

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

**MEHANIZMI STARENJA KATALIZATORA ZA
HIDRODESULFURIZACIJU**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mr Jelena S. Kiurski

Novi Sad, 1997.

Ovom prilikom sa zadovoljstvom se zahvaljujem

Dr Radmili Marinković-Nedućin, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta i mentoru ovog rada, na svesrdnoj i prijateljskoj pomoći pri izradi ove doktorske disertacije. Prof. Dr Radmila Marinković-Nedućin je neposredno rukovodila istraživanjima u svim fazama, od postavke problema do interpretacije konačnih rezultata, a naročito su dragocene i dobronamerne bile permanentne sugestije i pomoć tokom pisanja samog teksta. Posebno joj se zahvaljujem na moralnoj podršci pri izradi ovog rada.

Dr Dušanki Ž. Obadović, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koja je rukovodila i omogućila veliki broj eksperimentalnih meranja i obradu podataka vezanih za metodu difuzne refleksione spektroskopije. Naročito joj se zahvaljujem na dragocenoj pomoći kroz bezbroj konsultacija pri prezentiranju rezultata i korisnim savetima koji su proizašli iz njenog pristupa prema ovom radu.

Dr Erneu Kišu, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, čiji su prethodni rad i iskustvo u sintezi i ispitivanju modelnih sistema bili od izuzetne koristi i u ovom radu. Zahvaljujem se i na mnogobrojnim korisnim sugestijama i pomoći tokom izrade ovog rada.

Dr Agneš Kapor, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koja je kolegijalno i prijateljski omogućila i pomagala pri snimanju rentgenskih spektara svih uzoraka tokom izrade ovog rada.

Draganu Nikoliću, asistentu Instituta za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na značajnoj pomoći u kompjuterskoj obradi slika i grafika prikazanih u ovom radu.

Za nesebičnu pomoć pri eksperimentalnim merenjima zahvalna sam Mileni Vračar, Draganu Antonijeviću i Biljani Novković, tehničkim saradnicima Laboratorije za fizičku hemiju i katalizu, Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, u kojoj je radjena ova disertacija. Nisu štedeli vreme i trud da svojim znanjem i umešnošću pomognu u izvodjenju brojnih i često vrlo dugih eksperimenata, neophodnih za ovaj rad.

Mnogo hvala i svima onima koje ovde nisam lično pomenula, a pružali su mi moralnu podršku da istrajem do kraja radeći ovu tezu.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:
RBR

Identifikacioni broj:
IBR

Tip dokumentacije:
TD Monografska publikacija

Tip zapisa:
TZ Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada:
VR Doktorska disertacija

Autor:
AU Jelena S. Kiurski

Mentor:
MN Prof.dr Radmila Marinković-Nedućin

Naslov rada:
NR Mehanizmi starenja katalizatora za hidrodesulfurizaciju

Jezik publikacije:
JP Srpski (latinica)

Jezik izvoda:
JI Srpski/engleski

Zemlja publikovanja:
ZP Jugoslavija

Uže geografsko područje:
UGP Vojvodina

Godina:
GO 1997.

Izdavač:
IZ Autorski reprint

Mesto i adresa:
MA 21000 Novi Sad, YU,
Bulevar Cara Lazara 1

Fizički opis rada:
(Broj poglavlja / strana / literaturnih citata / slika / grafikona / tabela)
FO 5 123 143 22 54 31

Naučna oblast:
NO Hemijsko-tehnološke nauke

Naučna disciplina:
ND Kataliza

Predmetna odrednica/Ključne reči:

PO

Hidrodesulfurizacija, molibdenski katalizatori, struktura, tekstura, regeneracija, mehanizmi starenja, 66.097:66.094.522.8.094.25

UDK

Čuva se:

ČU

U Biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

Važna napomena:

VN

Izvod/abstrakt:

IA

U ovom radu izvršena su ispitivanja deaktivacije katalizatora za hidrodesulfurizaciju (HDS), uz simulaciju starenja u laboratorijskim uslovima i paralelna ispitivanja katalizatora iz realnog industrijskog postrojenja. Širok interval uslova u laboratorijskoj simulaciji (temperatura, vreme tretmana, oksidacione i inertne atmosfere) pružio je osnov za ocenu uticaja različitih parametara na brzinu starenja katalizatora i definisanje kritičnih uslova, posebno pri regeneraciji katalizatora. Ispitivanja dva tipa HDS katalizatora, $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, i binarnih modelnih sistema $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$, uz primenu komplementarnih metoda za ispitivanje strukture i teksture čvrstih poroznih materijala, omogućila su uvid u mehanizme starenja u ovim složenim katalitičkim sistemima. Utvrđeno je da je oksidaciona atmosfera, posebno vodena para, kritičan faktor u kinetici strukturnih i teksturalnih promena u katalitičkom sistemu. Segregacija aktivne faze, interakcija sa nosačem, sinterovanje i gubitak aktivne faze iz sistema simultani su procesi koji dovode do trajne deaktivacije katalizatora. Visina radne temperature i moguća lokalna pregrevanja u sloju katalizatora, podstaknuta promenama difuzionih karakteristika katalitičkog zrna, ključni su za destrukciju aktivne faze katalizatora, uz segregaciju prekursora oksidne faze molibdena, čiji je uticaj izrazit u fazi regeneracije. Intermedijarno prisustvo tečne faze oksida molibdena, koja obliva površinu nosača, uslovljavajući intenzivno sinterovanje i ubranu interakciju između ostalih faza u sistemu, predstavlja osnovni mehanizam u starenju katalizatora za HDS.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća:

DP

27.04.1995.g.

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime i prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik:

Prof.dr Erne Kiš
redovan profesor
Tehnološki fakultet, Novi Sad

Član, mentor:

Prof.dr Radmila Marinković-Nedučin
redovan profesor
Tehnološki fakultet, Novi Sad

Član:

Prof.dr Dušanka Obadović
vanredni profesor
PMF, Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:
ANO

Identification number:
INO

Document type:
DT Monographic publication

Type of record:
TR Textual material, printed

Contents code:
CC Ph.D. Thesis

Author:
AU Jelena S. Kiurski

Menthor:
MN Prof.Dr.Radmila Marinković-Nedučín

Title:
TI Mechanisms of hydrodesulphurization
catalyst aging

Language of text:
LT Serbian (Roman)

Language of abstract:
LS Serbian (Roman)/English

Country of publication:
CP Yugoslavia

Locality of publication:
LP Vojvodina

Publication year:
PY 1997

Publisher:
PB Author reprint

Publ.place:
PL 21000 Novi Sad, YU,
Bulevar Cara Lazara 1

Physical description:
(N° of volumes / pages / ref. / figures / graphs / tables)
PD 5 123 143 22 54 31

Scientific field:
SF Chemical-technology science

Scientific discipline:
SD Catalysis

Subject/Key words:

SX

Hydrodesulphurization, molybdenum catalysts, structure, texture, regeneration, aging mechanism, 66.097:66.094.522.8.094.25

UC

Holding data:

HD

Library of Faculty of Technology, Novi Sad, 21000 Novi Sad, YU, Bulevar Cara Lazara 1

Note:

N

Abstract:

AB

Deactivation studies of hydrodesulphurization catalysts were performed, based on both aging simulation in laboratory conditions and investigation of catalysts from an industrial HDS plant. Broad interval of conditions applied in laboratory simulation (temperature, treatment duration, oxidation and inert atmospheres) was the basis for evaluating the effect of different parameters on catalyst aging kinetics and defining critical conditions, with emphasis on regeneration procedure. The investigations of two catalyst types, NiO-MoO₃/γ-Al₂O₃ and CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃, and NiO/Al₂O₃ binary model systems, using complementary methods for structural and textural investigations of porous solid systems, enabled the insight in aging mechanisms of these complex catalytic systems. The oxidation atmosphere, especially water vapor, is critical for the rate of structural and textural changes in the catalysts. Segregation in active phase, interaction with the support, sintering and loss of active component from the catalyst are the simultaneous processes bringing about the irreversible deactivation of the catalyst. The temperature gradient in working conditions and possible formation of hot spots in catalyst reactor bed, affected also by changes of diffusion characteristics of catalyst grain, are crucial factors for segregation of molybdenum oxide precursor, which effect is pronounced during regeneration. The mechanism of HDS catalyst aging is based on intermediary presence of molybdenum oxide liquid phase on the support surface, facilitating intensive sintering and interactions of other phases of catalytic system.

Accepted by Scientific Board on:

ASB

4/27/95

Defended on:

DE

10. 7. 1997.

Thesis defended board:

(Degree/names/surname/title/faculty)

DB

President:

Prof.Dr. Erne Kiš

Professor

Faculty of Technology, Novi Sad

Member, menthor

Prof.Dr. Radmila Marinković-Nedučin

Professor

Faculty of Technology, Novi Sad

Member:

Prof.Dr. Dušanka Obadović

Associated Professor

Faculty of Science, Novi Sad

SADRŽAJ

1. UVOD I POSTAVKA PROBLEMA	1
2. TEORIJSKI PRISTUP	3
2.1. O PROCESU HIDRODESULFURIZACIJE	3
2.1.1. DEFINICIJA I ZNAČAJ PROCESA HIDRODESULFURIZACIJE	3
2.1.2. PROCESNE PROMENLJIVE	4
2.1.2.1. Temperatura	5
2.1.2.2. Pritisak	5
2.1.2.3. Prostorna brzina	6
2.1.2.4. Kvalitet napojne sirovine.....	6
2.1.3. TIPIČNE REAKCIJE U PROCESU HDS	6
2.1.3.1. Tipovi jedinjenja sumpora u sirovinama i osnovne reakcije u procesu	6
2.1.3.2. Reakcije jedinjenja azota, kiseonika i metala.....	8
2.1.3.3. Prateće reakcije	8
2.2. KATALIZATORI ZA HIDRODESULFURIZACIJU	9
2.2.1. METODE PRIPREME KATALIZATORA	10
2.2.2. HEMIJSKI SASTAV KATALIZATORA	10
2.2.3. STRUKTURA KATALIZATORA I ULOGA POJEDINIH FAZA U SISTEMU	11
2.2.4. STRUKTURA AKTIVNIH CENTARA I MEHANIZAM KATALITIČKE REAKCIJE	17
2.2.5. TEKSTURALNE KARAKTERISTIKE	22
2.3. DEAKTIVACIJA HETEROGENIH KATALIZATORA	24
2.3.1. POJAM I PROCESI DEAKTIVACIJE HETEROGENIH KATALIZATORA	24
2.3.1.1. Trovanje katalizatora	24
2.3.1.2. Starenje katalizatora	24
2.3.2. ZNAČAJ PROUČAVANJA PROCESA DEAKTIVACIJE	27
2.3.3. DEAKTIVACIJA I REGENERACIJA KATALIZATORA ZA HDS	27
2.3.3.1. Deaktivacija koksom.....	28
2.3.3.2. Deaktivacija deponovanjem metala.....	29
2.3.3.3. Regeneracija katalizatora	30
2.3.3.4. Strukturne i teksturalne promene tokom rada i regeneracije katalizatora.....	34
2.4. STRUKTURNE KARAKTERISTIKE PROMOTORA	38
2.4.1. TEORIJA KRISTALNOG POLJA I MOLEKULSKIH ORBITALA	39
2.4.2. IZRAČUNAVANJE ENERGIJA MO	43
2.4.3. SPEKTRI KRISTALNOG POLJA U PROUČAVANJU STRUKTURNIH KARAKTERISTIKA PROMOTORA	45
2.4.3.1. Priroda nikla: d^8 , Ni^{2+}	46
2.4.3.2. Priroda kobalta: d^7 , Co^{2+}	46
2.4.4. STRUKTURA TIPA SPINELA	47

3. EKSPERIMENTALNI DEO	49
3.1. KATALIZATORI I MODELNI SISTEMI	49
3.1.1. UZORCI KATALIZATORA	49
3.1.2. MODELNI SISTEMI	50
3.2. EKSPERIMENTALNO PRAĆENJE DEAKTIVACIJE KATALIZATORA U LABORATORIJSKIM USLOVIMA	50
3.2.1. METODOLOŠKI PRISTUP ISPITIVANJU DEAKTIVACIJE KATALIZATORA	50
3.2.2. POSTUPCI UBRZANOG STARENJA KATALIZATORA U LABORATORIJSKIM USLOVIMA	51
3.2.2.1. Izbor atmosfere	51
3.2.2.2. Izbor temperaturnog režima	52
3.3. FIZIČKO-HEMIJSKE METODE ISPITIVANJA	52
3.3.1. METODE ISPITIVANJA STRUKTURE KATALIZATORA	52
3.3.2. METODE ISPITIVANJA TEKSTURE KATALIZATORA	53
4. REZULTATI I DISKUSIJA	54
4.1. PRIKAZ REZULTATA	54
4.1.1. REZULTATI ISPITIVANJA STARENJA KATALIZATORA U ATMOSFERI VAZDUHA	54
4.1.1.1. Rezultati XRD analize	54
4.1.1.2. Rezultati ispitivanja teksturalnih osobina	60
4.1.1.3. Rezultati DRS analize	68
4.1.2. REZULTATI ISPITIVANJA STARENJA KATALIZATORA U ATMOSFERI AZOTA	75
4.1.2.1. Rezultati XRD analize	75
4.1.2.2. Rezultati ispitivanja teksturalnih osobina	77
4.1.2.3. Rezultati DRS analize	78
4.1.3. REZULTATI ISPITIVANJA STARENJA KATALIZATORA U ATMOSFERI VODENE PARE	81
4.1.3.1. Rezultati XRD analize	81
4.1.3.2. Rezultati ispitivanja teksturalnih osobina	84
4.1.3.3. Rezultati DRS analize	85
4.1.4. REZULTATI ISPITIVANJA STARENJA PRETHODNO SULFIDOVANIH KATALIZATORA	88
4.1.4.1. Rezultati XRD analize	88
4.1.4.2. Rezultati ispitivanja teksturalnih osobina	91
4.1.4.3. Rezultati DRS analize	93
4.1.5. REZULTATI ISPITIVANJA MODELNIH SISTEMA NiO/AL ₂ O ₃	98
4.2. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA	104
5. ZAKLJUČCI	116
LITERATURA	119

1. UVOD I POSTAVKA PROBLEMA

Procesi heterogene katalize po obimu industrijske primene zauzimaju danas ključno mesto u hemijskoj i petrohemijskoj industriji, pa se bez daljeg razvoja ove oblasti i ne može zamisliti njeno tehnološko unapredjenje. Poboljšanje aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti katalizatora primaran je cilj i fundamentalnih i primenjenih istraživanja u oblasti heterogene katalize. Trajnost nekog katalizatora, određena stabilnom aktivnošću i selektivnošću u procesnim uslovima u dužem vremenskom periodu, jedna je od najvažnijih osobina koja značajno utiče na ekonomičnost njegove primene. Ispitivanja fenomena deaktivacije katalizatora, odnosno procesa koji utiču na postepeno smanjenje aktivnosti i/ili selektivnosti tokom njegove primene, predstavljaju jednu od najznačajnijih oblasti istraživanja u industrijskoj katalizi. Poznavanje mehanizama procesa deaktivacije polazna je osnova i za projektovanje novih katalitičkih sistema poboljšanih osobina. S druge strane, istraživanja deaktivacije posredno doprinose upoznavanju mehanizama katalitičkog delovanja, odnosno predstavljaju jednu od fundamentalnih oblasti istraživanja u katalizi.

Deaktivacija katalizatora posledica je kompleksnih sekundarnih fizičkih i hemijskih procesa koji se odigravaju bilo u masi ili na površini katalizatora, uslovljavajući promenu polazne aktivne strukture katalizatora. Raznovrsnost ovih fizičkih i hemijskih procesa (trovanje površine po adsorpcionom ili reakcionom mehanizmu, fazne promene, reakcije u čvrstoj fazi, segregacija faza, gubitak aktivne komponente, promene u teksturalnim osobinama), njihova česta medjusobna povezanost i uslovljenost čini ovu oblast istraživanja veoma složenom.

Predmet ovog rada je ispitivanje fenomena starenja katalizatora, kao posledice pretežno fizičkih promena polazne strukture katalizatora i reakcija u čvrstoj fazi, koje izazivaju trajnu deaktivaciju katalizatora. Ispitivanja su obuhvatila kompleksne procese starenja katalizatora za proces hidrodesulfurizacije, koji predstavlja jedan od baznih procesa u rafinerijskoj preradi nafte i ujedno po obimu industrijske primene jedan od najznačajnijih procesa industrijske heterogene katalize. Relativna stabilnost ovih katalizatora u preradi lakših derivata dominantno usmerava istraživanja u pravcu definisanja strukture i reakcionih mehanizama, dok se u literaturi nalazi znatno manje podataka o procesima deaktivacije ovih katalitičkih sistema. Medjutim, interes za primenu ovih katalizatora i u obradi teških derivata i proizvoda likvefakcije uglja, u znatno rigoroznijim reakcionim uslovima, aktuelizovao je u poslednjem periodu upravo istraživanja u domenu mehanizama deaktivacije. Takođe, polazeći od obima industrijske primene, problem deponovanja deaktiviranih katalizatora posebno je bitan sa ekološke tačke gledišta.

Istraživanja u ovom radu izvršena su na molibdenskim katalizatorima uz nikal i kobalt kao alternativne promotore, tipa $\text{NiO}(\text{CoO})\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, koji imaju najširu industrijsku primenu u procesima hidrodesulfurizacije. Ispitivanja su pošla od saznanja o složenoj strukturi aktivne faze u katalizatorima $\text{NiO}(\text{CoO})\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, u vidu "dvodimenzionalne soli" u specifičnoj interakciji sa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, razvijene površine i



metastabilne strukture, kao nosačem. Molibdenska faza predstavlja aktivnu komponentu ovog sistema promotorovanu niklom ili kobaltom, pri čemu je nedovoljno razjašnjena uloga i način delovanja ovih promotora, posebno sa aspekta stabilnosti strukture. Tokom radnog veka ovih katalizatora bitno se menja hemijsko stanje i fizička struktura sistema, s obzirom na raznolikost reakcione sredine u fazama pripreme (oksidaciona), aktiviranja (redukciona, sulfidna), rada (složeni sastav reakcione smeše) i regeneracije (oksidaciona). Pretpostavlja se da pad katalitičke aktivnosti i/ili selektivnosti može biti posledica kako finih promena u aktivnoj fazi, posebno u pogledu mogućnosti promene konfiguracije specifične strukture aktivnih centara i segregacije faza u promenljivim uslovima rada, tako i reakcija u čvrstoj fazi, faznih promena i procesa sinterovanja koji može da obuhvati i celo zrno katalizatora. Istraživanja su pošla od pretpostavke o povezanosti ovih procesa i njihovoj međusobnoj uslovljenosti. Razjašnjavanje celokupnog procesa deaktivacije i njegove geneze u različitim fazama pretpostavlja poznavanje mehanizama pojedinih procesa.

Katalizatori su po pravilu kompleksni, višekomponentni i višefazni sistemi, pa je u proučavanju mehanizama deaktivacije i njihovoj egzaktnoj interpretaciji potreban složen metodološki pristup. U ovom radu opredelili smo se za laboratorijsku simulaciju procesa deaktivacije realnih katalizatora i pojednostavljenih modelnih sistema u širem intervalu temperatura i u različitim atmosferama, prisutnim kako u procesnim uslovima tako i tokom procesa regeneracije. Simulacijom procesa starenja u različitim uslovima ostvaren je uvid u mehanizme ovih procesa, njihovu međusobnu uslovljenost i povezanost. U ispitivanju strukturnih i teksturalnih promena primenjene su komplementarne metode ispitivanja u oblasti hemije i fizike čvrstog stanja.

U domenu strukturnih promena posebna pažnja posvećena je strukturnim promenama u polaznoj metastabilnoj strukturi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kao nosača i njihovoj povezanosti sa procesom sinterovanja, uzimajući u obzir i specifičnu interakciju između nosača i aktivne molibdenske faze u katalizatorima ovog tipa. Praćena je dinamika promene specifične površine i porozne strukture u funkciji temperature i vremena, uz definisanje kritičnih parametara u ukupnom procesu sinterovanja. Posebna pažnja posvećena je ispitivanju strukture faze promotora u ovom katalitičkom sistemu, odnosno distribuciji Ni(II) i Co(II) jona između oktaedarskih i tetraedarskih centara usled interakcije jona metala na površini nosača i samog nosača katalizatora.

Cilj izvršenih ispitivanja je doprinos kako razjašnjenju mehanizama starenja heterogenih katalizatora sa fundamentalnog aspekta, tako i definisanje kritičnih parametara deaktivacije industrijski izuzetno značajnih katalizatora za hidrodesulfurizaciju. Rezultati će posredno doprineti i utvrđivanju optimalnih uslova aktivacije, primene i regeneracije ovih katalitičkih sistema u procesnim uslovima, kao i novim saznanjima neophodnim za sintezu stabilnijih katalitičkih sistema za preradu teških frakcija nafte i proizvoda likvefakcije uglja, kao savremenom trendu primene ovih katalizatora.



2. TEORIJSKI PRISTUP

2.1. O PROCESU HIDRODESULFURIZACIJE

2.1.1. Definicija i značaj procesa hidrodesulfurizacije

Hidrodesulfurizacija (HDS) se u najužem smislu može definisati kao proces uklanjanja sumpora iz naftnih derivata, reakcijom različitih organskih jedinjenja sumpora sa vodonikom u prisustvu katalizatora za hidrogenovanje, pri čemu nastaju odgovarajući ugljovodonici i sumporvodonik. U suštini, proces HDS je destruktivno hidrogenovanje, odnosno hidrogenoliza, ali je ovaj pojam znatno širi i ne odnosi se samo na kidanje C-S veze. Paralelno sa reakcijama jedinjenja sumpora, u procesnim uslovima dolazi i do hidrogenolize jedinjenja azota i kiseonika prisutnih u nafti, uz izdvajanje amonijaka i vode kao nuzproizvoda.

Katalitička razgradnja jedinjenja sumpora, azota i kiseonika ima značajne prednosti u odnosu na druge moguće hemijske metode, s obzirom na: kontinualan karakter procesa; visok stepen konverzije (>90 %) čitave lepeze različitih jedinjenja prisutnih u nafti; visoku selektivnost i time nizak stepen odigravanja neželjenih pratećih reakcija; izdvajanje gasovitih nuzproizvoda koji se relativno lako uklanjaju iz primarne sirovine [1,2]. Sumporvodonik, glavni nuzproizvod u procesu HDS, se u nekim postrojenjima koristi za dobijanje elementarnog sumpora visokog stepena čistoće (Claus-ov postupak).

Otklanjanje sumpora, azota, kiseonika i teških metala iz benzina i srednjih destilata industrijskim tretmanom u procesima hidroobrade (hidrotritinga) je od velike važnosti od početka korišćenja nafte kao energetskog izvora [3]. Benzin i srednji destilati atmosfenske destilacije (dizel i kerozin) moraju biti prečišćeni zbog mnogih katalizatora koji se koriste u naknadnoj preradi, za koje su ova jedinjenja katalitički otrovi. Dalji razlog za primenu ovog procesa je smanjenje i otklanjanje emisije oksida sumpora i azota, koji kao otpadni produkti pri sagorevanju naftnih derivata zagadjuju atmosferu i vraćaju se u obliku kiselih kiša. Smanjenje sadržaja sumpora ima veliki značaj u svim fazama prerade nafte; pored navedenih razloga i zbog smanjenja korozije uređaja koji se koriste u preradi i primeni naftnih frakcija ili proizvoda, uklanjanja neprijatnih mirisa dobijenih proizvoda, poboljšanja dobijenih osobina benzina (stabilnost boje, otpornost na formiranje gumastih materija i povećanje oktanskog broja), itd. Pored uklanjanja navedenih kontaminanata, u procesu hidrotretiranja dolazi i do zasićenja olefinskih ugljovodonika. Na značaj procesa ukazuje i podatak da danas preko 30 % ukupno proizvedene nafte u svetu prolazi kroz neki od procesa hidroobrade.

Procesi HDS i hidroobrade razvijaju se u industriji već više od 40 godina. U tom periodu razvijeni su različiti specijalizovani procesi, pa se može reći da je broj procesa

hidroobrade koji su danas u primeni veoma velik i predstavlja verovatno najraznovrsniju familiju procesa u naftno-petrohemijском kompleksu. Članovi ove porodice pokrivaju čitav spektar slučajeva, kako u smislu sirovina tako i reakcija koje se katališu. Sirovine se kreću od sirovina za platforming ili čak i lakših naftnih frakcija, do teških gorivih ulja ili ostataka. Pored toga, u porastu je i interes za obradu proizvoda likvefakcije uglja, čime se ovaj proces vraća svojim korenima, s obzirom da je on proizašao iz interesa za hidrogenovanjem uglja i derivata dobijenih iz uglja. Reakcije koje se katalizuju u raznovrsnim procesima su u osnovi usmerene ka uklanjanju nepoželjnih elemenata, ili pak modifikaciji ugljovodonika prisutnih u sirovini, ili kombinaciji oba.

Procesi hidroobrade se mogu generalno, prema postavljenom cilju, klasifikovati na:

- procese hidroprečišćavanja–primarno usmerene ka uklanjanju nepoželjnih elemenata iz napojne smeše;
- procese hidrokonzverzije–primarno usmerene na modifikovanje ugljovodonika prisutnih u sirovini.

Procesi hidroprečišćavanja su prvobitno bili usmereni na uklanjanje sumpora, ali je njihova primena proširena i na uklanjanje azota, kiseonika, forfora, metala (arsen, nikal, vanadijum, olovo). U stručnoj literaturi se nalaze različiti nazivi za ove procese, u zavisnosti od patenata koji se primenjuju u određenom industrijskom postrojenju i specifičnosti procesa (originalni nazivi: *hydrofining*, *desulfuring*, *feed preparation*, *autofining*, *gulfining*, *distillate hydrogenation* itd.), ali se termin HDS najčešće koristi i verovatno najbolje opisuje suštinu ovog složenog procesa. Procesi hidrokonzverzije, kao na primer hidrokreking i hidroobrada mazivih ulja, usmereni su na selektivno hidrogenovanje, hidrokreking ili hidroizomerizacije. U nekim procesima, kao što je hidrorafinacija mlaznih goriva, neophodno je postići finu ravnotežu između reakcija hidroprečišćavanja (uklanjanje sumpora i azota) i hidrokonzverzije (sniženje sadržaja aromata). U kombinaciji tehnoloških, tehničkih i empirijskih saznanja ovi procesi daju zadovoljavajuće rezultate, ali se postavlja pitanje da li je i dostignut optimum koji je moguć uz bolje razumevanje katalize i mehanizama delovanja katalizatora.

Razvoj visokoaktivnih, selektivnih i stabilnih katalizatora za proces hidroobrade, posebno sa aspekta desulfurizacije, je jedan od najznačajnijih pravaca u razvoju naftne industrije [4]. Proces HDS posebno dobija u značaju pooštravanjem propisa u oblasti ekologije, kao i sve većim interesom za preradu teških frakcija nafte i sirovina lošijeg kvaliteta, koji podrazumeva veći polazni sadržaj sumpora [5]. Na svetskom tržištu nafte već više godina prisutna je tendencija smanjenja ponude standardnih i porast ponude teških nafte, što je osnova za prognozu porasta potrošnje katalizatora za hidroobradu. S druge strane, oštri ekološki kriterijumi za deponovanje istrošenih katalizatora predstavljaju dodatni podsticaj istraživanjima mogućnosti ponovne upotrebe deaktiviranih katalizatora, odnosno procesa njihove regeneracije.

2.1.2. Procesne promenljive

S obzirom na veoma različite sirovine koje se podvrgavaju hidrotretiranju (laki i srednji destilati i teško gasno ulje), kao i na različit ukupan sadržaj sumpora i udeo pojedinih tipova jedinjenja sumpora, zatim na željene proizvode, kao i ekonomske momente, interval uslova vođenja ovog procesa je veoma širok [6]. Proces se može

voditi u gasnoj, tečnoj ili mešovitim fazama, a najčešće se primenjuju reaktori sa fiksnim slojem katalizatora. Uticaji svih parametara su međusobno usko povezani.

2.1.2.1. Temperatura

Pri izboru optimalne temperature za proces prerade određene sirovine treba imati u vidu kinetička [7] i termodinamička [2] ograničenja u odnosu na željeni stepen konverzije [8], kao i stepen odigravanja neželjenih paralelnih reakcija. Na temperaturama od 260 °C reakcije hidrodesulfurizacije su veoma spore, dok se na temperaturama iznad 430 °C intenziviraju i nepoželjne reakcije (posebno stvaranje koksa) [5, 9]. Sve reakcije hidrodesulfurizacije, kao i ostale prateće reakcije hidrogenovanja, su egzotermne, ali se iz podataka o vrednostima konstanti ravnoteže hidrogenovanja različitih jedinjenja sumpora do zasićenih ugljovodonika i sumporvodonika, može zaključiti da ravnoteža nije limitirajući faktor do temperature od oko 540 °C (što je znatno više od maksimalne temperature u komercijalnim uslovima). Optimalna temperatura predstavlja u suštini minimalnu temperaturu neophodnu za dostizanje željenog stepena desulfurizacije za određenu napojnu smešu u datom reaktorskom postrojenju. Ako je temperatura viša od minimalne, to će samo doprineti većem stvaranju koksa i smanjivati radni vek katalizatora. Pošto su reakcije egzotermne, izlazna temperatura reaktora može biti znatno veća od ulazne temperature, pa se može desiti da se prekorače i projektna ograničenja. Ovo može da bude naročito važno kada ulazna šarža sadrži velike količine nezasićenih ugljovodonika, jer će zasićenje olefina dovesti do znatno veće toplote reakcije.

Optimalna reaktorska temperatura kod komercijalnih procesa hidroobrade (hidrotritinga) benzina je između 360 i 370 °C. Reaktorska temperatura je u funkciji od stepena deaktiviranosti katalizatora i u toku radnog ciklusa se povećava za istu željenu aktivnost.

2.1.2.2. Pritisak

Izbor optimalnog pritiska u procesu hidrodesulfurizacije zavisi izrazito od prirode sirovine i drugih parametara procesa [10]. Povećanje parcijalnog pritiska vodonika doprinosi povećanju brzine hidrogenovanja nepoželjnih sastojaka, ali istovremeno može da izazove neželjene reakcije hidrogenovanja drugih sastojaka napojne smeše, što može negativno da utiče na kvalitet proizvoda. Uticaj pritiska i temperature su u izvesnoj meri povezani. Na primer, na visokim temperaturama (iznad 430 °C) i niskim pritiscima (oko 10 bara) intenziviraju se reakcije koje dovode do pojačanog taloženja koksa na katalizatoru [11]. Uopšteno govoreći, sa povećanjem sadržaja sumpora u sirovini i kod težih frakcija neophodan je ukupan veći pritisak u sistemu, pa se u industrijskim procesima pritisci kreću u širokom intervalu od 10-100 bar. Optimalan parcijalni pritisak vodonika bira se na osnovu potrebnog stepena hidrodesulfurizacije i predstavlja ekonomski optimum kojim se postiže ravnoteža između početnog ulaganja i radnih troškova sa vekom trajanja katalizatora.

2.1.2.3. Prostorna brzina

Količina i tip napojne sirovine i željeni stepen desulfurizacije određuju količinu katalizatora kojom treba da se puni reaktor. Oštrinu rada određuje prostorna brzina, koja se definiše kao zapreminski protok sirovine po jedinici zapremine katalizatora ($LHSV, h^{-1}$) [12]. Željena prostorna brzina bira se radi optimizacije radnih temperatura i dužine radnog ciklusa. Kod sirovina sa velikim udelom jedinjenja sumpora, koja sporije reaguju u reakcijama desulfurizacije, sadržaj preostalog sumpora u sirovini je skoro direktno proporcionalan prostornoj brzini, odnosno, obrnuto proporcionalan vremenu kontakta, pa se kod težih sirovina primenjuju manje prostorne brzine. Međutim, u slučaju da su prostorne brzine mnogo manje od projektovanih vrednosti, dolazi do povećanog stvaranje koksa, s obzirom na lošu distribuciju toka sirovine kroz sloj katalizatora, što štetno utiče na vek trajanja katalizatora. Ukoliko je prostorna brzina velika, za iste uslove rada biće potrebna viša temperatura, što će takodje dovesti do pojačanog stvaranja koksa i skraćanja radnog ciklusa. Po pravilu prostorna brzina se bira tako da obezbedi godinu dana rada između dve regeneracije ili zamene katalizatora.

2.1.2.4. Kvalitet napojne sirovine

Kvalitet napojne sirovine (sadržaj sumpora, metala, a posebno sadržaj nezasićenih ugljovodonika) ima odlučujući uticaj na sposobnost prerade i vek katalizatora. Sirovine koje sadrže više metala i nezasićenih ugljovodonika nego što je projektovano smanjuje radni vek katalizatora, zbog intenzivnog taloženja koksa i stvaranja metalnih naslaga [13, 14]. Arsen, natrijum i teški metali prisutni u nafti su katalitički otrovi, koji postepeno smanjuju aktivnost katalizatora. Čestice nastale korozijom prethodnih postrojenja takodje ograničavaju radni vek katalizatora, jer stvaraju depozit u gornjim katalitičkim slojevima i povećavaju pad pritiska u reaktorskom sistemu. Po pravilu olefini i ugljovodonici više tačke ključanja favorizuju stvaranje koksa, pa prema tome i favorizuju deaktiviranje katalizatora. Promena kvaliteta napojne sirovine, kao što su sadržaj sumpora i olefina utiču na potrošnju vodonika i na toplotu koja se razvija u procesu.

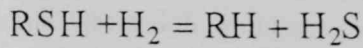
2.1.3. Tipične reakcije u procesu HDS

U procesima hidrotretiranja, kod kojih je primarni cilj razgradnja prisutnih jedinjenja sumpora, najinteresantnije su reakcije kod kojih se kida veza ugljenik-sumpor. Međutim, u uslovima u kojima se odvijaju reakcije desulfurizacije odvijaju se i druge reakcije hidrogenovanja, manje ili više poželjne u odnosu na projektovan kvalitet proizvoda ovog procesa i njegovu dalju preradu i/ili primenu.

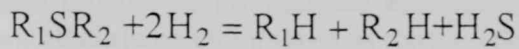
2.1.3.1. Tipovi jedinjenja sumpora u sirovinama i osnovne reakcije u procesu

U nafti i njenim derivatima sumpor je prisutan u obliku različitih organskih jedinjenja (tioli, sulfidi, disulfidi, tiofenska i benzotiofenska jedinjenja), kao i u obliku elementarnog sumpora i sumporvodonika [2]. Reakcije osnovnih tipova jedinjenja sumpora mogu se prikazati sledećim jednačinama:

tioli



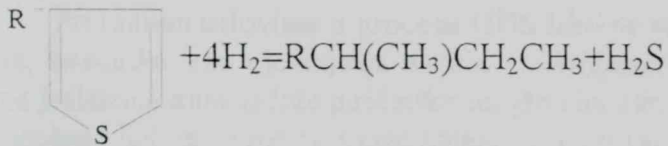
sulfidi



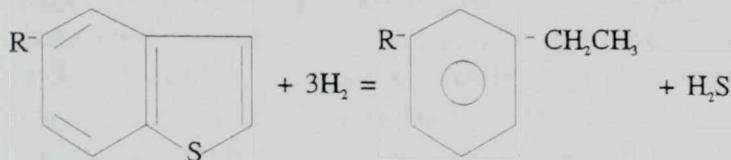
disulfidi



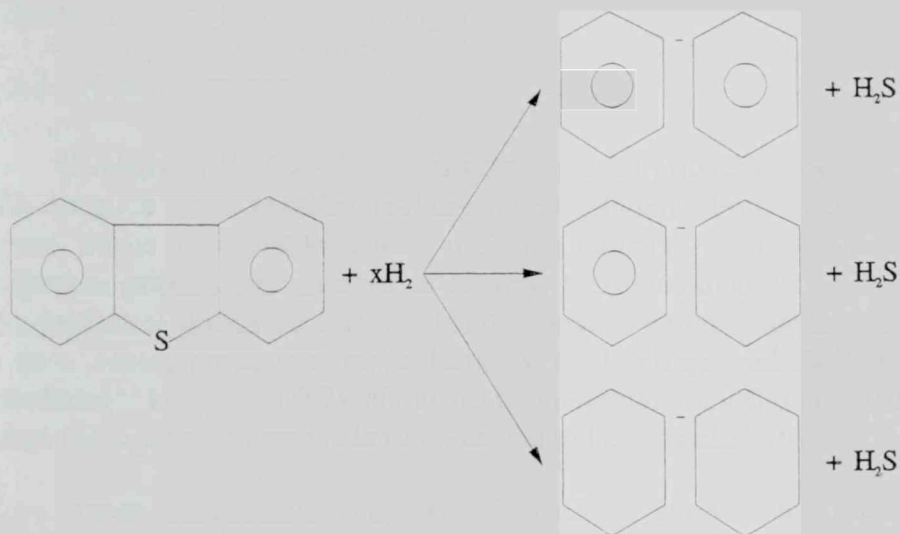
tiofeni



benzotiofeni



dibenzotiofeni



Tioli i sulfidi sa otvorenim lancem, ciklični sulfidi i jednostavni tiofeni prevode se u zasićene ili aromatične ugljovodonike; benzotiofeni u alkilaromatična jedinjenja, a dibenzotiofeni delimično u difenile.

Ukupan sadržaj sumpora, kao i relativne količine pojedinih jedinjenja sumpora zavise od porekla i vrste sirovine. Zapaženo je da sa porastom težine frakcije raste udeo cikličnih, a posebno tiofenskih jedinjenja.

Termodinamička proučavanja [2, 10] pokazuju da je uklanjanje svih navedenih jedinjenja sumpora moguće u relativno širokom intervalu temperatura, koji obuhvata i temperature koje se koriste u komercijalnim postrojenjima. Zapaženo je da se jedinjenja

netiofenskog tipa uklanjaju znatno brže od tiofenskih jedinjenja. Na osnovu toga se reakcije tiofenskih jedinjenja uzimaju kao referentne u procesu hidrodesulfurizacije. Brzina hidrodesulfurizacije smanjuje se povećanjem molekulske težine frakcije ili, drugim rečima, sa povećanjem molekulske mase prisutnih jedinjenja sumpora [1, 2]. Jedno objašnjenje ove pojave su sterne smetnje, odnosno "zaklonjenost" atoma sumpora ugljovodoničnim grupama. S obzirom na ove razlike i uslovi vođenja procesa zavise od frakcija koje se hidrodesulfurizuju.

2.1.3.2. Reakcije jedinjenja azota, kiseonika i metala

Pri radnim uslovima u procesu HDS lako se uklanjaju i heterociklična jedinjenja azota, kiseonika, kao i jedinjenja metala. U jedinjenja azota prisutna u nafti ubrajaju se bazna jedinjenja koja sadrže piridinsko jezgro i hinolin, kao i neutralna, koja sadrže pirol i homologe indola. Azot se može nalaziti i u organometalnim kompleksima, složenim porfirinima, koji u strukturi sadrže jedinjenja vanadijuma i nikla [15, 16]. Najveći deo jedinjenja azota se pri primarnoj preradi nafte koncentriše u težim frakcijama. Jedinjenja azota, piridini, hinolini i pirol, utiču na stabilnost proizvoda, a predstavljaju i katalitičke otrove za platinske katalizatore za platforming, pa je njihovo simultano uklanjanje važan aspekt procesa HDS. Jedinjenja kiseonika (fenoli), koja se javljaju u nafti, imaju nepoželjno korozivno dejstvo. Metali prisutni u nafti (vanadijum, nikel, arsen, olovo, titan, gvoždje) predstavljaju otrove katalizatora za reforming. Azot se uklanja u obliku amonijaka, kiseonik kao voda, a metali se deponuju na samom katalizatoru.

