

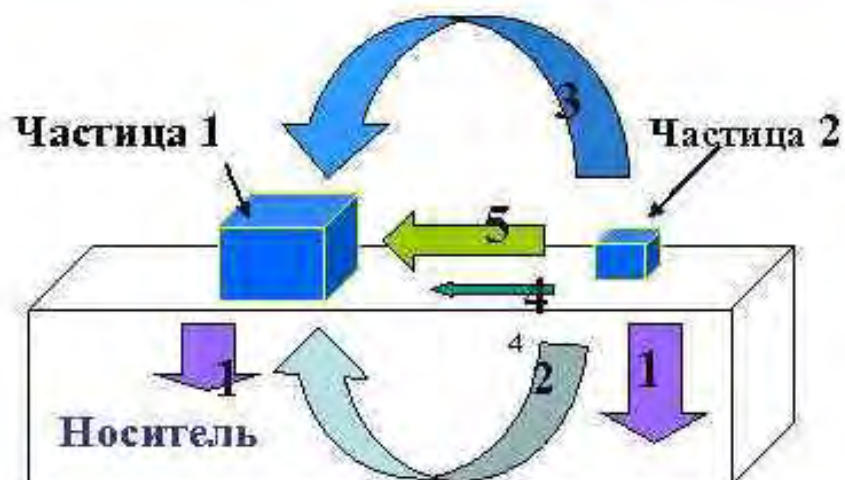
ДЕЗАКТИВАЦИЯ И РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

СХЕМА КЛАССИФИКАЦИИ ПРИЧИН, ВЫЗЫВАЮЩИХ ИЗМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ





Механизмы спекания частиц нанесенных катализаторов



Перенос

- 1- в объем носителя
- 2- через объем носителя
- 3- через газовую фазу
- 4- по поверхн носителя в виде атомов
- 5- по поверхн носителя в виде частиц

Механизм 1 – при образовании стабильных соединений с носителем, определяется разностью стандартных хим потенциалов и диффузионной подвижностью

Механизм 2 – при некоторой растворимости в носителе

ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Отравление катализатора – это частичная или полная потеря активности под действием небольшого количества веществ, называемых каталитическими (контактными) ядами.

Каталитическим ядом называют всякое вещество, которое способно полностью или частично уничтожить действие катализатора.

Каталитические яды классифицируют:

а) по интенсивности действия: сильные, средние и слабые яды.

Интенсивность действия характеризуется концентрацией ядовитого вещества, которая вызывает уменьшение скорости реакции в 2 раза при степени превращения исходного вещества, равной $\frac{1}{2}$.

б) по характеру действия яды:

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

Временные яды – вещества, действие которых обратимо активность катализатора восстанавливается после удаления яда из реакционной смеси.

Общие яды – вещества, замедляющие все реакции, которые способны ускорять данный катализатор.

Специфические яды – вещества, которые с различной интенсивностью тормозят различные реакции на одном и том же катализаторе в зависимости от реагирующих веществ.

Селективные яды - вещества, которые по разному влияют на отдельные (последовательные или параллельные) стадии процесса и изменяют состав продуктов, образующиеся из одних и тех же исходных веществ.

в) по механизму действия яды:

-физически адсорбируемые (адсорбционное отравление)

-химически адсорбируемое (химическое отравление)

ПРОЦЕССЫ ОТРАВЛЕНИЯ

Процессы отравления бывают:

(в соответствии с классификацией каталитических ядов)

✘ - обратимые. Отравление считают обратимым, если после удаления яда из реакционной смеси отравленный катализатор в контакте с чистыми реагентами через некоторое время восстанавливает свой первоначальный химический состав и первоначальную активность.

Обратимыми считают все процессы адсорбционного отравления.

✘ - необратимые. При необратимом отравлении активность катализатора непрерывно уменьшается вплоть до полной дезактивации и может быть восстановлен только после специальной обработки – регенерации.

Необратимыми считают не процессы химического отравления.

✘ - кумулятивное отравление (накапливающееся) – прогрессирующая дезактивация катализаторов под действием малых количеств ядов.

