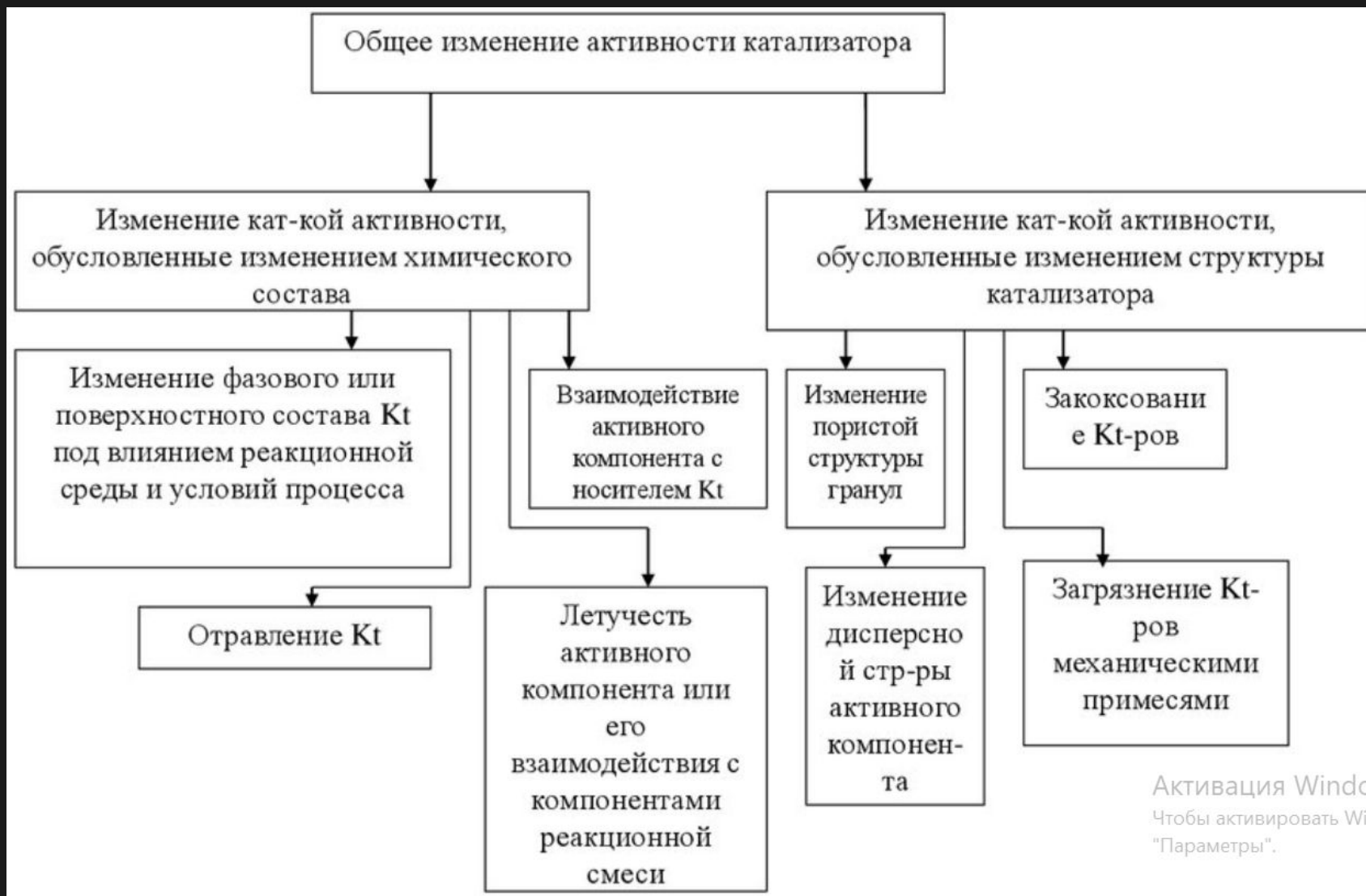


Схема классификации причин, вызывающее изменение КАК



Отравление катализатора

Под отравление катализатора понимают снижение или полное подавление его активности в присутствии некоторых веществ

К каталитическим ядам относят соединения ртути, свинца, мышьяка, цианиды, отравляющие платиновые катализаторы

