



مسمویمت و مکانیزم‌های غیرفعال شدن کاتالیست

Catalyst Poisoning & Deactivation Mechanisms Handbook



عوامل مسمویمت و مکانیزم‌های غیرفعال شدن کاتالیست

شرکت آریان کاتالیست فناوری (ایران کاتالیست)

مسمویت و مکانیزم‌های غیرفعال شدن کاتالیست

سرشناسه:	کتابچه مسمویت و مکانیزم‌های غیرفعال شدن کاتالیست
گردآوری مطالب:	واحد تحقیق و توسعه شرکت ایران کاتالیست
نشر:	شرکت آریان کاتالیست فناور (ایران کاتالیست)
تعداد صفحات:	۶۴ صفحه، قطع وزیری
سال	۱۴۰۴
ویرایش	۰۰

تمامی حقوق برای شرکت آریان کاتالیست فناور به شماره ثبت ۶۱۵۹۳۵ محفوظ است.

تلفن تماس شرکت ایران کاتالیست : ۰۲۱۷۱۰۵۷۱۱۸

پیشنهادهای، نظرات، انتقادات و ارتباط با پشتیبانی در فضای مجازی : ۰۹۹۱۵۰۲۵۱۸۷

ایران کاتالیست مرجع صنعت جاذب، کاتالیست و مواد شیمیایی ایران

شرکت آریان کاتالیست فناور به پشتوانه دو دهه فعالیت‌های دانشی در صنعت نوین کاتالیست کشور در قالب گروه‌های فناور، فعالیت‌های حرفه‌ای خود را از سال ۱۴۰۲ به شماره ثبت ۶۱۵۹۳۵ با نام تجاری "ایران کاتالیست" رسماً آغاز نمود.

ایران کاتالیست به عنوان مرجع صنعت کاتالیست ایران، در راستای ترویج علوم پیشرفته مهندسی شیمی، مواد و متالورژی و علوم پایه خدمات مبتنی بر فناوری خود را در حوزه‌های تولید دانش فنی، تولید مواد شیمیایی پیشرفته، پایه کاتالیست‌ها، جاذب‌ها، و انواع مولکول‌های زیست‌فناوری و همچنین خدمات پایش عملکرد فرآیندهای کاتالیستی به صنایع فولاد، پتروشیمی و پالایش نفت ارائه می‌کند. آزمایشگاه شرکت ایران کاتالیست به عنوان نخستین آزمایشگاه تخصصی صنعت جاذب، کاتالیست و مواد شیمیایی کشور شناخته می‌شود که ارائه دهنده کاملترین آنالیزهای مشخصه‌یابی است.

همچنین واحد تحقیق و توسعه شرکت ایران کاتالیست با ارائه گزارش‌های تفسیری و تحلیل‌های کارشناسی در حوزه آنالیزهای مشخصه‌یابی که مبتنی بر تجربیات و مشاهدات میدانی، مقایسه با نمونه‌های خارجی و گزارش‌های عملکردی می‌باشد، راهکارهای فناورانه خود را به متخصصان صنعت نفت، گاز، پالایش و پتروشیمی ارائه می‌کند. شرکت ایران کاتالیست در کنار کالا و خدماتی که ارائه می‌دهد، به برگزاری سمینارها و دوره‌های آموزشی تخصصی صنعت جاذب و کاتالیست تحت "آکادمی ایران کاتالیست" نیز می‌پردازد. این دوره‌ها توسط اساتید هیئت علمی دانشگاه‌های معتبر کشور و همچنین متخصصین شرکت ایران کاتالیست برگزار می‌گردد.

شایان ذکر است در راستای ترویج علوم پیشرفته، دوره‌های آموزشی آنلاین و نیز کتابچه‌های کاربردی در حوزه‌های مختلف صنایع جاذب، کاتالیست و مواد شیمیایی توسط این شرکت منتشر و از طریق پلتفرم ایران کاتالیست به آدرس irancatalyst.ir عرضه می‌شود.