Простейшим выражением степени отравления катализатора γ является соотношение констант скоростей на отравленном k_0 и неотравленном k катализаторах:

$$\gamma = k_0 / k$$

Для расчета коэффициента отравляемости катализатора, который показывает долю занятой частицами яда активной поверхности катализатора используют формулу Борескова :

$$\alpha = (2.3/G_{\text{я}}) \lg k / k_0 , \text{ где } G_{\text{я}} - \text{количество яда в катализаторе.}$$

РЕГЕНЕРАЦИЯ КОНТАКТНЫХ МАСС

Регенерация контактных масс, столь же специфична, как и изменение активности катализаторов в процессе эксплуатации. Из возможных путей восстановления активности контактных масс наиболее существенными являются:

- 1) Летучий яд может быть удален с поверхности катализатора током чистого газа, жидкости или повышением температуры.
- 2) Иногда при химическом взаимодействии с реагентами яд может перейти в нетоксичную форму.
- 3) Регенерация металлических катализаторов осуществляют переплавкой
- 4) Катализаторы, потерявшие активность вследствие блокировки поверхности при коксообразовании, регенерируют путем выжигания кокса кислородом воздуха при 550 - 700° С

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Для восстановления первоначальной активности катализатор подвергают **регенерации окислительным выжигом кокса**.

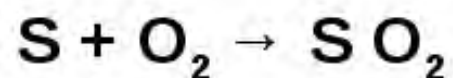
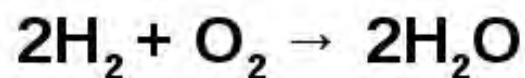
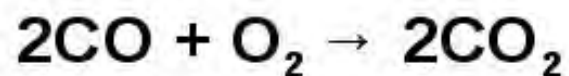
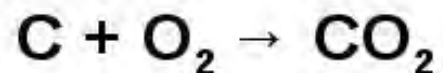
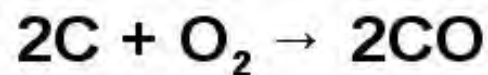
В зависимости от состава катализатора применяют *газовоздушный* или *паровоздушный* способ регенерации.

Цеолитсодержащие катализаторы гидрообессеривания и гидрокрекинга *нельзя подвергать паровоздушной регенерации*.

Газовоздушную регенерацию обычно проводят смесью инертного газа с воздухом при температуре до 550 °С. При этом регенерируемый катализатор ускоряет реакции горения кокса.

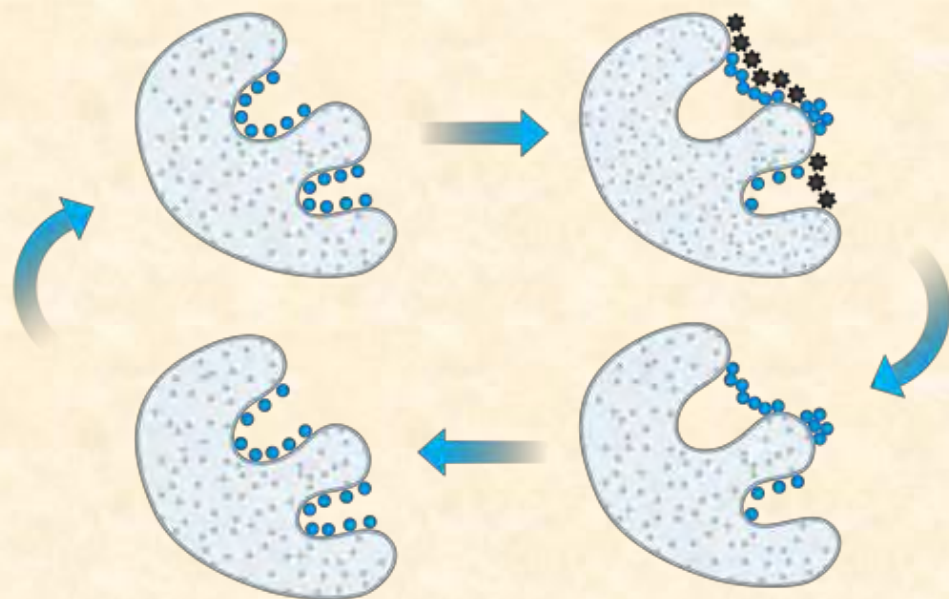
Паровоздушную регенерацию проводят смесью, нагретой в печи до температуры начала выжига кокса. Смесью поступает в реактор, где происходит послойный выжиг кокса, после чего газы сбрасывают в дымовую трубу.

9. Регенерация катализаторов, T = 650-700°C



Свежий катализатор

Отработанный катализатор



● Активные центры металлов

✱ Кокс

Спекание металлов в течение цикла

Снижение активности

Удаление кокса
в процессе регенерации

Распределение металлов
в процессе реактивации

Восстановление активности
практически до уровня активности
свежего катализатора