2.1.3.3. Prateće reakcije

U relativno širokom intervalu temperatura i pritiska, koji se koriste u procesu HDS, moguće su i različite reakcije ugljovodonika. Pod ovim uslovima vođenja procesa dolazi do izomerizacije parafina i naftena, a sa porastom temperature i smanjenjem pritiska intenziviraju se reakcije hidrokrekinga. Na višim temperaturama i nižim pritiscima dolazi do izvesne dehidrogenacije naftena, dehidrociklizacije parafina, što se u nekim procesima može koristiti za dobijanje vodonika u samom procesu ("autofining" kompanije BP). Na nižim temperaturama i višim pritiscima može doći do izvesne hidrogenacije aromatskih i olefinskih ugljovodonika [10].

Stepen odigravanja ovih pratećih reakcija zavisi u najvećoj meri od uslova vođenja procesa i vrste katalizatora. Izborom optimalnog procesnog režima i pogodnog katalizatora postiže se optimalna selektivnost samog procesa hidrodesulfurizacije.

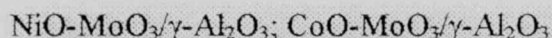
2.2. KATALIZATORI ZA HIDRODESULFURIZACIJU

Katalizatori za proces HDS pored uobičajenih zahteva, kao što su katalitička aktivnost, mehanička otpornost, dug vek trajanja i mogućnost višestruke regeneracije, moraju da zadovolje sledeće dodatne uslove:

- mogućnost rada u prisustvu organskih jedinjenja sumpora i sumporvodonika što isključuje upotrebu uobičajenih metalnih katalizatora za hidrogenovanje kod kojih sumpor predstavlja katalitički otrov;
- otpornost prema drugim jedinjenjima prisutnim u nafti, koja deluju kao katalitički otrovi (jedinjenja azota, kiseonika i teških metala);
- visoka selektivnost prema hidrogenolizi jedinjenja sumpora, azota i kiseonika, kako bi se izbegle nepoželjne prateće reakcije hidrogenovanja drugih sastojaka napojne smeše.

Ovi zahtevi u znatnoj meri sužavaju izbor katalizatora na ekskluzivnu grupu koja ima sposobnost da katalizuje brojne reakcije hidrogenolize i hidrogenovanja u prisustvu sumpora, pri čemu je sumpor bitan i za održavanje njihove stabilne aktivnosti i selektivnosti. U komercijalnoj primeni u procesima hidroprečišćavanja, kao i u većini procesa hidroobrade skoro isključivo se koriste katalizatori na bazi elemenata VIB grupe (Mo, W) kao nosioca aktivne faze, u kombinaciji sa elementima VIII grupe (Co, Ni, Fe) kao promotorima, na Al_2O_3 kao nosaču. U radnim uslovima u industrijskom reaktoru ovi elementi su u velikoj meri ili potpuno sulfidovani. Elementi VIB i VIII grupe ispoljavaju medjusobno sinergetsko delovanje, odnosno aktivnost katalizatora koji sadrži elemente obe grupe je značajno veća od one koja bi se očekivala na osnovu prostog zbira pojedinačnih aktivnosti. Među veoma različitim reakcijama koje katalizuju, neke su katalizovane "asocijacijom" metala VIB i metala VIII grupe (hidrodesulfurizacija, hidrogenovanje dvostruke i trostruke veze i aromatskih prstena), dok su druge katalizovane samim nosačem ili nosačem na kome su prisutni sulfidi metala (reakcije izomerizacije i krekinga).

Najveću primenu u industriji imaju molibdenski katalizatori sa niklom ili kobaltom kao strukturnim promotorima na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kao nosaču [10, 17]. Katalizatori se najčešće prikazuju pojednostavljenim formulama odgovarajućih oksida metala



Struktura ovih katalizatora je znatno složenija i u svežem oksidnom stanju, a posebno imajući u vidu promene polazne strukture svežeg katalizatora tokom aktiviranja i rada u procesu, u prisustvu redukcione i sulfidne atmosfere.

U novijoj literaturi [18] pominje se i primena zeolitnih nosača u dobijanju visokoaktivnih katalizatora sa izraženijom kiselom funkcijom za preradu srednjih destilata. Takodje se pominje i promotorno delovanje fosfora, posebno u reakcijama

hidrodenitrogenovanja (HDN), iako su rezultati u ovoj oblasti ispitivanja još ograničeni [19, 20].

2.2.1. Metode pripreme katalizatora

Sinteza katalizatora za HDS obuhvata više stupnjeva, počev od pripreme prekursora nosača, njegovog sušenja, kalcinisanja i oblikovanja, do nanošenja aktivnih metala. Uobičajena metoda pripreme katalizatora na bazi molibdena i nikla/kobalta je impregnacija nosača ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) rastvorima soli molibdena (najčešće amonijum heptamolibdata) i nikla/kobalta (najčešće nitrata), uz kalcinisanje na temperaturama 500-600 °C u atmosferi vazduha. Dva postupka impregnacije imaju najširu primenu u pripremi HDS katalizatora: „suva” impregnacija, kod koje zapremina rastvora za impregnaciju odgovara zapremini pora nosača, i „mokra” impregnacija, kod koje se nosač potapa u impregnacioni rastvor. Koncentracija i pH rastvora za impregnaciju, temperatura, brzina dodavanja i redosled impregnacije, kao i uslovi starenja, ispiranja i sušenja mogu imati izrazit uticaj na strukturu i teksturu gotovog katalizatora. Temperatura kalcinisanja izuzetno je značajna za dobijanje odgovarajuće strukture katalizatora, pri čemu izbor optimalne temperature zavisi od hemijskog sastava i prethodnih stupnjeva sinteze aktivne katalitičke mase.

Pored impregnacije, mogući su i drugi načini pripreme katalizatora, kao što je koprecipitacija i mehaničko mešanje prahova, ali su najaktivniji upravo katalizatori dobijeni metodom impregnacije [21]. U novijoj literaturi navode se metode pripreme katalizatora na bazi klastera na zeolitnim nosačima [4, 18].

Dobijeni oksidni oblik nije aktivan u reakcijama desulfurizacije. Puna aktivnost katalizatora u procesu postiže se prevodjenjem oksidnog oblika u sulfidni tokom procesa aktivacije. Aktivacija se može izvesti ili primenom same sirovine sa dovoljnim sadržajem sumpora u početnom stadijumu procesa, ili posebnim postupkom sulfidovanja pre početka procesa, uz primenu H_2S , CS_2 ili alkil-sulfida, pri čemu izbor postupka i temperaturnog režima aktivacije bitno utiče na aktivnost, selektivnost i stabilnost katalizatora i zavisi od tipa katalizatora. U toku procesa aktiviranja dolazi do strukturnih promena u sistemu, koje uslovljavaju formiranje aktivnih centara za ovu katalitičku reakciju.

Hemijske i fizičke osobine katalizatora zavise od kompletne geneze tokom složenog postupka pripreme katalizatora, pri čemu svaki segment ovog procesa ima bitan značaj za aktivnost, selektivnost i stabilnost katalizatora u odredjenom procesu [22-26]. Upravo razlike u svim segmentima postupka pripreme, i pored relativno uskog izbora kvalitativnog sastava ovih katalizatora, daje veliku raznovrsnost osobina usmerenih ka primeni u odredjenim procesima. Radi ilustracije, početkom ove dekade najznačajniji svetski proizvođači katalizatora u svojoj ponudi imaju više od 160 vrsta katalizatora za hidroprečišćavanje [27].

2.2.2. Hemijski sastav katalizatora

Komercijalni katalizatori obično sadrže 5-15 % MoO_3 i 1-6 % NiO/CoO , pri čemu se atomski odnosi Ni (Co)/Mo kreću u intervalu 0,1-1. Vrlo je teško definisati

optimalni sastav katalizatora, pošto on zavisi od brojnih faktora, pa se u literaturi navode različiti podaci. Tako na primer, Beuter i sar. [28] smatraju da su kod katalizatora sa 8% molibdena optimalni atomski odnosi $\text{Co/Mo} = 0,3$ i $\text{Ni/Mo} = 0,6$, ali ističu da količina aktivnog metala zavisi od osobina nosača i da je kod poroznijih nosača neophodan veći ukupan sadržaj metala u sistemu. Richardson [29] zaključuje da optimalni sastav katalizatora zavisi od pethodnog termičkog tretmana i da se u zavisnosti od toga odnos Co/Mo može kretati u granicama od 0,2 do 0,54. De Beer i sar. [30] navode kao optimalne odnose $\text{Co/Mo} = 0,67$ i $\text{Ni/Mo} = 0,59$, kod katalizatora koji sadrži 12 % MoO_3 . Delmon [31] navodi podatak da se maksimalan sinergetski efekat zapaža pri atomskom odnosu (metal VIII grupe)/(metal VIB+metal VIII grupe)=0,15–0,5

U definisanju optimalnog hemijskog sastava treba uzeti u obzir i procesne uslove, osobine sirovine, način aktiviranja itd. Optimalni hemijski sastav uslovljen je u krajnjoj liniji strukturom aktivnih centara, pa su ispitivanja strukture i hemijskog sastava katalizatora usko povezani.

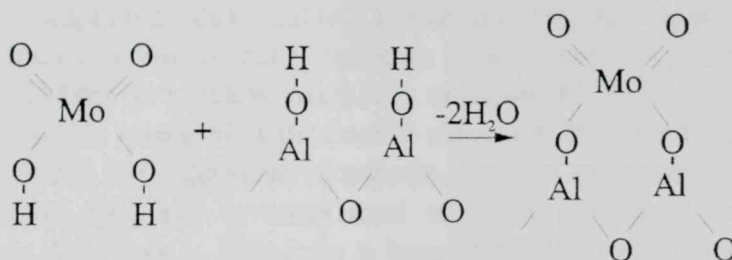
2.2.3. Struktura katalizatora i uloga pojedinih faza u sistemu

Poznavanje strukture katalizatora, definisanje njegovog faznog sastava, faznih transformacija i hemijskih interakcija do kojih dolazi tokom pripreme, aktiviranja i rada u procesu bitni su za razumevanje mehanizma reakcije, a neophodni za rad na poboljšanju postojećih i sintezi novih katalizatora. I pored brojnih istraživanja u ovoj oblasti, još uvek ne postoji saglasnost o strukturi ovih sistema, o mehanizmu promotornog delovanja i sinergetskom efektu aktivne faze i promotora, kao ni o strukturnim promenama u pripremi i primeni katalizatora [3, 4, 31, 32]. Tako već i u nomenklaturi katalizatora postoji izvestan problem. Pripremljeni u atmosferi vazduha oni sadrže Mo, Ni(Co), Al i kiseonik, pa se najčešće označavaju formulama oksida: $\text{NiO}(\text{CoO})\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Pored toga u literaturi se nalaze i drugi nazivi kao što su "nikal/kobaltmolibdatni" ili "alumo-nikal/kobaltmolibdatni" katalizatori. Medjutim, ni jedan od ovih naziva ne daje uvid u stvarnu strukturu katalizatora i aktivne katalitičke vrste, posebno ako se uzme u obzir činjenica da se puna aktivnost postiže tek redukovanjem ili sulfidovanjem svežeg katalizatora.

Jedan od mogućih pristupa u izučavanju strukture ovih katalizatora je pretpostavka da u sistemu pripremljenom uobičajenim postupkom dolazi do formiranja oksida nanetih elemenata (MoO_3 , NiO , Ni_3O_4 , CoO , Co_3O_4) i/ili jedinjenja interakcijom oksidnih faza [$\text{Ni Al}_2\text{O}_4$, CoAl_2O_4 , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$] [33]. Ovaj pojednostavljen pristup u definisanju strukture prisutan je u ranim radovima u ovoj oblasti, uz određena ukazivanja koja su već i tada otvarala pitanje složene strukture aktivne faze, posebno imajući u vidu značajno nižu aktivnost ili potpunu inertnost pojedinih mogućih faza u reakcijama HDS. Richardson [29] u jednom od prvih kompleksnijih studija strukture HDS katalizatora zaključuje da svež katalizator predstavlja smešu Al_2O_3 , CoAl_2O_4 , (katalitički neaktivnih), MoO_3 , CoO , CoMoO_4 (umereno aktivnih) i "aktivnog kompleksa" oksida Co i Mo, čija struktura nije razjašnjena. Kobalt se pri nižim temperaturama termičkog tretmana nalazi u oksidnoj i spinelnoj strukturi, uz porast udela spinela na višim temperaturama, a iznad 650°C počinje formiranje CoMoO_4 . U procesnim uslovima spinel kobalta se ne menja, dok ostala jedinjenja prelaze u Co_9S_8 i

MoS₂ (umereno aktivna); aktivna vrsta u sistemu je MoS₂ uz promotorno delovanje kobalta, čija uloga može biti u "dopiranju" MoS₂ ili u formiranju nekog kompleksa čija struktura nije jasna. Lipsch i Schuit medju prvima daju kompleksne rezultate ispitivanja strukture [34-36], predlažući monoslojnu strukturu aktivne faze u vidu MoO₃ koji pokriva oko 20% površine nosača. Medjutim, ovi autori ukazuju da se osobine ove faze razlikuju od osobina čistog oksida. Predlažući mehanizam desulfurizacije tiofena na aktivnim centrima, formiranim tokom redukcije polazne monoslojne strukture, ovi autori ipak ne razjašnjavaju ulogu promotora u ovom sistemu, zadržavajući se na konstataciji o spinelnoj strukturi faze promotora. I drugi autori potvrđuju mogućnost čvršćeg vezivanja molibdenske faze za nosač, uz formiranje Al₂(MoO₄)₃ pri višim temperaturama [37-41].

Massoth [42, 43] takodje smatra da je molibdentrioksid dispergovan na površini nosača u vidu monosloja, potvrđujući da se osobine ove faze u velikoj meri razlikuju od čistog oksida. Jaka interakcija monosloja sa nosačem manifestuje se u različitim brzinama i toku redukcije i sulfidovanja, pri čemu autor smatra da se ta interakcija ne može izjednačiti sa stvaranjem jasno definisanog jedinjenja, Al₂(MoO₄)₃. U toku impregnacije i kalcinacije u binarnim sistemima dolazi do nastanka površinskih kompleksa usled kiselo-bazne reakcije, uz formiranje "dvodimenzionalne" soli:



Postojanje sličnih kompleksa na površini nosača potvrđuju i drugi autori [30, 40, 44], smatrajući da priroda kompleksa zavisi od osobine nosača i od ostalih uslova pripreme.

Drugi pristup u definisanju strukture HDS katalizatora je da se ovi katalizatori ne mogu opisati kao smeša jasno definisanih, stehiometrijskih jedinjenja, već se može govoriti samo o specifičnim osobinama pojedinih jona u okolini uslovljenoj prisustvom drugih jona. Ashley i Mitchell [21] zaključuju da se u svežem katalizatoru Co(II) nalazi u približno jednakim udelima u tetraedarskom i oktaedarskom okruženju oksidnim jonima, dok je Mo(VI) prisutan u tetraedarskom okruženju. Hisashi Ueda i sar. [45] smatraju da u sličnim sistemima ne postoje ni jedno od poznatih jedinjenja kobalta, već da su u svežem katalizatoru prisutni Co(II) u tetraedarskom i Co(III) u oktaedarskom okruženju oksidnim jonima. Mitchell i Trifiro [46] zaključuju da u katalizatoru nema značajnijih količina slobodnog MoO₃, već da svež katalizator sadrži povezane oktaedre kobalta i tetraedre molibdena. U radnim uslovima dolazi do delimičnog sulfidovanja katalizatora, putem adicije sumpora na [MoO₄] vrste, a ne supstitucijom oksidnih jona povezanih za molibden, ali se ni u tom slučaju ne formiraju strukture koje bi odgovarale jasno definisanim sulfidima, kao što su MoS₂ i Co₉S₈.

Jedan broj autora potvrđuje mogućnost postojanja više faza kobalta i molibdena u složenoj strukturi HDS katalizatora, što u izvesnoj meri približava prethodno iznete

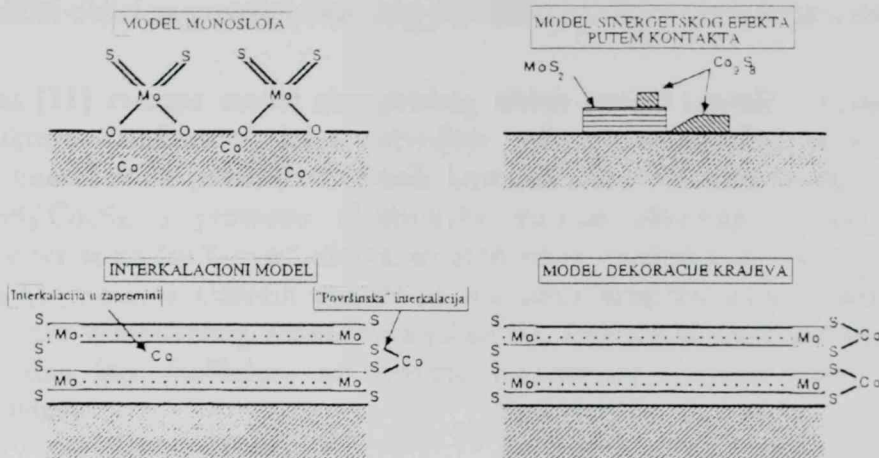
stavove. Seshardi i Petrakis [47] zapažaju prisustvo dve forme Mo(VI), od kojih se jedna brže redukuje i verovatno se nalazi na površini, dok se druga redukuje sporije i predstavlja fazu nastalu difuzijom jona molibdena u nosač na povišenim temperaturama tokom kalcinacije. Slični su i rezultati novijih istraživanja [48], koji ukazuju na postojanje Mo(VI) u visokodisperznom stanju u tetraedarskoj (teško reduktibilan) i oktaedarskoj koordinaciji (reduktibilan), pri čemu je pri višim sadržajima molibdena odnos $\text{Mo}(\text{O}_h)/\text{Mo}(\text{T}_d)=2$. Lo Jacono i sar. [49] zapažaju znatne razlike u strukturi binarnih i ternernih sistema, ukazujući na povećanu rastvorljivost oba oksida u nosaču u ternernim sistemima. Joni kobalta u podpovršinskim slojevima su u tetraedarskom okruženju, sličnom spinelu i ne redukuju se, dok se joni Mo(VI) možda redukuju, ali nije potvrđeno da li dolazi do sulfidovanja ovih podpovršinskih slojeva. Međutim, pored ove faze, katalizator sadrži i posebna jedinjenja u porama, MoO_3 ili CoMoO_4 , koja se pri redukciji i sulfidovanju prevode u smešu $\text{Co}_9\text{S}_8+\text{CoMo}_2\text{S}_4$.

Ratnasamy i sar. [50] takodje ukazuju na višefaznu strukturu katalizatora za HDS, sa dve prisutne faze kobalta i tri faze molibdena. Prema ovim autorima joni Co(II) nalaze se u tetraedarskim prazninama Al_2O_3 , u strukturi sličnoj spinelu, koja se ne menja u redukcionim uslovima, i u obliku oksida Co_3O_4 na površini nosača, koji se redukuje do metala. Prisutne faze promotora imaju i različitu ulogu u sistemu: tetraedarski Co(II) usporava, dok metalni kobalt ubrzava redukciju dispergovanog MoO_3 . Faze molibdena se međusobno razlikuju prvenstveno po jačini interakcija sa nosačem. Deo molibdena je u jakoj interakciji sa nosačem, formirajući na taj način stabilnu fazu, koja se ne menja ni u procesnim uslovima. Pretpostavlja se da su joni molibdena u ovoj fazi u tetraedarskom okruženju, što je u saglasnosti sa tvrdnjama i drugih autora [21, 46, 51], a u izvesnoj meri se može povezati i sa mišljenjem o mogućem prisustvu $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, jedinjenja u kome molibden takodje ima tetraedarsko okruženje. Druga prisutna faza molibdena odlikuje se veoma slabom interakcijom sa nosačem, što kao posledicu ima intenzivnu redukciju/sulfidovanje u atmosferi vodonika/sumporvodonika; u izvesnoj meri ovo bi odgovaralo prisustvu slobodnog oksida MoO_3 . Treća faza verovatno predstavlja monosloj oksida molibdena, kod koga je interakcija sa nosačem slabija nego kod prve faze, ali znatno jača nego kod druge faze. Ova faza se delimično redukuje u prisustvu metalnog kobalta kao promotora, a prekomerna redukcija se sprečava dispergovanim Co(II) jonima, koji su strukturno vezani za ovu fazu, iako prirodne veze nije jasna. Aktivni centri za desulfurizaciju nastaju delimičnim redukovanjem i sulfidovanjem treće faze, a uloga promotora, nikla ili kobalta, je regulisanje stepena redukcije ove faze. Ovi rezultati u izvesnoj meri povezuju ranija kontradiktorna mišljenja o strukturi katalizatora, ukazujući istovremeno na moguću ulogu promotora. Rezultati De Beera i sar. [30] takodje pokazuju da se mehanizam promotornog delovanja sastoji u promeni stanja molibdena na površini nosača, što utiče na proces sulfidovanja ove faze. Stabilizacija aktivnog monosloja uslovljena je prisustvom Co(II) u tetraedarskom okruženju na površini nosača. Povećanjem udela promotornog jona dolazi do pada aktivnosti usled "trovanja" viškom oksida, što bi moglo da odgovara poremećaju odnosa Co/Co(II) o kome govori Ratnasamy [50].

Opsežna ispitivanja strukture HDS katalizatora, teorije o strukturi aktivne faze i ulozi promotora sumirani su u nekoliko preglednih radova u novijoj literaturi

[3, 31, 32]. Ovi pregledni radovi svode prethodna ispitivanja na nekoliko mogućih modela strukture:

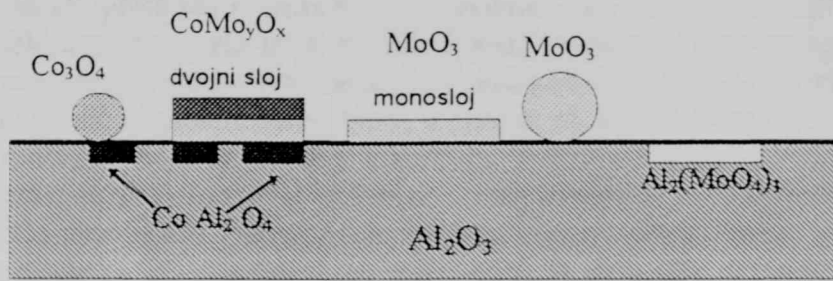
- model monosloja
- interkalacioni/pseudointerkalacioni model
- sinergetski efekat putem kontakta
- model dekoracije krajeva
- defektna struktura MoS_2
- hipoteza o mešanim sulfidima



Model monosloja, kako se iz prethodnog izlaganja može zaključiti, razvijen je na bazi ispitivanja oksidnog sistema. U prilog ovom modelu je činjenica da MoO_3 lako formira monosloj u kontaktu sa rešetkom $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pri čemu se izbegava suviše precizan termin epitaksija. Aktivacija kobaltom objašnjena je ugradnjom Co^{2+} jona u blizini granice faza sistema $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /monosloj MoO_3 . U sulfidovanom katalizatoru, idući iz zapremine nosača prema površini, identifikovane su sledeće vrste: a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ koji sadrži kobalt, c) sloj koji sadrži Mo i Co vezane sa donje strane za kiseonične, a sa gornje za jone sumpora, d) nekompletan sloj sulfidnih jona. Glavna slabost ovog modela leži u činjenici da je sinergetski efekat zapažen i kod sulfida koji nisu deponovani na nosač. Njegov kvalitet je u odslikavanju granice faza između $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i sulfida na nosaču, odnosno "lepka" koji vezuje ove radikalno različite faze.

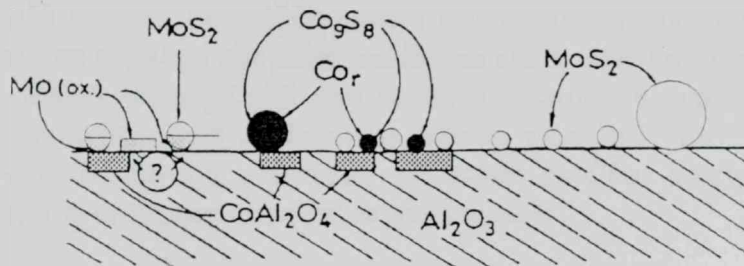
Pseudointerkalacioni model zasniva se na postavci da se atomi VIII grupe ugradjuju između ivica kristala sulfida VIB grupe [52]. U modelu defektne strukture MoS_2 učinjen je pokušaj objašnjenja sinergetskog efekta dopiranjem strukture MoS_2 jonima kobalta, uz izmenu poluprovodnih osobina u prisustvu stranih jona [53]. Medjutim, slabost oba modela je u činjenici da je količina atoma metala koji se ugradjuju u sulfid bitno manja od one neophodne za postizanje sinergetskog efekta. Hipoteza o mogućnosti formiranja mešanih sulfida kao aktivne faze ima slabost da postojanje ovakve faze nije nikada dokazano u HDS katalizatorima [31].

Rad Delmon-a [31] daje prikaz ispitivanja mnogih autora, ukazujući na šest ili sedam oblika koji su prisutni u oksidnom prekursoru HDS katalizatora (slika I).



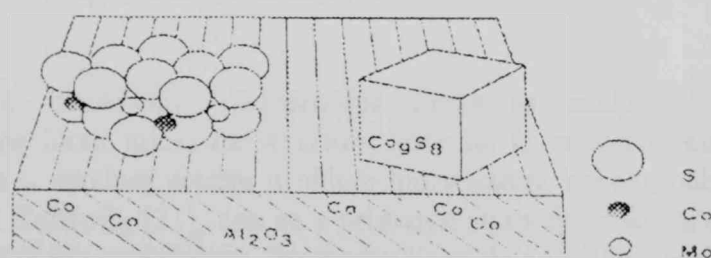
Sl. I Različiti oblici na površini oksidnog prekursora CoMo/Al₂O₃ katalizatora

Delmon [31] zastupa model sinergetskog efekta putem kontakta, polazeći od dvofazne strukture katalizatora, koju potvrđuje većina autora. Sinergetski efekat objašnjava se interakcijom prisutnih sulfidnih kristalnih faza, uz prenos elektrona na kontaktu MoS₂/Co₉S₈, i promenu elektronske gustine aktivnog centra. Drugo objašnjenje zasniva se na "spill-over" efektu, uz aktiviranje vodonika na Co₉S₈ i prenosu na MoS₂ fazu kao nosioca aktivnih centara za reakcije hidrogenovanja. Ukazujući na složenost strukture sulfidovanog katalizatora (slika II), Delmon ukazuje na mogućnost postojanja oksidne faze molibdena na površini katalizatora i nakon dužeg rada u procesnim uslovima.



Sl. II Različite vrste na površini aktivnog sulfidnog oblika CoMo/Al₂O₃ katalizatora

Prema Prins-u i sar. [3], sulfidovan katalizator sastoji se od malih kristalita MoS₂, čija bazalna ravan je paralelna sa površinom nosača, ili su za površinu alumine vezani ivičnom stranom (slika III). Najveći deo kobalta prisutan je u obliku jona adsorbovanih na ivicama MoS₂ kristalita ili u obliku Co₉S₈ na površini alumine. Deo kobalta uvek je prisutan u tetraedarskim prazninama rešetke Al₂O₃.



Sl. III Struktura i različiti oblici u kojima su joni kobalta prisutni u MoS₂/Al₂O₃ promotorovanom kobaltom

U svim prethodno opisanim modelima dati su samo geometrijski i kristalografski aspekti, a vrlo malo fizičkih dokaza se odnosi na elektronsko i hemijsko poreklo promotornog efekta kao objašnjenja veće aktivnosti pseudo-interkalacione faze (CoMoS) ili granice između $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ u odnosu na faze MoS_2 ili Co_9S_8 . Polazeći od rezultata ispitivanja najsavremenijim tehnikama površinske spektroskopije, Chianelli i sar. [32] smatraju da katalitička aktivnost i selektivnost ovih specifičnih katalizatora proizilazi iz elektronskih i strukturnih osobina samih sulfida. Optimalna katalitička aktivnost postiže se pri maksimalnom broju 4d i 5d elektrona u stabilnom sulfidnom stanju katalizatora, posebno u slučaju stabilizacije ovakve elektronske strukture na površini katalizatora. Ovo se postiže putem zajedničkog atoma sumpora na ili u blizini površine promotorovane faze ili na granici faza dva metala, ili putem transfera elektrona između dva metala koji čine sinergetski par.

Furimsky i Massoth [5], u jednom od novijih revijskih članaka, ukazuju na više tipova aktivnih centara u katalizatorima za hidroobradu. MoS_2 u čistoj fazi ima heksagonalnu strukturu, pa se može pretpostaviti da je i zadržava u dvodimenzionalnim blokovima, debljine jednog sloja, na površini alumine. Pri manjim sadržajima molibdena prisutni su blokovi sulfida, dok pri višim sadržajima oni formiraju klastere tipa monosloja. Veličina klastera zavisi od tipa nosača, načina pripreme katalizatora i uslova aktivacije. Promotor je prisutan na ivičnim položajima blokova, u specifičnoj "CoMoS" fazi, iako je moguća i delimična inkorporacija u strukturu nosača, a pri višim sadržajima promotora i prisustvo kristalita odgovarajućih sulfida. Ovi autori ukazuju na dva tipa Lewis-ovih kiselih centara, na samom nosaču i na koordinativno nezasićenim ivicama blokova, odnosno na mestima gde atom molibdena nije kompletno okružen sumporom. Ovaj drugi tip centara smatraju aktivnim centrima u osnovnoj reakciji desulfurizacije. Ukazujući ipak na nelogičnost da jedan tip centara može biti aktivan u raznovrsnim reakcijama koje se odigravaju u sistemu, ovi autori predlažu postojanje više tipova aktivnih centara, u specifičnom geometrijskom rasporedu.

U sagledavanju dosadašnjih rezultata u utvrđivanju strukture treba istaći i značaj strukturnih osobina nosača u hemijskim interakcijama i faznim transformacijama u katalizatoru. Slično drugim katalitičkim sistemima, i kod katalizatora za hidrodesulfurizaciju kao nosač se najčešće primenjuje γ -modifikacija aluminijumoksida, prelazni oblik koji se karakteriše velikom specifičnom površinom. Smatra se da ova forma ima defektnu spinelnu strukturu [54] i da su na površini prisutni različiti tipovi izolovanih hidroksilnih grupa, čak i nakon žarenja na 800 i 1000 °C [55]. Fizičke osobine ovog nosača, kao što su porozna struktura i specifična površina, od velikog su značaja za konačne karakteristike katalizatora. Sprečavanje faznih transformacija nosača tokom primene i regeneracija katalizatora jedan je od bitnih faktora usporavanja procesa starenja.

Medjutim, iz dosadašnjih razmatranja može se zaključiti da prisustvo aluminijumoksida ima bitan uticaj na strukturu sistema. U odsustvu nosača kobalt i molibden su takodje u alkalnoj sredini u obliku hidratisanog kobaltmolibdata, koji pri zagrevanju prelazi u CoMoO_4 [21], dok se u prisustvu aluminijumoksida dobija složena struktura koja još uvek nije razjašnjena. Pretpostavlja se da nosač ima ulogu specijalnog "aktivatora" sistema $\text{MoS}_2\text{-Co}_9\text{S}_8$, odnosno da neposredno doprinosi stepenu sinergetskog efekta [56]. Zapažaju se, takodje, izvesne razlike u interakcijama do kojih

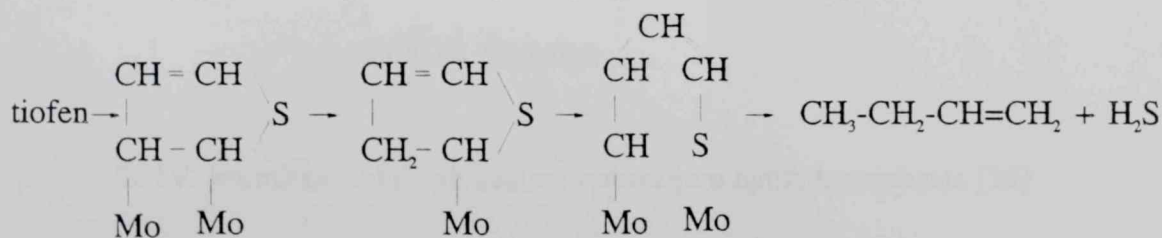
dolazi u sistemima pripremljenim na različitim modifikacijama alumine, bilo da se radi o kobaltu [49] ili molibdenu [43, 57]. Ove razlike manifestuju se, na primer i u toku redukcije [47] i sulfidovanja [43] katalizatora pripremljenih na γ - i η - Al_2O_3 . Uticaj strukturnih osobina nosača na formiranje aktivnih vrsta u ovim katalizatorima još uvek nije adekvatno ispitan. Na osnovu novijih istraživanja predloženi su modeli specifičnih interakcija oksida metala sa γ - Al_2O_3 koji se zasnivaju na pretpostavci ugradnje jona metala u površinske praznine rešetke nosača [48]. Na kraju treba pomenuti da postoje i suprotna mišljenja u pogledu uloge nosača u formiranju aktivne faze HDS katalizatora, kao što je tvrdnja da nosač ima samo sekundarnu ulogu povećanja disperznosti aktivne faze i time smanjenja količine metala i cene samog katalizatora [32]. Otvoreno je i pitanje o povratnom uticaju aktivne faze i njenih strukturnih promena tokom sulfidovanja na strukturu nosača.

U zaključku prethodnog literaturnog pregleda može se konstatovati da, i pored brojnih i detaljnih istraživanja strukture HDS katalizatora, još uvek ne postoji opšte prihvaćen stav i tumačenje, posebno u pogledu prirode i mehanizma sinergetskog efekta prisutnih faza u katalizatoru [4]. Postojeće eksperimentalne tehnike, čak i najsavremenije, nisu još uvek dovoljne za potpuno odredjenje "anatomije" i "fiziologije" ovih složenih katalitičkih sistema, kako je problem definisao jedan od najistaknutijih svetskih istraživača u oblasti heterogene katalize [31]. Još uvek je otvoreno pitanje strukture aktivnih centara, posebno u pogledu različitih funkcija prisutnih faza, odnosno različitih tipova reakcija koje katalizuju.

2.2.4. Struktura aktivnih centara i mehanizam katalitičke reakcije

Industrijski razvoj procesa HDS nije adekvatno praćen upoznavanjem mehanizma reakcije, pa ova oblast istraživanja predstavlja važan aspekt upoznavanja procesa. Brojnost različitih mogućih mehanizama proizilazi iz veoma različitih sastava i strukturnih karakteristika katalizatora koji se koriste u ovom procesu. Možda je uzaludno očekivati identifikaciju samo jednog ili dva tipa centara isključivo aktivnih u reakcijama HDS. Međutim, neophodni stupnjevi aktiviranja i kidanja C-S veze u svim procesima HDS, kao i zapažena sličnost brzina reakcija sračunatih na jedinicu specifične površine različitih oksidnih i sulfidnih katalizatora [17], ukazuju na mogućnost postojanja i izvesne sličnosti, ako ne i istovetnosti mehanizama reakcije. Iz ovih razloga zadržaćemo se samo na nekim najšire prihvaćenim mišljenjima o strukturi aktivnih centara i mehanizmu HDS.

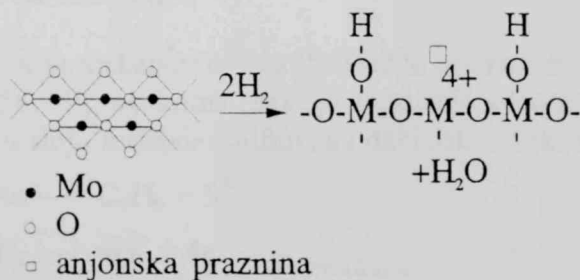
U proučavanju mehanizma reakcije najčešće se kao modelno jedinjenje koristi tiofen, jedno od jedinjenja sumpora koja najsporije reaguju u ovim reakcijama. Među prvim predlozima mehanizma desulfurizacije ovog jedinjenja je predlog Griffith-a i sar. koga McKinley [2] citira u jednom od prvih preglednih radova o procesu HDS:



Autori smatraju da na molibdensulfidnom katalizatoru dolazi do adsorpcije tiofena na paru susednih atoma molibdena, a zatim do delimičnog hidrogenovanja tiofena reakcijom sa atomom vodonika adsorbovanim na susednom atomu molibdena. Sledeći stupanj je kidanje C-S veze u daljoj reakciji sa vodonikom, pri čemu je atom sumpora vezan za molibden.

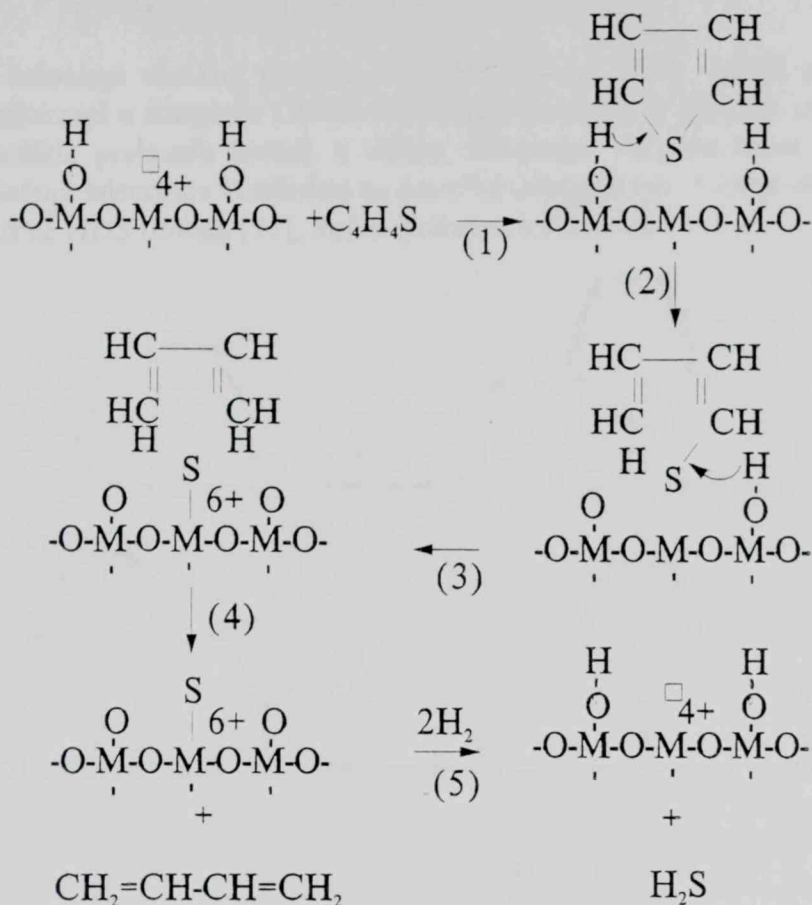
U daljim ispitivanjima ove reakcije konstatovano je da u prvom stupnju verovatno dolazi do hidrogenolize, odnosno kidanja C-S veze, bez prethodnog zasićenja dvostrukih veza, a tek zatim do niza reakcija hidrogenovanja nastalih olefina. U opširnom pregledu o procesu HDS, Schuman i Shalit [10] citiraju radove više autora koji idu u prilog ovoj pretpostavci. Ispitivanja aktivne površine ukazala su na mogućnost postojanja dva tipa aktivnih centara u katalizatorima za HDS, pri čemu se na jednom tipu odigrava reakcija hidrogenolize, a na drugom hidrogenovanje olefina [10]. Na osnovu eksperimenata na bazi selektivnog trovanja, Amberg [17] zaključuje da u katalizatoru postoje dva tipa centara ili se ove reakcije odigravaju po tipu bifunkcionalnog mehanizma, pri čemu jedan te isti centar može vršiti dve funkcije, kao rezultat hemijske ili strukturne transformacije. Hidrogenovanje olefina odigrava se na centrima izraženije elektrofilnosti za koje sumporvodoničnik, organska jedinjenja sumpora i piridin predstavljaju otrove. Ovi centri imaju izvesnu aktivnost desulfurizacije, ali kidanje C-S veze se odigrava uglavnom na drugim centrima, koji se karakterišu manjom elektrofilnošću i mogu se inaktivirati samo jakim bazama.