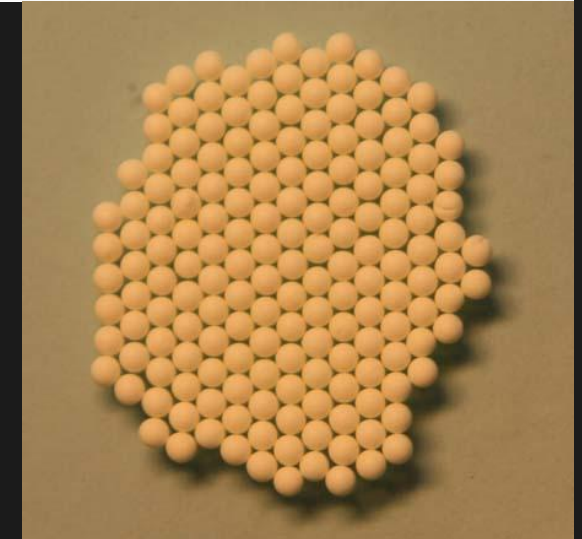
Каталитические яды:

Для катализаторов каткрекинга – **тяжелые металлы**

Для катализатора катриформинга – **соединения серы**

Обратимое отравление – если возможно восстановление свойств катализатора (регенерация кат-ра)

Необратимое отравление – невозможность восстановления свойств катализатора



Классификация каталитических ядов

А) По интенсивности действия : сильные\средние\слабые

Интенсивность действия характеризуется концентрацией ядовитого в-ва , которая вызывает уменьшение скорости реакции в 2 раза при степени превращения исходного вещества (равной $1/2$)

Б) по характеру действия яды :

Длительные яды действуют необратимо . После удаления их из реакционной смеси активность кат-ра может быть восстановлена только регенерацией

Временные яды - вещества , действие которых обратимо активность кат-ра восстанавливается после удаления яда из реакционной смеси

Общие яды – вещества , замедляющие все реакции ,которые способны ускорять данный кат-р

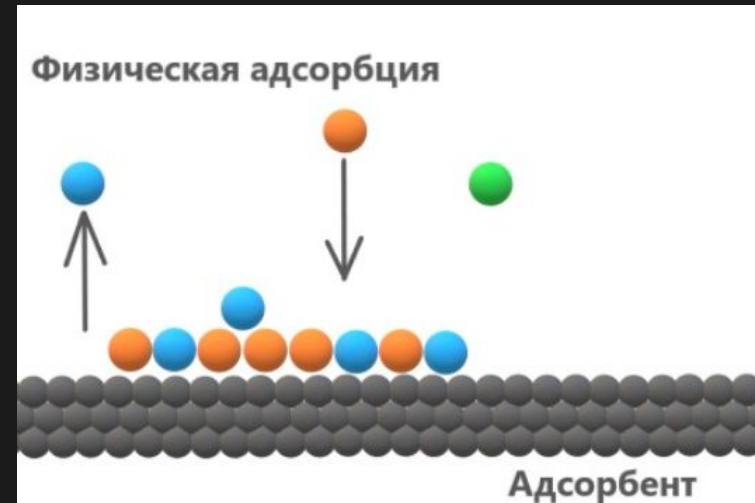
Специфические яды - вещества , которые по с различной интенсивностью тормозят различные реакции на одном и том же кат-ре в зависимости от реагирующих веществ

Селективные яды – вещества , влияющие на отдельные стадии процесса и изменяют состав продуктов , образующихся из одних и тех же веществ

Классификация каталитических ядов

В) по механизму действия :

- Физически адсортируемые
(адсорбционное отравление)



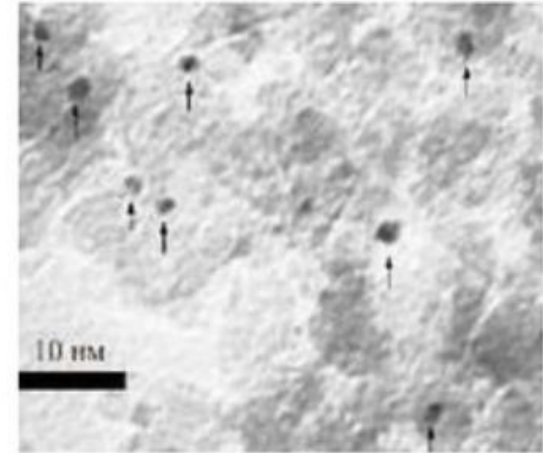
- химически адсортируемое
(химические отравление)