از همراهان عزیز درخواست می‌گردد تا نقطه نظرات، پیشنهادات، انتقادات خود را از طریق ebrahimi@irancatalyst.ir با ما در میان بگذارند.

باتشکر و تقدیم احترام
احسان ابراهیمی
مدیرعامل شرکت آریان کاتالیست فناور



فهرست

۷	۱-۱ مقدمه
۸	۲-۱ مکانیسم‌های غیرفعال شدن
۱۰	۱-۲-۱ مسمومیت
۱۷	۲-۲-۱ گرفتگی
۱۹	۳-۲-۱ سینتر شدن
۲۲	۴-۲-۱ سایر مکانیسم‌های غیرفعال شدن
۲۵	۳-۱ تشکیل کربن
۳۸	۱-۳-۱ تأثیرات تشکیل کربن
۳۹	۲-۳-۱ سینتیک تشکیل کربن
۴۲	۳-۳-۱ نواحی بدون کربن
۴۵	۴-۳-۱ منابع تشکیل کربن
۴۹	۵-۳-۱ معیارهای رسوب کربن
۵۲	۶-۳-۱ رسوب کربن از هیدروکربن‌های سنگین
۵۳	۷-۳-۱ جلوگیری از رسوب کربن
۵۵	۸-۳-۱ ملاحظات طراحی
۵۷	۹-۳-۱ ملاحظات بهره‌برداری
۵۹	منابع

۶ ♦ مسمومیت و مکانیزم‌های غیرفعال شدن کاتالیز

مسمومیت و مکانیزم‌های غیرفعال شدن کاتالیز

مسمومیت و مکانیزم های غیرفعال شدن کاتالیست

۱-۱ مقدمه

یکی از بزرگ‌ترین مشکلات در رابطه با کارکرد کاتالیست‌های ناهمگن کاهش فعالیت آن‌ها با زمان است. این پدیده با عنوان غیرفعال شدن کاتالیست شناخته می‌شود. این فرایند هم طبیعت فیزیکی و هم طبیعت شیمیایی دارد و هم‌زمان با واکنش اصلی صورت می‌گیرد. غیرفعال شدن کاتالیست اجتناب‌ناپذیر است، اما می‌توان سرعت آن را کاهش داد و در بعضی موارد از بروز آن جلوگیری کرد. سرعت غیرفعال شدن کاتالیست ممکن است آهسته و یا خیلی سریع باشد. مثلاً در هیدروکراکینگ نفتا، کاتالیست‌های مورد استفاده عمری بالای چند سال دارند و غیرفعال شدن آن‌ها بسیار کند است. اما کاتالیست‌های مورد استفاده در شکست حرارتی کاتالیستی فقط در طی چند دقیقه به صورت غیرفعال درمی‌آیند. غیرفعال شدن کاتالیست ممکن است به نقطه‌ای برسد که میزان تبدیل کمتر از مشخصات طراحی شود؛ در این صورت، یا باید کاتالیست جدیدی جایگزین شود و یا کاتالیست احیاء شود. غیرفعال شدن کاتالیست به معنای کاهش فعالیت یا انتخاب‌پذیری آن است که مشکل بزرگ و نگران‌کننده‌ای در فرایندهای صنعتی کاتالیستی است. جایگزینی کاتالیست و توقف واحد، سالیانه هزینه هنگفتی را بر صنعت اعمال می‌کند.

عموماً افت فعالیت کاتالیست در فرایندهایی که به خوبی کنترل می‌شوند، آهسته اتفاق می‌افتد. اختلال در فرایند یا طراحی ضعیف تجهیزات، می‌تواند منجر به آسیب ناگهانی به عملکرد کاتالیست

شود. مثلاً، در ریفرمینگ بخار آب متان یا نفتا، مراقبت‌های بسیار مهمی باید انجام شود تا از فعالیت رآکتور در دماهای خیلی بالا یا فعالیت در نسبت‌های بخار آب به هیدروکربن زیر مقدار بحرانی، جلوگیری شود. قطعاً این شرایط می‌تواند به تشکیل مقدار زیادی کربن بینجامد که باعث انسداد حفره‌ها و تخلخل‌های کاتالیست و شکسته شدن قطعات کاتالیست، و در طی چند ساعت، موجب توقف واحد شود.