Danas postoji izvesna saglasnost u pogledu strukture aktivnih centara kod molibdenskih katalizatora. Veći broj autora prihvata mišljenje da su centri hidrogenolize površinske anjonske praznine, kako u oksidnoj tako i u sulfidnoj (ili delimično sulfidovanoj) rešetki molibdena. Lipsch i Schuit [36] dali su medju prvima predlog mehanizma koji se zasniva na ovoj pretpostavci. Nastanak aktivnih centara (slika IV) tokom aktivacije katalizatora u redukcionoj sredini obuhvata uklanjanje "nezavisno" vezanih atoma kiseonika, uz nastajanje anjonske praznine i adsorpciju vodonikovih atoma na susednim atomima kiseonika. Treba napomenuti da pri intenzivnoj redukciji dolazi do formiranja velikog broja anjonskih praznina, ali ostaje nedovoljno nezavisno vezanih kiseonika za adsorpciju vodonika. Upravo zbog toga se aktiviranje katalizatora u procesnim uslovima, pri velikom parcijalnom pritisku vodonika, često izvodi smešom sumporvodoničnika i vodonika umesto čistim vodonikom.



Sl. IV Formiranje aktivnih centara redukcijom molibdentrioksida [36]

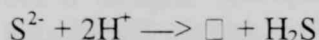
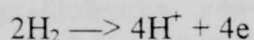
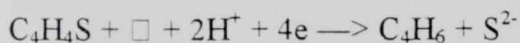
Imajući u vidu ovakvu strukturu aktivnog centra, mehanizam reakcije bi obuhvatao sledeće stupnjeve (slika V):



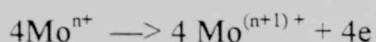
Sl.V Mehanizam katalitičke HDS tiofena po Lipsch-u i Schuit-u [36]

Predloženi mehanizam može se primeniti i na sulfidovan katalizator, pri čemu je prisutan molibdensulfid, koji nastaje u reakciji MoO₃ sa H₂S, pa se atomi vodonika prenose sa SH- umesto sa OH-grupe.

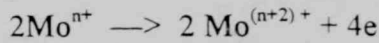
U daljem ispitivanju mehanizma desulfurizacije predložen je model zasnovan na hemiji čvrstog stanja [58, 59], po kome reakcija započinje adsorpcijom atoma sumpora na sumpornoj praznini u sloju molibdensulfida, uz dalji tok redukcionog procesa:



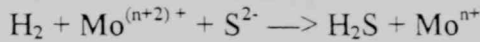
Četiri elektrona se oslobadjaju preko redoks-para:



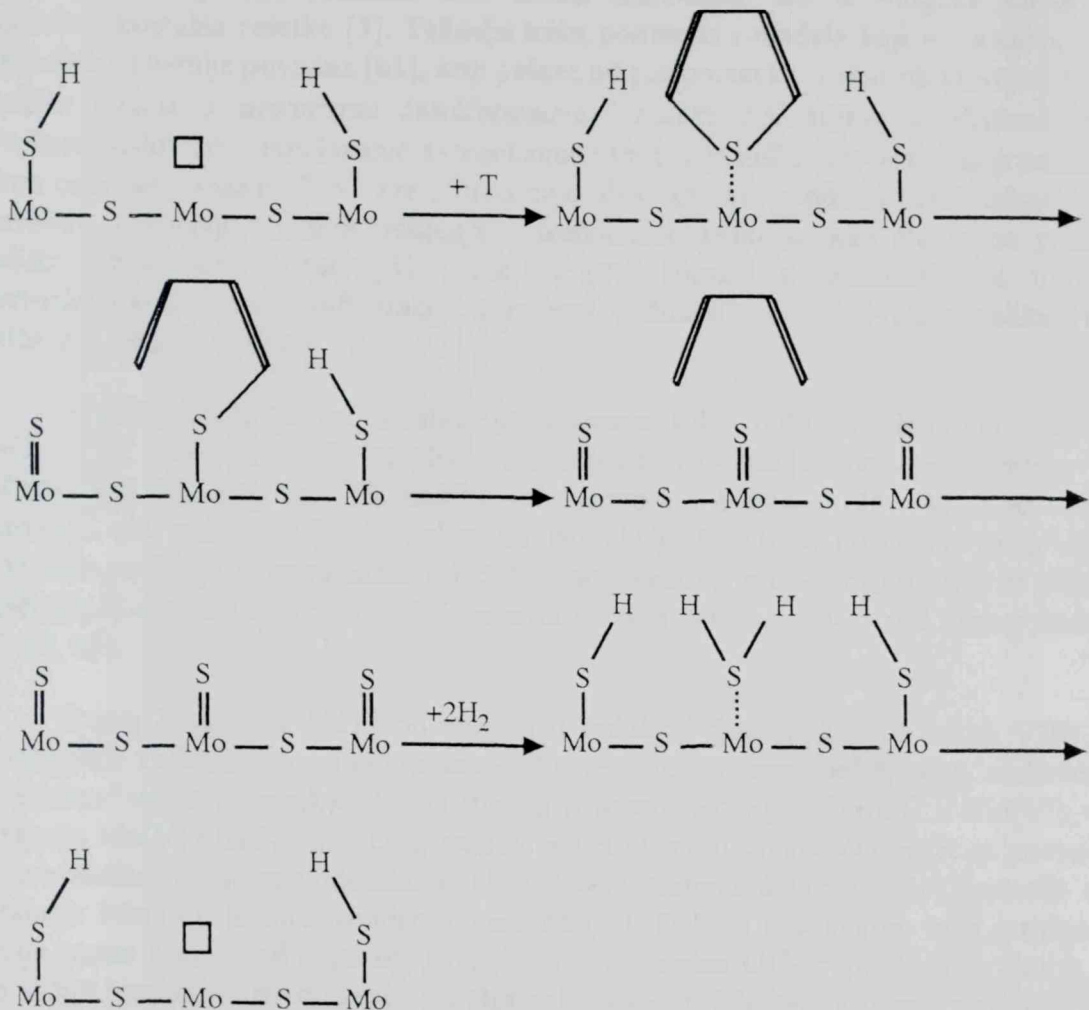
ili



Reakcije se mogu prikazati i na sledeći način:

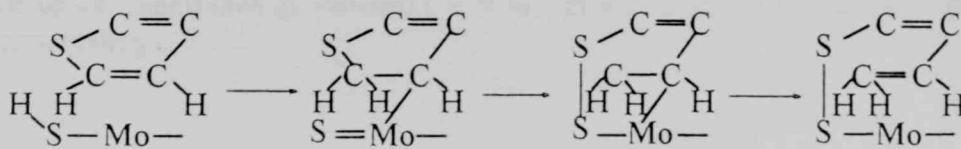


U uslovima visokog pritiska vodonika, tokom HDS, sulfidi prelaznih metala postaju deficitarni u sumporu i dobri elektronski provodnici. Protoni se uvek nalaze na površini sulfida prelaznih metala u obliku SH-grupa. Ako se uzme da se reaktivni molekul tiofena adsorbuje vertikalno na površini dobija se tzv. "one-point", tj. "end-on", mehanizam za HDS tiofena [35], koji je prikazan na slici VI.



Sl. VI "End-on" mehanizam za HDS tiofena na krajevima površine MoS₂ [3]

Zamerka predloženom "end-on" mehanizmu zasnovana je na maloj baznosti atoma sumpora u tiofenu, uslovljenoj delokalizacijom slobodnog elektronskog para sumpora na butadienski ostatak tiofena. Kwart i sar. [60] su predložili mehanizam na bazi pretpostavke o adsorpciji tiofena na više adsorpcionih centara ("side-on") (slika VII).



Sl. VII "Side-on" mehanizam adsorpcije tiofena [60]

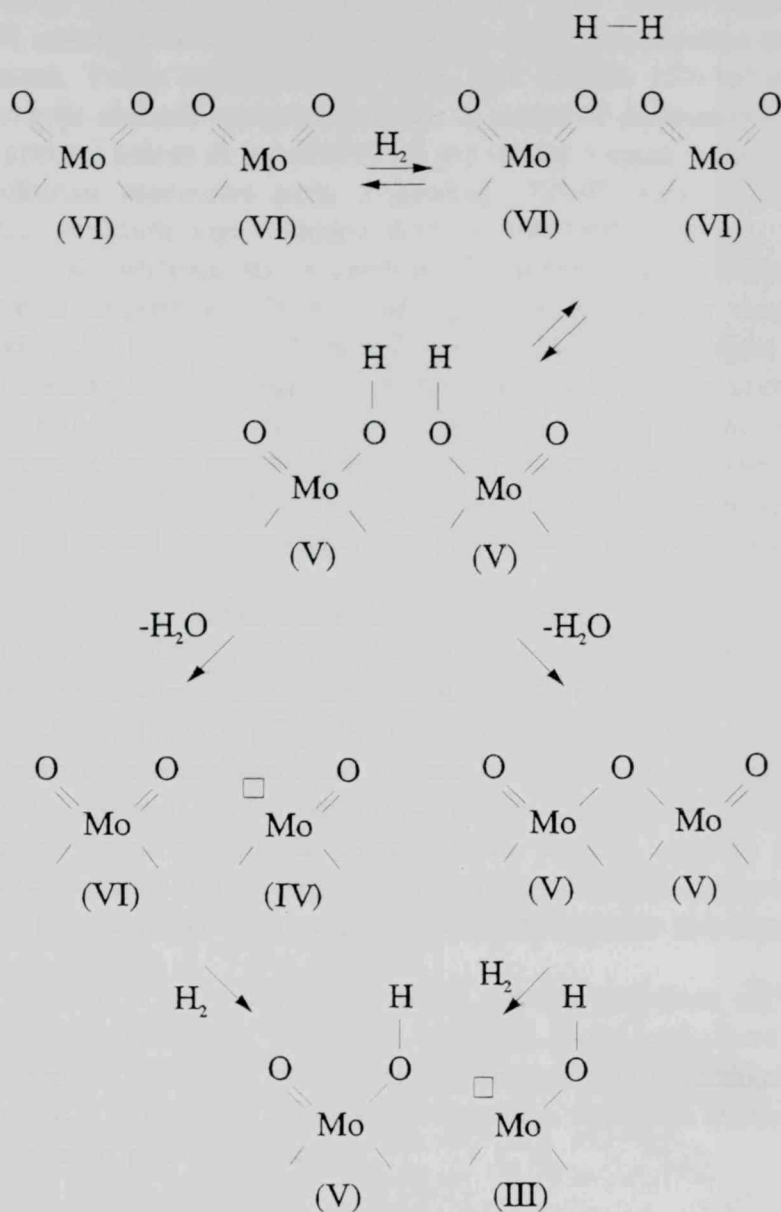
Pored pomenutih mehanizama, postoje i hipoteze o adsorpciji tiofena putem π -veze. Slabost ove hipoteze je u činjenici da je za ovaj tip adsorpcije neophodno postojanje tri anjonske praznine oko atoma molibdena, što je moguće samo na rogljevima kristalne rešetke [3]. Takodje treba pomenuti i modele koji se zasnivaju na teoriji fizike i hemije površina [61], koji polaze od pretpostavke o značaju elektrofilnosti površine metala u mehanizmu desulfurizacije. Kontakt α -C atoma sa elektrofilnom površinom uslovljava narušavanje π -rezonance i time destabilizaciju tiofenskog prstena, nakon čega sledi kidanje C-S veze i formiranje M-S veze koja vodi ka desulfurizaciji. U literaturi se javljaju i druga mišljenja o mehanizmu reakcije, kao što je na primer gledište Mikovskog i sar. [62], gde je prvi stupanj u desulfurizaciji tiofena intermolekularna hidrodessulfurizacija, pri čemu vodonik koji se izdvaja u obliku H_2S potiče iz molekula tiofena.

Massoth [42] je na osnovu proučavanja toka redukcije binarnih sistema $MoO_3-Al_2O_3$ takodje dao predlog mehanizma formiranja aktivnih centara u molibdenskoj aktivnoj fazi. Za razliku od Lipsch-a i Schuit-a [36], kako je ranije pomenuto, on pretpostavlja da dolazi do interakcije MoO_3 sa nosačem, pa se faza molibdena razlikuje u osobinama od čiste komponente; ovo se manifestuje u pojavi oksidacionih stanja +3 i +5 pri redukciji ovih sistema, što nije slučaj kod čistog oksida [37, 47, 63].

Prema Massott-u [42] prvi stupanj u redukciji faze molibdena (slika VIII) je hemisorpcija vodonika na atomima kiseonika vezanim za samo jedan atom molibdena ("nezavisno" vezan kiseonik). Sledeći stupanj je prenos jednog elektrona na Mo(VI), uz nastajanje Mo(V) i OH-grupe. Ovaj stupanj je verovatno u ravnoteži i može se povezati sa reverzibilno vezanim vodonikom. U sledećem stupnju dolazi do dehidratacije uz nastajanje Mo(IV), ili intermedijerno para Mo(V). Daljom redukcijom ovih struktura nastaje centar koji sadrži anjonsku prazninu i dve susedne OH-grupe. Ova struktura je vrlo slična prethodno predloženoj od strane Lipsch-a i Schuit-a, a pretpostavlja se da ima veliku aktivnost u reakciji izmene vodonika izmedju gasovite i čvrste faze.

Iako svaki od predloženih mehanizama ima izvesnu potvrdu u eksperimentalnim rezultatima, još uvek se smatra da ni jedan nije dovoljno potvrđen da bi se mogao smatrati konačnim. Slabost ovih predloga je i u tome što nije objašnjeno promotorno delovanje kobalta i drugih metalnih jona, za koje je dokazano da pozitivno utiču na aktivnost molibdenskih katalizatora. Treba pomenuti i da je većina proučavanja mehanizama izvodjena na znatno nižim pritiscima od onih u reaktorskom sistemu. Dalje upoznavanje mehanizama povezano je sa istraživanjem strukture površine, pa se može

očekivati da će usaglašavanje mišljenja u ovoj oblasti doprineti utvrđivanju stvarnog mehanizma reakcije.



Sl. VII Mehanizam redukcije faze molibdena prema Massoth-u [42] (rimski brojevi označavaju oksidaciona stanja Mo)

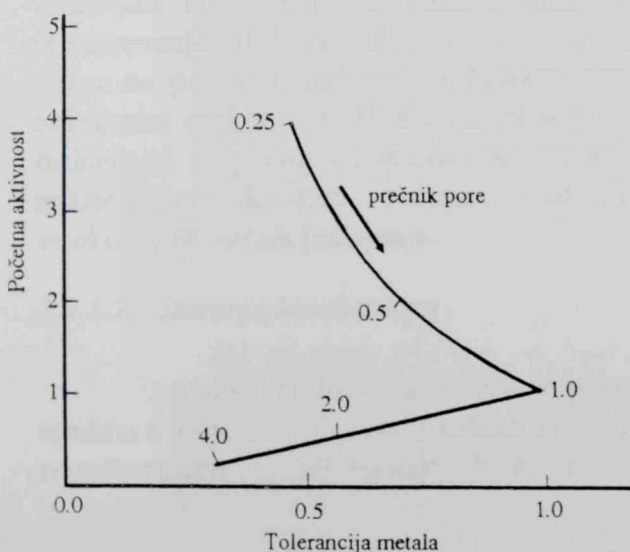
2.2.5. Teksturalne karakteristike

Porozna struktura je, pored hemijskog sastava i strukture katalizatora koji diktiraju prirodu i koncentraciju aktivnih centara, drugi bitan faktor visoke aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti katalizatora. Dostupnost aktivnih centara određena je specifičnom površinom, zapreminom i veličinom pora, kao osnovnim teksturalnim karakteristikama.

Klasičan nosač katalizatora za HDS, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, karakteriše se razvijenom površinom, reda veličine $200\text{ m}^2/\text{g}$. Porozna struktura nosača, koja s jedne strane obezbeđuje razvijenost površine, a s druge strane predstavlja najbitniji faktor difuzionih ograničenja, može se diktirati uslovima pripreme [64]. Raznovrsnost sirovina u procesima HDS onemogućava generalno definisanje optimalne porozne strukture za sve tipove katalizatora. Velika razvijenost površine, reda veličine $150\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$, pa time i visoka koncentracija aktivnih centara, posledica je prisustva dominantno malih pora. U komercijalnoj primeni nalaze se katalizatori sa prosečnim prečnikom pora reda veličine $6\text{-}15\text{ nm}$, uz ukupnu zapreminu pora u intervalu $0,25\text{-}0,50\text{ g/cm}^3$ [65]. Međutim, ovakva porozna struktura nije pogodna kod obrade težih sirovina, s obzirom na izražena difuziona ograničenja, pa se pominje i mogućnost većeg ili manjeg učešća i pora znatno većih dimenzija ($100\text{-}500\text{ nm}$). Ovi katalizatori su manje podložni i procesima deaktivacije, čak i u slučaju obrade najtežih sirovina [66]. Kod velikih čestica katalizatora sa malim porama je samo spoljašnja površina dostupna većim molekulima reaktanata, što bitno smanjuje aktivnost katalizatora u odnosu na teža jedinjenja prisutna u sirovini. Ovo je posebno izraženo pri obradi težih sirovina koje sadrže asfaltene i porfirinske strukture. Smanjenje difuzionih ograničenja povećanjem prečnika pora uslovljava pad specifične površine, a time i efikasnosti disperzije aktivnog metala.

Porozna struktura katalizatora ima bitnu ulogu i u prenosu toplote u katalitičkom zrnju, mehaničkim osobinama katalizatora i u tolerantnosti prema prisutnim otrovima. Visokoporozni sistemi su loši provodnici toplote, što u uslovima egzotermnih reakcija može usloviti lokalna pregrevanja i ubrzati sinterovanje zrna katalizatora. Povećanje prečnika pora uslovljava i pad mehaničke otpornosti katalizatora (otpornost na udar, abraziju, tvrdoća) kao i smanjenje gustine. Otpornost katalizatora prema metalima, izuzetno bitna pri obradi teških naftnih frakcija, takodje je zavisna od raspodele veličine prisutnih pora. Slika IX prikazuje rezultate čija logika može biti bitna za optimizaciju HDS aktivnosti i tolerantnosti katalizatora prema metalima [67].

U prisustvu malih pora postiže se visoka početna aktivnost, ali uz ograničenu toleranost prema metalima. Povećanje prečnika pora uslovljava i povećanje toleranosti prema metalima, ali istovremeno snižava aktivnost katalizatora. Pri nekoj graničnoj vrednosti prečnika pora, dolazi do izrazitog smanjenja toleranosti prema metalima, uz dalji spori pad aktivnosti.



Sl. IX Aktivnosti i tolerantnosti prema metalima pri različitim prečnicima pora (relativne vrednosti) [67]

Optimizacija porozne strukture zasniva se na pažljivom balansiranju svih navedenih poželjnih i nepoželjnih efekata, pri čemu podrazumeva primena katalizatora u određenom procesu, sa relativno dobro definisanim intervalom kvaliteta sirovina koje se prerađuju.

2.3. DEAKTIVACIJA HETEROGENIH KATALIZATORA

2.3.1. Pojam i procesi deaktivacije heterogenih katalizatora

Specifična brzina heterogene katalitičke reakcije, koja se odigrava na aktivnim centrima površine čvrstog katalizatora, postepeno opada tokom vremena i u stacionarnim uslovima vođenja katalitičkog procesa, dok kod homogenih katalitičkih reakcija ima nepromenjenu vrednost [68]. Ova pojava, poznata kao deaktivacija katalizatora, posledica je različitih hemijskih i fizičkih procesa, koji se odigravaju bilo u masi ili na površini katalizatora tokom njegovog radnog veka [69]. Ovi procesi nisu posledica primarne katalitičke reakcije i predstavljaju neželjene sekundarne reakcije i/ili transformacije. U zavisnosti od hemijskih i fizičkih osobina čvrste faze katalizatora, procesnih uslova i sastava reakcione smeše, oni se odigravaju različitim brzinama, uslovljavajući degradaciju početnih osobina katalizatora, njegove aktivnosti i selektivnosti. Deaktivacija katalizatora može biti postepena ili nagla, nepovratna ili povratna, u zavisnosti od kinetike i prirode procesa koji je uslovljavaju. Pojave deaktivacije mogu se po prirodi procesa koji ih uzrokuju podeliti u dve osnovne grupe: trovanje i starenje.

2.3.1.1. Trovanje katalizatora

Pod pojmom trovanja katalizatora u širem smislu obuhvaćene su sve pojave deaktivacije koje su posledica hemijskih procesa na površini katalizatora. Trovanje je najčešće posledica jake, kompetitivne hemisorpcije nečistoća prisutnih u reakcinoj smeši na aktivnim centrima na površini, uz značajno smanjenje aktivnosti i/ili selektivnosti katalizatora. Otrovi mogu biti "stalni" (ireverzibilni) ili "privremeni" (reverzibilni). Pored toga katalitički otrovi mogu biti "selektivni" ili "neselektivni". Jaka hemisorpcija proizvoda reakcije može takodje izazvati pad katalitičke aktivnosti, poznat kao samotrovanje. U katalitičkim reakcijama ugljovodonika dolazi najčešće do taloženja koksa na površini, ugljeničnih naslaga siromašnih vodonikom, nastalih u paralelnim neželjenim reakcijama. U zavisnosti od stadijuma geneze samog koksa različiti su i mehanizmi njegovog delovanja, od trovanja pri hemisorpciji lakih ugljovodonika na nukleofilnim aktivnim centrima, do fizičkog blokiranja površine naslagama visokomolekularnih jedinjenja.

2.3.1.2. Starenje katalizatora

Starenje katalizatora obuhvata prvenstveno različite fizičke promene polazne strukture, koje se odigravaju tokom njegovog rada. U ove promene ubrajaju se fazne transformacije i segregacija faza, narušavanje porozne strukture katalizatora,

sinterovanje, aglomeracija kristalita metala u katalizatorima tipa metal-nosač, kao i gubitak aktivne komponente isparavanjem. Reakcije u čvrstoj fazi, koje se odigravaju na površini ili u masi katalizatora, predstavljaju jedan od hemijskih uzroka procesa starenja katalizatora.

Fazne transformacije bilo aktivne komponente ili nosača katalizatora jedan su od najčešćih fizičkih uzroka promene aktivnosti i selektivnosti katalizatora [70]. Komponente katalitičkog sistema u užem smislu po pravilu imaju visoko defektnu strukturu, često ih čine metastabilne forme koje se upravo karakterišu visokom katalitičkom aktivnošću, ali su takvi oblici istovremeno i skloni faznim transformacijama u smislu nastanka stabilnijih kristalnih oblika [71]. Primer ovakve transformacije je rekristalizacija metastabilne forme γ -Al₂O₃, kao jednog od najčešćih nosača katalizatora, u stabilnu α -modifikaciju [72]. Proces teče uz nukleaciju nove faze, nakon čega sledi faza rasta kristala nove faze. Sličan primer je i proces rekristalizacije amornog SiO₂, takodje čestog nosača ili komponente katalitičkog sistema, u stabilnije forme α -kvarca ili α -kristobalita [73]. Posledice rekristalizacije nosača mogu biti višestruke, kako u pogledu smanjenja aktivnosti i selektivnosti, tako i stabilnosti i mehaničke otpornosti katalizatora.

Uticaj faznih promena na osnovne katalitičke osobine je višestruk, direktan i/ili indirektan. Pod direktnim uticajem podrazumevaju se promene osobina samih aktivnih centara, a pod indirektnim uticajima podrazumevaju se one promene koje posredno utiču na smanjenje katalitičke aktivnosti, bilo izmenom specifične interakcije između aktivne komponente i nosača, ili promenom teksturalnih osobina, mehaničke i termičke stabilnosti katalizatora. Nova faza u sistemu može sama po sebi imati manju mehaničku otpornost, a takodje formiranje kristalita u prethodno nekristalnom materijalu može povećati krutost materijala i usloviti njegovu manju mehaničku otpornost na udar. Promene u termičkim koeficijentima širenja nastankom novih faza čine katalizator osetljivijim na toplotne promene, uslovljavajući istovremeno promenu u režimu prenosa toplote u zrnju katalizatora.

Promene teksturalnih osobina (specifične površine, poroznosti i porozne strukture) teku po pravilu paralelno sa procesom rekristalizacije ili fazne transformacije komponenti katalitičkog sistema u užem smislu, a redje se odigravaju i nezavisno od njih.

Segregacija faza na površini katalizatora dovodi do promene hemijskog sastava kontaktne površine, što se na različite načine može odraziti na aktivnost, selektivnost ili osetljivost katalizatora na trovanje. Tako na primer, u slučaju bimetalnog katalizatora Ni, Ir/ Al₂O₃, segregacija iridijuma na površini katalizatora povećava osetljivost ovog katalizatora na trovanje sumporom.

Gubitak aktivne komponente iz sistema jedan je od uzroka starenja katalizatora koji uslovljava i promenu njegovog sastava. Aktivna komponenta se najčešće gubi putem sublimacije, posebno u uslovima pregrevanja delova katalitičkog sloja (*hot spots*), do kojih dolazi pri poremećajima hidrodinamike reaktorskog sistema. Isparljivi oblici mogu biti prisutni i u polaznoj strukturi katalizatora, a mogu i nastati kao rezultat poremećaja polazne strukture bilo po mehanizmu trovanja ili starenja katalizatora. Oni

mogu biti odneti strujom gasa, ili se mogu deponovati u samom reaktoru u regionima niže temperature. Osetljivost katalizatora na ovaj oblik deaktivacije znatno je uslovljena metodom sinteze katalizatora, kao i uslovima samog rada u reaktoru ili tokom procesa regeneracije (oscilacije temperature, priroda gasne faze). Primeri ovakvih promena su sublimacija MoO_3 (temperatura topljenja 795°C) iz molibdenskih katalizatora za HDS; sublimacija fosfora iz $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ katalizatora.

Sinterovanje, po definiciji aglomeracija i rast kristalita pod dejstvom povišene temperature, jedan je od čestih uzroka smanjenja katalitičke aktivnosti. Sinterovanje je praćeno smanjenjem specifične površine i poroznosti materijala. Sinterovanje se može odigravati kako u smislu rasta kristalita aktivne komponente na nosaču, tako i u smislu promena u samoj teksturi nosača, odnosno ukupnog katalitičkog zrna. U prvom slučaju dolazi do smanjenja stepena disperznosti aktivne komponente i aktivne površine, pa time i direktnog uticaja na ukupnu katalitičku aktivnost. Medjutim, pri tome može doći i do izmene u strukturi aktivnih centara, kao dodatnog faktora koji uslovljava degradaciju početnih katalitičkih osobina. U drugom slučaju, kada je proces sinterovanja zahvatio celo katalitičko zrno, uslovljavajući smanjenje ukupne površine sistema i izmenu porozne strukture, pad aktivnosti posledica je i smanjenja raspoložive kontaktne površine, ali i "zarobljavanja" dela aktivne faze u sinterovanoj masi nosača.

Fizički i hemijski procesi deaktivacije mogu se odigravati nezavisno, ali su oni najčešće međusobno povezani i uslovljeni, što mehanizam deaktivacije čini posebno složenim. Kinetika hemijskih transformacija koje mogu biti uzrok deaktivacije katalizatora zavise od fizičkog stanja komponenti katalizatora. S druge strane, hemijske promene koje se odigravaju u katalizatoru mogu da iniciraju i ubrzaju paralelene fizičke promene pojedinih faza u katalizatoru. Termička deaktivacija katalizatora teško se može odvojiti od hemijske deaktivacije, pošto su procesi sinterovanja, segregacije faza, faznih promena, stvaranja legura i interakcije aktivne komponente i nosača, koji se odigravaju na povišenim temperaturama po pravilu praćeni i odredjenim hemijskim reakcijama. Brzina deaktivacije katalizatora po oba opšta mehanizma, - trovanja i starenja - zavisi od brojnih faktora:

- procesnih uslova (visina radne temperature, temperaturne oscilacije, pritisak, režim rada, prostorna brzina, hidrodinamika sistema);
- sastava reakcione smeše;
- hemijskog sastava i strukture katalizatora (aktivna komponenta, promotori, nosač);
- uslova pripreme katalizatora.

Priprema katalizatora, kao čvrstih višekomponentnih i višefaznih sistema, posebno je značajna za stabilnost i hemijsku otpornost u njihovoj daljoj primeni. Svaka etapa u složenom postupku pripreme katalizatora, od izbora prekursora i postupka sinteze osnovne katalitičke mase, preko termičkog tretmana (uslovi sušenja i kalciniranja), do procesa aktiviranja (izbor atmosfere i temperaturni režim) može da utiče na podložnost katalizatora fizičkim i hemijskim promenama.

Katalizatore po pravilu čine metastabilne faze, koje se upravo karakterišu visokom katalitičkom aktivnošću, koje su nestabilne i sklone faznim promenama,

posebno u uslovima povišene temperature. Visokodefektne strukture, razvijenost površine i time visoka površinska energija ovih čvrstih sistema, visok stepen disperznosti su faktori koji ove sisteme čine po pravilu osetljivim i sklonim relativno brzim promenama.

2.3.2. Značaj proučavanja procesa deaktivacije

Trajnost nekog katalizatora, određena stabilnom aktivnišću i selektivnošću u procesnim uslovima, jedna je od najvažnijih osobina koja značajno utiče na ekonomičnost njegove industrijske primene. Ispitivanja fenomena deaktivacije, njenih uzroka, mehanizama i kinetike zbog toga imaju jedno od ključnih mesta u industrijskoj katalizi. Pored toga, proučavanje procesa deaktivacije katalizatora ima i duge aspekte. Poznavanje mehanizma deaktivacije je neophodna osnova razvoja novih, stabilnijih i aktivnijih katalitičkih sistema, odnosno projektovanja stabilnih katalitičkih sistema na bazi egzaktnog definisanja procesa deaktivacije. Ispitivanje procesa deaktivacije doprinosi i fundamentalnom upoznavanju fenomena katalize.

U slučaju bitnih promena aktivnosti i selektivnosti katalizatora u određenom proizvodnom ciklusu neophodno je odlučiti ili o zameni katalizatora ili o njegovoj regeneraciji, pri čemu je poznavanje uzroka deaktivacije ključno za pravilno opredelenje. Proces regeneracije je bitan ne samo u praktičnom pogledu obnavljanja potrebnog nivoa aktivnosti katalizatora, već i u definisanju osnovnih uzroka njegove deaktivacije.

2.3.3. Deaktivacija i regeneracija katalizatora za HDS

Katalizatori za HDS, kako je napred rečeno, prema prirodi procesa koji katalizuju spadaju u grupu visokootpornih katalizatora prema klasičnim otrovima. Radni vek ovih katalizatora je nekoliko godina, uz stabilnu aktivnost (stepen konverzije 70-90%) i pri visokim koncentracijama otrova [1, 74], što je verovatno jedan od razloga znatno manje zastupljenosti istraživanja u oblasti deaktivacije HDS katalizatora u naučnoj literaturi. Naučna literatura koja se bavi ovom oblašću uglavnom potvrđuje formiranje koksa i metalnih naslaga kao mogućih uzroka deaktivacije katalizatora [13, 14]. Znatno manji broj istraživanja se bavi problemima starenja katalizatora, iako ova problematika dobija u aktuelnosti zbog oštrijih uslova rada neophodnih u obradi težih sirovina.

Brzina i tip deaktivacije zavise od osobina sirovine, strukturnih karakteristika katalizatora, tipa katalitičkog reaktora, procesnih uslova itd. U komercijalnim uslovima gubitak katalitičke aktivnosti se delimično može kompenzovati povišenjem radne temperature, do postizanja maksimalno projektovane vrednosti za određeno reaktorsko postrojenje. Na osnovu tipičnog temperaturnog profila mogu se identifikovati različiti režimi deaktivacije tokom rada katalizatora: brza deaktivacija prvenstveno uslovljena stvaranjem naslaga koksa, praćena sporom postepenom deaktivacijom usled formiranja naslaga metala i starenja, a na kraju brza deaktivacija usled začepljenja pora [75]. Kada se dostigne kritična radna temperatura, proces se prekida i katalizator se ili regeneriše ili zamenjuje, pri čemu odluka zavisi od preovladjujućeg mehanizma procesa deaktivacije. Deaktivacija može da se odrazi i na promenu selektivnosti procesa, što ilustruju

zapažanja da pad aktivnosti u reakcijama HDS može biti praćen porastom aktivnosti u reakcijama hidrokrekinga i razgradnje jedinjenja azota (HDN) [5].

Brzina formiranja naslaga koksa i metala zavisi od osobina sirovine i raste sa srednjom molekulskom masom sirovine. Deaktivacija koksom spada u reverzibilan tip deaktivacije, s obzirom da se uobičajenim postupcima regeneracije u oksidacionoj atmosferi može u velikoj meri povratiti prvobitna aktivnost. Stvaranje naslaga metala i metalnih sulfida je dominantno ireverzibilna deaktivacija, iako se primenom posebnih, nestandardnih postupaka može izvršiti delimična regeneracija. Fizička adsorpcija velikih molekula na površini katalizatora, koja rezultuje u blokiranje aktivnih centara i začepljenje pora, kao i klasično trovanje, uslovljeno hemisorpcijom molekula sirovine na aktivnim centrima katalizatora, predstavljaju uglavnom reverzibilne oblike deaktivacije. Gubitak aktivnosti uzrokovan rastom kristala, sinterovanjem i drugim fizičkim i hemijskim promenama u čvrstoj fazi katalizatora predstavljaju ireverzibilan proces deaktivacije [5].

2.3.3.1. Deaktivacija koksom

U katalitičkim reakcijama ugljovodonika stvaranje koksa predstavlja najčešći uzrok deaktivacije katalizatora. Pod koksom se podrazumeva svako ugljovodonično jedinjenje deficitarno vodonikom. Ova jedinjenja nastaju u paralelnim, neželjenim reakcijama samih ugljovodoničnih reaktanata. Struktura koksa slična je grafitu i polikristalnog je karaktera. Deponovanje koksa ima višestruko negativno dejstvo na tok osnovnog katalitičkog procesa:

- stvaranje koksnog depozita na površini katalizatora direktno utiče na smanjenje aktivnosti i selektivnosti katalizatora putem blokiranja aktivnih katalitičkih centara;
- uklanjanje koksa putem postupka regeneracije zahteva prekid procesa i promenu procesnih parametara, pa učestale regeneracije kontinualan proces prevode u diskontinualan, što povećava troškove procesa;
- promena procesnih parametara uslovljena regeneracijom, uz neophodnu oksidacionu atmosferu za sagorevanje koksnih naslaga, pospešuje strukturne promene samog katalizatora i ubrzava njihovo starenje.

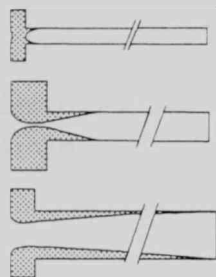
Poznato je da se depozit koksa u procesima HDS pojavljuje već u početnim fazama rada, dok se metalni depoziti (V, Ni, Ti, Fe i dr.) javljaju tokom duže eksploatacije katalizatora. Prema mnogim ispitivanjima [13, 14] koks se akumulira u količini od preko 20 mas.% od mase katalizatora već tokom prvih nekoliko sati rada, što dovodi do značajnog smanjenja polazne specifične površine. Katalizator može pokazati pseudoravnotežno stanje aktivnosti i tokom nekoliko meseci eksploatacije uprkos velikoj količini koksa koja je nastala tokom ranih stadijuma eksploatacije. Stoga se deponovanje koksa i ne smatra kritičnim pri obradi lakših sirovina, pošto se uspostavlja ravnoteža u nastanku i razgradnji koksa u uslovima procesa [76].

Depoziti koksa na površini HDS katalizatora predstavljaju kompleksnu smešu jedinjenja koja sadrže: C, H, N, S i O u količini koja zavisi od sirovine i procesnih uslova. Visoka molekulska masa polinuklearne aromatične strukture odgovorna je za

značajno povećanje koksa na katalizatoru. Appleby i sar. [77] posmatrali su seriju aromatičnih struktura i primetili značajan porast formiranja koksa sa porastom molekulske mase. Dodatak još jednog prstena ima znatan efekat na formiranje koksa, ali se tu pojavljuju i drugi razlozi sem porasta molekulske mase. Ovi autori su primetili interakciju aromatičnih struktura sa korišćenim silika-alumina katalizatorom uslovljenu transferom protona sa katalizatora do aromatičnog prstena i elektrona iz prstena do katalizatora.

Čitav niz autora [13, 77] utvrdili su da je svaka olefinska i aromatska struktura potencijalni prekursor formiranja koksa. S obzirom da sirovine koje se preradjuju HDS procesima ne sadrže sva aromatska i olefinska jedinjenja utvrđeno je da su najverovatniji prekursori stvaranja koksa aromati i heteroaromati nižih molekulskih masa. Absi-Halabi i sar. [13] predložili su model deaktivacije nagomilavanjem asfaltena na katalizatoru koji se parcijalno ne redukuju pri uslovima procesa, već se kompletno konvertuju u smole, koje se dalje konvertuju u poliaromate i aromate.

Heterociklična jedinjenja azota, prisutna u sirovini, imaju takodje značajnu ulogu u formiranju koksnih naslaga. Bazni karakter ovih jedinjenja i prisustvo Lewis-ovih kiselih centara na površini katalizatora pretpostavka su katalitičkog karaktera formiranja koksnih naslaga reakcijom ovih jedinjenja. Značajno povećanje odnosa N/C u koksnim naslagama u odnosu na sirovinu potvrđuje ovakvu pretpostavku [78].



Sl. X Uticaj veličine pora na intenzitet blokiranja porozne strukture naslagama koksa [5]

Intenzitet blokiranja porozne strukture naslagama koksa zavisi i od porozne strukture. Male pore blokiraju se već u početnim periodima rada, pri čemu se koks taloži najvećim delom na spoljašnjoj površini čestice (slika X). Kod pora većih dimenzija, blokiranje je postupnije i manifestuje se u stabilnoj katalitičkoj aktivnosti tokom dužeg perioda.