Катализатор

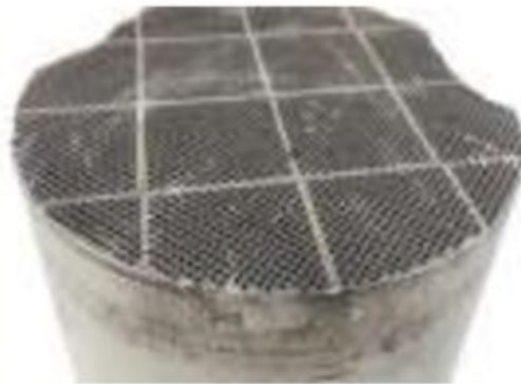
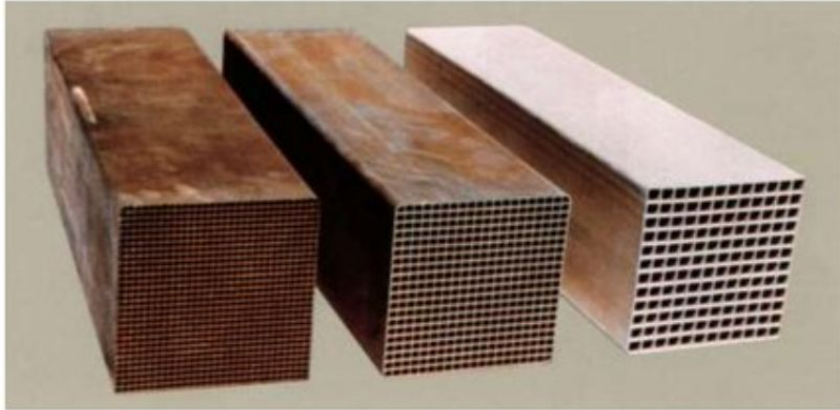
- Катализатор , действует не всей своей массой ,а лишь поверхностными активными центрами . Скорость такой каталитической реакции уже не будет пропорциональной массе катализатора , как в гомогенном катализе , а зависеть от удельной площади поверхности катализатора

$$r_i = \pm \frac{1}{\nu_i} \times \frac{1}{S} \times \frac{dn_i}{dt} ; \{ \text{Моль} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с} \}$$



Металлическая платина (показана стрелками), стабилизированная на носителе — оксиде алюминия

Катализаторы



Активация Windows
Чтобы активировать Windows, перейдите в раздел
"Параметры".



Активация Windows
Чтобы активировать Windows, перейдите в «Параметры».

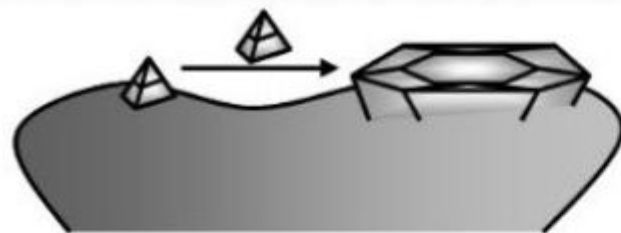
Твердые катализаторы также часто выпускают **в виде зерен, таблеток, гранул.**

Катализаторы

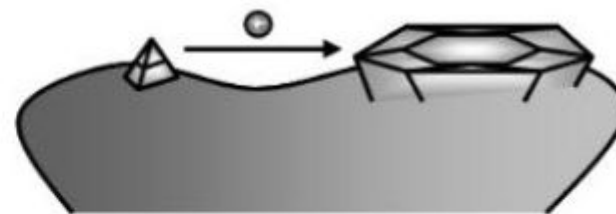
Реакция	Катализатор
Каталитический крекинг	Цеолиты
Гидроочистка нефти	Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W (сульфидная форма)
Конверсия тяжелого бензина в легкий	Pt, Pt-Re, Pt-Ir
Алкилирование	H ₂ SO ₄ , HF, твердые кислоты
Полимеризация этилена, пропилена	Cr, TiCl _x /MgCl ₂
Эпоксидирование этилена (получение оксиэтилена)	Ag
Производство винилхлорида (этилен + Cl ₂)	Cu (хлориды)
Конверсия с водяным паром метана в CO и H ₂	Ni
Синтез метана	Ni
Синтез аммиака	Fe
Окисление аммиака до NO и HNO ₃	Pt-Re
Получение акрилонитрила из пропилена и аммиака	Bi-Mo, Fe-Sb (оксиды)
Гидрирование растительных масел	Ni
Производство серной кислоты	V (оксид)
Окисление CO и углеводородов (в выхлопных газах)	Pt, Pd
Восстановление NO _x (в выхлопных газах)	Rh, оксид V
Гидратация олефинов (получение спиртов)	H ₂ SO ₄
Нитрирование ароматических соединений	H ₂ SO ₄
Фармацевтика	Комплексы Me

Активация V
Чтобы активировать
параметры:

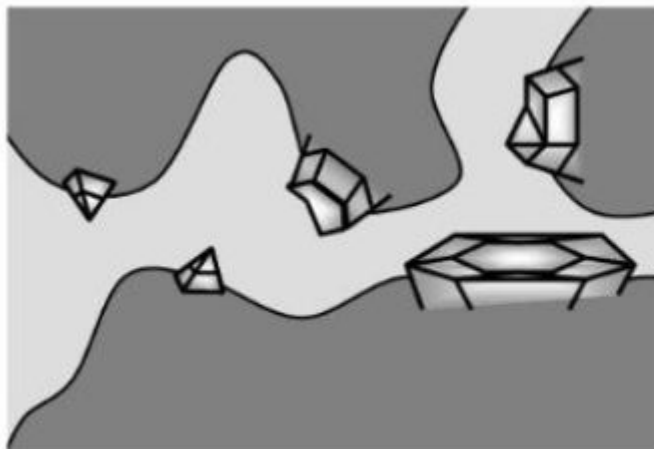
Стабильность катализатора



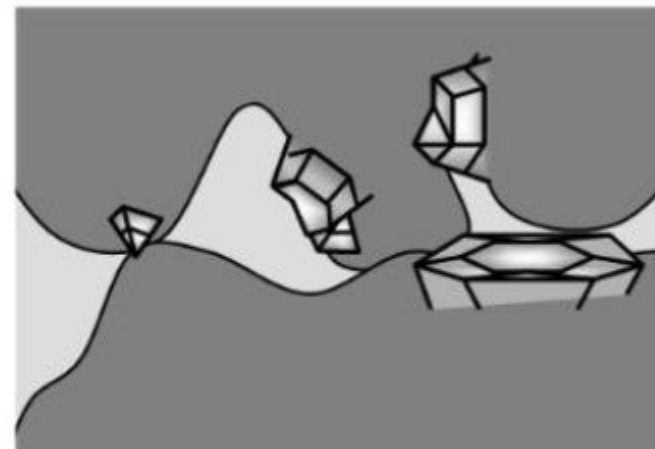
миграция кристаллитов



миграция атомов



высокая температура



Дезактивация каталитических ядов

- Твердые катализаторы на внешней и внутренней поверхности имеют активные центры – полиэдры. Эти активные центры на поверхности распределяются по энергиям (активированной адсорбции и хемосорбции) и их доля от общей поверхности катализатора составляет 1-10 %. Молекулы яда при адсорбции их на поверхности катализатора покрывают не всю поверхность катализатора, а лишь активную ее часть, тем самым отравляя действие всего катализатора