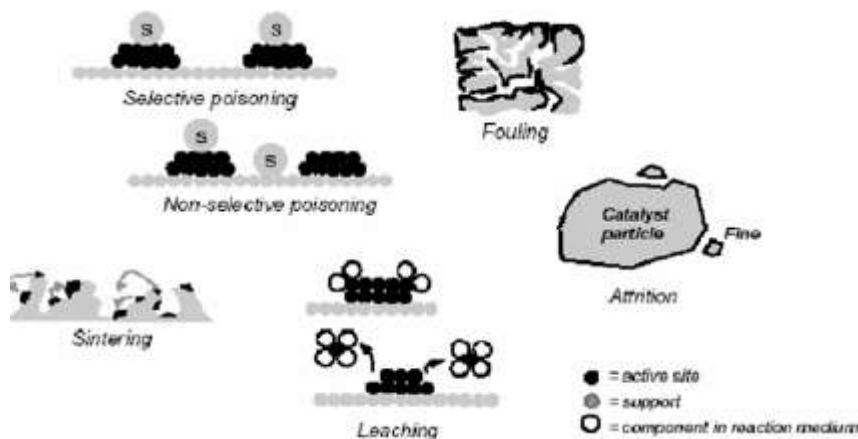
۲-۱ مکانیسم‌های غیرفعال شدن

شناخت جنبه‌های فیزیکی و شیمیایی غیرفعال شدن کاتالیست از محورهای مهم و اساسی برای طراحی کاتالیست‌های مقاوم در برابر غیرفعال شدن، کارکرد رآکتورهای صنعتی و مطالعه روش‌های مخصوص فعال‌سازی مجدد کاتالیست‌هاست. غیرفعال شدن کاتالیست می‌تواند به وسیله مکانیسم‌های متفاوتی صورت گیرد که این مکانیسم‌ها می‌توانند طبیعت فیزیکی و طبیعت شیمیایی داشته باشند. جلوگیری از افت کیفیت کاتالیست، چالش بزرگی در طراحی و بهره‌برداری فرایندهای کاتالیستی در مقیاس بزرگ است. مسیرهای زیادی برای از بین رفتن کاتالیست وجود دارد. مثلاً، کاتالیست ممکن است به وسیله ترکیباتی که در خوراک ورودی وجود دارد، مسموم شود. همچنین سطح، حفره‌ها و تخلخل‌ها ممکن است به وسیله کربن یا کک تولیدی از واکنش‌های شکست/چگالش هیدروکربن‌ها، محصولات میانی و یا محصولات نهایی پر شود. مکانیسم‌های غیرفعال شدن را می‌توان به ۴ گروه کلی تقسیم‌بندی کرد:

- ۱- مسمومیت^۱
- ۲- گرفتگی^۲
- ۳- زینتر شدن^۳
- ۵- تغییر و تبدیلات فازی^۴

1. poisoning
2. fouling
3. sintering
4. phase transformation

سایر مکانیسم‌های غیرفعال شدن، شامل پوشانیده شدن^۱ و کاهش عناصر فعال در اثر فرآریت، ساییدگی و خراشیدگی است. شماتیکی از مکانیسم‌های مختلف غیرفعال شدن کاتالیست در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. به عنوان نمونه، علت‌های اصلی غیرفعال شدن کاتالیست‌های ریفرمینگ در شکل ۲-۱ نیز قابل مشاهده است.



شکل ۱-۱ برخی از مکانیسم‌های غیرفعال شدن.

به‌طور کلی علت غیرفعال شدن کاتالیست می‌تواند ناشی از عوامل شیمیایی، مکانیکی و حرارتی باشد. هر کدام از این مکانیسم‌های غیرفعال شدن به‌صورت خلاصه در جدول ۱-۱ شرح داده شده است.



شکل ۲-۱ علل اصلی غیرفعال شدن کاتالیست.