2.3.3.2. Deaktivacija deponovanjem metala

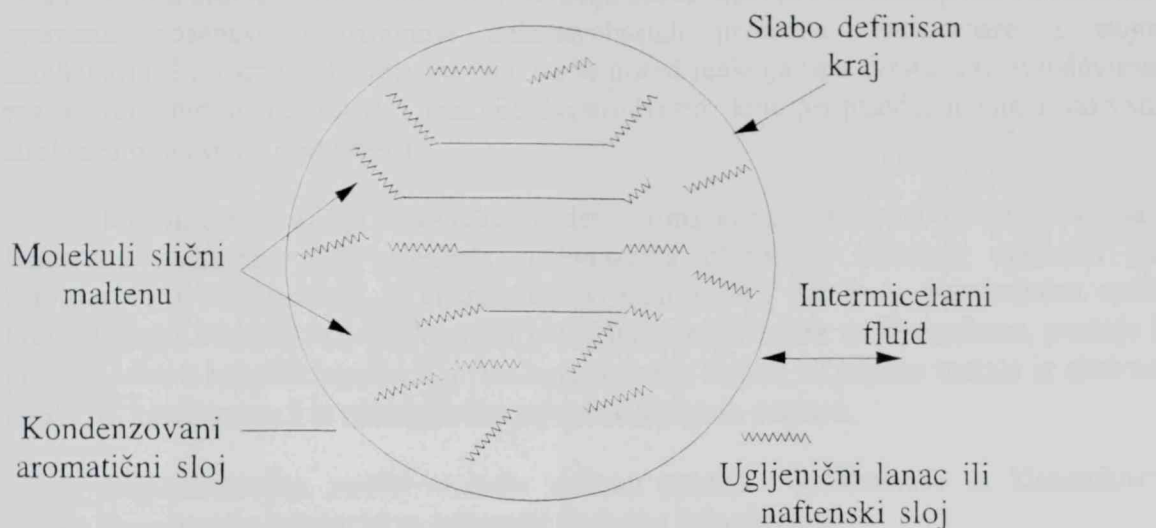
Depoziti metala na površini katalizatora stvaraju se ako su metali prisutni u sirovini koja se preradjuje. U slučaju malih količina metala, u lakim derivatima nafte, proces deaktivacije teče sporo, a u slučaju ekstremno velikih količina metala dolazi do naglog gubitka aktivnosti ili čak do trenutne deaktivacije, pri čemu je moguća samo zamena katalizatora.

Kod teških naftnih frakcija proces deaktivacije najvećim delom je uslovljen taloženjem vanadjuma, nikla i gvoždja, koji su prisutni u porfirinskim strukturama u

frakciji asfaltena. S obzirom na veličinu molekula porfirina, značajna su difuziona ograničenja i time i ograničena brzina penetracije čak i u veće pore katalizatora. Deaktivacija je zbog toga najvećim delom uslovljena blokiranjem porozne strukture naslagama sulfida metala, često kombinovanim sa naslagama koksa na površini čestice katalizatora. Vanadijum je izrazit otrov za HDS katalizatore, pošto selektivno blokira najaktivnije centre i već pri sadržaju od 1 mas% potpuno blokira sinergetski efekat promotora u katalizatoru [79].

Kod frakcija dobijenih likvefakcijom uglja prisutni su gvoždje, magnezijum, titan i kalcijum. Alkalni i zemnoalkalni metali koji mogu biti prisutni u sirovini takodje su katalitički otrovi [80].

Prirodu jedinjenja nikla i vanadijuma u nafti proučavali su Larson i Beuther [81], kao i Dickie i Yen [82]. Smatra se da su metali u frakciji asfaltena prisutni kao organometalna jedinjenja, asociрана u obliku struktura sličnih micelama (slika XI).



Sl. XI Šematski prikaz micela u frakciji asfaltena [65]

Depozit koksa i metalnih sulfida uslovljava gubitak katalitičke aktivnosti hemijskom modifikacijom i fizičkim blokiranjem pora i međuprostora u sloju katalizatora. Problem deaktivacije naslagama metala posebno je izražen kod obrade ostataka, koji imaju visok sadržaj organometalnih jedinjenja. Radi ilustracije, sadržaj Ni+V u ovim frakcijama je reda veličine od 100 ppm, dok teško gasno ulje dobijeno iz ovog ostatka sadrži samo 1 ppm.

2.3.3.3. Regeneracija katalizatora

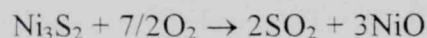
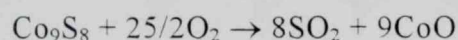
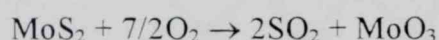
Primaran cilj procesa regeneracije je obnavljanje početne aktivnosti deaktiviranog katalizatora. Regeneracija katalizatora za HDS praktikuje se više decenija, ali ipak spada u najmanje istraženu oblast. U primeni su oksidativni postupci regeneracije, prvenstveno usmereni na uklanjanje koksni naslaga putem kontrolisanog sagorevanja. Ovi postupci su veoma efikasni u slučaju kada je taloženje koksa jedini uzrok deaktivacija, pri čemu se može očekivati vrlo visok stepen obnavljanja aktivnosti

katalizatora. Međutim, u slučajevima intenzivnijeg trovanja i formiranja naslaga metala na katalizatoru, ovi klasični regeneracioni postupci moraju biti praćeni i neoksidativnim postupcima.

Oksidativni postupci regeneracije zasnivaju se na upotrebi kiseonika, razblaženog azotom i/ili vodenom parom, iako se u literaturi pominju i mogućnosti primene CO₂, vodene pare, N₂O i O₃ [5]. Pri izvodjenju ovih postupaka treba imati u vidu da se katalizator na povišenoj temperaturi u reaktoru u kontaktu sa vazduhom ponaša kao piroforan materijal, što zahteva izuzetnu pažnju i postupnost u izvodjenju procesa regeneracije, kako bi se izbegle nekontrolisane promene temperature u sloju katalizatora. Posebno su kritični početni stupnjevi regeneracije, pri čemu treba imati u vidu egzotermnost svih oksidativnih reakcija u sistemu, kako sagorevanja samog koksa tako i oksidativnih promena prethodno sulfidovane aktivne strukture katalizatora. Pored ovih neminovnih promena u strukturi aktivne faze katalizatora u kontaktu sa oksidacionom atmosferom, proces regeneracije može usloviti i niz neželjenih strukturnih promena, posebno u uslovima nekontrolisanih promena temperature u sloju katalizatora. Pri tome treba imati u vidu da se pored reakcija tipa čvrsto-gas, u uslovima regeneracije mogu odigravati i reakcije čvrsto-čvrsto, koje po pravilu menjaju aktivnu strukturu u nepoželjnom smeru.

Mehanizam reakcija kiseonika sa depozitima koksa zavisi od strukture koksa. Jedan od najkompletnijih pregleda mehanizama oksidacije koksnog depozita na katalizatoru i oksidativnih promena samog katalizatora dat je u preglednom radu Furimsky-og i Massoth-a [5]. Pored direktne interakcije koksa sa kiseonikom, postoje i pretpostavke o katalitičkom mehanizmu sagorevanja koksa, uz učešće metala iz aktivne strukture katalizatora i iz metalnih depozita kao aktivnih centara.

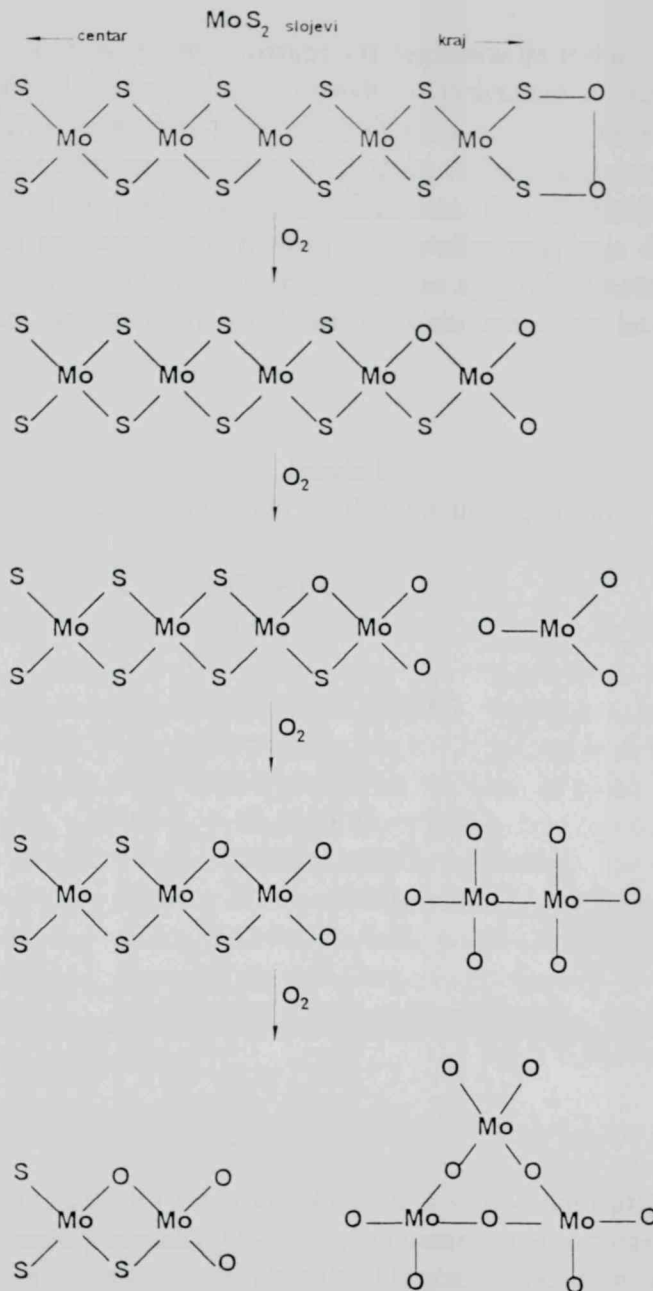
Pojednostavljen model reakcija aktivne strukture katalizatora sa kiseonikom tokom regeneracije mogao bi se prikazati sledećim jednačinama:



Znatno komplikovanija struktura aktivne faze, kako je prethodno naglašeno, čini proces oksidacije izuzetno složenim, pri čemu postoje samo pretpostavke o mehanizmu promena u aktivnoj strukturi. Jedan od predloženih mehanizama (slika XII) ukazuje na mogućnost postojanja tri reakcione zone u aktivnoj strukturi molibdenske faze: a) spoljašnja zona, koja sadrži strukturu sličnu MoO₃, koji u interakciji sa nosačem može formirati polaznu polioksidnu formu, ili pak reagovati sa nosačem uz nastanak Al₂(MoO₄)₃; b) intermedijarna zona koju čini Mo(+4)O/Mo(+4)S, po karakteru slična blokovskoj strukturi MoS₂; c) unutrašnja zona neproreagovalih blokova MoS₂.

Međutim, ispitivanja toka reoksidacije sulfidovanih HDS katalizatora metodama termijske analize pokazuju mnogo složenije profile reoksidacije, koji se mogu protumačiti prisustvom više sulfidnih struktura kako molibdena tako i metala-promotora [5].

Uklanjanje depozita koksa sa deaktiviranog katalizatora primenom postupaka regeneracije sa kiseonikom je mnogo češće proučavano u literaturi od regeneracije



Sl. XII Mehanizam oksidacije blokova MoS₂ tokom oksidativne regeneracije

primenom vodene pare ili CO₂. Posebno malo podataka se može naći o interakciji vodene pare sa aktivnom strukturom katalizatora, bilo da se ona primenjuje kao

sredstvo za razblaživanje kiseonika ili kao neposredan regeneracioni agens. Kao neželjeni prateći efekat primene vodene pare pominje se mogućnost promene u strukturi katalizatora, kao i gubitak dela aktivne faze stvaranjem isparljivih jedinjenja [83, 84]. U tom kontekstu interesantno je napomenuti i istraživanja uticaja vodene pare tokom postupka pripreme katalizatora, koja ukazuju da prisustvo pare ne utiče bitno na stepen disperznosti oksida molibdena na nosaču, ali utiče na prirodu vrsta molibdena prisutnih na površini $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [48].

U zaključku o oksidativnim postupcima regeneracije treba naglasiti da su skoro sve moguće reakcije u sistemu, pojednostavljeno prikazane u tabeli I, egzotermnog karaktera (izuzetak je praktično termoneutralna reakcija 6). Ova činjenica posebno podvlači značaj kontrole temperature u sistemu tokom regeneracije i održavanja temperaturnog režima u projektovanim granicama. Sa povišenjem temperature u sistemu intenziviraju se i reakcije u čvrstoj fazi katalizatora, koje dovode do promene strukture i teksture sistema i time i do trajne izmene njegovih katalitičkih osobina. Ovo čini proces regeneracije izuzetno kritičnim u smislu mogućeg intenziviranja starenja katalizatora.

Tabela I
Moguće reakcije tokom oksidativne regeneracije

1.	$\text{C} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}$
2.	$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$
3.	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$
4.	$\text{H}_{\text{org}} + 1/4 \text{O}_2 = 1/2 \text{H}_2\text{O}$
5.	$\text{S}_{\text{org}} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$
6.	$\text{N}_{\text{org}} + 1/2 \text{O}_2 = \text{NO}$
7.	$\text{MoS}_2 + \text{O}_2 = \text{MoO}_3 + 2 \text{SO}_2$
8.	$\text{Co}_9\text{S}_8 + 25/2 \text{O}_2 = 8 \text{SO}_2 + 9 \text{CoO}$
9.	$\text{Ni}_3\text{S}_2 + 7/2 \text{O}_2 = 2 \text{SO}_2 + 3 \text{NiO}$
10.	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
11.	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$
12.	$\text{Me}_x\text{S} + (1+y/2) \text{O}_2 = \text{Me}_x\text{O}_y + \text{SO}_2$

Me = V, Ni, Fe

Neoksidativni postupci regeneracije nisu u standardnoj primeni i u literaturi o njima ima relativno malo podataka. Ovi postupci usmereni su prvenstveno na uklanjanje naslaga metala, koje se ne mogu ukloniti klasičnim oksidativnim postupcima. U literaturi se pominju abrazivni postupci, ekstrakcija sa pogodnim rastvaračima, nadkritična ekstrakcija, tretman sa organskim reagensima u cilju stvaranja kompleksnih jedinjenja rastvornih u vodi, magnetna separacija i dr. Ove metode imaju veoma ograničenu primenu pri regeneraciji katalizatora za obradu teških frakcija [5].

Cilj svakog procesa regeneracije je potpuno obnavljanje početne aktivnosti katalizatora. Medjutim, može se reći da je to idealizovan pristup, pošto u realnosti svaki

ciklus regeneracije/aktivacije/rada u procesu, u manjoj ili većoj meri, utiče na smanjenje aktivnosti u odnosu na onu kod svežeg katalizatora. Promene fizičkih i hemijskih osobina katalizatora tokom ponovljenih ciklusa (struktura i disperzija aktivnih centara na nosaču, struktura nosača, razvijenost površine, porozna struktura, veličina i oblik čestica, mehaničke osobine) neposredno ili posredno utiču na ponašanje katalizatora u određenim procesnim uslovima. Hemijske promene komponenata katalizatora tokom regeneracije moraju se odraziti i na druge fizičke osobine sistema, kao što su gustina, toplotni kapacitet, toplotna provodljivost, a koje imaju povratni uticaj na promene u difuzionim karakteristikama zrna katalizatora.

Najznačajniji parametri koji mogu uticati na promene katalitičkih osobina tokom same regeneracije su temperatura i sastav gasne smeše koja se koristi u oksidativnim procesima. Neposredan uticaj uslova regeneracije na starenje katalizatora može se proučavati pod uslovom konstantnih prethodnih uslova rada određenog katalizatora u procesu, pa su ova proučavanja dominantno vezana za laboratorijsku simulaciju procesa. U realnim uslovima, u procesnom postrojenju u dužem vremenskom periodu rada, uz promenljivost sastava sirovine i varijacije procesnih parametara, veoma je teško utvrditi uzroke starenja katalizatora i nezavisno definisati uticaj pojedinih faktora tokom samog rada katalizatora i procesa regeneracije koji sledi. Upravo ovo i čini ispitivanja uzroka i mehanizma starenja izuzetno složenim

2.3.3.4. *Strukturne i teksturalne promene tokom rada i regeneracije katalizatora*

Priroda i intenzitet strukturnih i teksturalnih promena, a time i brzina starenja HDS katalizatora, zavise od brojnih faktora kao što su osobine sirovine koja se preradjuje, procesni uslovi, dužina rada katalizatora u procesu, uslovi i broj ciklusa regeneracije, tip katalitičkog reaktora, hemijske i fizičke osobine samog katalizatora. Svi ovi faktori su medjusobno povezani, pošto osobine sirovine uslovljavaju i izbor katalizatora i radnih uslova u određenom procesu, što se zatim odražava i na mehanizam i brzinu deaktivacije, a time i na tip i učestalost ciklusa regeneracije. Samim tim je i veoma teško posmatrati i oceniti pojedinačno uticaj svakog faktora na strukturne i teksturalne promene katalizatora, posebno u realnom industrijskom postrojenju. Ipak ćemo u sledećem pregledu relativno oskudnih literaturnih podataka u ovoj oblasti pokušati da analiziramo značaj pojedinih faktora tokom rada i regeneracije u ubrzanom starenju katalizatora.

Priroda sirovine, pored uticaja na stepen deaktivacije putem intenziteta taloženja koksa i metalnih naslaga, odražava se i na promene teksturalnih osobina. Pri obradi teških sirovina pominju se i podaci o smanjenju polazne površine katalizatora od 88%, dok se kod lakših sirovina, bez značajnijeg sadržaja metala zapaža pad od oko 20% [85]. Drugi autori navode podatak o smanjenju površine od 3-30% u zavisnosti od prirode sirovine koja se obradjuje [86]. Promene površine praćene su i promenom porozne strukture, pri čemu se navode podaci o gubitku pora u intervalu 7-14 nm [87]. Medjutim, pri obradi teških sirovina može doći i do pomeranja raspodele pora prema manjim prečnicima, što se tumači uticajem metalnih depozita [66].

Termička stabilnost katalizatora jedna je od najznačajnijih karakteristika za njegovu dugotrajnu primenu. Više radne temperature, neophodne u obradi težih

sirovina nesumnjivo utiču na ubrzano starenje katalizatora, ali se ovi uticaji teško mogu posmatrati odvojeno od procesa trovanja, taloženja koksa i brojnih drugih faktora u realnom sistemu. U ovim uslovima zapažena je migracija Mo, Co i Ni u zrnju katalizatora, promena površinske koncentracije i oksidacionog stanja aktivnih vrsta, posebno pri povećanoj koncentraciji jedinjenja kiseonika u sirovini [88]. U oštrijim uslovima rada, posebno pri obradi ostataka i sirovina dobijenih likvefakcijom uglja, zapaža se sinterovanje nosača i/ili aktivne faze katalizatora [89], uz nešto izraženiju stabilnost katalizatora na bazi kobalta kao promotora [90]. Pri tome treba posebno ukazati na mogućnost neuniformnosti temperature u sloju katalizatora i stvaranje „tačkaka pregrevanja“. U literaturi ima podataka o nastanku neporoznih blokova u sloju katalizatora i pri obradi srednjih destilata, uz izmenu hidrodinamike celog reaktorskog sistema i formiranje tačkaka pregrevanja kao uzročnika ubrzanog starenja katalizatora [91, 92]. Duža upotreba u procesu, čak i pri relativno umerenim temperaturama pri obradi lakših frakcija, dovodi do bitnih izmena porozne strukture, mehaničkih osobina, kiselosti površine i distribucije aktivnih metala u zrnju katalizatora [93]. Interesantni su i podaci o većoj termičkoj stabilnosti HDS katalizatora u redukcionoj sredini u samom procesu, u odnosu na oksidacionu sredinu tokom procesa pripreme i regeneracije [94]. Medjutim, treba reći da su u celini literaturni podaci o termičkoj stabilnosti katalizatora u procesnim uslovima ipak oskudni i uglavnom kvalitativnog karaktera, dok su mnogo brojnija istraživanja usmerena na uticaj temperature tokom procesa pripreme katalizatora. Iako nisu neposredno vezana za procesne uslove, ova istraživanja imaju velik značaj u razumevanju mehanizma starenja katalizatora, posebno imajući u vidu oksidacionu sredinu tokom regeneracije.

Visina temperature je bitan faktor i u formiranju aktivne strukture tokom pripreme katalizatora. Mnogi autori [26, 37, 38, 39] ukazuju da prekoračenje optimalne temperature za određen tip katalizatora može da dovede do poremećaja u disperznosti aktivne faze na površini nosača, koja iz monoslojne prelazi u višeslojnu [25]. Formiranje neaktivne faze $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ je krajnja konsekvencija primene neadekvatne temperature termičkog tretmana tokom pripreme katalizatora. Optimalna temperatura kalcinisanja zavisi od hemijskog sastava katalizatora i primenjenog postupka sinteze. Pominje se podatak da sadržaj kobalta kao promotora bitno utiče na termičku stabilnost katalizatora; pri niskim sadržajima ovog promotora katalizator je izrazito osetljiv na promene temperature kalcinisanja, dok pri višim sadržajima dolazi i do porasta aktivnosti u uslovima kalcinisanja i na temperaturama iznad $500\text{ }^\circ\text{C}$ [95]. Interesantno je i zapažanje ovih autora da pri kalcinisanju na visokim temperaturama (iznad $850\text{ }^\circ\text{C}$) može doći i do porasta aktivnosti katalizatora usled slabljenja interakcije između aktivne faze i nosača, uz istovremeno značajno sinterovanje nosača. Poredjenjem termičke stabilnosti katalizatora na bazi različitih promotora, Lopez Agudo i sar. [96] konstatuju da su katalizatori na bazi nikla znatno osetljiviji na visinu temperature kalcinisanja od onih na bazi kobalta.

Značaj stabilne kristalne strukture nosača za aktivnost katalizatora za HDS istakli su još Nahin i Huffman [97], smatrajući da je pad aktivnosti uslovljen progresivnom degradacijom strukture polazne $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ uz rast kristalita i narušavanje mikrostrukture nosača. De Beer i sar. [98] su zapazili smanjenu aktivnost katalizatora pripremljenih na γ - i η -aluminu, pri koncentraciji oksida molibdena višoj od 10%. Ova pojava praćena je smanjenjem površine katalizatora. Parekh i Weller [70] su takodje

zapazili da na povišenim temperaturama kalcinisanja ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) dolazi do intenzivnog sinterovanja i rekristalizacije nosača u $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorima, kao i sposobnost pojedinih jona da stabilišu sistem inhibiranjem faznih transformacija. Ovo se tumači stabilizacijom defekta strukture, kao osnovnog uzročnika procesa strukturnih transformacija. Rezultati proučavanja sistema $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, prema Svinivasan-u i sar. [99], ukazuju da do intenzivnog sinterovanja i narušavanja mikrostrukture dolazi pri temperaturi višoj od $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Proces je praćen difuzijom MoO_3 kroz strukturu nosača i gubitkom ove komponente usled intenzivnijeg isparavanja na datoj temperaturi. Ispitivanja drugih autora ukazuje da mehanizam difuzije pri sinterovanju utiče bitno na krajnji efekat ovog procesa, pri čemu je visina temperature bitan faktor koji diktira mehanizam prenosa mase u sistemu [100].

Postoje indicije da prisustvo oksida molibdena na površini $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ubrzava proces sinterovanja i faznu transformaciju polaznog oblika u stabilnu α -modifikaciju u intervalu nešto viših temperatura od $925\text{-}950^{\circ}\text{C}$ [2]. Ove nepoželjne transformacije praćene su porastom veličine kristalita nosača. Ratnasamy i sar. [57] su, u cilju razjašnjavanja uloge kobalta kao promotora, utvrdili da oksidi molibdena i kobalta utiču na fazne transformacije polazne $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u stabilniji δ - i θ -oblik na različit način. Prisustvo Mo(VI) -oksida ubrzava ovu transformaciju, snižavajući energiju aktivacije fazne transformacije. Prisustvo oksida kobalta u sistemu usporava ovaj proces kristalizacije alumine. Pretpostavlja se da dolazi do ugradjivanja Co^{2+} jona u rešetku Al_2O_3 uz formiranje područja "sličnog spinelu", usled čega dolazi do stabilizacije nosača u odnosu na strukturne promene. Zbog toga se promotorno delovanje kobalta ogleda u sprečavanju nukleacije nove faze i rasta kristalita nosača, što bi bilo ubrzano u prisustvu oksida molibdena, naročito tokom kalcinacije katalizatora pre aktiviranja sulfidovanjem. Efekat temperature kalcinacije do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ na oksidni oblik $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatora je prema Stanislaus-u i sar. [24] neznan. Ali, pri višim temperaturama dolazi do gubitka specifične površine, isparavanja molibdenskih vrsta, redukcije količine molibdena na površini i favorizovanja manje aktivnih nikla, kobalta i molibdena u tetraedarskoj koordinaciji i aluminata u katalizatoru. Takodje je potvrđeno [25], da kalcinacija prouzrokuje pomeranje molibdena od površine ekstrudata do njegove unutrašnjosti, medjutim, ne utiče na njihovu kompletnu uniformnu distribuciju.

Arteaga i sar. [101] ukazuju na značaj visine temperature za očuvanje aktivne strukture tokom regeneracije katalizatora. Pri temperaturama višim od $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri regeneraciji u smeši O_2/N_2 (5 vol.%) zapažen je pad aktivnosti, smanjenje koncentracije Co jona u oktaedarskoj koordinaciji kao posledice difuzije u podpovršinske slojeve nosača i formiranja strukture slične spinelu, uz istovremeno povećanje koncentracije Mo na površini. Furimsky i Massoth [5] takodje izvode generalni zaključak da je niža temperatura tokom regeneracije pogodnija za obnavljanje aktivne površine katalizatora, bez posebnog odredjenja optimalnog intervala.

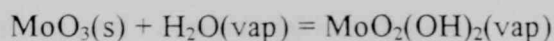
Intenzitet narušavanja polazne strukture i teksture katalizatora zavisi i od uslova i broja ciklusa regeneracije. Mogućnost obnavljanja površine tokom regeneracije katalizatora zavisi takodje od prirode sirovine, ali i od broja regeneracionih ciklusa i pri konstantnim ostalim uslovima. Ovu tvrdnju ilustruje podatak da se u tri ponovljena ciklusa regeneracije katalizatora na bazi kobalta kao promotora dobijene sukcesivne vrednosti specifične površine od 92%, 91% i 83%, uz nepromenjene ostale uslove rada i

regeneracije [102]. Međutim, treba navesti i podatak da obnavljanje površine porozne strukture tokom regeneracije nije uvek povezano i sa obnavljanjem katalitičke aktivnosti [5], što bi se moglo objasniti sinterovanjem aktivne faze i/ili promenom strukture aktivnih centara, odnosno izmenom kiselosti površine [103].

Tokom regeneracije dolazi i do propratnih hemijskih i strukturnih promena, manje ili više povoljnih u odnosu na mogućnost obnavljanja aktivne faze pri ponovnom aktiviranju katalizatora. Regeneracijom može da se postigne redisperzija faze molibdena i kobalta [5], što prema nekim autorima pospešuje vlažan vazduh [104]. Više temperature regeneracije uslovljavaju povećanu mobilnost Mo i Ni prema spoljašnjosti pelete katalizatora, pri čemu je Ni pokretniji od Mo. Termodinamički podaci pokazuju da je tendencija MoS_2 da se oksiduje veća od one kod sulfidnih oblika kobalta, pa se kobalt u regenerisanom katalizatoru nalazi pre u obliku sulfata nego oksida [105]; ovi autori ukazuju na mogućnost formiranja i faze $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Drugi autori ukazuju da Co^{2+} nakon regeneracije može preći u „neidentifikovano” okruženje, što može usloviti pad aktivnosti katalizatora [106]. U fazi molibdena nakon regeneracije dominira Mo^{6+} , u strukturi sličnoj MoO_3 [5], pri čemu je kristaliničnost oksida izraženija pri regeneraciji u atmosferi vazduha [107]. Međutim, moguće je prisustvo i drugih oksidacionih stanja molibdena (Mo^{4+} , eventualno i Mo^{5+}), kao i zaostalih sulfida [5].

Promene strukture i teksture tokom regeneracije katalizatora zavise i od primenjene atmosfere regeneracije, uz relativno malobrojna istraživanja koja se bave ovom problematikom. Visok sadržaj kiseonika u gasnoj smeši kojom se vrši oksidaciona regeneracija može da ima negativan efekat na razvijenost površine regenerisanog katalizatora [85, 107]. U oštrijim uslovima regeneracije, naročito pri višim sardžajima kiseonika u regeneracionoj gasnoj smeši, pominje se mogućnost formiranja $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, NiMoO_4 , NiAl_2O_4 , rekristalizacija i sinterovanje nosača, [107, 108]. Međutim, treba pomenuti da ima i suprotnih podataka, koji ukazuju da se i u atmosferi vazduha može postići efikasna redistribucija faze molibdena i obnavljanje aktivne površine katalizatora [104], pri čemu zapažene promene strukture faze molibdena, uz smanjenu koncentraciju tetraedarskih molibdenskih vrsta, nemaju bitan uticaj na aktivnost katalizatora [109].

Vodena para se primenjuje u procesima regeneracije i zbog visoke vrednosti toplotnog kapaciteta. Međutim, Arteaga i sar., u jednoj od vrlo retkih publikacija koje se bave ovom problematikom [101], ukazuju na moguće štetno dejstvo ove atmosfere na strukturu, mehaničke osobine, pa i aktivnost regenerisanog katalizatora. Ovi autori ukazuju na veliku osetljivost katalizatora na povišenje temperature pri regeneraciji u prisustvu vodene pare, pominjući $400\text{ }^\circ\text{C}$ kao granicu čijim prekoračenjem dolazi do bitnog smanjenja HDS aktivnosti. Povezujući ove rezultate sa strukturnim ispitivanjima, tumačenje promene aktivnosti nalaze u povećanoj disperziji molibdena na površini nakon regeneracije, ali uz izmenjenu prirodu vrsta prisutnih na površini, uz istovremeno smanjenje koncentracije jona kobalta u površinskom sloju usled njihove ubrzane migracije u rešetku nosača. Debalans u odnosu Mo/Co jona u površinskoj strukturi katalizatora smatraju jednim od ključnih faktora pada katalitičke aktivnosti. Tumačenje povećane disperznosti u fazi molibdena nalaze u mogućoj reakciji oksidne faze molibdena i vodene pare, pri čemu nastaje isparljivo jedinjenje koje se može adsorbovati na slobodnoj površini nosača:



Ovom reakcijom se tumači i veća isparljivost molibdena i pri nižim temperaturama regeneracije, a time i mogućnost gubitka dela aktivne komponente iz sistema. Mogućnost strukturnih promena u aktivnoj fazi i gubitka dela aktivne komponente pominju još neki autori [83, 84]. Međutim, ima i podataka da prisustvo vodene pare nema bitan uticaj na stepen disperznosti faze molibdena, ali ima značajan efekat na prirodu vrsta Mo na nosaču nakon regeneracije u ovim uslovima [110].

2.4. STRUKTURNE KARAKTERISTIKE PROMOTORA

Interakcija između Al_2O_3 kao nosača i jona nikla i kobalta kao promotora bila je predmet mnogih ispitivanja, prvenstveno usmerenih ka tumačenju prirode promotornog efekta i strukture katalizatora za HDS, o čemu je već bilo reči u poglavlju o strukturi katalizatora. Procesi degradacije aktivne strukture katalizatora, koji uslovljavaju pad katalitičke aktivnosti, takodje su praćeni promenom strukture i u fazi promotora, o čemu u literaturi ima relativno malo podataka. Istraživanja u ovoj oblasti imaju i širi značaj, s obzirom da sistemi $\text{Ni}(\text{Co})/\text{Al}_2\text{O}_3$ imaju primenu i u drugim katalitičkim reakcijama.

Već rana ispitivanja [29] na kobaltmolibdenskom katalizatoru ukazala su na mogućnost da se pri impregnaciji nosača Co^{2+} joni ugradjuju u unutrašnjost faze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i formiraju strukture slične spinelu (CoAl_2O_4). Dalja ispitivanja, primenom različitih fizičkih metoda [21, 22, 34, 35, 74] dovode do generalnog zaključka da se pri postupku impregnacije prvo nikal i kobalt vezuju za površinu gradeći strukture srodne monoslojnom modelu. Tokom kalcinisanja joni promotora difunduju u zapreminu nosača, s tim da Ni^{2+} difunduje brže od Co^{2+} jona, pri čemu se Co^{2+} joni smeštaju u tetraedarskim centrima gradeći CoAl_2O_4 , a više od 75% Ni^{2+} se locira u oktaedarskim centrima. Rezultati istraživanja prikazani u nekoliko studija [111-113] ukazuju na jaku interakciju jona nikla i kobalta sa Al_2O_3 kao nosačem, uz mogućnost formiranja strukture tipa spinela u površinskom sloju ili u zapremini katalizatora. U spinelnoj rešetki joni nikla/kobalta zauzimaju i oktaedarske i tetraedarske centre. Relativni odnos jona nikla rasporedjenih između tetraedarskih i oktaedarskih centara u spinelnoj strukturi zavise od nekoliko parametara, kao što su sadržaj nikla, priroda nosača alumine (γ - ili η -), prisustva drugih katjona i temperature kalcinacije [114, 115]. Tip simetrije (tetraedarski ili oktaedarski) ugradjenih jona nikla u rešetku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kao nosača ima veliki uticaj na reaktivnost, elektron-akceptorski karakter i katalitičku aktivnost [116]. Pri tome treba posebno imati u vidu i promene u strukturi koje nastaju tokom aktivacije, odnosno strukturne karakteristike promotora u sulfidovanom katalizatoru.

Imajući u vidu značaj proučavanja strukturnih karakteristika promotora u katalizatorima za HDS, širi značaj srodnih sistema u katalizi, kao i činjenicu da su fenomeni katalize generalno povezani sa strukturnim karakteristikama prelaznih metala, pri čemu konfiguracija d-elektrona igra važnu ulogu u katalitičkim osobinama, opredelili smo se da u teorijskom delu ovog rada prikazemo i neke teorijske postavke koordinacione hemije i metodološki pristup njihovom proučavanju.

2.4.1. Teorija kristalnog polja i molekulskih orbitala

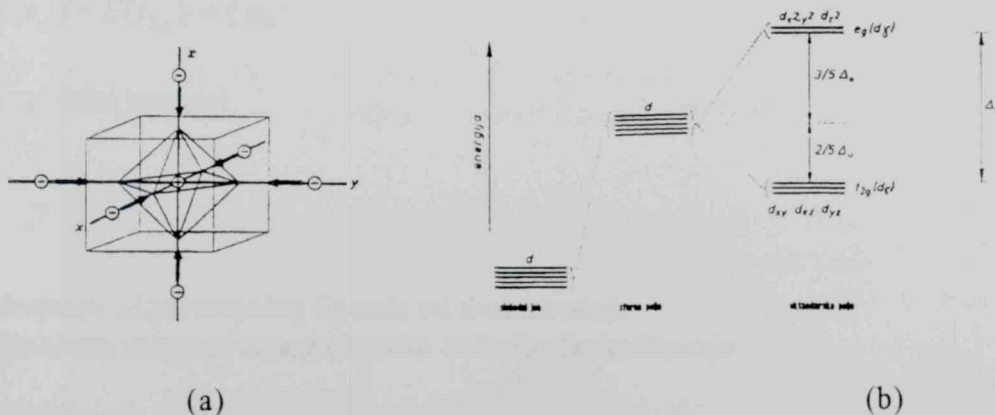
Prostorni raspored veza jednog atoma strogo je povezan sa ukupnim koordinacionim brojem atoma. Ligandi i usamljeni parovi atoma su uglavnom smešteni na ili u blizini temena pravilnog poliedra. Takva raspodela je energetski favorizovana, jer održava sve elektronske parove valentnog omotača na rastojanju koje minimizira odbijanje elektrona.

Teorija kristalnog polja bazira se na pretpostavci da se ligandi ponašaju kao tačkasta naelektrisanja ili tačkasti dipoli, smešteni u rogljeve koordinacionog poliedra. Interakcija metalnog jona i liganda svodi se na Coulomb-ovu interakciju, bez razmatranja strukture samih liganda. Elektrostatičko polje liganda, kristalno polje, uklanja degeneraciju d-orbitala jona metala. Teorija kristalnog polja koristi se kao osnova pri diskusiji elektrosnkih spektara kompleksnog jona u slučaju:

- određivanja koordinacije centralnog jona metala i koordinacionog broja;
- određivanja apsorpcionih traka prelaza i proceni njihovih relativnih energija;
- određivanja broja nesparenih elektrona, koje mogu imati prelazni metala u kompleksima;
- procene termodinamičkih fenomena, kao što je struktura spinela.

U slučaju sferosimetričnog polja liganda oko centralnog jona d-orbitale ostaju degenerisane, ali na energetski višem nivou (slika XIIIb). Pri svakoj nižoj simetriji dolazi do delimičnog uklanjanja degeneracije i razdvajanja d-nivoa.

Ako je kristalno polje oktaedarske simetrije (O_h) ligandi svojim naelektrisanjem više utiču na orbitale d_z^2 i $d_{x^2-y^2}$, nego na d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} (slika XIIIa). Stoga se pet d-orbitala jednake energije cepa na dva nivoa: niži t_{2g} , trostruko i viši e_g dvostruko degenerisane (slika XIIIb). Ove oznake za simetriju uveo je Mulliken [117] (t - tri degenerisane orbitale; e - dve degenerisane orbitale; 2 - orbitale mejaju predznak zakretanjem oko dvojne ose koja je normalna na glavnu osu; g (gerade) - paran i označava centar simetrije; u (ungerade) - neparan).



Sl. XIII (a). Oktaedarsko kristalno polje anjona kao tačkastih naelektrisanja oko centralnog jona metala; (b) cepanje nivoa d-orbitala u oktaedarskom kristalnom polju

Vrednosti energija posmatrane grupe degenerisanih talasnih funkcija elektrona, perturbovanih usled elektrostaticke repulzije, mogu se dobiti rešavanjem sekularne jednačine:

$$|H_{ab} - S_{ab}E| = 0 \quad (1)$$

gde su matični elementi:

$$H_{ab} = H_{ba} = \int \overline{\Psi_a} V \Psi_b d\tau \quad (2)$$

a integrali prekrivanja talasnih funkcija elektrona su:

$$S_{ab} = S_{ba} = \int \overline{\Psi_a} \Psi_b d\tau = 1 \quad \text{ako je } \Psi_a = \Psi_b \\ = 0 \quad \text{ako je } \Psi_a \neq \Psi_b \quad (3)$$

obzirom da realne d-orbitale čine ortonormalni set. Energije sistema d-orbitala u ovom slučaju mogu se izraziti preko potencijala polja negativno naelektrisanih liganda, zanemarujući spin-orbitalnu interakciju. Znači, primena operatora oktaedarskog kristalnog polja na petostruko degenerisane d-nivoje slobodnog atoma, dovodi do razdvajanja u dve grupe nivoa. Novonastali nivoi su degenerisani i pomereni u odnosu na sferno perturbovane nivoje. Ukupno pomeranje e_g i t_{2g} nivoa može se izraziti preko parametra D_q , gde je :

$$D_q = \frac{2er_0^4}{105} \quad (4)$$

(r_0 - srednji radijus d-elektrona centralnog jona). D_q je definisan tako da ukupno rastojanje e_g i t_{2g} nivoa, Δ , iznosi $10D_q$. Dvostuko degenerisan e_g nivo je pomeren za α_4 ($6D_q$) u odnosu na sferno perturbovane nivoje, te je parametar cepanja kristalnog polja:

$$\Delta = E(e_g) - E(t_{2g}) = \frac{5}{3} \alpha_4 \quad (5)$$

gde je radijalni integral

$$\alpha_4 = \frac{ze^2 r_0^4}{r^5} \quad (6)$$

(r - rastojanje odgovarajućeg liganda od d-elektrona).