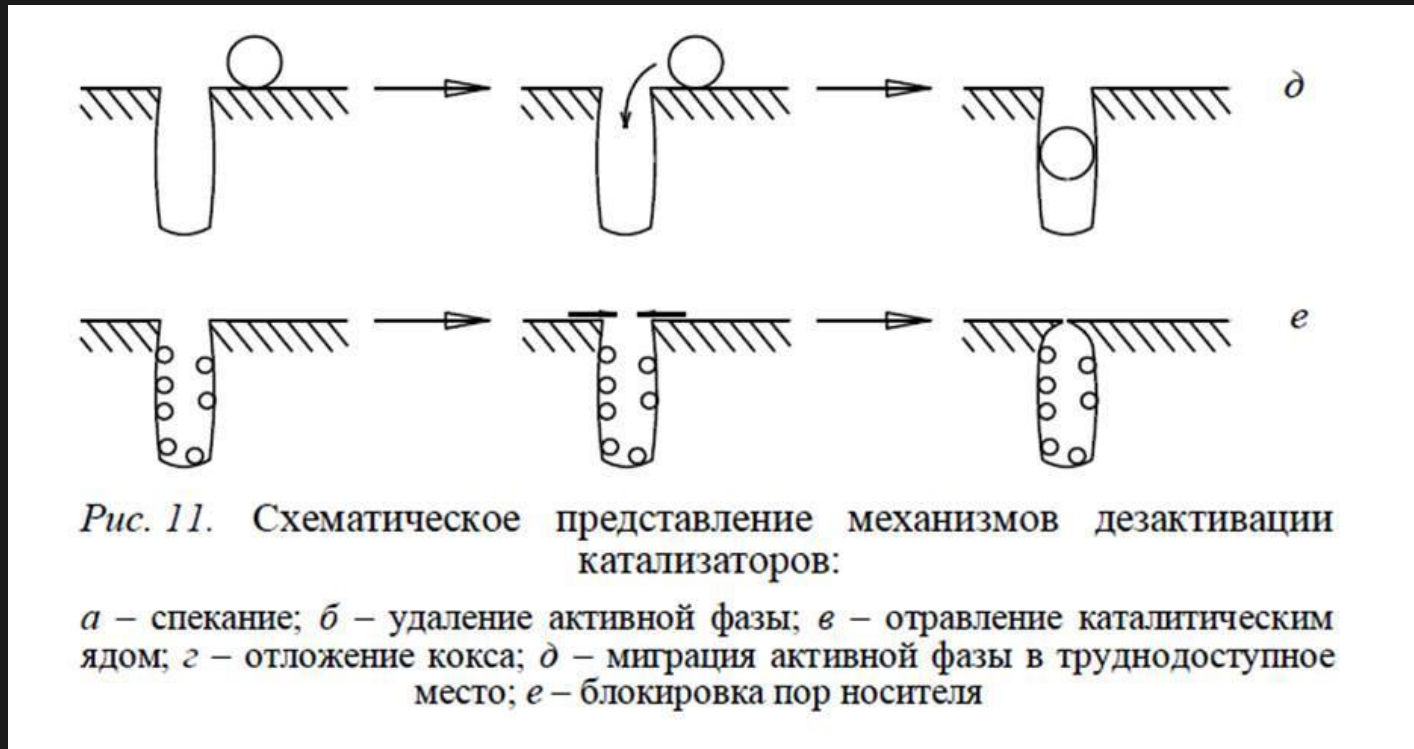
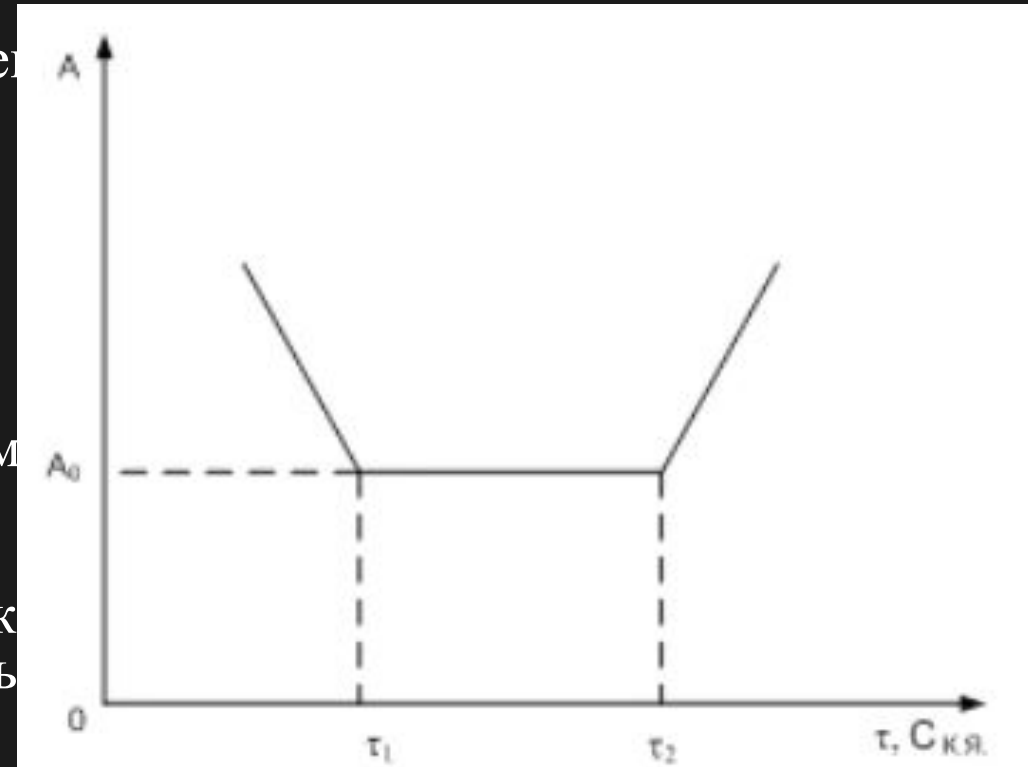


Рис. 11. Схематическое представление механизмов дезактивации катализаторов:

a – спекание; *б* – удаление активной фазы; *в* – отравление каталитическим ядом; *г* – отложение кокса; *д* – миграция активной фазы в труднодоступное место; *е* – блокировка пор носителя