۱۰ مسمومیت و مکانیزم‌های غیرفعال شدن کاتالیست

جدول ۱-۱ مکانیسم‌های غیرفعال شدن کاتالیست.

مکانیسم	نوع	شرح
مسمومیت	شیمیایی	جذب شیمیایی قوی ذرات روی سایت‌های کاتالیستی و مسدود شدن سایت‌ها برای واکنش‌های کاتالیستی
آلودگی	مکانیکی	نشست فیزیکی ذرات از فاز سیال روی سطح و حفره‌های کاتالیست
افت حرارتی	حرارتی	شامل افت مساحت سطحی کاتالیست، سطح پایه و واکنش‌های فاز فعال - پایه است
تشکیل بخار واکنش‌های	شیمیایی	واکنش گاز با کاتالیست و تولید ترکیبات فرار
بخار-جامد و جامد-جامد	شیمیایی	واکنش سیال، پایه یا بهبوددهنده با فاز کاتالیستی و تولید فاز غیرفعال
سایش / فرسایش	مکانیکی	از دست رفتن مواد کاتالیست به دلیل سایش از دست رفتن مساحت سطح داخلی به دلایل مکانیکی و ایجاد ذرات ریز کاتالیست

۱-۲-۱ مسمومیت

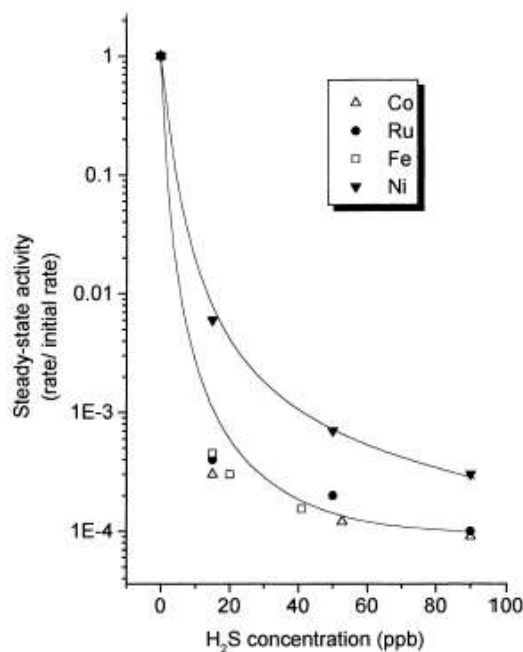
مسمومیت، کاهش فعالیت کاتالیست بر اثر جذب شیمیایی قوی ناخالصی‌های موجود در جریان گاز ورودی روی سایت‌های فعال کاتالیست است.

سموم ممکن است موجب مسدودکردن یک سایت فعال شود و یا قابلیت جذب سطحی گونه‌های فعال را تغییر دهد (طبیعت شیمیایی سایت فعال تغییر می‌کند). نتیجه این تغییر، تشکیل ترکیبات جدید است که سبب تغییر قطعی عملکرد کاتالیست می‌شود.

عموماً بین سموم و ممانعت‌کننده‌ها تفاوت وجود دارد. تأثیر سموم بر سایت‌های فعال، خیلی قوی و برگشت‌ناپذیر است، در حالی که ممانعت‌کننده‌ها معمولاً ضعیف عمل می‌کنند و به‌طور برگشت‌پذیر جذب سطحی سطح کاتالیست می‌شوند.

در تعدادی از موارد، به علت تقابل بسیار قوی بین سموم و سایت‌های فعال، سموم به‌طور مؤثری روی سطح کاتالیست انباشت می‌شوند و به همین دلیل، تعداد سایت‌های فعال ممکن است سریعاً کاهش یابد. به همین جهت، سموم قادر هستند که در مقادیر بسیار کم نیز مؤثر باشند. مثلاً، فعالیت کاتالیست‌های متاناسیون تحت تأثیر H_2S در غلظتی در محدوده $50-100\text{ppb}$ به شدت کاهش پیدا می‌کند (شکل ۱-۳).