Energije nivoa mogu se izraziti i preko energije destabilizacije:

$$E_0 = 6\alpha_0 \quad (7)$$

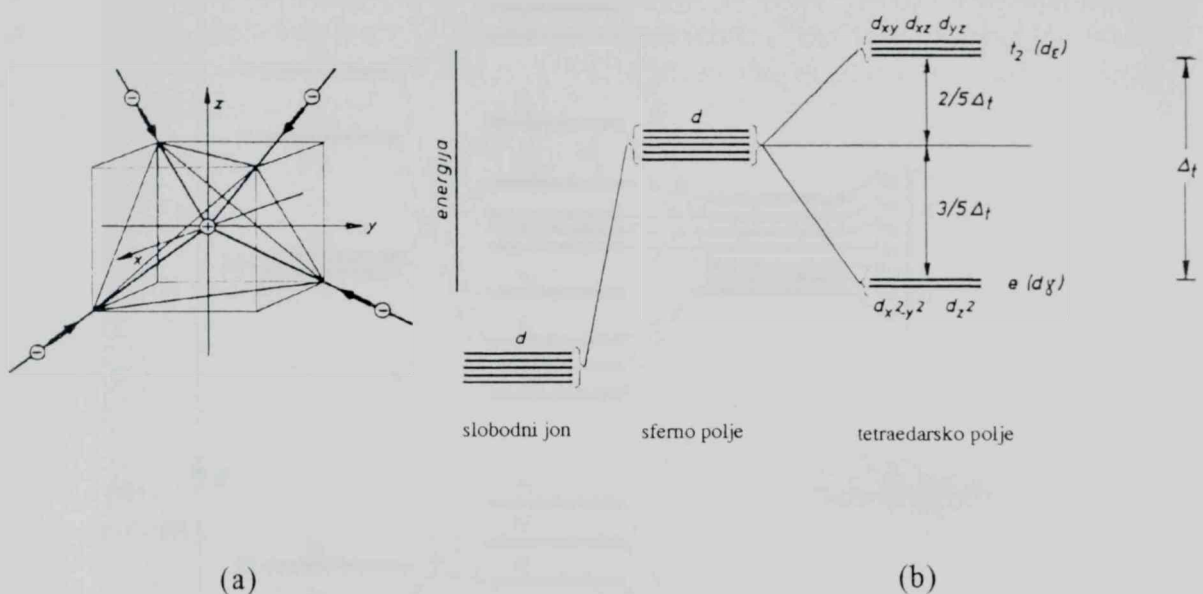
$$\left(\alpha_0 = \frac{ze^2}{r} \right)$$

koja odgovara srednjoj energiji odbijanja jednog d-elektrona od šest ligandnih sferno simetrično raspoređenih atoma:

$$E(e_g) = E_0 + \frac{3}{5} \Delta \tag{8}$$

$$E(t_{2g}) = E_0 - \frac{2}{5} \Delta \tag{9}$$

Na analogan način se može ustanoviti cepanje d-orbitala u tetraedarskom kristalom polju. Najintenzivnije dejstvo anjona usmereno je duž koordinatnih osa (slika XIVa), odnosno na orbitale d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} , dok je interakcija sa d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ orbitalama slabija. Prva grupa čini viši e nivo, a druga t_2 niži, čije je razdvajanje u tetraedarskom kristalnom polju prikazano na slici XIVb.



Sl. XIV (a) Tetraedarsko kristalno polje anjona kao tačkastih naelektrisanja oko centralnog jona metala; (b) cepanje nivoa d-orbitala u tetraedarskom kristalnom polju

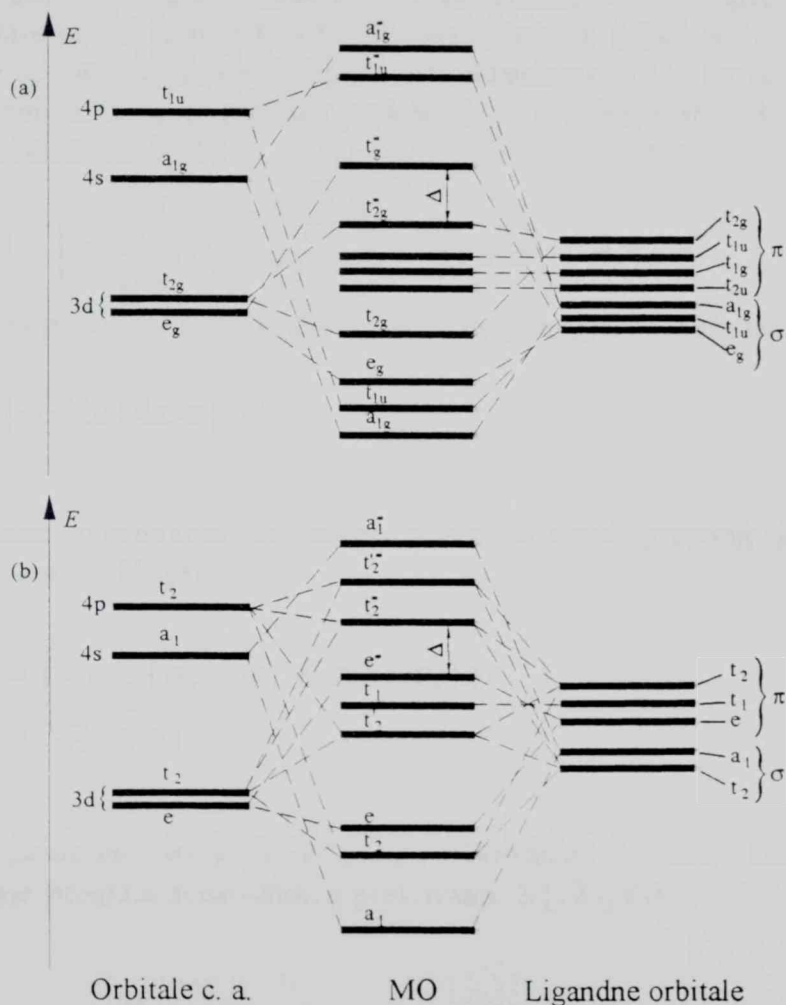
Za razliku od teorije kristalnog polja, koja u najprostijoj formi posmatra atom u statičkom električnom polju, teorija molekularnih orbitala uključuje ligande u elektronski ekscitirani sistem. U ovom slučaju kompleks se posmatra kao celina, a individualne karakteristike atoma se zanemaruju.

Ako se molekulska orbitala predstavi kao linearna kombinacija atomskih orbitala:

$$\phi_{MO_j} = \sum_{x=A}^N \sum_i C_{ij}^x \Psi_i^x \tag{10}$$

gde su $\Psi_i^A, \Psi_i^B \dots \Psi_i^N$, talasne funkcije atoma A, B ... N, a C_{ij}^x koeficijent učešća i-te orbitale atoma x u j-toj molekularnoj orbitali. Sa stanovišta teorije grupa u obrazovanju molekularskih orbitala mogu učestvovati samo one atomske orbitale, koje imaju iste osobine simetrije kao i tačkasta grupa simetrije kojoj pripada molekul [119]. U slučaju tačkaste grupe simetrije O_h u obrazovanju molekularskih σ orbitala učestvuju orbitale s, d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, p_x , p_y i p_z . Atomske orbitale centralnog jona mogu se kombinovati sa s i p ligandnim orbitalama, koje su bliske po energijama. Na ovaj način mogu nastati σ vezujuće E_g molekularske orbitale i odgovarajuće razvezujuće orbitale.

Kombinovanjem t_{2g} orbitala atoma metala i ligandnih p_x, p_y orbitala nastaju molekularske π -orbitale. Za formiranje π -vezujućih orbitala veoma su značajne prazne p_π (ili d_π) ligandne orbitale, zbog boljeg prekrivanja sa orbitalama atoma metala u odnosu na popunjene ligandne orbitale. Na slici XV [120] prikazana je šema molekularskih orbitala oktaedarskih i tetraedarskih kompleksa prelaznih metala.



Sl. XV Najverovatnija šema molekularskih orbitala za oktaedarski (a) i tetraedarski (b) kompleks prelaznog metala

2.4.2. Izračunavanje energija MO

Energije MO izračunavaju se rešavanjem sekularne jednačine, koja se formira analogno slučaju dvoatomskog molekula i može se predstaviti na sledeći način:

$$|H_{ij} - WG_{ij}| = 0 \quad (11)$$

gde H_{ij} predstavlja integral razmene, a G_{ij} integral grupnog prekrivanja.

Za svaki tip simetrije u okviru jedne tačkaste grupe formira se posebna sekularna jednačina. Na primer, u oktaedarskoj i tetraedarskoj simetriji formiraju se po četiri sekularne jednačine za proračun energije a_{1g} , e_g , t_{2g} i t_{1u} , odnosno a_1 , t_2 , e i t_1 orbitala respektivno. Integral grupnog prekrivanja:

$$G = \int \Psi_M \Phi_L d\tau \quad (12)$$

gde je Ψ_M normirana talasna funkcija orbitale metala, a Φ_L normirana talasna funkcija linearne kombinacije ligandnih orbitala, izračunava se preko integrala dvoatomskog prekrivanja S , datih tabelarno [120]. Za dati oktaedarski (O_h) i tetraedarski (T_d) sistem mogu se formirati integrali grupnog prekrivanja za sve tipove simetrije. Tako na primer za oktaedarski sistem [121].

$$G[A_{1g}(\sigma)] = \int 4s \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) d\tau \quad (13)$$

S obzirom da su sve σ - orbitale ekvivalentne ovaj integral se može izraziti kao:

$$G[A_{1g}(\sigma)] = \sqrt{6}S(4s, \sigma) \quad (14)$$

Sličnim postupkom se mogu izvesti integrali grupnog prekrivanja i za tetraedarski sistem. Na primer:

$$\begin{aligned} G[A_1(\sigma)] &= \int 4s \cdot \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) d\tau \\ G[A_1(\sigma)] &= 2S(4s, \sigma) \end{aligned} \quad (15)$$

Izračunavanje integrala grupnog prekrivanja G [122, 123], svodi se na izračunavanje integrala dvoatomskog prekrivanja S [120] datog u funkciji parametara p i τ :

$$p = \frac{1}{2} (\mu_A + \mu_B) \frac{R}{R_0} \quad (16)$$

$$\tau = \frac{\mu_A - \mu_B}{\mu_A + \mu_B} \quad (17)$$

Veličina R u izrazu (6) je međuatomsko rastojanje, R_0 je prvi Borov radijus, dok su μ_A i μ_B eksponenti radijalnog dela Slater-ovih talasnih funkcija [124] za atome A i B (gde je A- atom liganda, a B - atom metala). Vrednosti μ se dobijaju iz izraza:

$$\mu = \frac{z - s}{n^*} \quad (18)$$

$z-s$ je "efektivno naelektrisanje jezgra", s konstanta zaklanjanja elektrona, a n^* je efektivni kvantni broj. Vrednosti konstante zaklanjanja s i efektivnog kvantnog broja n^* definisane su Slater-ovim pravilima [117, 125]:

1) n^* ima vrenosti $n^* = 1; 2; 3; 3,7; 4,0; 4,2$ u zavisnosti od glavnog kvantnog broja n , i to za $n = 1; 2; 3; 4; 5; 6$.

2) Konstanta zaklanjanja s odredjuje se, za grupe atomskih orbitala (1s), (2s,2p), (3s,3p), (3d), (4s,4p), (4f), (5s,5p), (5d) ... pri čemu orbitale iz iste grupe imaju isti radijalni deo talasne funkcije.

3) Vrednosti

$s=0$ za sve elektrone iz grupa viših od one koja se posmatra,

$s=0,35$ za svaki elektron u istoj grupi. sem za 1s grupu kada je $s=0,30$,

$s=0,85$ za svaki elektron iz grupe čiji je kvantni broj $(n-1)$ u odnosu na posmatranu grupu

$s=1$ za sve niže grupe, odnosno za kvantni broj $n-2$ itd.

$s=1$ ako se posmatraju d i f orbitale za sve elektrone bilo koje niže grupe.

Shodno ovim pravilima izračunavaju se vrednosti parametara μ i parametara p i τ , a zatim odredjuju integrali prekrivanja. Kako se proizvod normirane talasne funkcije orbitale metala Ψ_M i normirane linearne kombinacije ligandnih orbitala Φ_L može pisati i u obliku

$$\Psi_M \Phi_L \approx \frac{1}{2} G_{ML} [\Psi_M \Psi_M + \Phi_L \Phi_L] \quad (19)$$

može se reći da je integral razmene H_{ij} proporcionalan integralu preklapanja G_{ij} :

$$H_{ij} = FG_{ij} \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \quad (20)$$

F je konstanta čija je aproksimativna vrednost 2. Takodje se integral razmene daje i preko geometrijske sredine veličina H_{ii} i H_{jj} [121] u vidu relacije

$$H_{ij} = -2G_{ij} (H_{ii} \cdot H_{jj})^{1/2} \quad (21)$$

Energije jonizacije atoma bitno zavise od njegovog naelektrisanja, kao i od njihove raspodele po orbitalama. Coulomb-ov integral (12) predstavlja srednju energiju odbijanja dva elektronska oblaka:

$$H_{ii} = \int \Psi_i^* H \Psi_i d\tau \quad (22)$$

i može se aproksimirati kao energija jonizacije valentnog stanja (VSIE), i izražava se preko funkcija naelektrisanja atoma ili jona metala:

$$VSIE = Aq^2 + Bq + C \quad (23)$$

A, B i C su konstante izračunate na osnovu spektroskopskih podataka o energijama termova i uzete su iz tabličnih vrednosti [120]. Naelektrisanje jona ili atoma (q) može se izraziti na osnovu parcijalne naseljenosti orbitala d , s i p :

$$q = n - d - s - p \quad (24)$$

U slučaju parcijalne elektronske konfiguracije, energija jonizacije d -stanja se izražava u vidu linearne kombinacije empirijski poznatih vrednosti VSIE celobrojnih konfiguracija d^n , $d^{n-1}s$ i $d^{n-1}p$:

$$-H_{dd} \equiv (dVSIE) = (1-s-p)(dVSIE:d^n) + s(dVSIE:d^{n-1}s) + p(dVSIE:d^{n-1}p) \quad (25)$$

Dobijeni podaci za parcijalnu populaciju omogućuju da se izračunaju tačnije vrednosti jonizacione energije H_{dd} i matricni elementi H_{ii} i H_{ij} . Rešavajući sa njima sekularnu jednačinu (1) dobijaju se nove, tačnije vrednosti energije E_g , T_{2g} , T_2 i T_1 nivoa. Proces se ciklično ponavlja sve dok nisu dobijeni takvi rezultati delimične naseljenosti, koji daju vrednosti parametara cepanja u granicama eksperimentalne greške [126]

Dakle, na osnovu eksperimentalnih vrednosti parametara cepanja kristalnim poljem, moguće je metodom iteracije izvršiti utičnjavanje vrednosti parametara delimične naseljenosti energetskih nivoa, te povratnim putem i tačnije vrednosti jonizacije valentnih stanja, kao i formiranje najverovatnije šeme MO.

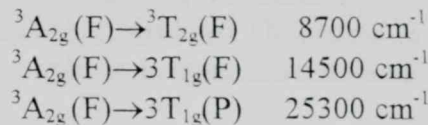
2.4.3. Spektri kristalnog polja u proučavanju strukturnih karakteristika promotora

Teorija kristalnog polja i teorija MO daju određene predstave o energetskim nivoima prelaznih metala u ligandnom okruženju, što čini osnovu za interpretaciju elektroskopskih spektara koordinacionih jedinjenja koja te jone sadrže. Spektri kristalnog polja podrazumevaju spektre vezane za prelaze elektrona između nivoa nastalih razdvajanjem $3d$ -orbitale u kristalnom polju. Analiza ovih spektara omogućuje da se katalitičke osobine katalizatora objasne sa stanovišta promene spinelne strukture,

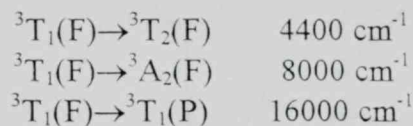
odnosno distribuije Ni(II) i/ili Co(II) jona između oktaedarskih i tetraedarskih centara usled interakcije jona metala na površini nosača i nosača. Podaci o promeni u strukturi faze promotora uz delimičan gubitak aktivne faze i narušavanje primarne teksture katalizatora predstavlja osnovu za utvrđivanje mehanizma deaktivacije HDS katalizatora.

2.4.3.1. Priroda nikla: d^8 , Ni^{2+}

Osnovni term slobodnog d^8 -jona je 3F , a pobudjeni termovi su 3P , 1D , 1G i 1S . U oktaedarskom kristalnom polju term 3F se cepa na $^3A_{2g}$, $^3T_{2g}$ i $^3T_{1g}$ termove, dok se tripletni term 3P preobražava u $^3T_{1g}$. Za sve ove slučajeve javljaju se tri prelaza dozvoljena po spinu: dva prelaza između nivoima rascepljenog terma 3F (ili 4F), $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ i $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ i jedan na nivo nastao iz 3P (ili 4P) $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ [118]. Dopusćeni prelazi po spinu su [119]:

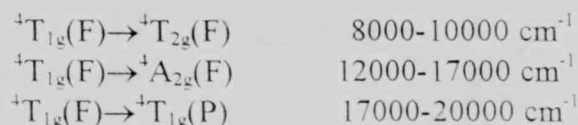


U tetraedarskoj koordinaciji Ni^{2+} osnovno stanje je 3T_1 i javljaju se sledeći po spinu dopušćeni prelazi:

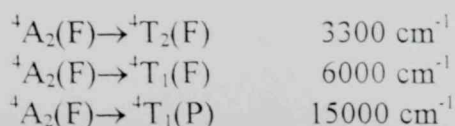


2.4.3.2. Priroda kobalta: d^7 , Co^{2+}

Elektronska konfiguracija $3d^7$ jona se može razmatrati kao konfiguracija sa tri praznine u zaposednutoj d-orbitali. Stoga nivo slobodnog jona sa d^7 konfiguracijom ima za osnovni term 4F i pobudjene 4P , 2G , 2A , 2D i 2F . Osnovno stanje u oktaedarskoj koordinaciji je $^4T_{1g}$, a prelazi dopušćeni po spinu [118] su:



Za Co^{2+} u tetraedarskoj koordinaciji osnovno stanje je 4A_2 . Po spinu dozvoljeni prelazi su:

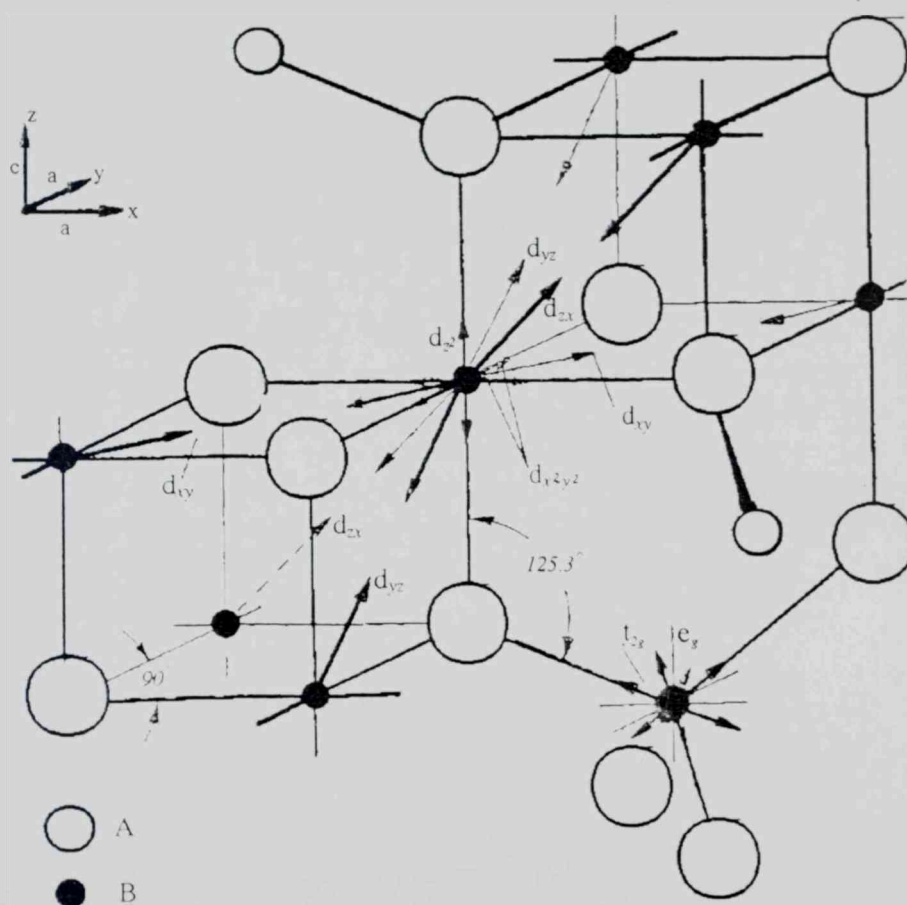


2.4.4. Struktura tipa spinela

Strukture tipa spinela pripadaju velikoj grupi jedinjenja čija je struktura analogna prirodnom mineralu spinelu (MgAl_2O_4). To su kristalne strukture jonskog tipa, opšte formule: $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}\text{O}_4$ [119]. Mogućnost formiranja spinelne strukture određena je ukupnim naelektrisanjem katjona i njihovim relativnim veličinama. Način na koji se katjoni raspoređuju između oktaedarskih (B) i tetraedarskih (A) centara daju mogućnost dva različita oblika spinela - *normalni* i *inverzni spineli*.

Normalni spineli imaju dvovalentne katjone u tetraedarskim (A) centrima, a trovalentne u oktaedarskim (B) centrima: $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$. *Inverzni spineli* imaju dvovalentne katjone, kao i 1/2 trovalentnih katjona u oktaedarskim (B) centrima, a ostatak trovalentnih katjona je u tetraedarskim (A) centrima: $\text{A}^{3+}\text{B}^{2+}\text{B}^{3+}\text{O}_4$.

Na slici XVI [127] prikazana je orijentacija d-orbitala oktaedarskih (B) i tetraedarskih (A) katjona u spinelnoj strukturi. Očigledno je da je svaki jon u B centru podvrgnut dejstvu trigonalnog polja sa jednom osom koja može biti usmerena duž bilo



Sl. XVI Orijehtacija d-orbitala u spinelnoj strukturi

koja četiri pravca $\langle 111 \rangle$ u elementarnoj rešetki. Ovo trigonalno polje stabilizuje stanje T_1 . Sem toga, ono stabilizuje i uzajamno dejstvo $(2+)$ -jona usled stabilizacije nezaposednutih položaja t_{2g} stanja T_3 . Stoga, $(2+)$ -jon snažno utiče na kristalnu anizotropiju. U prisustvu čestica dvovalentnih katjona u A centrima znak trigonalnog polja može da se menja suprotno stabilnom stanju T_3 , pri čemu se anjoni premeštaju i polarizuju ka usmerenoj trigonalnoj osi dejstvujući zajedno sa katjonom. Promena znaka polja pojačava anizotropiju, što se objašnjava uzajamnim magnetnim dejstvom i Jahn-Teller-ovim deformacijama [127].

U spinelnim strukturama i slično pakovanim rešetkama primećen je redak fenomen da promena od normalnog do inverznog spinela nije potpuna zbog manje veličine trovalentnih jona koji teže da okupiraju manje tetraedarske (A) centre [128]. Na ovaj način dobija se defektna kristalna struktura spinela u kojoj su sve kristalografske karakteristike identične izuzev jediničnih ćelija koje su izgrađene različitim katjonima.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. KATALIZATORI I MODELNI SISTEMI

3.1.1. Uzorci katalizatora

U cilju proučavanja mehanizama deaktivacije katalizatora za HDS odabrana su dva tipa komercijalnih industrijskih katalizatora na bazi molibdena, sa niklom i kobaltom kao promotorom, na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kao nosaču:

NiO-MoO ₃ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	u daljem tekstu NiMo
CoO-MoO ₃ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	u daljem tekstu CoMo

Ispitivanja su obuhvatila dva uzorka istog tipa kobaltmolibdenskog katalizatora, nabavljena od istog proizvođača u različitim periodima (dva lota), oznčena kao:

CoMo - S	prvi lot
CoMo - N	drugi lot

Sastav katalizatora je uobičajen za komercijalne katalizatore ovog tipa, sa 10% MoO₃ i 4% NiO(CoO).

Kao referentni uzorci u delu ispitivanja korišćeni su NiMo katalizatori iz industrijskog postrojenja za hidroobradu (hidrotroting) srednjih destilata, izvadjeni iz reaktora (Down Flow UOP) nakon regeneracije u atmosferi vodene pare. Katalitičko punjenje reaktora iznosilo je 13,2 tone, prosečna ulazna temperatura bila je 324 °C, a izlazna 320 °C, a katalizator je pre regeneracije radio ukupno 460 dana. Regeneracija je izvedena *in situ* u temperaturnom intervalu 210-220 °C u toku 2 dana. Uzorci uzeti iz različitih reaktorskih slojeva bili su nehomogeni po boji, pa su izdvojene frakcije označene na sledeći način:

R1	uzorak iz gornjeg reaktorskog sloja
R11	svetlija frakcija
R12	tamnija frakcija
R2	uzorak iz dubljeg reaktorskog sloja
R21	svetlija frakcija
R22	tamnija frakcija
RU	prosečan uzorak regenerisanog katalizatora
RF	svež katalizator

3.1.2. Modelni sistemi

U ispitivanju strukturalnih promena u sistemu primenjeni su modelni sistemi NiO/Al₂O₃ sa različitim sadržajem promotora (5, 10, 20 mas. %), pripremljeni različitim metodama: mehaničko mešanje prahova (M), koprecipitacija (K), impregnacija (I). Modelni sistemi termički su tretirani u atmosferi vazduha na temperaturama 400, 700, 1100 °C u trajanju od 6 h. U daljem tekstu primenjena je sledeća skraćena oznaka uzoraka modelnih sistema:

način pripreme_{sadržaj nika}-temperatura tretmana

Primer: M₅-1100 - uzorak pripremljen metodom mehaničkog mešanja prahova, sa 5 mas. % Ni, tretiran na 1100 °C.

3.2. EKSPERIMENTALNO PRAĆENJE DEAKTIVACIJE KATALIZATORA U LABORATORIJSKIM USLOVIMA

3.2.1. Metodološki pristup ispitivanju deaktivacije katalizatora

U metodologiji ispitivanja procesa deaktivacije generalno su moguća dva pristupa:

- ispitivanje uzoraka iz industrijskog reaktora;
- laboratorijska simulacija procesa deaktivacije.

Prednost prvog pristupa prvenstveno je u realnom procesnom okruženju, koje se u celini veoma teško može simulirati u vanprocesnim uslovima, uzimajući u obzir složenost različitih uticaja (procesni parametri, sastav reakcione smeše, performanse reaktora), promenljivost parametara i kompletnu genezu promena u dužem vremenskom periodu eksploatacije katalizatora. Medjutim, ovaj pristup ograničen je prvenstveno teškoćama uzorkovanja katalizatora iz kontinualnih procesa, imajući u vidu potrebu zaustavljanja postrojenja s jedne i složenost postupka dobijanja reprezentativnog uzorka s druge strane. Takodje treba napomenuti da kompleksnost promenljivih parametara u realnim uslovima predstavlja dodatnu poteškoću u definisanju uzroka deaktivacije, čak i u slučajevima kada je procesna dokumentacija kompletna i detaljna.

Laboratorijska simulacija procesa deaktivacije je ekonomski povoljniji pristup, koji pored toga ima i druge prednosti: potpunu definisanost uslova procesa i reproduktivnost odredjivanja, mogućnost ispitivanja uticaja odredjenog parametra pri nepromenjenim ostalim uslovima, mogućnost komparativnog ispitivanja više tipova katalizatora i/ili modelnih sistema u identičnim uslovima.

Laboratorijski testovi procesa deaktivacije su iz ovih razloga češći metodološki pristup, iako je još uvek nerešen problem njihove standardizacije i time mogućnosti poredjenja rezultata različitih laboratorija i istraživačkih grupa. Ovi testovi se mogu izvoditi u laboratorijskom reaktoru pri uslovima koji odgovaraju procesnim, uz znatno

povećan uticaj određenog parametra ("C" test), pri čemu eksperimentu može prethoditi i rad katalizatora u standardnim uslovima ("B-A" test) [129]. Eksperimenti ubrzanog starenja mogu se izvoditi i u pojednostavljenim uslovima, uz izrazit uticaj određenog parametra koji se smatra kritičnim za deaktivaciju katalizatora; ovaj pristup je posebno pogodan u fundamentalnim ispitivanjima mehanizma deaktivacije.

Kombinovanjem oba metodološka pristupa, laboratorijske simulacije i analize referentnih uzoraka iz realnog industrijskog postrojenja, nesumnjivo je moguć najkompletniji uvid u složene procese deaktivacije. Ovakav pristup primenjen je u ovom radu, komparativnim ispitivanjem katalizatora iz realnog industrijskog reaktora za hidroobradu (hidrotriting) srednjih destilata i uzoraka pripremljenih laboratorijskim testovima ubrzanog starenja, kao i paralelnim ispitivanjem različitih tipova katalizatora u identičnim uslovima ubrzanog starenja u laboratorijskim uslovima.

3.2.2. Postupci ubrzanog starenja katalizatora u laboratorijskim uslovima

U ovom radu primenjeni su pojednostavljeni testovi laboratorijske deaktivacije katalizatora, usmereni prvenstveno na praćenje procesa starenja katalizatora u funkciji atmosfere i temperature termičkog tretmana u određenim vremenskim periodima. Testovi su postavljeni na osnovu ranijih ispitivanja katalizatora za HDS sličnog tipa [73, 91, 94, 130], koji su ukazali na kritičan uticaj tipa atmosfere i temperaturnog režima na kinetiku strukturnih promena i sinterovanja katalizatora.

Svi laboratorijski testovi izvedeni su u protočnom sistemu, pri čemu je uzorak postavljen u U-cev (ϕ 15 mm) u vertikalnoj mufolnoj peći sa kontrolisanom temperaturom (± 10 °C). Masa uzoraka u svim eksperimentima bila je reda veličine 3 g, uz približno konstantnu temperaturu u uzorku. Brzina zagrevanja peći do radne temperature bila je konstantna u svim eksperimentima.

3.2.2.1. Izbor atmosfere

Eksperimenti starenja izvedeni su u tri atmosfere: vazduh, vodena para i azot. Izbor atmosfera zasnovan je na realnim uslovima regeneracije HDS katalizatora, koja se u industrijskim postrojenjima izvodi u oksidacionoj atmosferi, u smeši gasova sa različitim sadržajima kiseonika, kao i vodene pare i drugih gasova (CO_2 , N_2O , O_3) [5]. Iako se regeneracija u procesnim uslovima najčešće izvodi pri koncentraciji kiseonika od cca 1,0 vol.% u inertnom gasu [5], atmosfera vazduha primenjena je u cilju simulacije ubrzanog starenja u oksidacionoj sredini. Atmosfera vodene pare takodje se koristi u postupku regeneracije u određenim postrojenjima, posebno kada ne postoje tehnički uslovi za rad u atmosferi azota. Izbor ove atmosfere bazirao se i na činjenici da su uzorci deaktiviranog katalizatora iz industrijskog postrojenja, korišćeni kao referentni u ovom radu (R), upravo regenerisani u atmosferi vodene pare. Eksperimenti u čistom azotu, kao inertnoj atmosferi, izvedeni su kao referentni, u cilju ocene uticaja oksidacione atmosfere s jedne i temperaturnog režima s druge strane.

3.2.2.2. Izbor temperaturnog režima

Temperature termičkog tretmana uzoraka u testovima ubrzanog starenja su bile 500, 600, 700 i 800 °C u vremenskom trajanju od 1, 3, 6 i 9 časova od momenta dostizanja zadate temperature. Pri izboru temperaturnog režima ubrzanog starenja uzet je u obzir optimalan opseg temperatura samog procesa HDS i procesa regeneracije, ali i činjenica da postoji značajan temperaturni gradijent u sloju katalizatora, kao i u samom zrnju. U egzotermnim reakcijama koje se odigravaju tokom regeneracije katalizatora moguće su iz tih razloga znatno više temperature u katalitičkom zrnju u odnosu na one merene u okruženju. Pored toga, u izboru temperatura uzeti su u obzir i mogući poremećaji u hidrodinamici reaktorskog sistema, i time mogućnost nastanka tačaka pregrevanja (*hot spots*) u katalitičkom sloju. Dodatni razlog u izboru relativno visokih temperatura tretmana u odnosu na optimalne je upravo simulacija ubrzanog starenja katalizatora, kao i uvida u moguće promene mehanizama starenja u različitim temperaturnim intervalima, na koje su ukazali prethodni rezultati [91].

3.3. FIZIČKO-HEMIJSKE METODE ISPITIVANJA

3.3.1. Metode ispitivanja strukture katalizatora

Difrakcija X-zraka (XRD) primenjena je kao osnovna metoda za ispitivanje kristalne strukture uzoraka, kako u smislu kvalitativne analize prisutnih kristalnih faza, tako i u semikvantitativnom određivanju njihovog udela u sistemu. Analiza je vršena metodom kristalnog praha na uređaju Philips, PW 1050, sa bakarnom antikatodom ($\lambda = 0,154178$ nm). Snimanja su izvedena u opsegu uglova difrakcije 2θ od 5 - 70°.

Metoda difuzne refleksione spektroskopije (DRS) korišćena je za snimanje elektronskih spektara, kao komplementarna metodi difrakcije X-zraka, prvenstveno radi uvida u strukturne promene faze promotora. Difuzni refleksioni spektri snimljeni su pomoću monohromatora SPM-2 (Zeiss, Jena) sa kvarcnom optikom i refleksionom ćelijom R 45/0. Snimanja su vršena u intervalu talasnih brojeva od 10000 do 45000 cm^{-1} sa korakom od 200 cm^{-1} . Kao standard korišćen je MgO, koji u širokom optičkom intervalu ima reflektancu blisku jedinici. Uzorci su pripremljeni u saglasnosti sa teorijom Kubelka i Munk-a [131].

Morfološka ispitivanja površine pripremljenih uzoraka izvršena su primenom *skenirajuće elektronske mikroskopije* (SEM). Ova ispitivanja izvršena su na uređaju firme JEOL, ISM-35, pri radnom naponu od 25 kV. Uzorci su pripremani naparavanjem zlata u vakuumu ($2,5 \times 10^{-5}$ kPa) tokom 60 s.

Termijska derivatografska analiza (DTA, TG, DTG) primenjena je u cilju dobijanja osnovnih podataka o termičkoj stabilnosti i faznom sastavu uzoraka katalizatora. Analize su izvedene na uređaju Derivatograf MOM Budapest, tip M1000, pri brzini zagrevanja od 10°/min u intervalu temperatura od sobne do 1000°C u atmosferi vazduha.

3.3.2. Metode ispitivanja teksture katalizatora

Ispitivanja teksturalnih osobina obuhvatila su određivanja specifične površine (BET), zapremine pora, raspodele veličine pora i srednjeg poluprečnika pora. Primenjena je stacionarna metoda niskotemperaturne adsorpcije azota (LTNA), uz kompletno snimanje adsorpciono-desorpcione izoterme na uređaju Micromeritics, ASAP 2000. Rezultati su obradjeni primenom odgovajućih standardnih kompjuterskih programa.

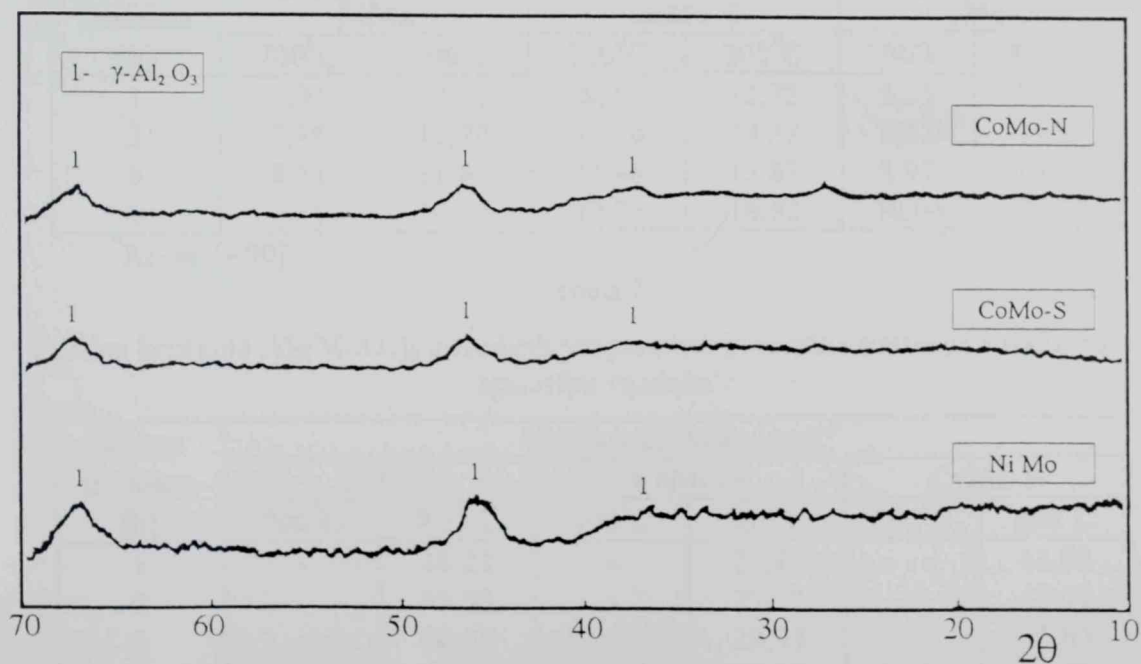
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. PRIKAZ REZULTATA

4.1.1. Rezultati ispitivanja starenja katalizatora u atmosferi vazduha

4.1.1.1. Rezultati XRD analize

Ispitivanja svežih, netretiranih katalizatora na bazi kako nikla (NiMo) tako i kobalta (CoMo-S, CoMo-N), dala su veoma sličnu sliku polazne kristalne strukture nezavisno od tipa promotora. U difraktogramu uzorka, svežeg NiMo katalizatora prisutni su široki difrakcioni maksimumi pri uglovima $2\theta \approx 37^\circ$, 46° i 67° , koji odgovaraju položaju najintenzivnijih maksimuma za γ -modifikaciju aluminijum-oksida (ASTM 10-425) i potvrđuju slabo izraženu kristalnu strukturu nosača ovog katalizatora (slika 1). U difraktogramu nisu prisutni drugi maksimumi koji bi se mogli pripisati kristalnim fazama molibdena i nikla, što ukazuje na rentgenoamorfnu strukturu aktivne faze. Uzorci svežeg katalizatora na bazi kobalta kao promotora, istog tipa ali iz dva različita lota, CoMo-S i CoMo-N, imaju veoma sličnu strukturu kao i ispitani NiMo katalizator, sa rentgenoamorfnom aktivnom fazom i slabo israženom kristaliničnošću γ - Al_2O_3 kao nosača katalizatora. Ovo je uobičajena struktura za HDS katalizatore, koja se karakteriše sa "dvodimenzionalnom" strukturom aktivne faze u jakoj interakciji sa nosačem [42, 43].