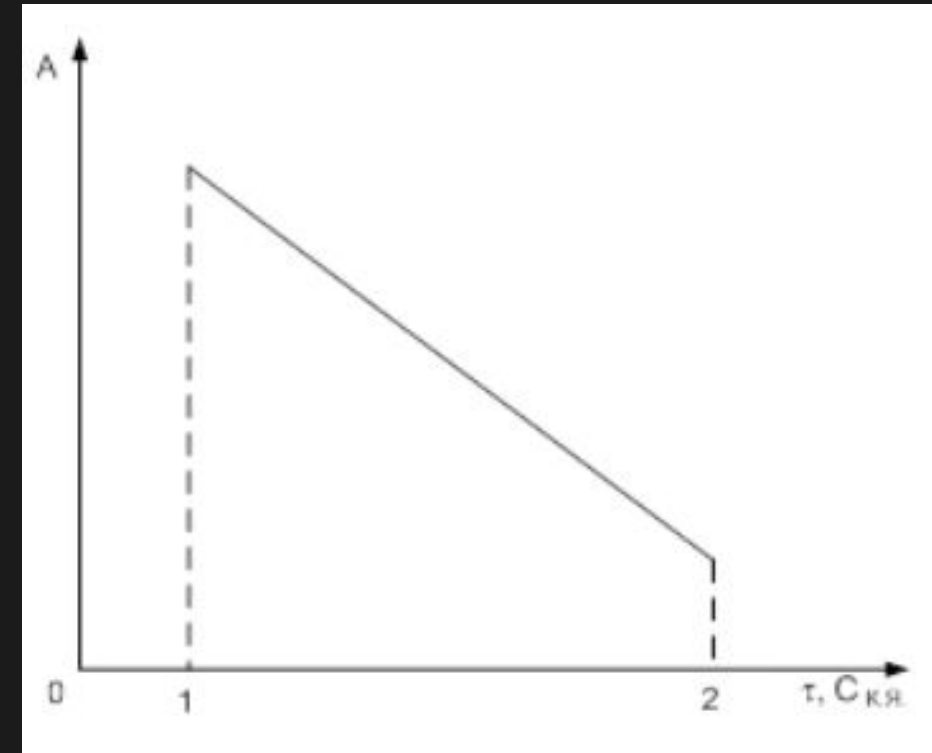
Обратимое отравление

- При обратимом отравлении активность катализатора снижается до определенного уровня, соответствующего концентрации ядовитой примеси, а затем, при дальнейшем увеличении времени отравления, остается неизменной. При прекращении подачи отравляющего вещества в реакционную смесь и замене реакционной смеси свежим сырьем, не содержащим яд, происходит быстрое восстановление активности катализатора. Обратимое отравление катализатора ядами происходит при умеренном связывании молекул яда с активными центрами или молекулами катализатора. Обратимое отравление Pt-катализатора осуществляется молекулами CO в реакции гидрирования бензола водородом. При подаче CO в поток реакционной смеси, состоящей из C₆H₆ и H₂, активность катализатора постепенно снижается.



Необратимое отравление

- Необратимое отравление катализаторов происходит при химическом взаимодействии молекул или ионов яда с активными центрами катализатора с образованием прочных неактивных соединений. Ядами металлической платины, используемой в реакциях гидрирования циклогексена или разложения H_2O_2 , являются ртуть, свинец, висмут, олово. Токсичны для платины Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , In^{3+} , Ti^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+}
- При необратимом отравлении резко снижается активность катализатора. Вещества, необратимо отравляющие катализатор, нельзя применять при его изготовлении. Особенно приходится опасаться таких типичных ядов (для ряда процессов), как соединения серы, фосфора, мышьяка и др. Катализаторы гидрирования типа Ni , Pt и Pd отравляются сернистыми соединениями.



Кумулятивное (накапливающееся) отравление

- Отравление выражается в прогрессирующей дезактивации катализаторов под действием малых количеств ядов, содержащихся в реагентах. Кумулятивное отравление катализаторов происходит при медленном накоплении отравляющего вещества на катализаторе (на внешней и внутренней поверхности) в ходе проведения соответствующих реакций. Молекулы яда могут накапливаться на катализаторе за счет протекания побочных реакций наряду с целевой реакцией или за счет постепенного извлечения молекул яда из реакционной смеси. Примером кумулятивного отравления катализаторов является накопление коксовых отложений в процессах превращения углеводородных фракций при крекинге нефтяных фракций на алюмоцеолитсиликатных катализаторах; гидродесульфировании нефтяных фракций на алюмо-кобальт-молибденовых катализаторах; при риформинге бензина на платино-ренийевых на оксиде алюминия катализаторах.