مسمومیت معنای فرایندی دارد، یعنی اجزایی که به‌عنوان سم عمل می‌کنند، در برخی دیگر از واکنش‌ها ممکن است نقش دیگری داشته باشند. مثلاً، اکسیژن می‌تواند به‌عنوان واکنش‌دهنده در اکسیداسیون جزئی اکسید اتیلن روی کاتالیست نقره باشد؛ در حالی که در واکنش هیدروژناسیون روی کاتالیست نیکل، به‌عنوان سم عمل کند. علاوه بر این، برای مسدود کردن فیزیکی سایت‌های جذب، سموم جذب‌شده ممکن است تغییراتی در ساختار الکتریکی یا هندسی سطح ایجاد کنند. مکانیسم‌هایی که به‌وسیله آن‌ها سم ممکن است بر فعالیت کاتالیستی تأثیر بگذارد، به‌صورت مدل دوبری برای مسمومیت گوگرد در واکنش هیدروژناسیون اتیلن روی سطح فلز، در شکل ۱-۴ آمده است.

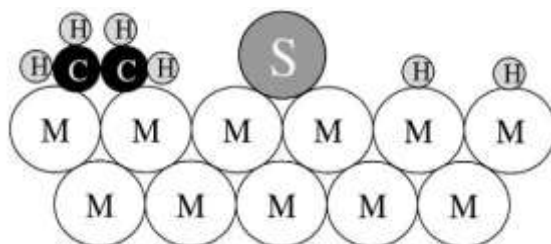


شکل ۱-۳ تأثیر مسمومیت H₂S روی فعالیت متاناسیون تعدادی از فلزات.

در این فرایند، اتم‌های گوگرد که شدیداً جذب شده‌اند، به‌صورت فیزیکی حداقل یک‌سوم یا یک‌چهارم سایت‌های جذب/واکنش را مسدود کرده‌اند. همچنین به‌خاطر پیوند شیمیایی قوی آن، به‌صورت الکتریکی نزدیک‌ترین اتم‌های همسایه خود را تغییر می‌دهند؛ بنابراین توانایی آن‌ها در جذب و یا جدایش، مولکول‌های واکنش‌دهنده را تغییر می‌دهند (در این مثال، اتم‌های هیدروژن و اتیلن). علاوه بر موارد اشاره‌شده، ممکن است تجدید ساختار سطح به‌وسیله جذب قوی سم صورت پذیرد که تغییرات شدید در خواص کاتالیستی را، به‌خصوص برای واکنش‌هایی که به ساختار سطح حساس هستند، امکان‌پذیر می‌کند.

۱۲ ♦ مسمومیت و مکانیزم‌های غیرفعال شدن کاتالیست

علاوه بر این، سم جذب‌شده دسترسی واکنش‌دهنده‌های جذب‌شده به یکدیگر را مسدود می‌کند و سرانجام از نفوذ سطحی واکنشگرهای جذب‌شده جلوگیری می‌کند و یا آن را کاهش می‌دهد.



شکل ۴-۱ مدل شماتیک مسمومیت فلز توسط اتم‌های گوگرد در طی فرایند هیدروژناسیون اتیلن.

سموم کاتالیستی را می‌توان طبق آنالیز شیمیایی، انتخاب‌گری برای سایت‌های فعال و نوع واکنش‌هایی که به مسمومیت می‌انجامد، طبقه‌بندی کرد. در جدول ۲-۱، چهار گروه از سموم کاتالیستی بر اساس منشأ شیمیایی و نوع فعل و انفعالات شیمیایی با فلزات، آورده شده است.

جدول ۲-۱ طبقه‌بندی سم‌های معمول بر اساس ساختار شیمیایی.