Sl. 1 Difraktogrami netretiranih uzoraka katalizatora

Rezultati ispitivanja strukturnih promena NiMo katalizatora tokom termičkog tretmana uzoraka u statičkoj atmosferi vazduha (slika 2 i 3) prikazuju postepene promene polazne aktivne strukture zavisno od temperature i vremena tretmana. U uzorcima tretiranim na 500 i 600 °C ne zapažaju se bitnije promene kristalne strukture ni pri najdužem primenjenom vremenu tretmana, sem prisustva nešto oštrijih maksimuma koji karakterišu γ -Al₂O₃, ukazujući na taj način na porast veličine kristalita alumine u ovom temperaturnom intervalu. Primenom Scherer-ove jednačine [132] određene su veličine kristalita γ -Al₂O₃ za ravan [400] (tabela 1), čije promene u funkciji temperature i vremena dobro ilustruju prethodna semikvantitativna zapažanja, potvrđujući istovremeno dalji trend kristalizacije nosača u funkciji porasta temperature i dužine tretmana.

Pri povišenju temperature tretmana na 700 °C dolazi do prvih značajnijih strukturnih promena u sistemu, zavisno od vremena izlaganja katalizatora atmosferi vazduha. U uzorku tretiranom na ovoj temperaturi tokom 1 sata promene su slične po kvalitetu onima na nižoj temperaturi tretmana, uz dalji porast veličine kristalita γ -Al₂O₃; u uzorku tretiranom tokom 3 sata javljaju se prve indikacije jake interakcije molibdenske faze sa nosačem, uz formiranje malih količina aluminijum-molibdata (slab intenzitet karakterističnih difrakcionih maksimuma, ASTM 20-34), čiji udeo i stepen kristaliničnosti raste sa produženjem izlaganja katalizatora ovom termičkom režimu (tabela 2).

Tabela 1.

Veličina kristalita γ -Al₂O₃ u funkciji temperature i vremena tretmana katalizatora u atmosferi vazduha

Vreme tretmana (h)	Veličina kristalita (nm)*					
	NiMo		CoMo-S		CoMo-N	
	700 ⁰ C	800 ⁰ C	700 ⁰ C	800 ⁰ C	700 ⁰ C	800 ⁰ C
1	7,07	10,71	8,09	12,73	5,85	11,46
3	7,19	10,99	10,70	13,33	8,51	13,34
6	8,51	11,47	11,46	13,83	8,97	18,02
9	9,48	16,10	12,34	16,82	10,06	29,29

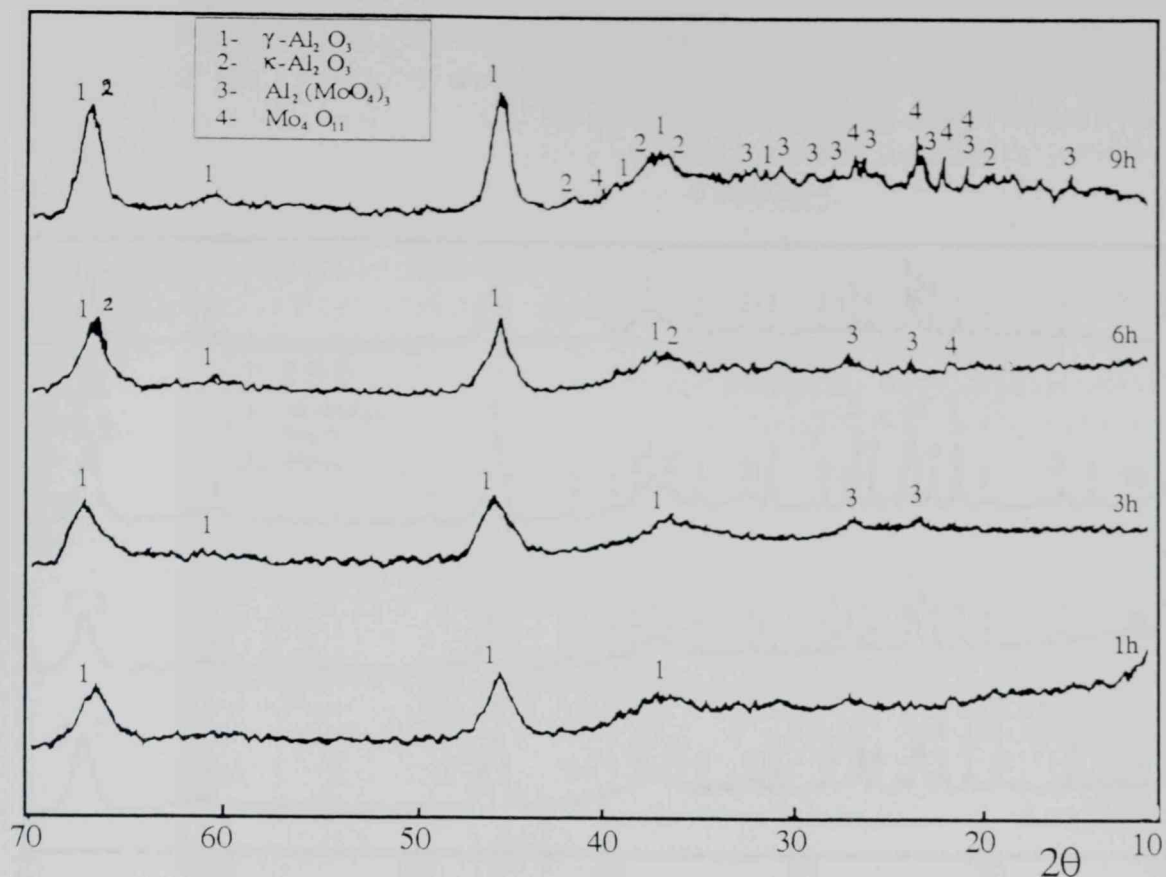
*Ravan [400]

Tabela 2.

Veličina kristalita Al₂(MoO₄)₃ u funkciji temperature i vremena tretmana katalizatora u atmosferi vazduha

Vreme tretmana (h)	Veličina kristalita (nm)*					
	NiMo		CoMo-S		CoMo-N	
	700 ⁰ C	800 ⁰ C	700 ⁰ C	800 ⁰ C	700 ⁰ C	800 ⁰ C
1	-	49,23	-	26,15	-	42,98
3	-	55,55	-	27,27	-	47,01
6	-	80,06	-	29,93	-	55,61
9	16,66	114,32	24,19	33,33	33,36	64,75

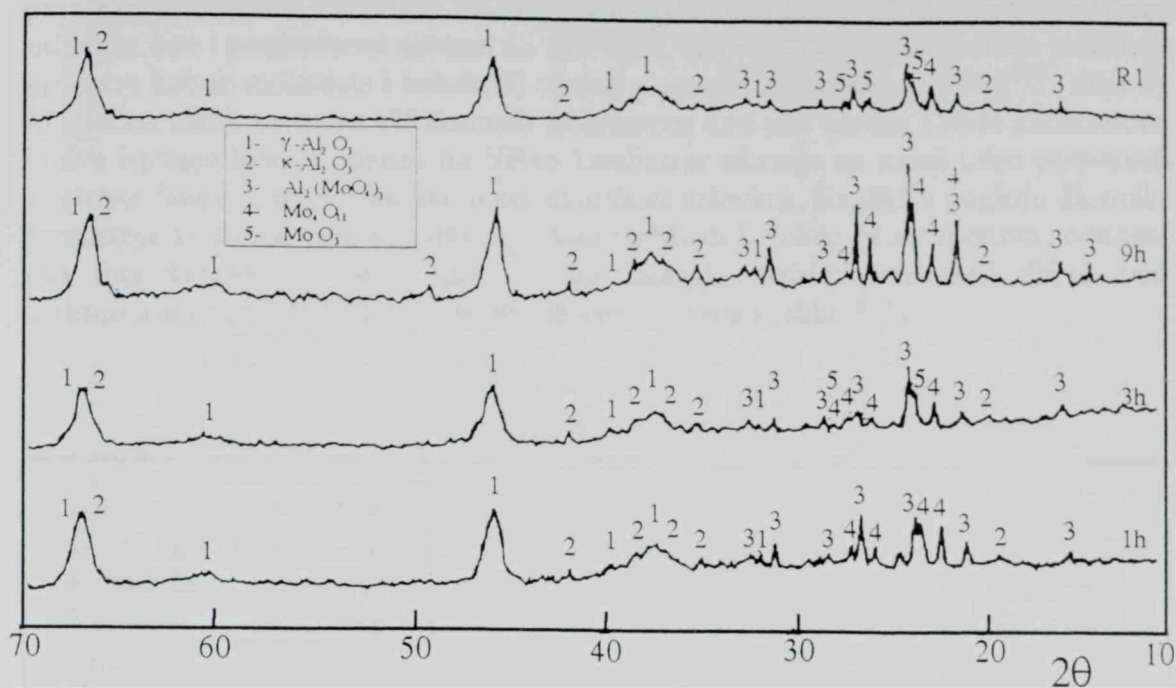
*Ravan [212]



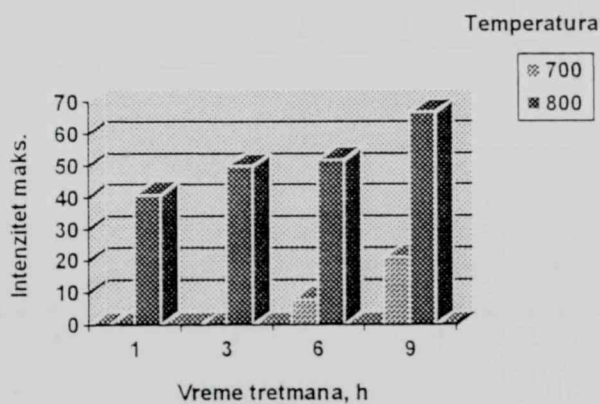
Sl. 2 Difraktogrami NiMo katalizatora tretiranog na 700 °C u vazduhu

Pored toga, pri tretmanu tokom 9 sati zapažaju se i druge strukturne promene koje ukazuju na segregaciju aktivne faze, uz izdvajanje oksidne faze molibdena (Mo_4O_{11} , ASTM 5-0337), kao i na dalju kristalizaciju nosača i njegov delimičan prelaz u κ -modifikaciju (ASTM 4-0878), sa uredjenijom kristalnom rešetkom (slika 2).

Pri tretmanu na 800 °C pri svim vremenima tretmana prisutna je faza aluminijum-molibdata (slika 3), sa značajnim porastom udela i veličine kristalita u funkciji vremena (slika 4, tabela 2). Pored $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sve veće kristaliničnosti (tabela 1), prisutne su, slično prethodnoj temperaturi, i manje količine κ -modifikacije. Udeo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nešto je manji pri najdužem vremenu tretmana, što se može protumačiti njegovim reagovanjem sa fazom molibdena, uz već pomenuto formiranje molibdata. U uzorku tretiranom tokom 3 sata na ovoj temperaturi pojavljuje se intermedijerno i kristalna faza MoO_3 (ASTM 5-0508) (slika 3). Vrlo slične strukturne promene po kvalitetu i intenzitetu ovim, registrovanim pri dužem tretmanu na 800 °C u vazduhu u laboratorijskim uslovima, zapažene su i u uzorku ovog katalizatora, koji je kao frakcija izdvojen nakon izvršene regeneracije iz gornjeg sloja reaktorskog punjenja u industrijskom postrojenju (uzorak R1, slika 3). Ovaj uzorak se može smatrati referentnim za ocenu stepena deaktivacije, s obzirom da ga karakterišu najizrazitije strukturne promene koje se mogu povezati sa ustanovljenim bitnim smanjenjem katalitičke aktivnosti pri ponovnom startovanju postrojenja sa regenerisanim katalizatorom.

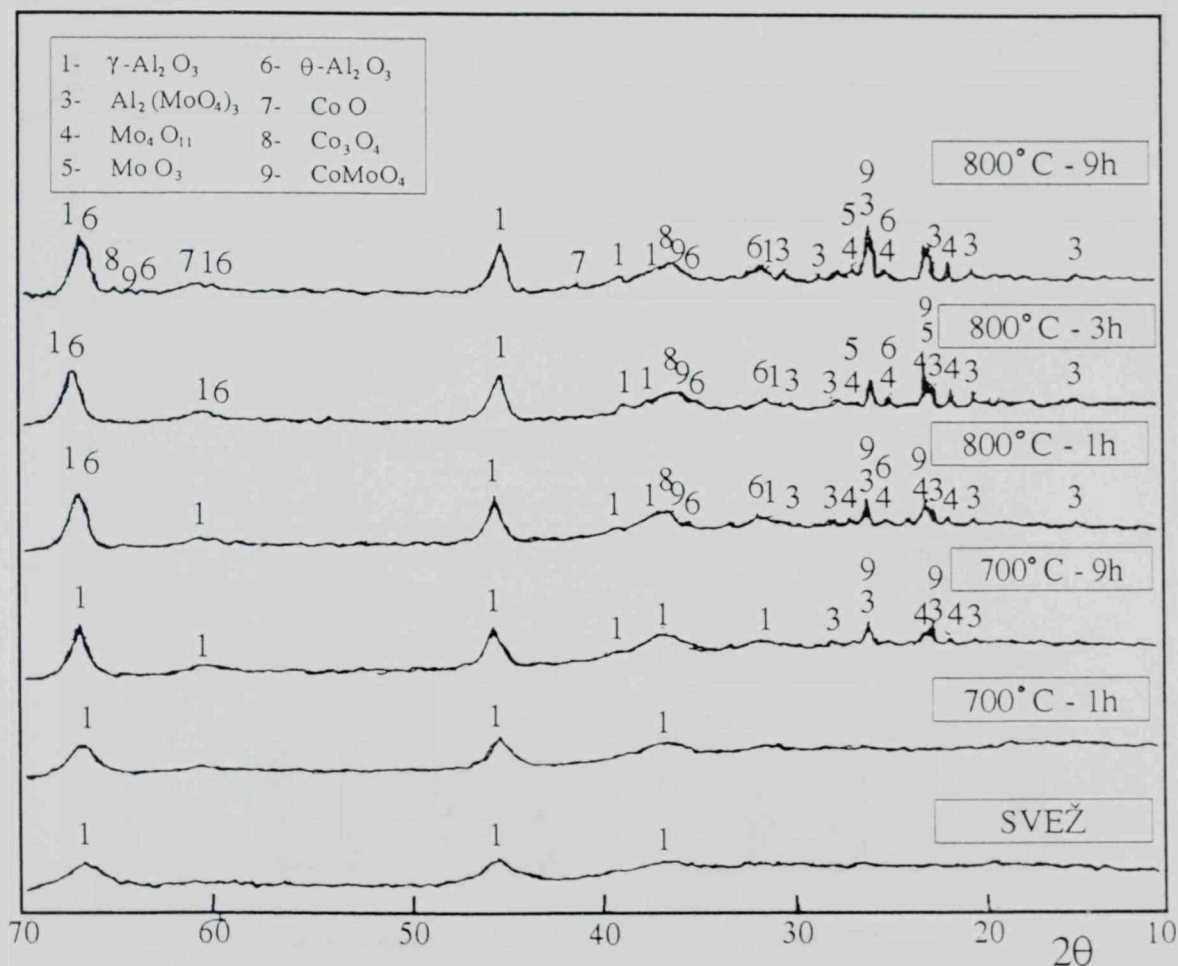


Sl. 3 Difraktogrami NiMo katalizatora tretiranog na 800 °C u vazduhu i referentnog uzorka iz industrijskog reaktora (R1)

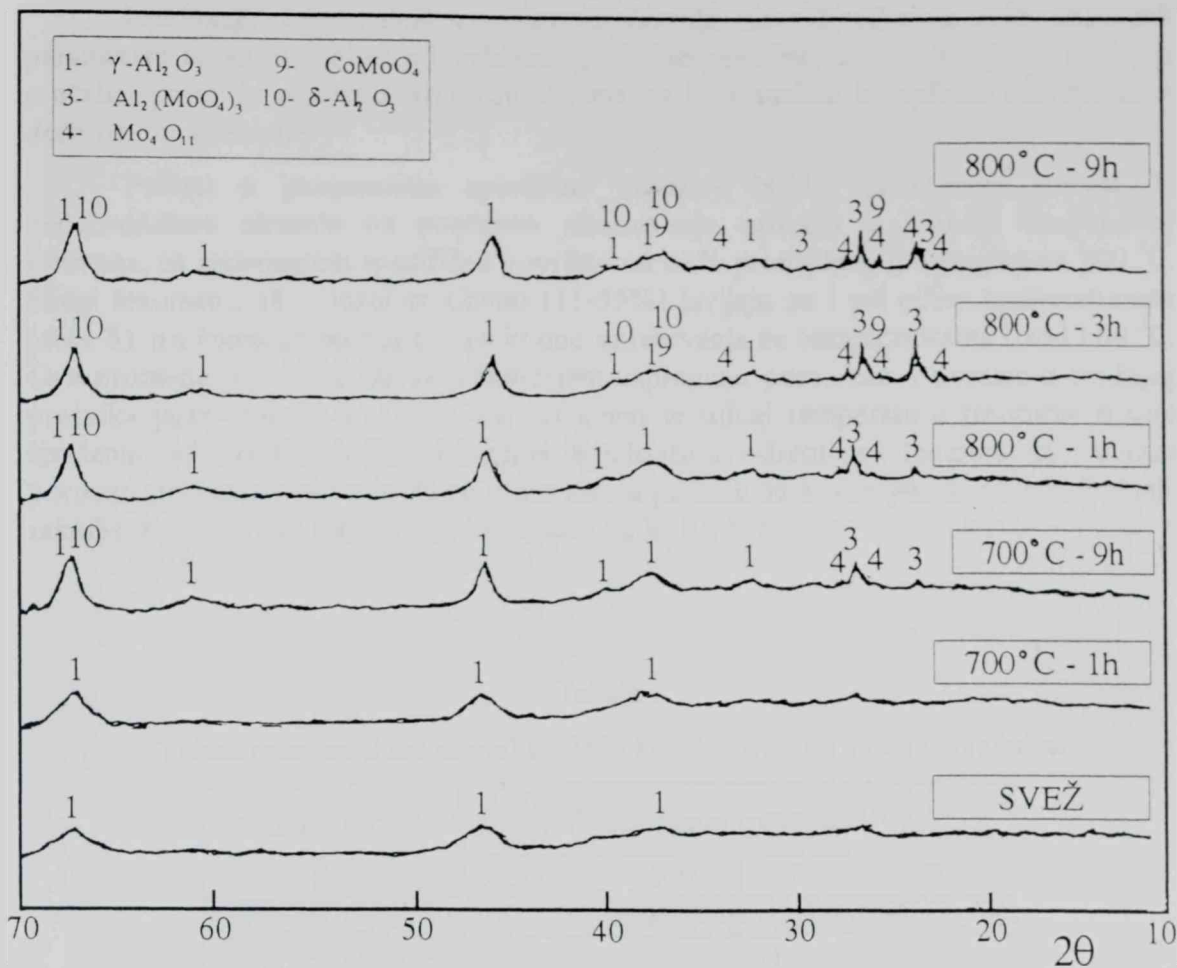


Sl. 4 Intenzitet karakterističnog difrakcionog maksimuma aluminjum-molibdata ($2\theta=23,41^\circ$) u uzorcima NiMo katalizatora tretiranim u vazduhu

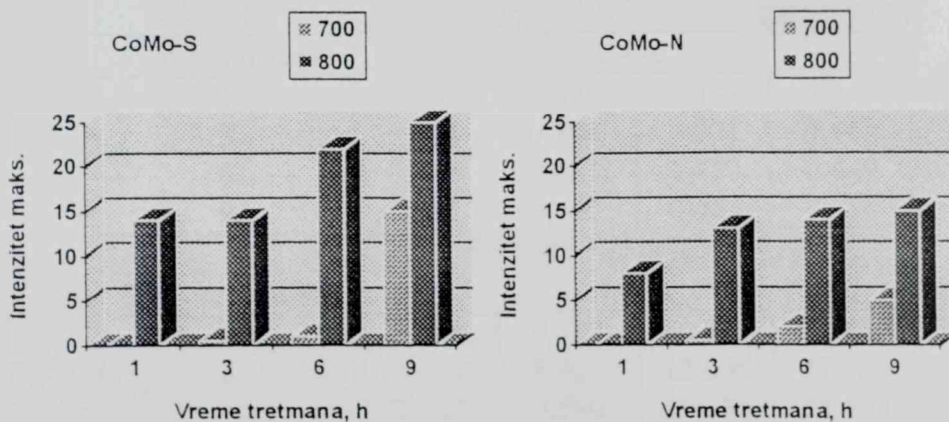
Simulacija ubrzanog starenja CoMo katalizatora u identičnim laboratorijskim uslovima kao kod NiMo katalizatora, dovodi do približno sličnih strukturnih promena. XRD analiza termički tretiranih CoMo katalizatora u statičkoj atmosferi vazduha (slike 5 i 6) pokazuje takodje postepene promene u polaznoj strukturi katalizatora, sa rastom veličine kristalita γ - Al_2O_3 u funkciji porasta temperature i dužine tretmana (tabela 1), pojavom aluminijum-molibdata (slika 7) i nestehiometrijskog Mo_4O_{11} pri identičnim uslovima kao i prethodnom sistemu na bazi nikla kao promotora, uz dodatne indikacije prisustva kobalt-molibdata i kobalt(II) oksida u uzorcima tretiranim na 800°C (slika 6). Medjutim, manji intenzitet difrakcionih maksimuma kod oba uzorka CoMo katalizatora, iz dva ispitana lota, u odnosu na NiMo katalizator ukazuje na manji udeo pomenutih kristalnih faza u sistemu tretiranom pri identičnim uslovima. Razlike u pogledu dinamike formiranja kristalnih faza prisutne su i kod CoMo-S i CoMo-N katalizatora, odnosno dva lota katalizatora istog tipa, na šta ukazuju različiti intenziteti difrakcionih maksimuma za pojedine faze pri istim uslovima tretmana (slike 5-7).



Sl. 5 Difraktogrami CoMo-S katalizatora tretiranog na 700°C i 800°C u vazduhu



Sl. 6 Difraktogrami CoMo-N katalizatora tretiranog na 700 i 800 °C u vazduhu



Sl. 7 Intenzitet karakterističnog difrakcionog maksimuma aluminijum-molibdata ($2\theta=23,41^\circ$) u uzorcima CoMo katalizatora tretiranim u vazduhu

4.1.1.2. Rezultati ispitivanja teksturalnih osobina

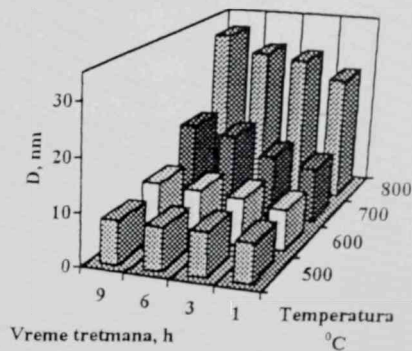
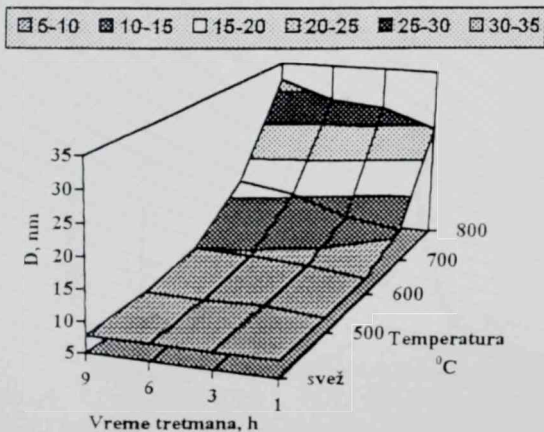
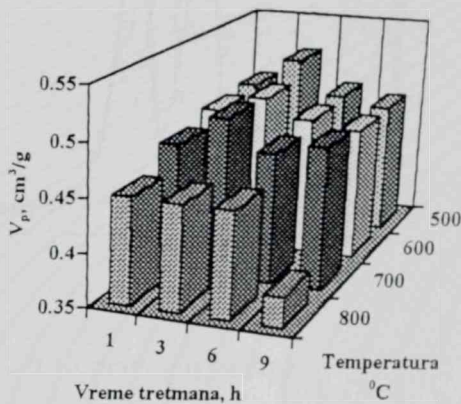
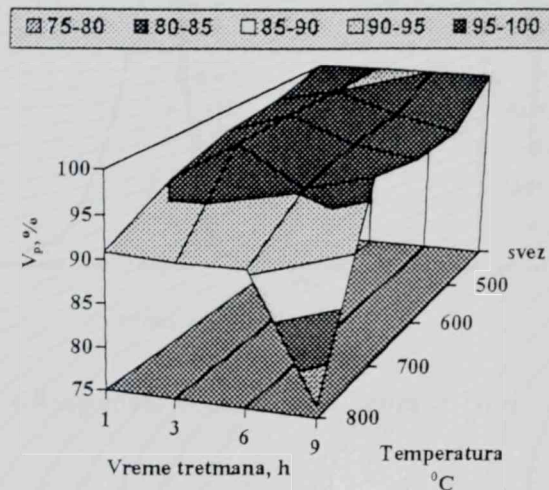
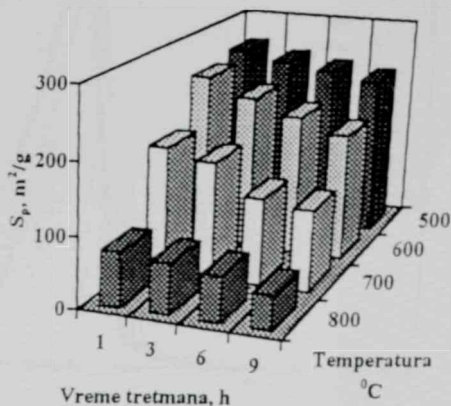
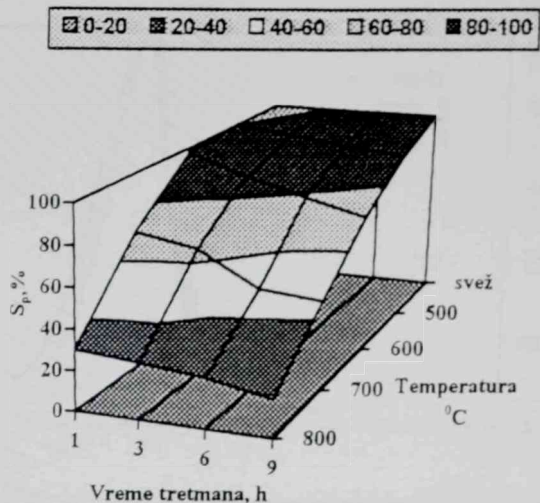
Ispitivanja teksturalnih osobina obuhvatila su određivanja svih značajnih parametara teksture, počev od veličine specifične površine, zapremine pora, srednjeg prečnika pora, do porozne strukture sistema na bazi analize kompletne adsorpciono-desorpcione izoterme.

Podaci o promenama specifične površine NiMo katalizatora (tabela 3) nedvosmisleno ukazuje na postupno sinterovanje uzoraka u funkciji temperature tretmana, sa smanjenjem specifične površine od 81% pri najdužem tretmanu na 800 °C. Slični fenomeni, ali u manjem obimu (11-55%) javljaju se i pri nižim temperaturama (slika 8), pri čemu se zapaža porast brzine sinterovanja na temperaturama iznad 600 °C. Ove promene povezane su sa smanjenjem zapremine pora, kao i porastom srednjeg prečnika pora (tabela 3, slika 8), pri čemu je uticaj temperature tretmana znatno izraženiji od uticaja dužine izlaganja katalizatora određenoj temperaturi. Analiza porozne strukture pokazuje da se bitno menja prečnik najzastupljenijih pora u funkciji, takodje, prvenstveno temperature tretmana (slike 9 i 10).

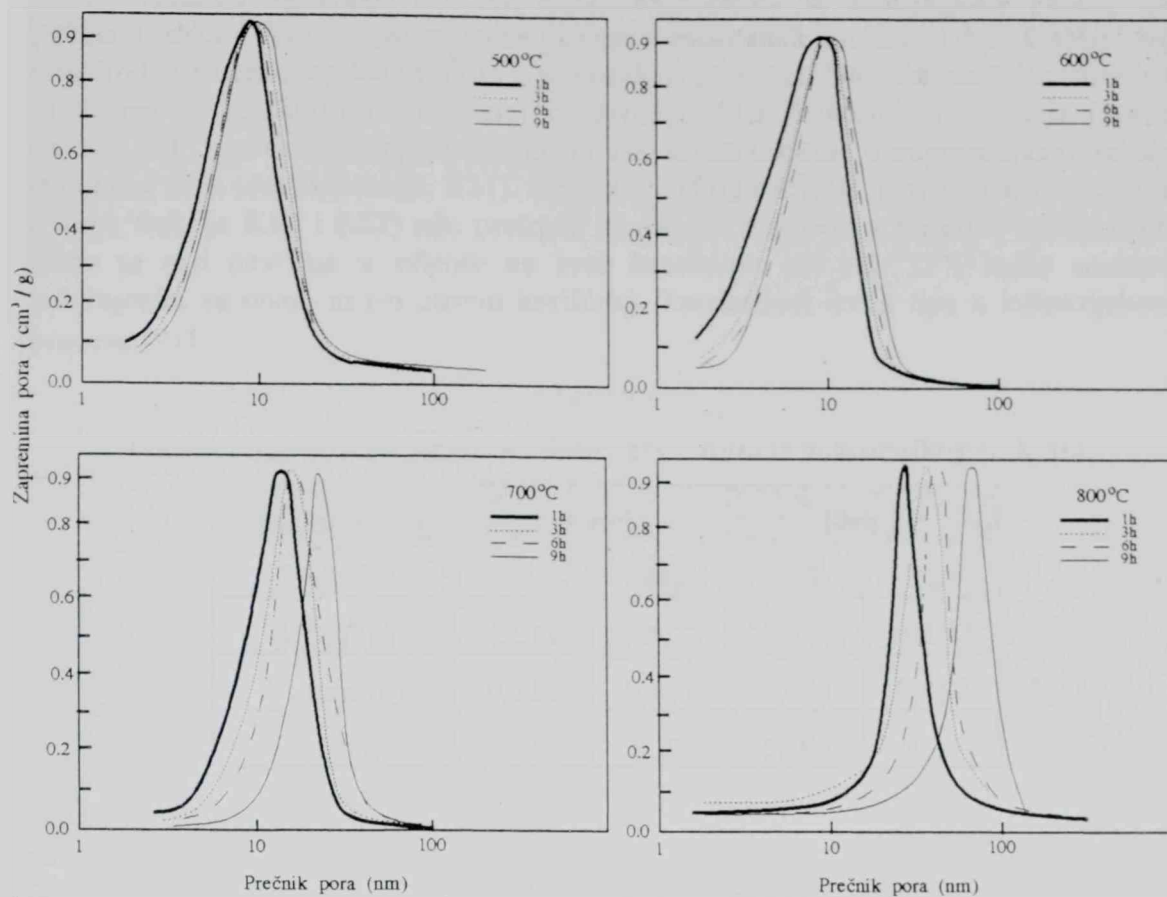
Tabela 3

Teksturalne osobine uzoraka NiMo katalizatora tretiranih u vazduhu

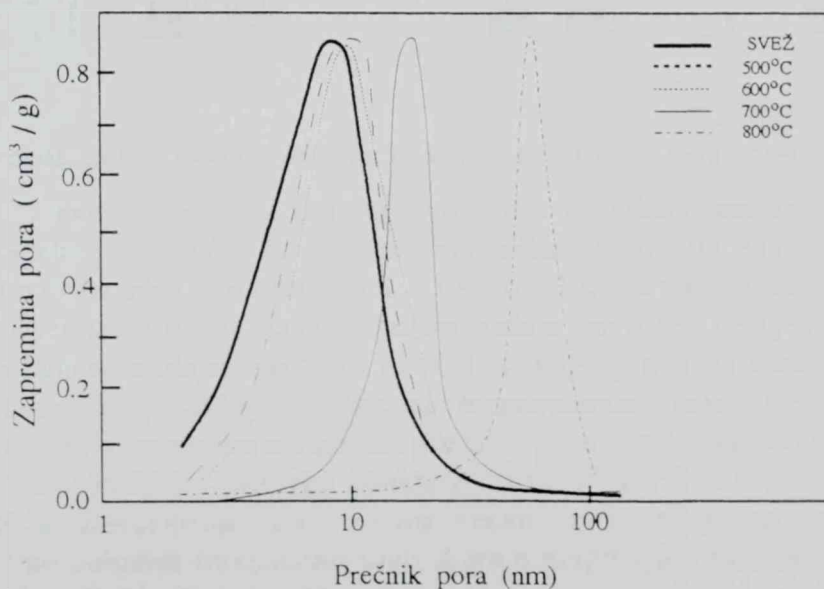
Vreme tretmana (h)	Temperatura tretmana (°C)			
	500	600	700	800
Specifična površina (m ² /g)				
Svež katalizator	255,34			
1	260,31	248,34	179,38	76,76
3	247,29	222,52	166,08	70,61
6	237,29	200,78	122,84	62,89
9	228,33	180,92	115,08	47,43
Zapremina pora (cm ³ /g)				
Svež katalizator	0,496			
1	0,487	0,483	0,472	0,450
3	0,516	0,498	0,501	0,449
6	0,483	0,481	0,473	0,449
9	0,475	0,475	0,483	0,378
Srednji prečnik pora (nm)				
Svež katalizator	7,768			
1	7,484	7,787	10,517	24,429
3	8,349	8,953	12,066	27,734
6	8,120	9,590	15,386	28,562
9	8,326	10,028	16,794	31,867



Sl. 8 Promene teksturalnih osobina uzoraka NiMo katalizatora tretiranih u vazduhu



Sl. 9 Raspodela veličine pora uzoraka NiMo katalizatora tretiranog u vazduhu



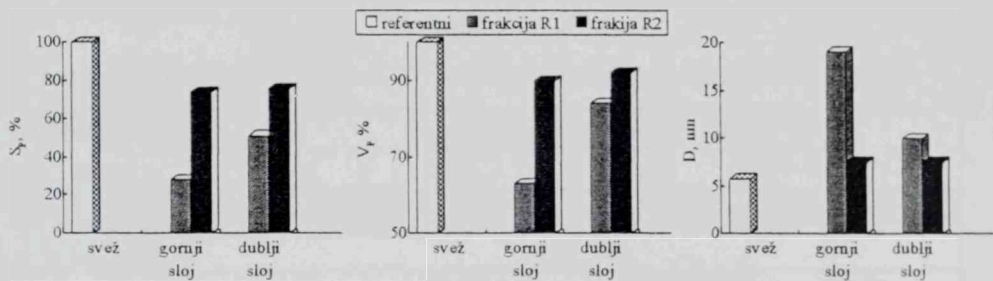
Sl. 10 Promena porozne strukture uzoraka NiMo katalizatora tretiranih u vazduhu u funkciji temperature (dužina tretmana 9 h)

Rezultati ispitivanja uzoraka NiMo katalizatora iz industrijskog postrojenja (tabela 4, slika 11) pokazuju značajne promene teksuralnih osobina u delu katalitičkog sloja kod regenerisanog katalizatora u pogonskim uslovima. Najveće promene zapažaju se u frakciji katalizatora izdvojenoj iz gornjeg sloja reaktorskog punjenja (svetla frakcija, R11), sa nešto manje izraženim narušavanjem teksture u odgovarajućoj frakciji iz dubljeg sloja (svetla frakcija, R21). Deo katalitičkog punjenja iz oba posmatrana sloja (tamna frakcija R12 i R22) nije pretrpeo značajnije promene u polaznoj teksturi, pri čemu se pad površine u odnosu na svež katalizator od oko 23% može smatrati uobičajenim smanjenjem pri dužem korišćenju katalizatora ovog tipa u industrijskom procesu [91].

Tabela 4

Teksaturalne osobine uzoraka NiMo katalizatora iz industrijskog reaktora

Reaktorski sloj	Gornji		Dublji	
Frakcija	R11	R12	R21	R22
S_p (m^2/g)	72,17	195,23	130,09	193,44
V_p (cm^3/g)	0,315	0,453	0,422	0,457
D (nm)	17,47	9,27	12,97	9,44



Sl. 11 Teksaturalne osobine uzoraka NiMo katalizatora iz industrijskog reaktora

Teksaturalne osobine katalizatora CoMo tipa u funkciji temperature i vremena tretmana (tabele 5 i 6, slike 12-15) pokazuju sličan trend promena kao i u slučaju katalizatora na bazi nikla kao promotora. I kod ovih katalizatora temperatura ima bitan uticaj na proces sinterovanja sistema, praćen padom površine, smanjenjem zapremine pora i povećanjem srednjeg prečnika pora. I kod ovog tipa katalizatora zapaža se ubrzano smanjenje specifične površine na temperaturama iznad $600^{\circ}C$, uz manje izražene promene u zapremini i srednjem prečniku pora sve do temperature od $700^{\circ}C$ (slike 12 i 13). Promena porozne strukture (slika 14 i 15) takodje se karakteriše pomeranjem najzastupljenijih pora prema većim vrednostima, pri čemu CoMo-S katalizator i po položaju maksimuma prati skoro u potpunosti promene katalizatora na bazi nikla, dok CoMo-N katalizatora ima nešto niže vrednosti i pri najrigoroznijim uslovima tretmana.