Благоприятствующее отравление

- Благоприятствующее отравление катализаторов происходит, когда вводимые в катализатор яды частично подтравливают отдельные активные центры катализаторов. Этим обеспечивается то, что молекулы яда тормозят образование конечного продукта реакции или снижают образование промежуточных продуктов реакции. Примером благоприятствующего отравления является изменение селективности палладиевого катализатора в реакции гидрирования хлористого бензоила без и с добавкой отравляющих веществ. Процесс восстановления хлористого бензоила в кипящем толуоле проходит по схеме:
 - $C_6H_5COCl + H_2 \xrightarrow{R} C_6H_5CHO + HCl$
 - $C_6H_5CHO + H_2 \xrightarrow{R} C_6H_5CH_2OH$
 - $C_6H_5CH_2OH + H_2 \xrightarrow{R} C_6H_5CH_3 + H_2O$

Спекание

- Спекание — это агрегация мелких частиц в более крупные, что приводит к уменьшению активной поверхности катализатора и соответственно к понижению его активности. Движущей силой спекания является разность термодинамических потенциалов мелких и крупных частиц. Спекание, видимо, реализуется по двум механизмам: вследствие диффузии частиц и за счет переноса атомов. Активность катализатора может уменьшаться не только при истинном отравлении, но и вследствие изменения структурных характеристик, а также при механическом экранировании поверхности катализатора пылью или твердыми веществами, образующимися при катализе (блокировка). Для тонкопористых катализаторов, работающих при относительно низких температурах, блокировка контактной поверхности может происходить в результате объемного заполнения микро- и переходных пор в процессе адсорбции, капиллярной конденсации или осаждения микротвердых частиц из реагирующей смеси (например, углерода и смол при катализе реакций органических веществ).

Удаление каталитического яда | Удаление мышьяка

- Содержащийся в обработанной сырой нефти мышьяк на протяжении долгого времени считается серьезным катализаторным ядом. По сравнению с другими загрязняющими веществами, мышьяк является более опасным ядом, поскольку он активно титрует рабочие центры катализатора, образуя NiAs или CoAs.
- ТК-41 имеет очень высокую способность к связыванию мышьяка в вакуумном газойле и газойлевых фракциях, где он также способен поглощать Ni/V/Si. ТК-41 доступен в форме колец и был разработан в качестве защитного катализатора первой ступени для использования в системах ранжированной загрузки, где требуется поглощение мышьяка.
- **Применение**
- Неотъемлемая часть системы ранжированной загрузки, в особенности подходит для поглощения As/Ni/V/Si
- ТК-49 представляет собой катализатор с высоким содержанием никеля на оксиде алюминия. Он имеет форму четырехлистника и предназначен для использования в каталитических системах, где требуется максимальная способность к поглощению мышьяка.