نوع شیمیایی	مثال	نوع تقابل با فلز
گروه VA و VIA	N, P, As, Sb, O, S, Se, Te	از طریق اربیتال‌های S و P، ساختارهای محافظت‌شده کمتر سمی هستند.
گروه VIIA	F, Cl, Br, I	از طریق اربیتال‌های S و P، تشکیل هالیدهای فرار
فلزات سنگین سمی و یون‌ها	As, Pb, Hg, Bi, Sn, Zn, Cd, Cu, Fe	اشغال اربیتال‌های d، ممکن است آلیاژ تشکیل دهند.
مولکول‌هایی که با پیوندهای چندگانه جذب می‌شوند	CO, NO, HCN، بنزن، استیلن و سایر هیدروکربن‌های غیراشباع	جذب شیمیایی از طریق پیوندهای چندگانه و تشکیل پیوند برگشتی

باید تأکید کرد که واکنش‌های عناصر گروه VI-VIII با فازهای کاتالیستی، وابسته به حالت اکسیداسیون سازنده، یعنی تعداد جفت الکترون‌های در دسترس برای ایجاد پیوند و درجه پوشاندگی به‌وسیله لیگاندها،^۱ است.

درجه افزایش فعالیت مسمومیت در مورد گونه‌های سولفوردار، به ترتیب افزایش محافظت به وسیله اکسیژن، به صورت زیر است:



میزان سمی بودن با افزایش عدد اتمی یا مولکولی و الکترون‌گاتیویته افزایش می‌یابد، اما اگر سم بتواند به وسیله O_2 ، H_2O یا H_2 در جریان حرکت واکنش دهنده‌ها گازی شود، میزان سمی بودن آن کاهش می‌یابد؛ مثلاً کربن جذب شده می‌تواند به وسیله O_2 به CO یا CO_2 و یا به وسیله H_2 به CH_4 گازی شود.

سموم به صورت کلی به دو دسته انتخابی^۱ و غیرانتخابی^۲ تقسیم می‌شوند. در حالتی که مسمومیت غیرانتخابی باشد، رفتار سایت‌های سطح کاتالیست نسبت به سم به صورت یکسان است و به همین علت، جذب شیمیایی سم به صورت یکنواخت صورت می‌گیرد. در نتیجه فعالیت سطح کاتالیست یک تابع خطی از مقدار سمی است که جذب شیمیایی سطح شده است.

در حالتی که مسموم شدن انتخابی باشد، توزیعی از خواص و مشخصات سایت‌های فعال وجود دارد که به موجب آن قوی‌ترین سایت‌های فعال در ابتدا مسموم خواهند شد. این پدیده، روابط متفاوتی بین فعالیت کاتالیست و مقدار سمی که جذب شیمیایی کاتالیست شده است، ایجاد می‌کند. از طرف دیگر، سموم را می‌توان به دو دسته برگشت پذیر و برگشت ناپذیر تقسیم بندی کرد. در حالت اول سم به صورت خیلی قوی جذب نمی‌شود؛ بنابراین احیای کاتالیست با حذف سم از جریان خوراک معمولاً امکان پذیر است. یک مثال برای این حالت، اکسیژن حاوی ترکیبات H_2O و CO_x برای کاتالیست‌های سنتز آمونیاک است. این گونه‌ها از جذب سطحی نیتروژن ممانعت، و فعالیت کاتالیست را محدود می‌کند. حذف این ترکیبات از جریان خوراک و احیاء با هیدروژن، مشکل اکسیژن جذب شده را برطرف می‌کند. اما اکسیداسیون با اکسیژن ناخالص به تغییرات توده‌ای می‌انجامد که اساساً برگشت پذیر نیست. در این حالت، مسموم شدن به صورت برگشت ناپذیر است و زیان‌های برگشت ناپذیری به همراه دارد. در جدول ۱-۳ تعدادی از سموم برای کاتالیست‌های صنعتی گزارش شده است.

مسمومیت انتخابی به صورت نمودار فعالیت بر حسب غلظت نرمالایز شده سم، در شکل ۱-۵ نشان داده شده است. سمی بودن انتخابی، شامل جذب ترجیحی سم بر روی اغلب سایت‌های فعال در غلظت‌های پایین است. اگر سایت‌های با فعالیت کمتر در ابتدا مسدود شوند، سمی بودن ضدانتخابی^۳ است و اگر افت فعالیت متناسب با غلظت سم جذب شده باشد، مسمومیت غیرانتخابی است.

-
1. selective
 2. non selective
 3. anti selective