Tabela 5

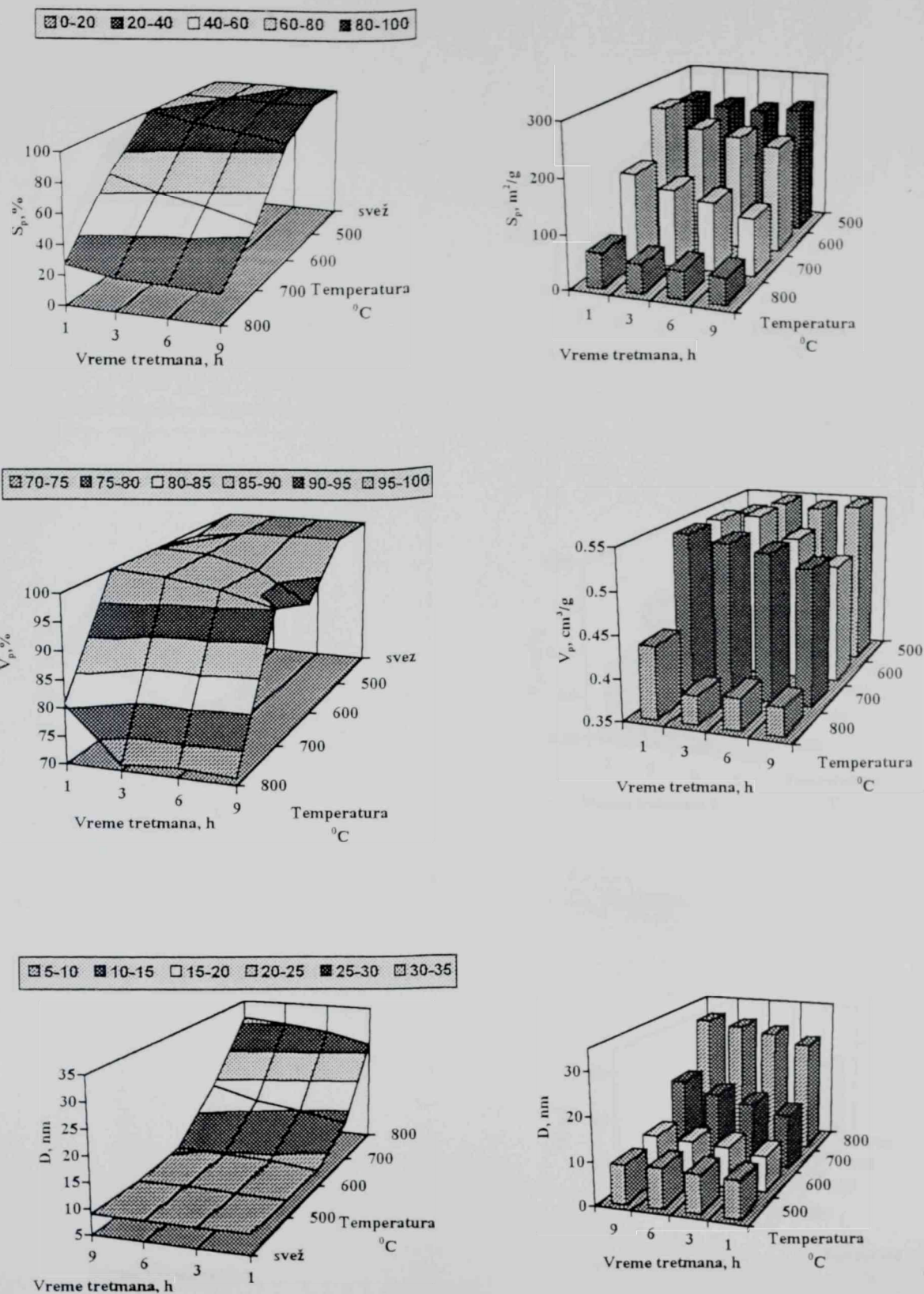
Teksturalne osobine uzoraka CoMo-S katalizatora tretiranih u vazduhu

Vreme tretmana (h)	Temperatura tretmana ($^{\circ}\text{C}$)			
	500	600	700	800
Specifična površina (m^2/g)				
Svež katalizator	239,55			
1	249,90	260,61	167,45	65,49
3	242,40	225,45	143,81	53,15
6	237,46	215,60	128,77	50,77
9	245,00	202,66	107,50	49,39
Zapremina pora (cm^3/g)				
Svež katalizator	0,540			
1	0,533	0,542	0,543	0,436
3	0,549	0,583	0,536	0,384
6	0,545	0,525	0,528	0,388
9	0,551	0,494	0,514	0,384
Srednji prečnik pora (nm)				
Svež katalizator	9,018			
1	8,533	8,320	12,958	26,638
3	8,789	9,385	14,905	28,913
6	9,186	9,745	16,403	30,151
9	8,990	10,329	19,106	31,161

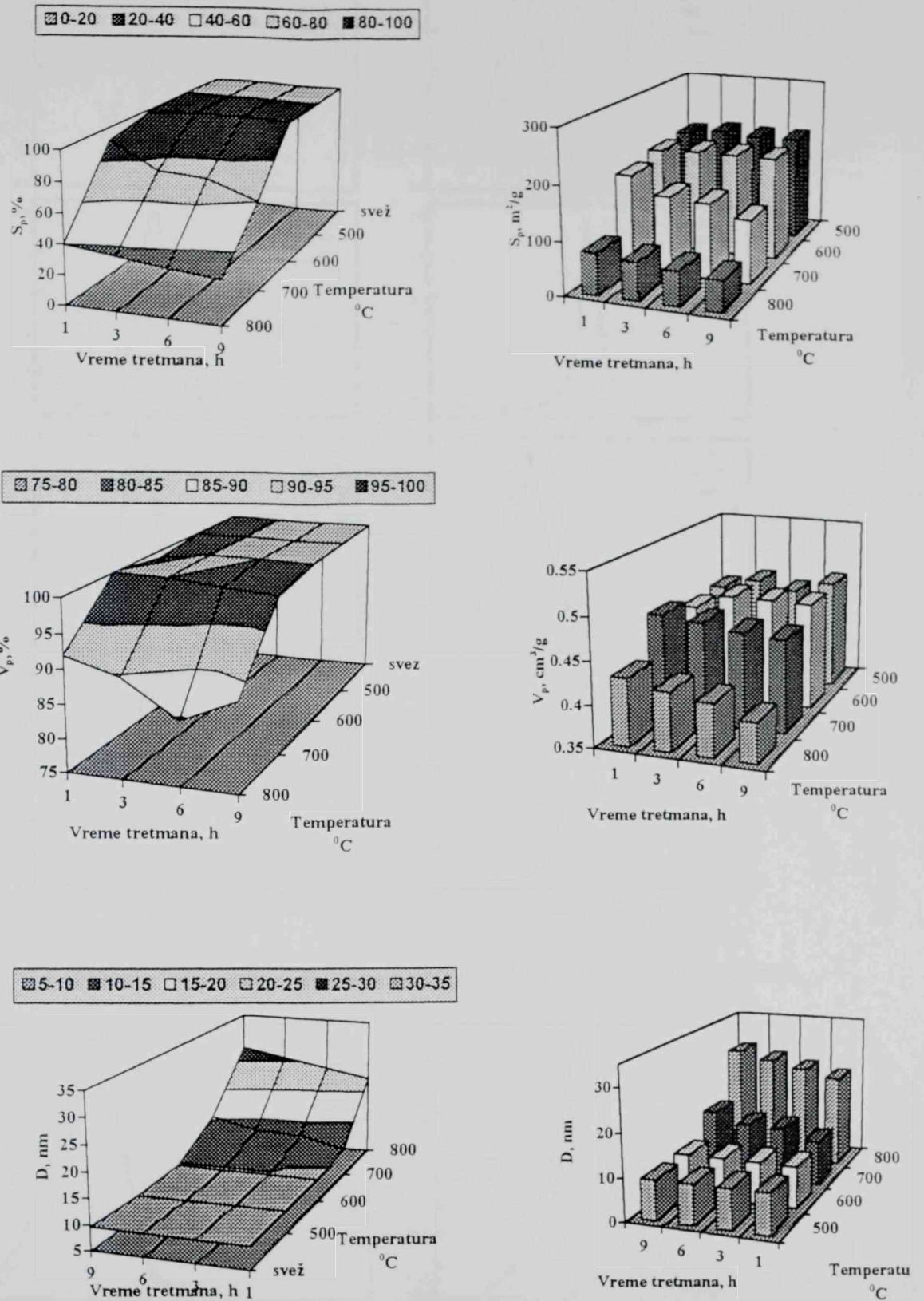
Tabela 6

Teksturalne osobine uzoraka CoMo-N katalizatora tretiranih u vazduhu

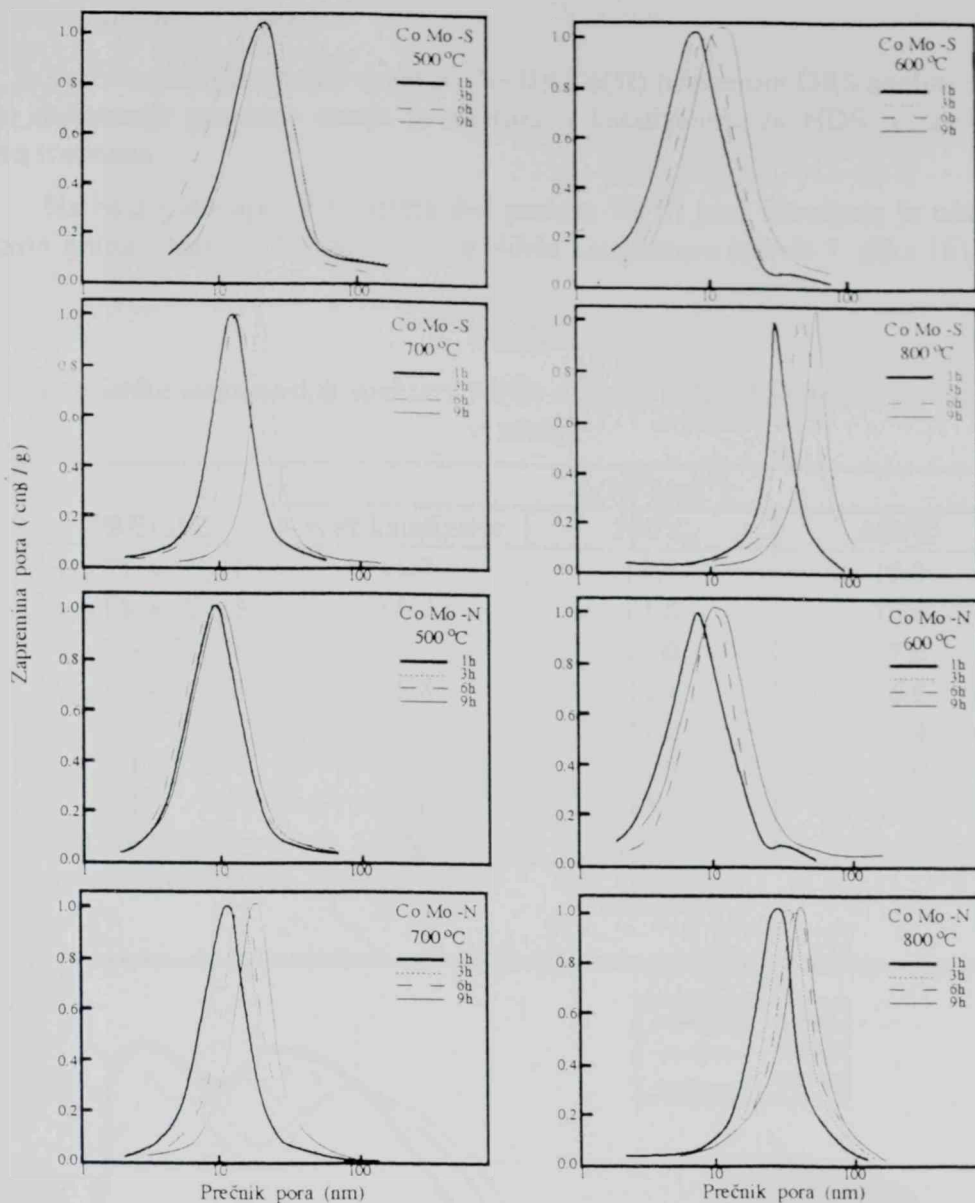
Vreme tretmana (h)	Temperatura tretmana ($^{\circ}\text{C}$)			
	500	600	700	800
Specifična površina (m^2/g)				
Svež katalizator	196,34			
1	197,18	192,31	179,79	77,55
3	204,56	195,88	146,22	70,12
6	200,42	195,65	141,27	64,27
9	200,62	195,42	119,03	57,86
Zapremina pora (cm^3/g)				
Svež katalizator	0,468			
1	0,467	0,463	0,477	0,430
3	0,479	0,480	0,472	0,420
6	0,469	0,480	0,465	0,413
9	0,483	0,479	0,462	0,397
Srednji prečnik pora (nm)				
Svež katalizator	9,532			
1	9,481	9,638	10,615	22,170
3	9,372	9,809	12,902	23,936
6	9,364	9,813	13,151	25,673
9	9,343	9,823	15,522	27,408



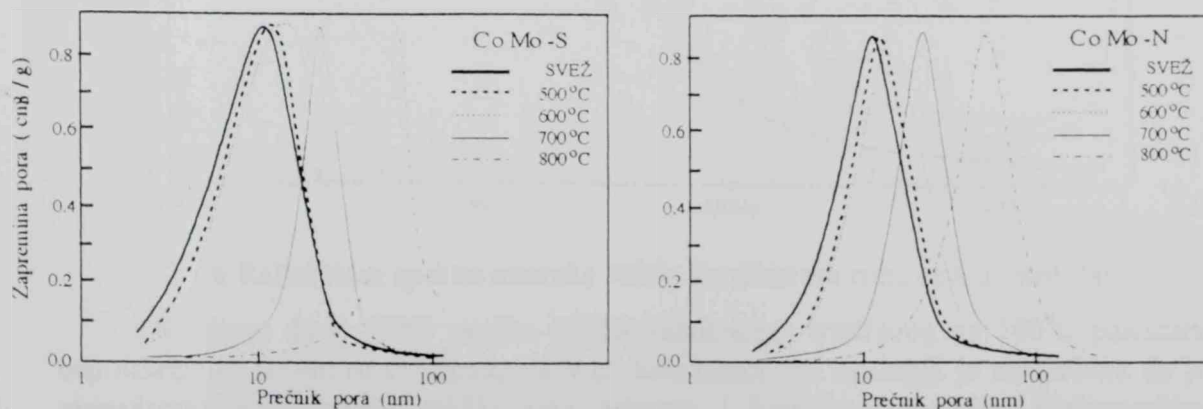
Sl. 12 Promene teksturalnih osobina uzorka CoMo-S katalizatora tretiranih u vazduhu



Sl. 13 Promene teksturalnih osobina uzorka CoMo-N katalizatora tretiranih u vazduhu



Sl. 14 Raspodela veličine pora uzorka CoMo katalizatora tretiranih u vazduhu



Sl. 15 Promena porozne strukture uzorka CoMo katalizatora tretiranih u vazduhu u funkciji temperature (dužina tretmana 9 h)

4.1.1.3. Rezultati DRS analize

Ispitivanja elektronskih spektara Ni(II) i Co(II) primenom DRS analize usmerena su na definisanje promene stanja promotora u katalizatoru za HDS u zavisnosti od uslova tretmana.

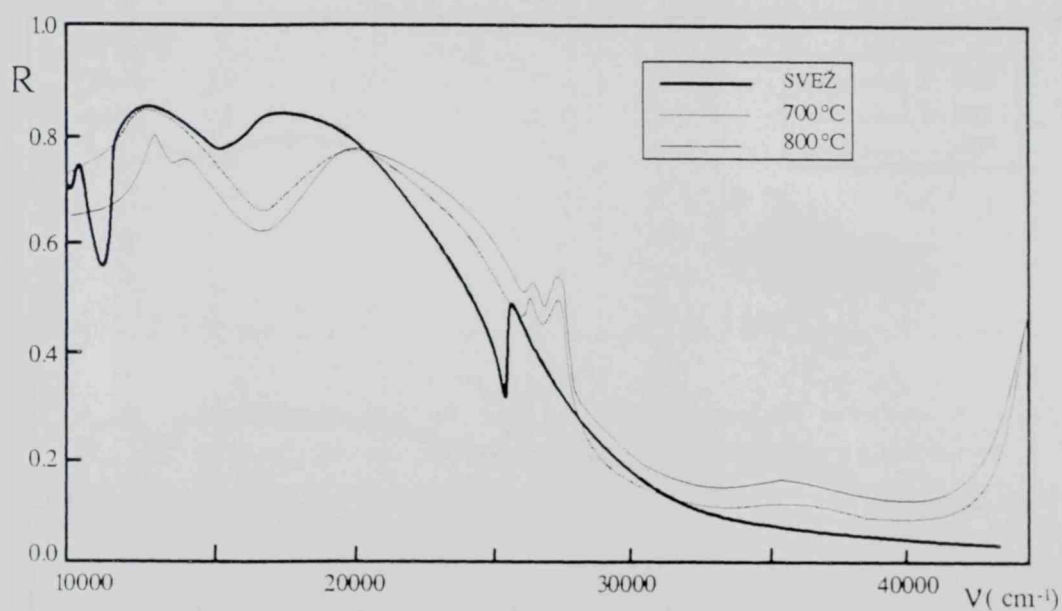
Na bazi položaja i intenziteta d-d prelaza Ni(II) jona utvrđena je oktaedarska tačkasta grupa simetrije (O_h) kod svežeg NiMo katalizatora (tabela 7, slika 16).

Tabela 7

Karakteristike elektronskih spektara Ni(II) uzoraka NiMo katalizatora tretiranih u vazduhu

PRELAZ	$\nu \cdot 10^{-3} (\text{cm}^{-1})$		
	svež katalizator	700 ⁰ C	800 ⁰ C
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	11,2	10,8	10,8
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	15,2	13,0	13,8
${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$	-	17,0	17,0
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	25,8	26,4	26,6
	-	27,2	27,4
IL ₁	33,5	33,0	33,0
IL ₂	42,0	40,0	40,0
SIMETRIJA	O_h	T_d+O_h	T_d+O_h

IL - Intraligandni prelaz

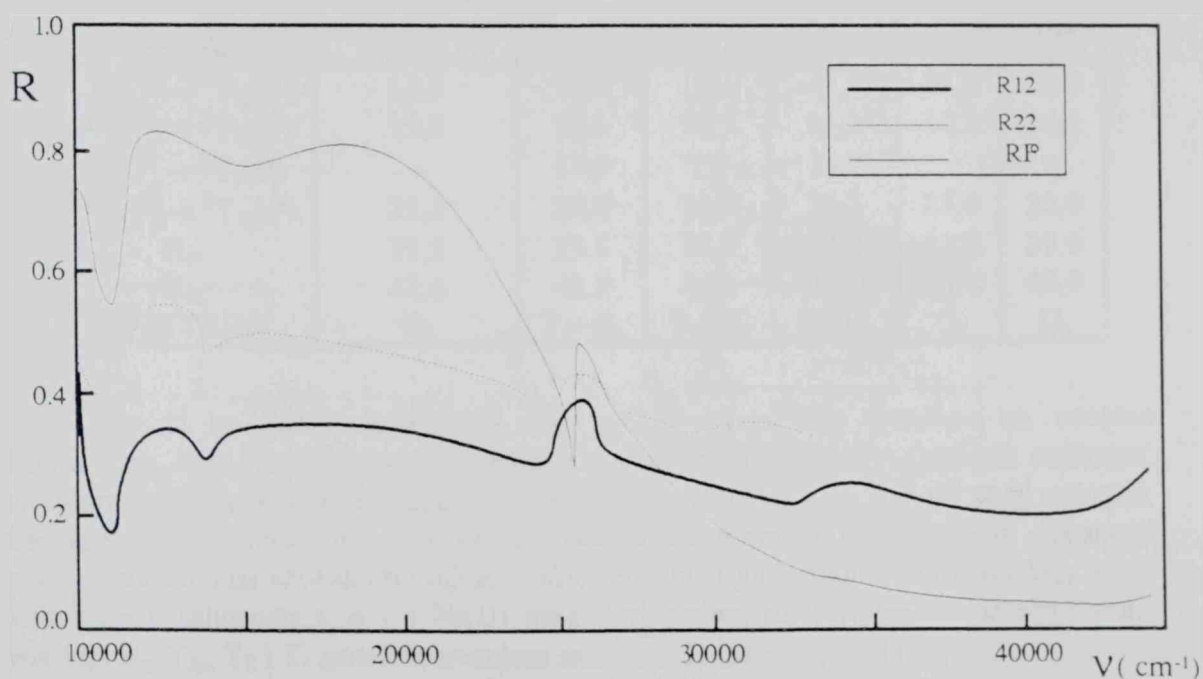


Sl. 16 Refleksioni spektri uzoraka NiMo katalizatora tretiranih u vazduhu

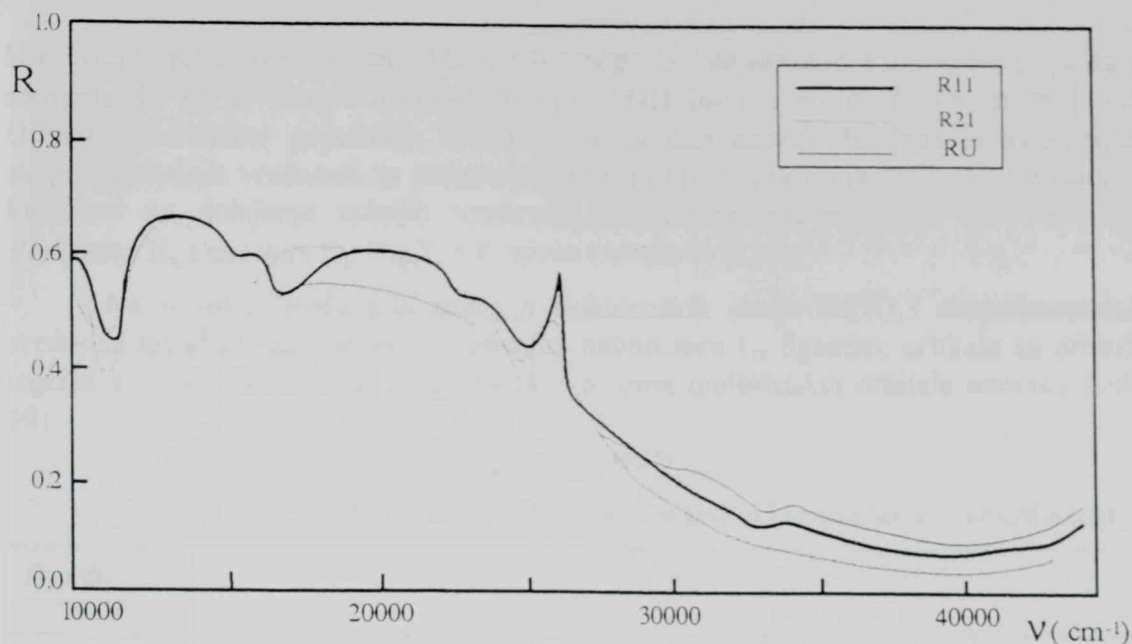
Obzirom da je XRD analiza NiMo katalizatora tretiranog na 500⁰C pokazala nepromenjenju strukturu u odnosu na svež katalizator, po analogiji je zaključeno da je oktaedarska koordinacija Ni(II) jona prisutna i kod ovog uzorka. Elektronskim prelazima d-d tipa mogle bi se pripisati relativno slabe trake na ~11200, 15400 i 25800 cm^{-1} , dok trake na 33500 i 42000 cm^{-1} pripadaju intraligandnim prelazima $\pi-\pi^*$.

U slučaju uzorka tretiranog na 700° i 800°C pojavljuje se i traka na $\sim 17000\text{ cm}^{-1}$, koja najverovatnije odgovara prelazu ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$ i ukazuje na prisustvo Ni(II) jona u tetraedarskom (T_d) okruženju (Slika 16), što ukazuje na stvaranje spinelne strukture, odnosno na inkorporaciju nikla u strukturu nosača uz narušavanje prvobitne aktivne strukture katalizatora. Slaba traka na $\sim 27000\text{ cm}^{-1}$ pripada verovatno oktaedarskoj koordinaciji i odgovara prelazu ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$.

Radi poredjenja snimljeni su refleksioni spektri referentnih uzoraka (R) istog katalizatora iz industrijskog postrojenja reaktora nakon regeneracije u atmosferi vodene pare. Ispitana je serija uzoraka iz različitih segmenata industrijskog reaktora, sa različitim stepenom deaktivacije, na koju ukazuju prethodni rezultati strukturne i teksturalne analize [133]. Na osnovu položaja i intenziteta maksimuma elektronskih d-d prelaza utvrđeno je prisustvo oktaedarske tačkaste grupe simetrije (O_h) Ni(II) jona u slučaju netretiranog uzorka (RF) i uzoraka tamnije frakcije iz slojeva regenerisanog katalizatora (R12 i R22), koji su pretrpeli manje teksturalne promene (Slika 17). Ovakva podudarnost potvrđuje da tamnije frakcije iz oba sloja nisu pretrpele promene u strukturi promotora. U ostalim slučajevima, kod uzoraka svetlije frakcije (R11, R21) i srednjeg uzorka korišćenog katalizatora (RU) elektronski spektri ukazuju na najverovatnije prisustvo pored oktaedarske i tetraedarske koordinacije Ni(II) jona (Slika 18), odnosno pojavu spinelne strukture inkorporacijom nikla u strukturu nosača uz narušavanje prvobitne aktivne strukture katalizatora. Analiza elektronskih spektara srednjeg uzorka korišćenog katalizatora (RU) i uzoraka frakcija koji potiču iz različitih slojeva reaktorskog punjenja (tabela 8) pokazuju da dolazi do promene i u strukturi između frakcija unutar istog sloja.



Sl. 17 Refleksioni spektri uzoraka NiMo katalizatora iz industrijskog reaktora - tamnija frakcija (R12 i R22)



Sl. 18 Refleksioni spektri uzoraka NiMo katalizatora iz industrijskog reaktora - svetlija frakcija (R11 i R21)

Tabela 8.

Karakteristike elektronskih spktara Ni(II) uzoraka NiMo katalizatora iz industrijskog

PRELAZ	$\nu \cdot 10^{-3} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$					
	RF	RU	R11	R21	R12	R22
$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	11,2	11,0	11,4	11,2	11,2	11,2
$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	15,2	15,0	15,5	14,2	14,2	14,2
$^3T_1(F) \rightarrow ^3T_1(P)$	-	17,0	7,0	16,0	-	-
$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$	25,3	25,3	25,5	25,5	25,0	25,0
IL ₁	33,5	33,5	34,2	34,0	34,2	29,0
IL ₂	42,0	42,0	41,0	40,0	40,0	40,0
SIMETRIJA	O _h	T _d +O _h	T _d +O _h	T _d +O _h	O _h	O _h

Da bi se dobila kompletna slika uticaja termičkog tretmana na osobine katalizatora, koje su evidentno povezane sa mogućnošću formiranja spinelnih struktura, izvršeno je izračunavanje energija elektronskih stanja Ni(II) u ispitivanoj seriji uzoraka. Energije su računane tako što su na osnovu eksperimentalno dobijenih vrednosti parametara cepanja kristalnim poljem, $10D_q$, izračunati jonizacioni potencijali H_{dd} , kao i konstante naseljenosti s , p i q Ni(II) jona. Ovi podaci su korišćeni za izračunavanje energija E_g , T_{2g} , T_2 i T_1 nivoa rešavanjem sekularne jednačine (11) [126]:

$$|H_{ij} - WG_{ij}| = 0$$

dok je Coulomb-ov integral, $H_{ii} \equiv H_{dd}$, izračunat iz relacije (25):

$$H_{ii} \equiv H_{dd} = -(1 - s - p)(dVSIE:d^n) + s(dVSIE:d^{n-1}s) + p(dVSIE:d^{n-1}p)$$

U prvom koraku izračunavanje H_{dd} vrednosti podaci za konstante parcijalne populacije energetskih nivoa (s,p) i q-naelektrisanje $Ni(II)$ jona uzeti su iz literature [134]. Orbitalna parcijalna populacija $Ni(II)$ nivoa za dati uzorak dobijena je uvodjenjem eksperimentalnih vrednosti za parametar cepanja kristalnog polja $10Dq$. Ovi podaci su korišćeni za dobijanje tačnijih vrednosti jonizacione energije H_{dd} , kao matričnih elemenata H_{ij} i energija E_g, T_{2g}, T_2 i T_1 nivoa (tabela 9) [135].

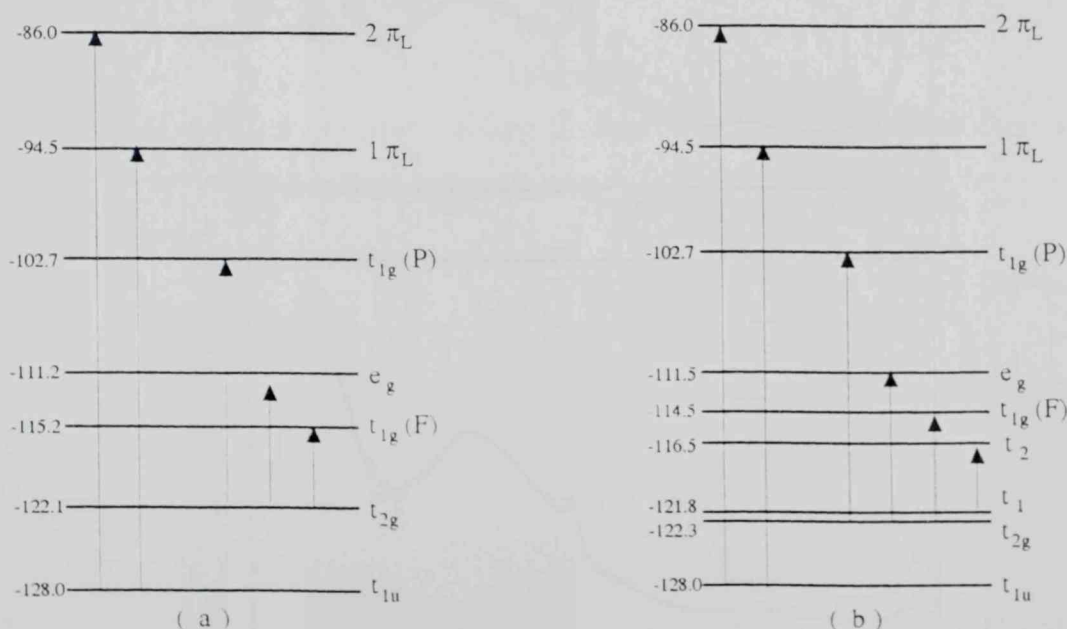
Na osnovu izračunatih energija elektronskih stanja $Ni(II)$ i eksperimentalnih vrednosti intraligandnih prelaza, uzimajući nevezujuću t_{1u} ligandnu orbitalu za orbitalu najniže energije, formirana je najverovatnija šema molekulskih orbitala uzoraka (slika 19).

Tabela 9

Energije elektronskih stanja $Ni(II)$ u oktaedarskoj i tetraedarskoj koordinaciji

Koordinacija $Ni(II)$	$\nu \cdot 10^{-3} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$							
	G_{Eg} ($2p\sigma, 3d\sigma$)	G_{T2g} ($2p\pi, 3d\pi$)	$H_{ij} \equiv H_{LL}$	$H_{ii} \equiv H_{dd}$	W_{Eg}	W_{T2g}	$10Dq_{exp}$	$10Dq_{calc}$
O_h	0,298	0,177	-128,0	-166,2	-111,2	-122,1	11,2	10,9
T_d	G_{T2} ($2p\sigma, 3d\sigma$)	G_{T1} ($2p\pi, 3d\pi$)	-128,0	-166,2	W_{T2}	W_{T1}	5,0	5,3
	0,247	0,181			-116,5	-121,8		

$q=0,55; s=0,82; p=0,50; R_{Ni-O(O_h)}=2,02 \text{ \AA} [136] R_{Ni-O(T_d)}=1,74 \text{ \AA} [136]$



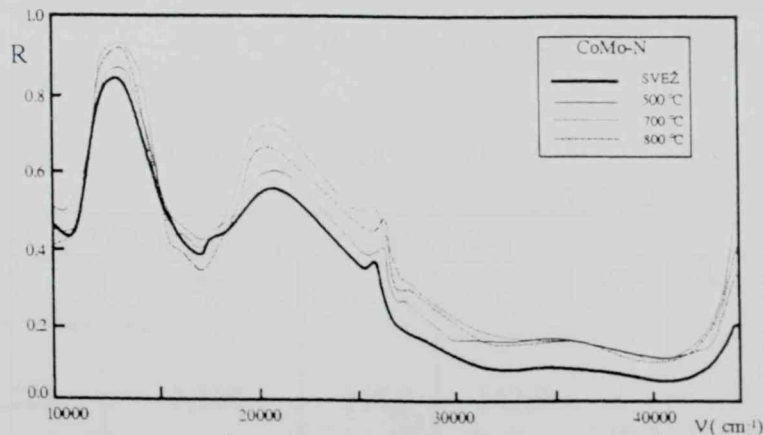
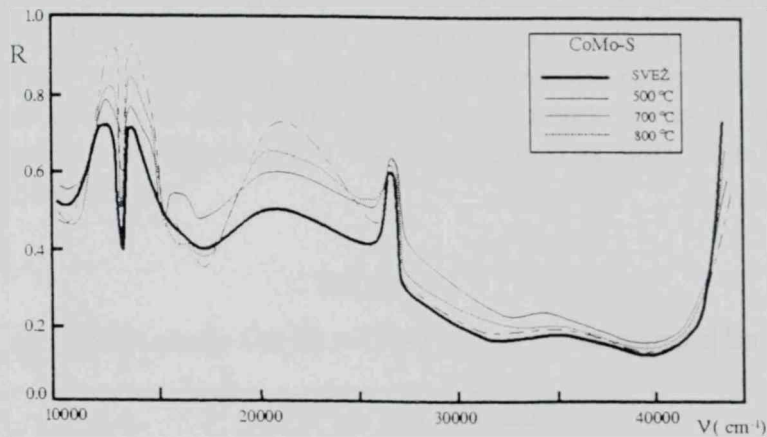
Sl. 19 Najverovatnija šema molekulskih orbitala za $Ni(II)$ u oktaedarskoj (a) i strukturi spinela (b)

Rezultati ispitivanja elektronskih spektara katalizatora na bazi kobalta kao promotora prikazani su na slici 20 i u tabeli 10.

Tabela 10

Karakteristike elektronskih spektara Co(II) uzoraka CoMo katalizatora tretiranih u vazduhu

PRELAZ	$\nu \cdot 10^{-3}(\text{cm}^{-1})$							
	CoMo-S				CoMo-N			
	svež	500 ⁰ C	700 ⁰ C	800 ⁰ C	svež	500 ⁰ C	700 ⁰ C	800 ⁰ C
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	10,8	10,8	10,4	10,4	10,8	10,5	10,6	10,8
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$	13,2	13,2	13,2	13,2	-	-	-	-
${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$	-	15,2	16,2	15,2	-	-	16,0	16,0
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	17,2	17,2	17,2	17,2	17,0	17,4	17,2	17,4
CT	26,2	26,0	26,3	26,4	25,8	25,8	25,4	25,8
IL ₁	32,4	33,2	32,4	34,0	29,6	29,8	33,6	33,0
IL ₂	40,8	41,0	40,8	40,8	40,4	40,6	40,6	40,6
SIMETRIJA	O _h	O _h +T _d	O _h +T _d	O _h +T _d	O _h	O _h	O _h +T _d	O _h +T _d



Sl. 20 Refleksioni spektri uzoraka CoMo katalizatora tretiranih u vazduhu

Na osnovu eksperimentalno utvrđenih vrednosti za elektronske d-d prelaze potvrđena je oktaedarska koordinacija Co(II) kod svežeg uzorka oba tipa katalizatora na bazi kobalta kao promotora. Elektronskim prelazima tipa d-d mogle bi se prepisati trake na ~ 10800 , 13200 i 17000 cm^{-1} , dok trake na ~ 26000 , 33000 i 41000 cm^{-1} pripadaju spektru prenosa naelektrisanja sa metalnih na ligandne orbitale (CT) i itraligadnim prelazima tipa $\pi - \pi^*$, respektivno (tabela 10). Interesantno je da se traka na $\sim 13200 \text{ cm}^{-1}$, koja odgovara ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ prelazu, ne pojavljuje kod CoMo-N katalizatora. S obzirom da je ovaj prelaz dvoelektronski, pa je potrebno pobuditi dva elektrona (${}^4T_{1g} - t^5_{2g}e^2_g \rightarrow {}^4A_{2g} - t^3_{2g}e^4_g$), on se u apsorpcionom spektru ne pojavljuje ili je slab.

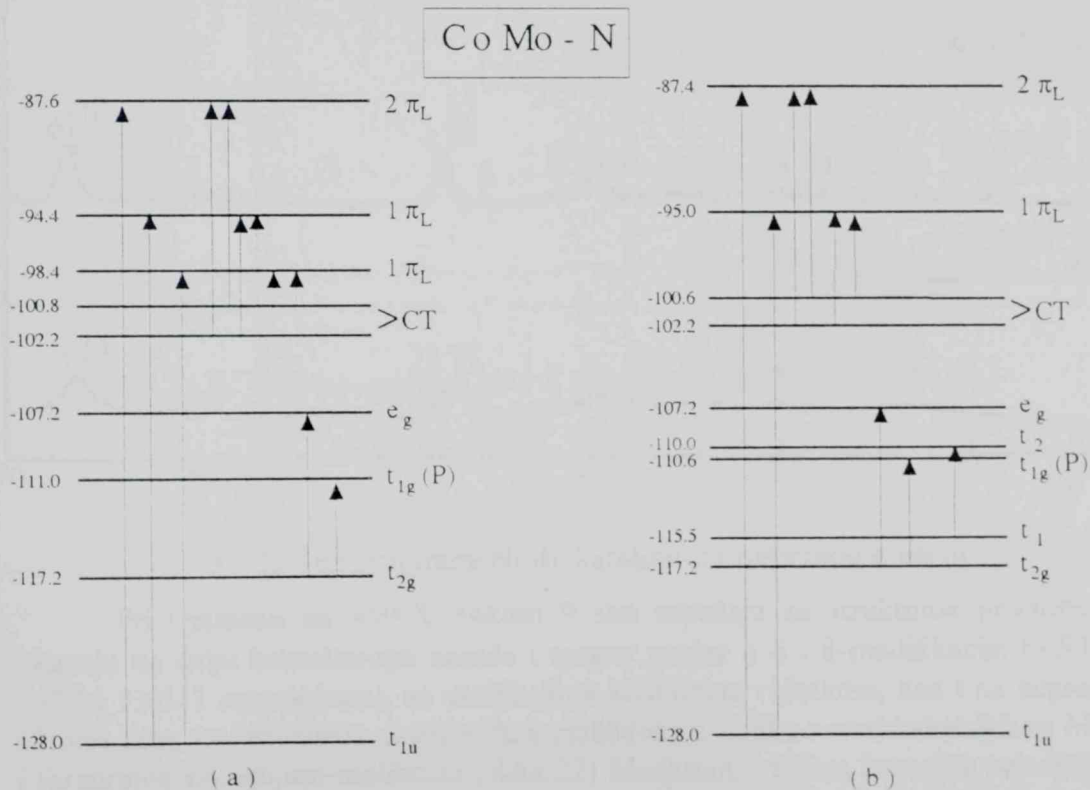
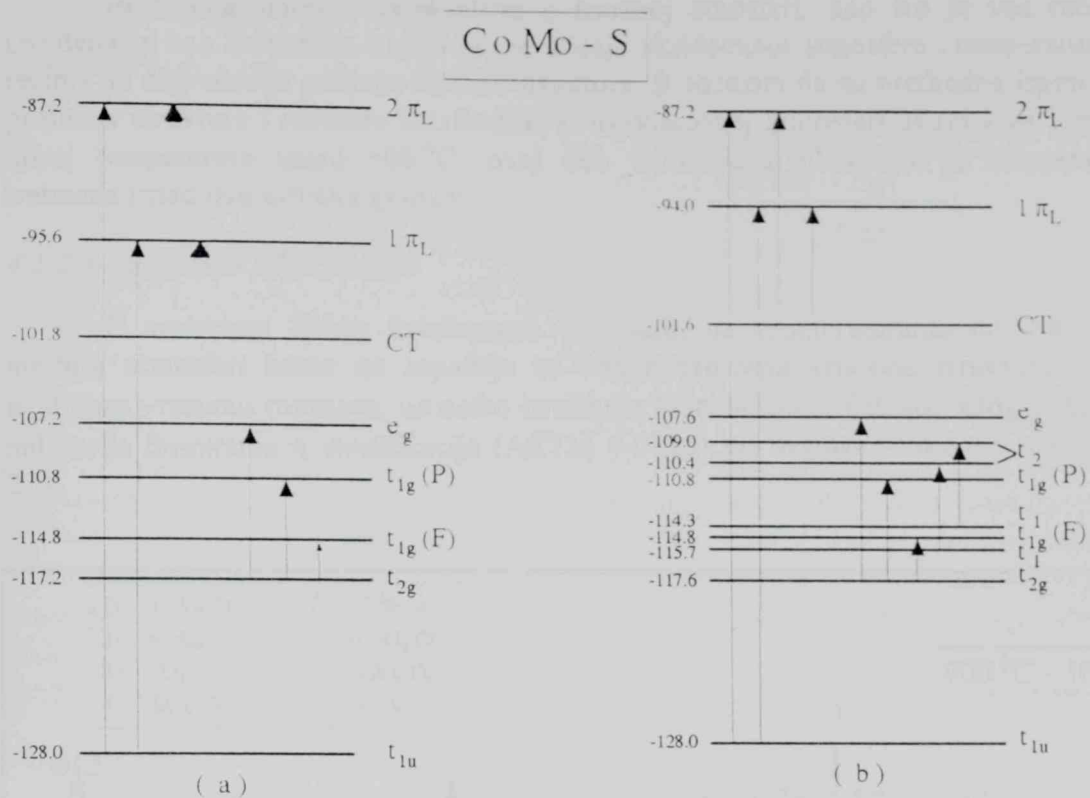
U slučaju tretiranja uzorka kobalnog katalizatora na povišenim temperaturama u spektrima se zapaža karakteristična traka na $\sim 16000 \text{ cm}^{-1}$, koja najverovatnije odgovara prelazu ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ i ukazuje na prisustvo Co(II) jona u tetraedarskim centrima. Kod CoMo-S katalizatora ona se javlja već pri tretmanu na $500 \text{ }^\circ\text{C}$, dok se kod CoMo-N javlja tek na temperaturi tretmana od $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Sa porastom temperature intenzitet ove trake raste, što ukazuje na porast zaposednutosti tetraedarskih centara Co(II) jonima u funkciji temperature. Takodje je evidentno i smanjenje intenziteta traka oktaedarske simetrije, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [137] i ukazuje na prelazak Co(II) iz oktaedarskih u tetraedarske centre, tj. na stvaranje spinelne strukture.