TK-41



TK-49



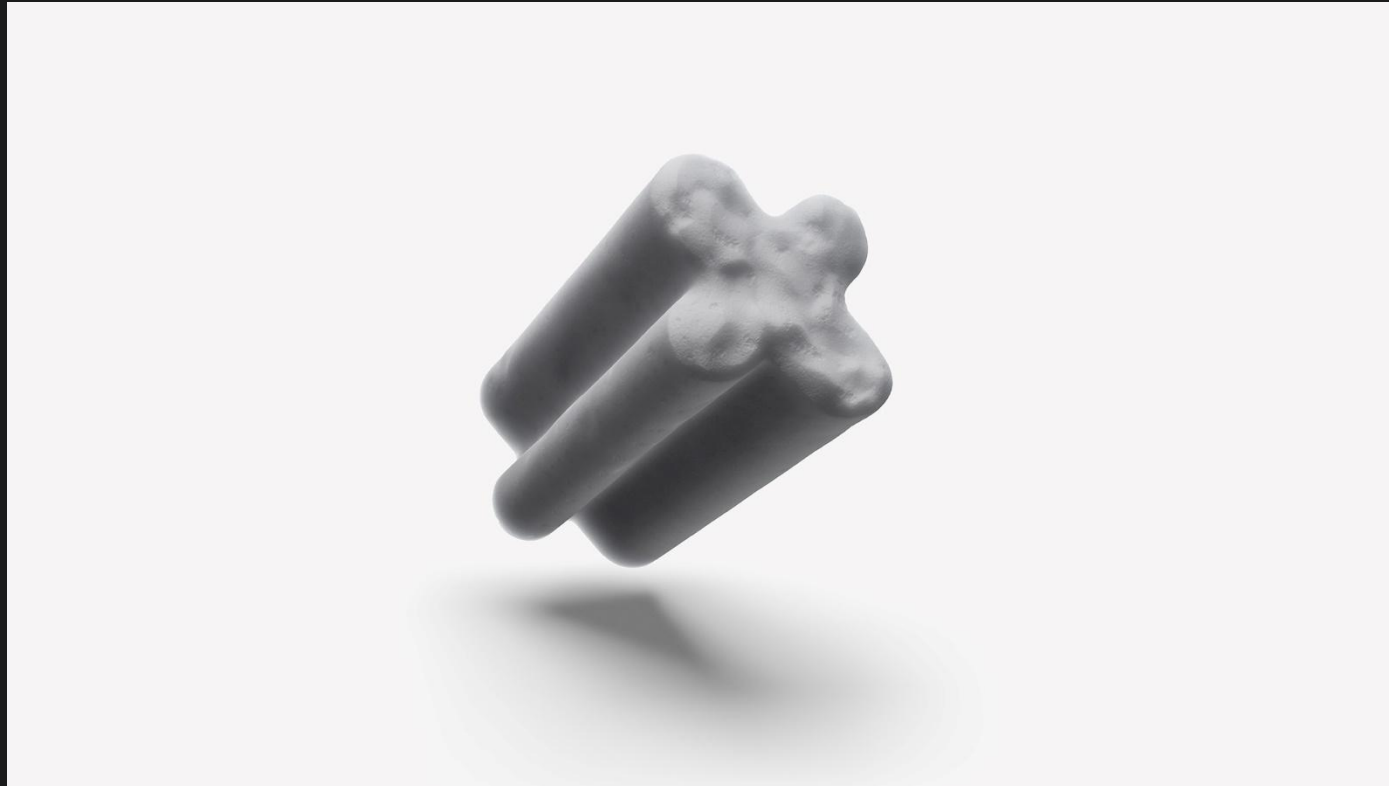
Удаление никеля и ванадия
ТК-709

ТК-453 SiliconTrap™



Удаление кремния

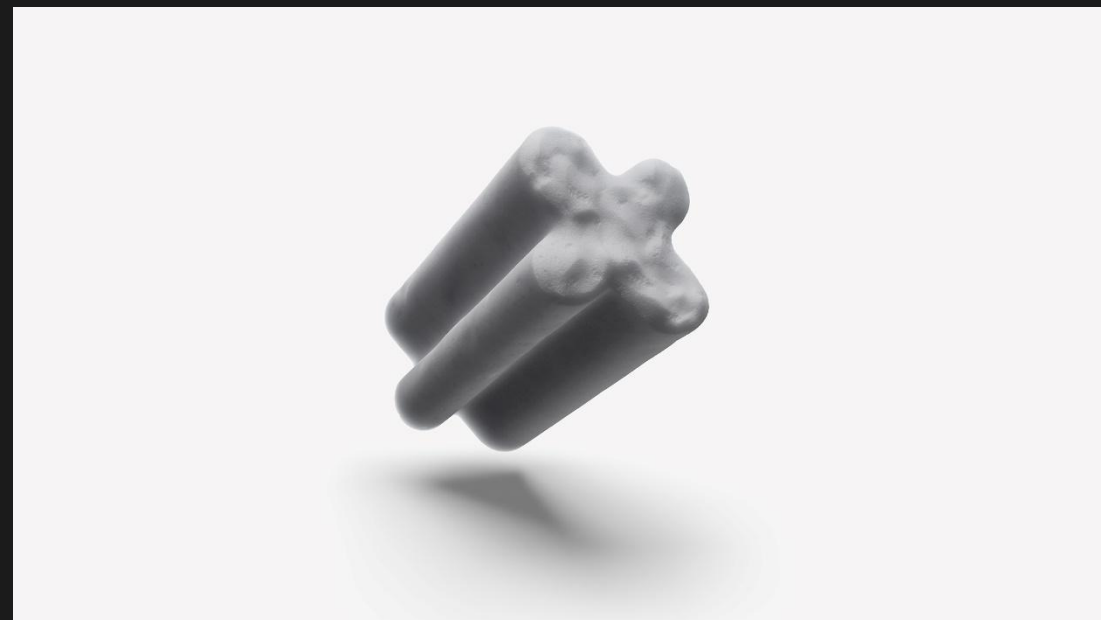
TK-455 MultiTrap™



Удаление кремния

TK-441 SiliconTrap™

TK-449 SiliconTrap™



Серопоглотители

- Работа при более низких температурах может значительно снизить эксплуатационные затраты НПЗ, однако низкая рабочая температура негативно сказывается на степени насыщения традиционных абсорбентов серы на основе окиси цинка.
- Средства защиты от серы производства удаляют сероводород и другие сернистые соединения при температуре ниже 150°C (300°F) и тем самым защищают катализаторы, обеспечивая соблюдение требований трубопроводной транспортировки и в то же время позволяя сократить эксплуатационные затраты. Поглотители обеспечивают очень высокую степень поглощения серы и длительный срок службы катализатора, являются экономически эффективными и простыми в установке и эксплуатации в различных производственных условиях.