Na osnovu eksperimentalno dobijenih vrednosti parametara cepanja u kristalnom polju, $10D_q$, izračunatih jonizacionih energija H_{dd} i konstanti s, p i q, koje su u prvoj aproksimaciji uzete iz literature [138], izračunate su energije elektronskih stanja Co(II) (tabela 11). Izračunate vrednosti energija, kao i eksperimentalno dobijene vrednosti elektronskih d-d prelaza, poslužile su za formiranje najverovatnije šeme MO (slika 21), kao još jedne potvrde o promeni osnovne strukture Co(II) jona u funkciji temperature tretmana u smislu nastanka stabilnog spinela, a time i bitnih promena u aktivnoj strukturi katalizatora.

Tabela 11

Energije elektronskih stanja Co(II) u oktaedarskoj i tetraedarskoj koordinaciji

Koordinacija Co(II)	$\nu (10^3 \text{ cm}^{-1})$							
	G_{E_g} ($2p\sigma, 3d\sigma$)	$G_{T_{2g}}$ ($2p\pi, 3d\pi$)	$H_{ij} \equiv H_{LL}$	$H_{ii} \equiv H_{dd}$	W_{E_g}	$W_{T_{2g}}$	$10Dq_{\text{exp}}$	$10Dq_{\text{rac}}$
O_h	0,320	0,232	-128,0	-168,4	- 107,2	- 117,2	10,8	10,0
q=0,64; s=0,82; p=0,50; $R_{\text{Co-O}}=2,02\text{Å}$ [139]								
T_d	G_{E_g} ($2p\sigma, 3d\sigma$)	G_{T_1} ($2p\pi, 3d\pi$)			W_{T_2}	W_{T_1}		
	0,223	0,150	-128,0	-142,9	- 110,2	- 115,5	4,8	5,3
q=0,19; s=0,50; p=0,64; $R_{\text{Co-O}}=1,966\text{Å}$ [139]								



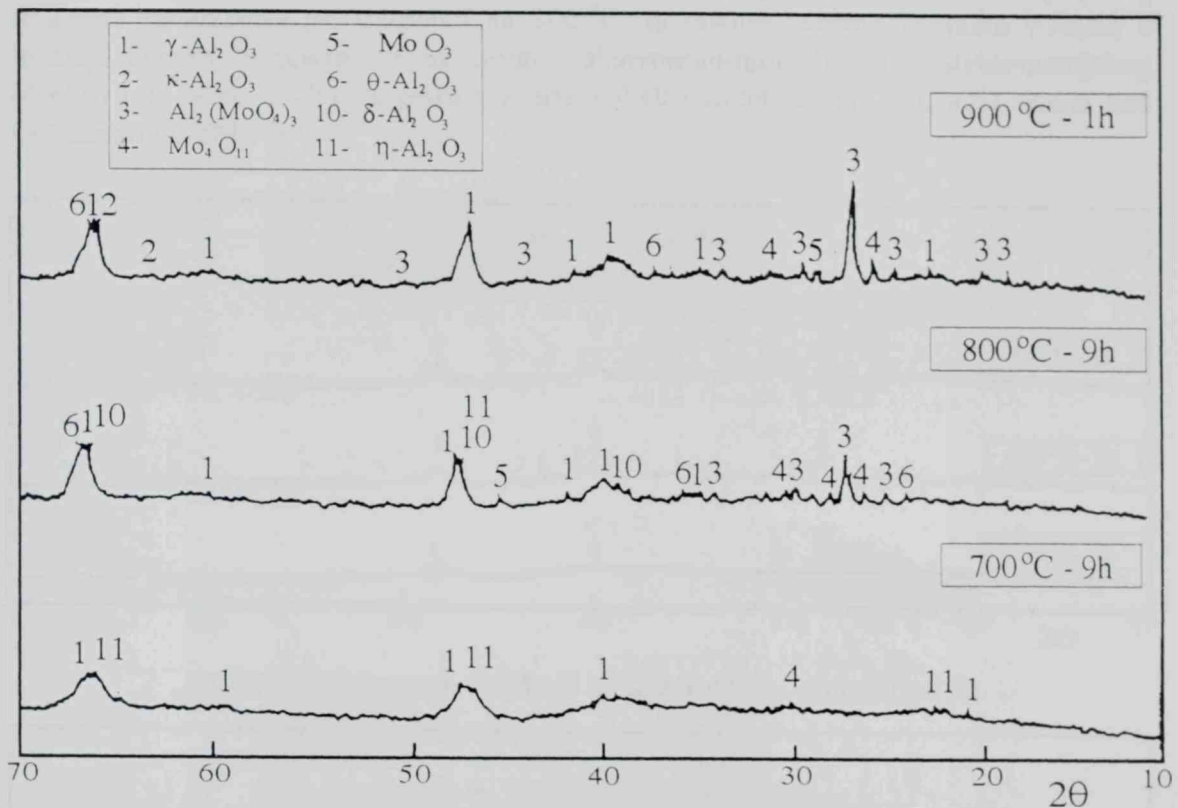
Sl.21 Najverovatnija šema molekulskih orbitala za Co(II) u oktaedarskoj (a) i strukturi spinela (b)

4.1.2. Rezultati ispitivanja starenja katalizatora u atmosferi azota

Ispitivanja starenja katalizatora u inertnoj atmosferi, kao što je već rečeno, izvedena su kao referentna u cilju ocene uticaja oksidacione atmosfere i temperaturnog režima na degradaciju polazne aktivne strukture. S obzirom da su prethodna ispitivanja promena strukture i teksture katalizatora u oksidacionoj atmosferi ukazala na kritičan uticaj temperatura iznad $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, ovaj deo istraživanja obuhvatio je temperature tretmana iznad ove kritične granice.

4.1.2.1. Rezultati XRD analize

U uzorcima NiMo katalizatora tretiranim na temperaturama do $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ u inertnoj atmosferi azota ne zapažaju se bitnije promene kristalne strukture ni pri najdužem vremenu tretmana, uz nešto izraženiju kristaliničnost detektovanog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i indikacije formiranja η -modifikacije (ASTM 4-0875) pri tretmanu tokom 9 sati (slika 22).



Sl. 22 Difraktogrami NiMo katalizatora tretiranog u azotu

Pri tretmanu na $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 9 sati zapažaju se strukturne promene koje ukazuju na dalju kristalizaciju nosača i njegov prelaz u δ i θ -modifikaciju (ASTM 4-0877 i 11-517 respektivno), sa uredjenijom kristalnom rešetkom, kao i na segregaciju aktivne faze, uz izdvajanje oksidne faze molibdena u obliku nestehiometrijskog Mo_4O_{11} i formiranje aluminijum-molibdata (slika 22). Medjutim, veličina kristalita pojedinih faza u sistemu ukazuje na manji intenzitet promena u odnosu na iste uslove tretmana u oksidacionoj atmosferi (tabela 12). Vrlo slične strukturne promene po kvalitetu, ali izraženije po intenzitetu, registrovane su pri kraćem tretmanu (1 sat) na $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz

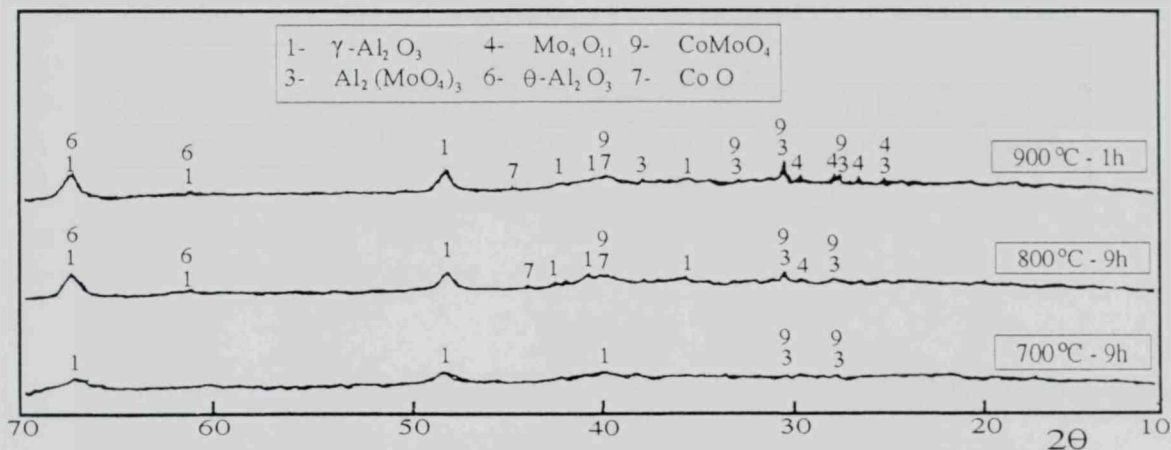
znatno veću kristaličnost γ - Al_2O_3 i prisustvo manjih količina κ -modifikacije (ASTM 4-0878).

Tabela 12

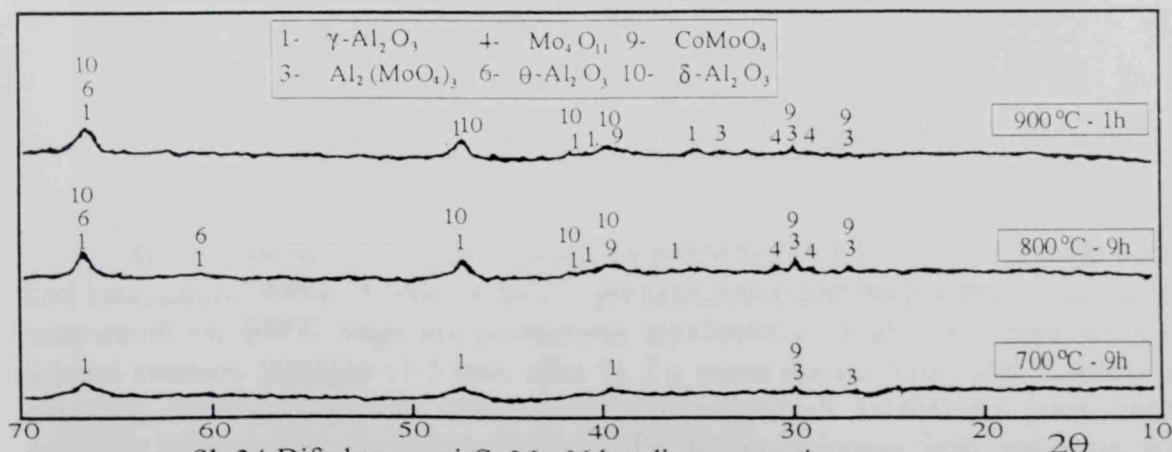
Veličina kristalita pojedinih faza u uzorcima katalizatora tretiranim u atmosferi azota na temperaturi 800 °C

Faza	Veličina kristalita (nm)		
	NiMo	CoMo-S	CoMo-N
γ - Al_2O_3 , Ravan [400]	10,05	12,94	6,82
$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, Ravan [212]	49,23	29,93	14,43

Simulacija ubrzanog starenja CoMo katalizatora u atmosferi azota u identičnim uslovima kao kod NiMo katalizatora, dovodi do približno sličnih strukturnih promena ali znatno manjeg intenziteta. XRD analiza termički tretiranih CoMo katalizatora u statičkoj atmosferi azota (slike 23 i 24) pokazuje takodje postepene promene u polaznoj strukturi katalizatora pri tretmanu na 800 °C, sa rastom veličine kristalita γ - Al_2O_3 u funkciji porasta temperature uz pojavu aluminijum-molibdata i nestehiometrijskog Mo_4O_{11} i dodatno indicaciju prisustva faze kobalt-molibdata, kao i Co(II) oksida kod katalizatora CoMo-S.



Sl. 23 Difraktogrami CoMo-S katalizatora tretiranog u azotu



Sl. 24 Difraktogrami CoMo-N katalizatora tretiranog u azotu

Manji intenzitet difrakcionih maksimuma kod uzoraka CoMo u odnosu na NiMo katalizator ukazuje na mnogo manji udeo pomenutih kristalnih faza u sistemu tretiranom u identičnim laboratorijskim uslovima. Razlike u pogledu formiranja kristalnih faza prisutne su i medju uzorcima CoMo iz dva lota, kako u pogledu intenziteta difrakcionih maksimuma, tako i u prisutnim fazama (slike 23 i 24).

4.1.2.2. Rezultati ispitivanja teksturalnih osobina

Podaci o promeni specifične površine NiMo i CoMo katalizatora (tabela 13) tretiranih u atmosferi azota na 700 °C nedvosmisleno ukazuje na neznatno sinterovanje pri tretmanu do ove temperature, uz smanjenje površine od 11-17% u odnosu na svež katalizator. Na temperaturi od 800 °C smanjenje specifične površine se kreće u intervalu od 63% (CoMo-N) do 73% (NiMo), što ukazuje na nagli porast brzine sinterovanja u ovom temperaturnom intervalu. Medjutim, intenzitet sinterovanja svih uzoraka katalizatora je još uvek mnogo manji nego pri tretmanu uzoraka u oksidacionoj atmosferi na odgovarajućoj temperaturi (70-81%, slike 8, 12 i 13). Kao prateća pojava zapaža se smanjenje zapremine pora i srazmerno povećanje srednjeg prečnika pora (tabela 14).

Tabela 13

Specifične površine uzoraka NiMo i CoMo katalizatora tretiranih u azotu

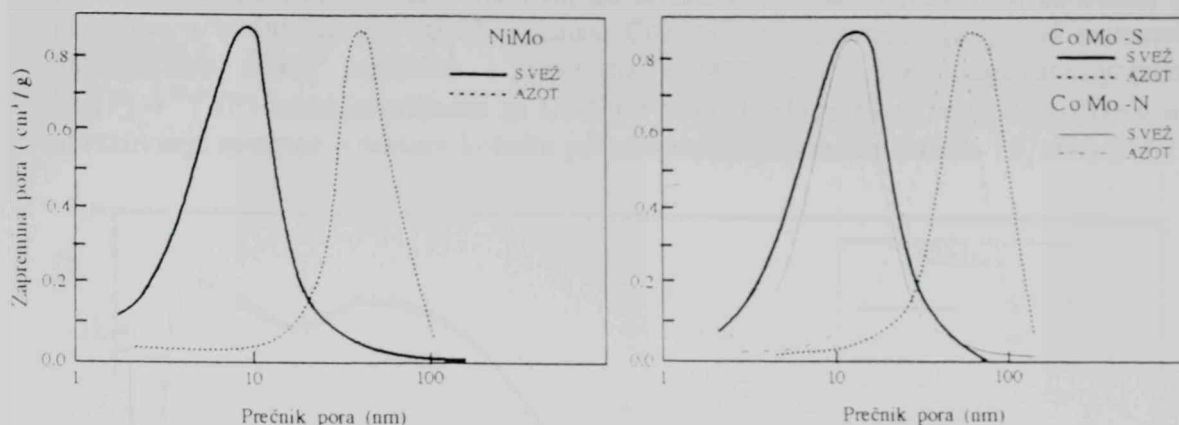
Specifična površina (%)					
NiMo		CoMo-S		CoMo-N	
700 ⁰ C	800 ⁰ C	700 ⁰ C	800 ⁰ C	700 ⁰ C	800 ⁰ C
82,6	26,7	82,3	27,2	89,0	36,9

Tabela 14

Teksturalne karakteristike uzoraka NiMo i CoMo katalizatora tretiranih u azotu na 800⁰C

Veličina	NiMo	CoMo-S	CoMo-N
S _p (m/g)	68,23	65,16	72,40
V _p (cm ³ /g)	0,460	0,442	0,415
D (nm)	26,981	27,100	22,948

Analiza porozne strukture pokazuje da promena prečnika najzastupljenijih pora kod katalizatora NiMo i CoMo (slika 25) pri najdužem tretmanu u atmosferi azota na temperaturi od 800⁰C odgovara promenama zapaženim u oksidacionoj atmosferi pri kraćem vremenu tretmana (1-3 sata, slika 9). I u ovom slučaju, kao i kod tretmana u atmosferi vazduha, promene teksturalnih osobina CoMo-S katalizatora prate trend promena NiMo katalizatora, dok CoMo-N katalizator pokazuje veću stabilnost, uz manje izražene promene svih teksturalnih karakteristika.



Sl. 25 Promena porozne strukture uzorka NiMo i CoMo katalizatora tretiranih u azotu pri temperaturi od 800°C (dužina tretmana 9 h)

4.1.2.3. Rezultati DRS analize

Na osnovu XRD analize uzorka tretiranih u atmosferi azota utvrđeno je da se struktura katalizatora najviše menja na temperaturi tretmana od 800°C , te su elektronski spektri posmatrani samo na ovoj temperaturi pri najdužem vremenu tretmana.

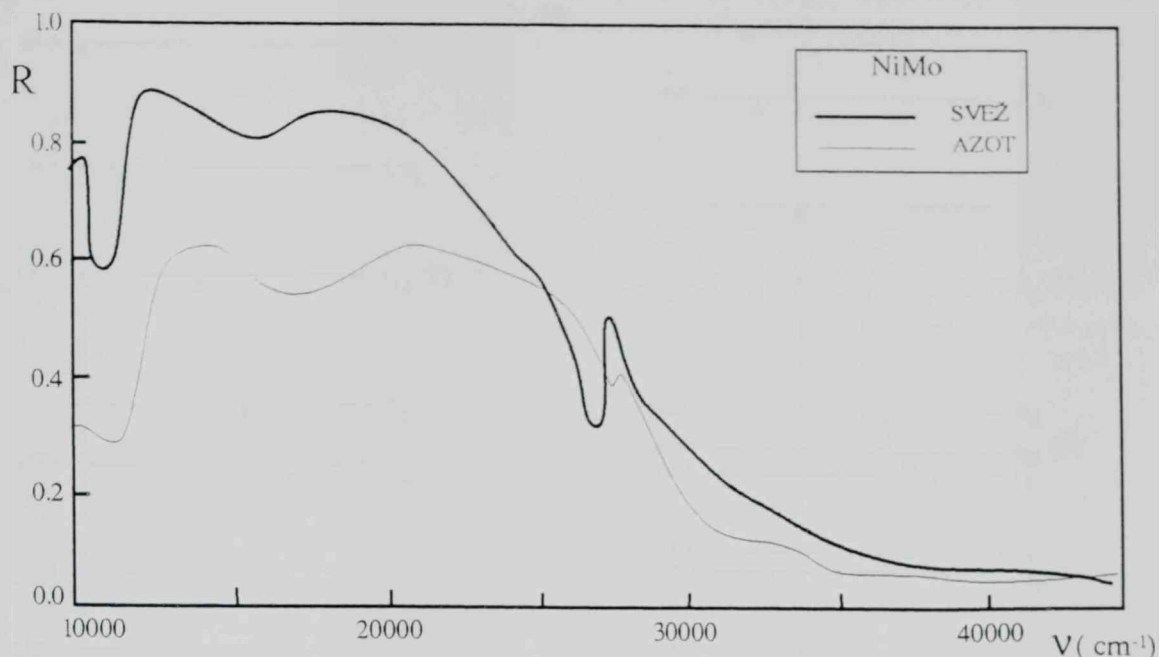
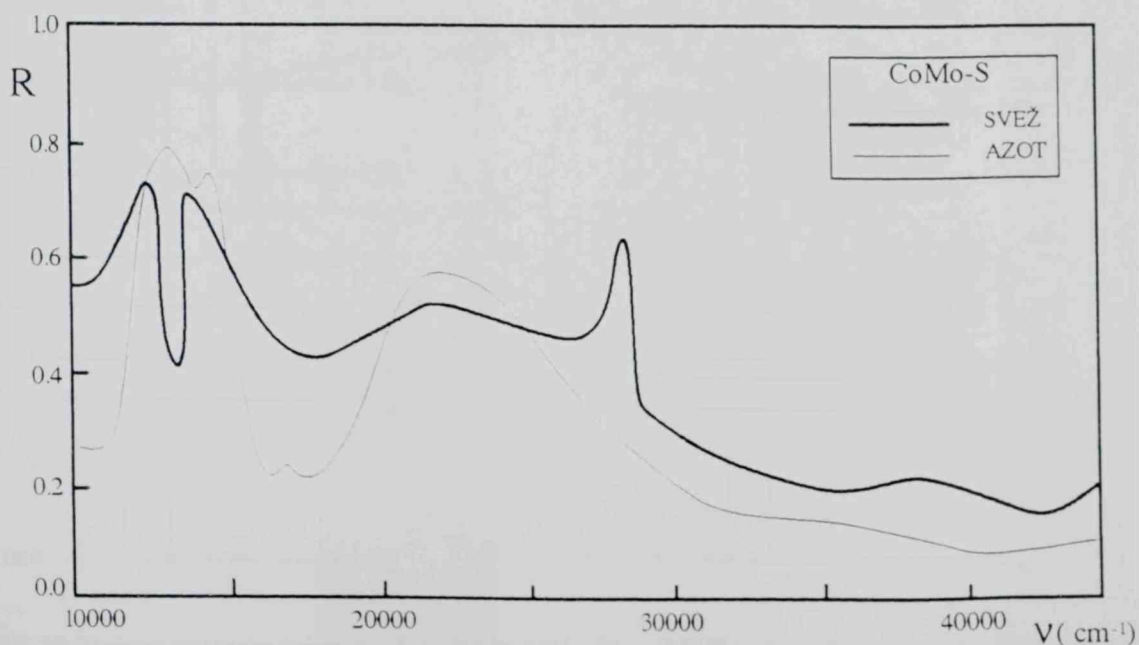
U slučaju uzorka NiMo katalizatora pojavljuje se pored oktaedarskih traka i traka na $\sim 17000\text{ cm}^{-1}$, uz neznatno pomeranje ka manjim talasnim brojevima, koja najverovatnije odgovara prelazu ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$ i ukazuje na prisustvo Ni(II) u tetraedarskom okruženju, odnosno na stvaranje spinelne strukture (tabela 15, slika 26).

Tabela 15

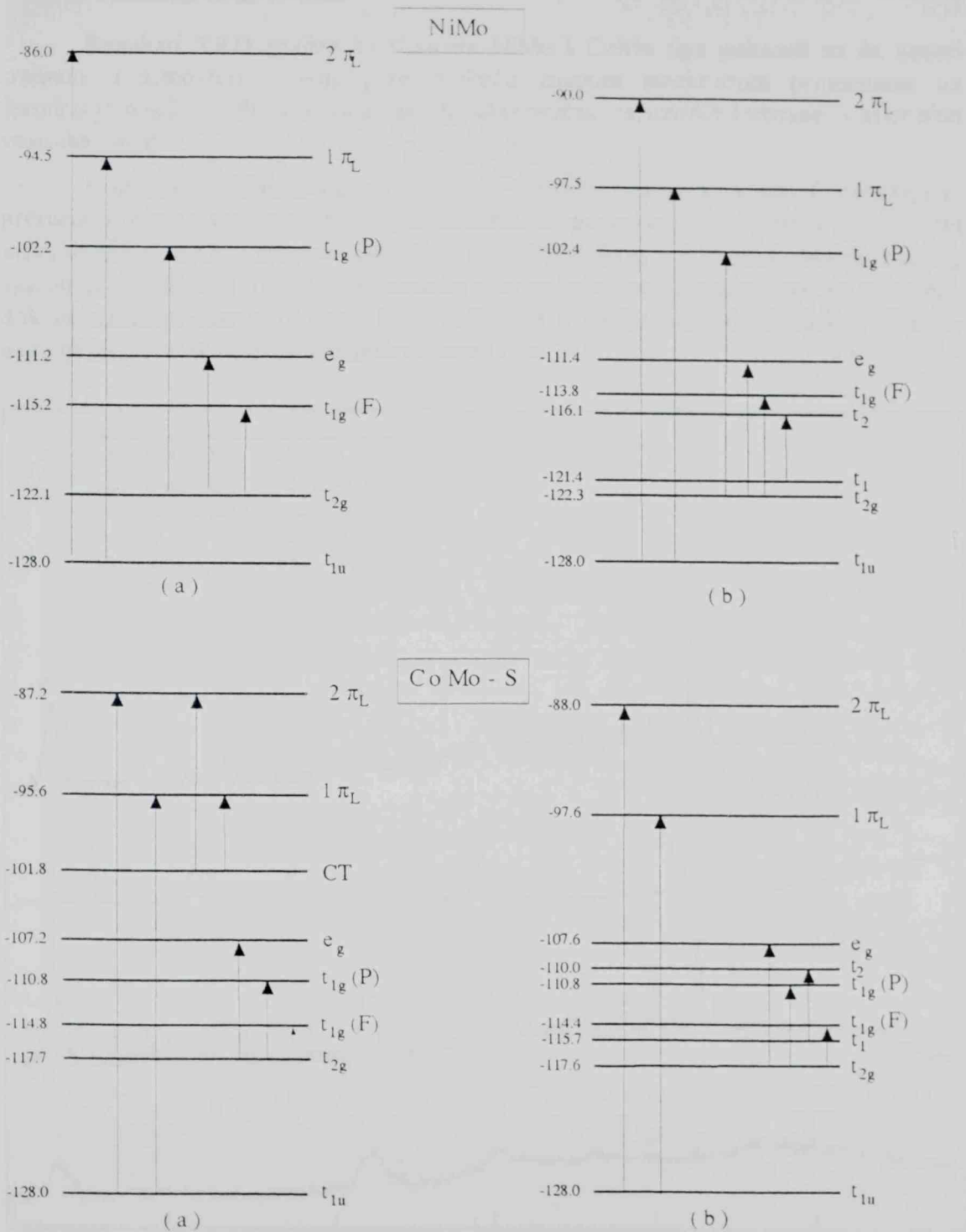
Karakteristike elektronskih spektara Ni(II) uzorka NiMo katalizatora i Co(II) uzorka CoMo katalizatora tretiranih u azotu na 800°C

NiMo			CoMo-S		
PRELAZ	$\nu \cdot 10^{-3} (\text{cm}^{-1})$		PRELAZ	$\nu \cdot 10^{-3} (\text{cm}^{-1})$	
	Svež	Azot		Svež	Azot
${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$	11,2	11,0	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	10,8	10,4
${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$	15,2	-	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$	13,2	13,6
${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$	-	16,6	${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$	-	16,0
${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	25,8	25,6	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$	17,2	17,2
CT	-	-	CT	26,2	-
IL ₁	33,5	30,5	IL ₁	32,4	30,4
IL ₂	42,0	38,0	IL ₂	40,8	40,0
SIMETRIJA	O _h	O _h +T _d	SIMETRIJA	O _h	O _h +T _d

Obzirom da je ispitivanje elektronskih spektara CoMo katalizatora pokazalo da povišenje temperature tretmana dovodi do stvaranja spinelne strukture u uzorcima iz oba lota, u ovom slučaju ispitan je samo CoMo-S. Ustanovljeno je, pored prisustva oktaedarskih traka, prisustvo i trake na $\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$, koja odgovara prelazu ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ karakterističnom za Co(II) u tetraedarskom okruženju, što ukazuje na obrazovanje spinelne strukture kobalta pri interakciji sa nosačem (tabela 15, slika 27).

Sl. 26 Refleksioni spektri uzoraka NiMo katalizatora tretiranih u azotu na 800°C Sl. 27 Refleksioni spektri uzoraka CoMo-S katalizatora tretiranih u azotu na 800°C

Na osnovu izračunatih energija elektronskih stanja Ni(II) i Co(II) (tabela 9 i 11) i eksperimentalnih vrednosti intraligandnih prelaza, uzimajući nevezujuću t_{1u} orbitalu za orbitalu najniže energije, formirane su najverovatnije šeme molekularnih orbitala Ni(II) i Co(II) u oktaedarskoj i tetraedarskoj stukturi (slika 28) za uzorke katalizatora tretirane u inertnoj atmosferi azota na 800°C .



Sl.28 Najverovatnija šeme molekularnih orbitala za Ni(II) i Co(II) u oktaedarskoj (a) i strukturi spinela (b) u uzorcima tretiranim u azotu

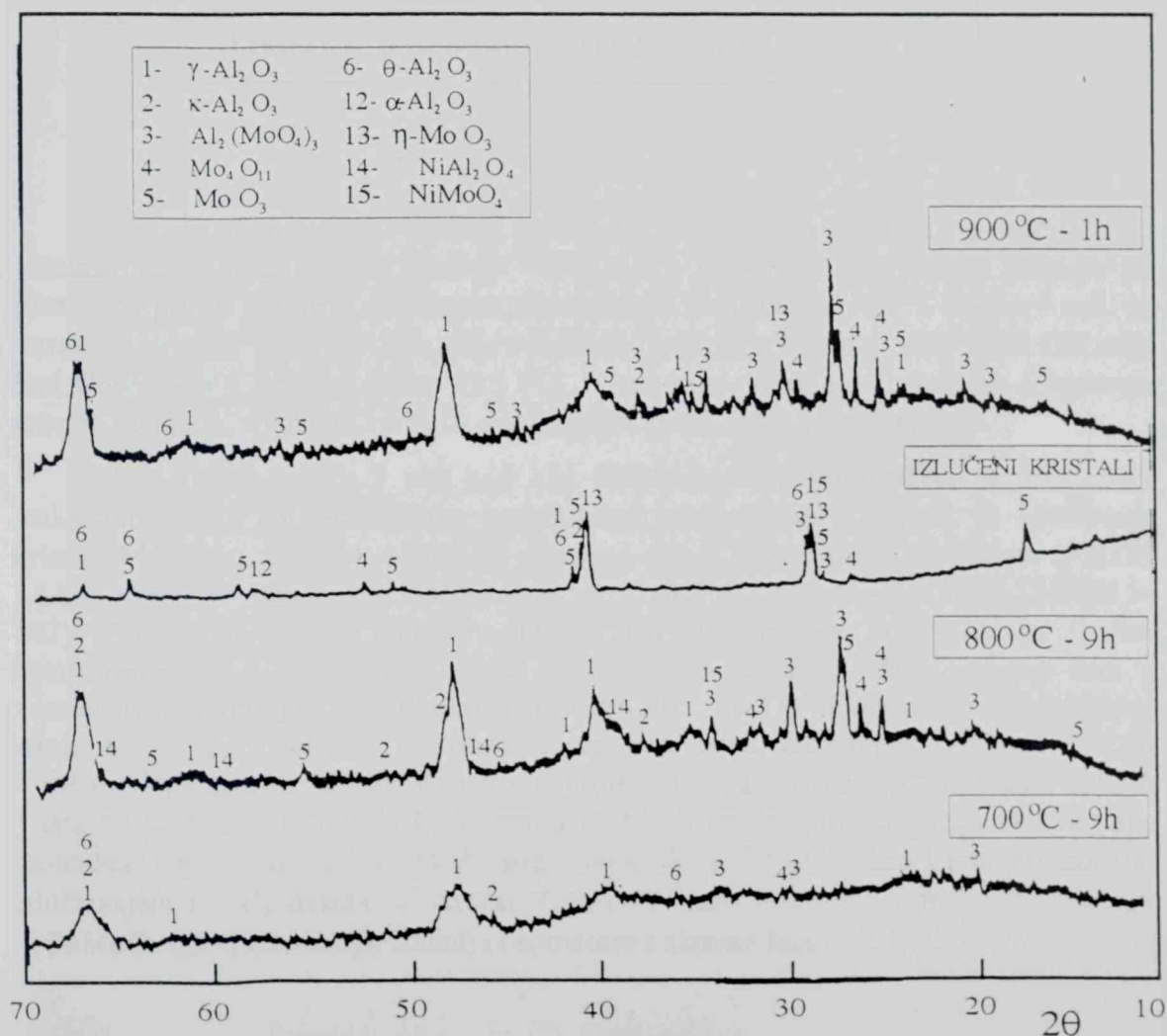
4.1.3. Rezultati ispitivanja starenja katalizatora u atmosferi vodene pare

S obzirom da su prethodna ispitivanja promena strukture i teksture katalizatora u oksidacionoj atmosferi ukazala na kritičan uticaj temperatura iznad $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ovaj deo istraživanja obuhvatio je temperature tretmana iznad ove kritične granice.

4.1.3.1. Rezultati XRD analize

Rezultati XRD analize katalizatora NiMo i CoMo tipa pokazali su da uzorci tretirani u atmosferi vodene pare podležu znatnim strukturnim promenama uz formiranje nekih novih faza koje nisu karakteristične za uzorke tretirane u atmosferi vazduha i azota.

Kod NiMo katalizatora, pri najdužem vremenu tretmana na $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ zapažaju se promene kristalne strukture manjeg intenziteta, uz prisustvo nešto oštrijih difrakcionih maksimuma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i njegove delimične transformacije u κ i θ -oblik. Manje količine aluminijum-molibdata rezultat su započete interakcije molibdenske faze sa nosačem, dok neznatno prisustvo oksidne faze molibdena u obliku nestehiometrijskog Mo_4O_{11} ukazuje na početak segregacije aktivne faze (slika 29).



Sl. 29 Difraktogrami NiMo katalizatora tretiranog na $700\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ u vodenoj pari

Pri najdužem vremenu tretmana NiMo katalizatora na 800 °C, prisutna je jako izražena faza aluminijum-molibdata (slika 29) sa kristalitim reda veličine oko 100 nm (tabela 16), uz prisustvo γ , θ i κ -Al₂O₃. Na ovoj temperaturi izlučuje se i kristalna faza MoO₃, a kao rezultat interakcije između promotora i aktivne faze, odnosno nosača, javljaju se faze NiMoO₄ (ASTM 16-291) i NiAl₂O₄ (ASTM 10-339). Slične strukturne promene, ali većeg intenziteta, zapažene su pri tretmanu tokom 1 sata na 900 °C, ali i uz početak kristalizacije α -Al₂O₃ (ASTM 10-173).

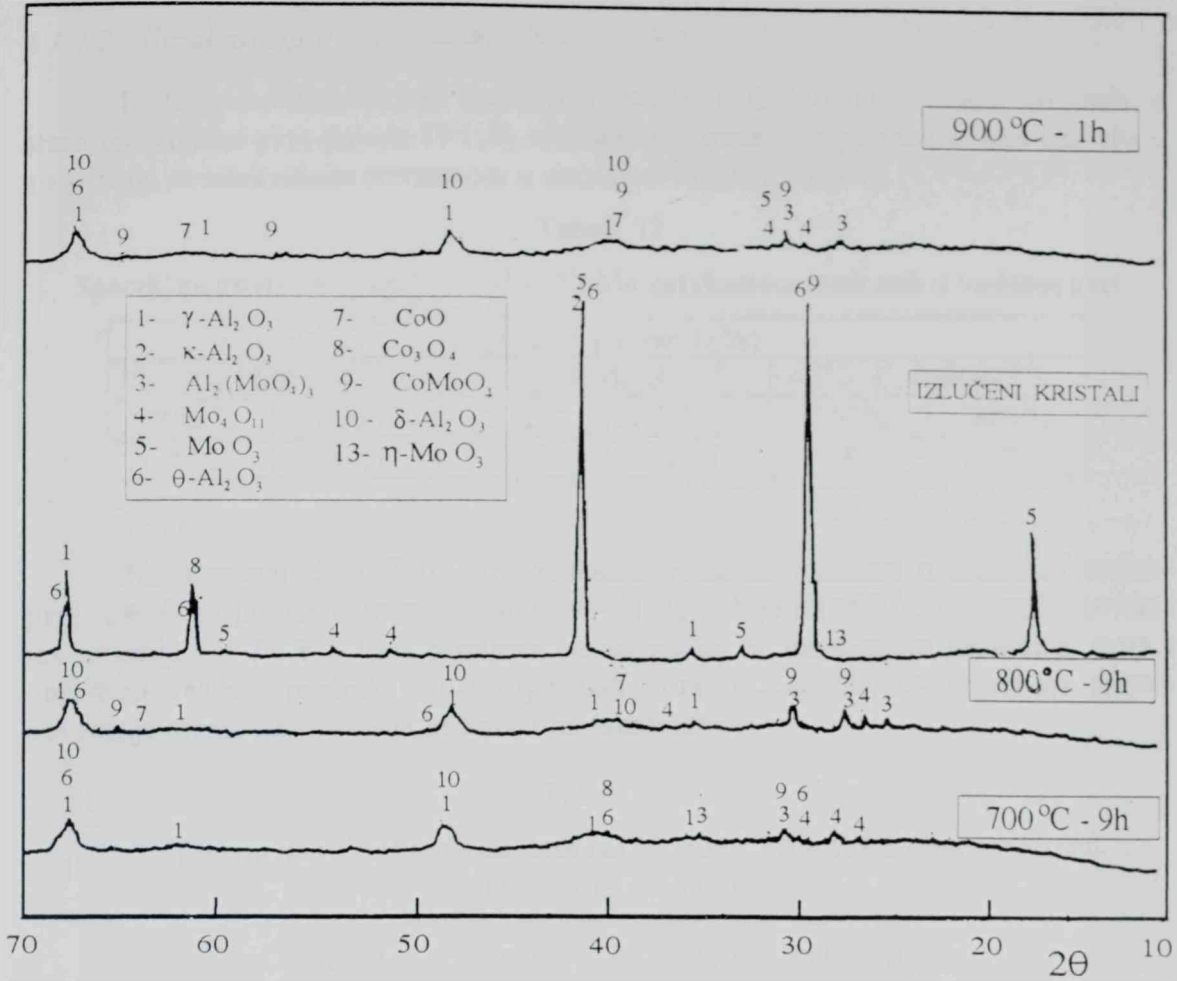
Tabela 16

Veličina kristalita pojedinih faza u uzorcima katalizatora tretiranim u vodenoj pari na temperaturi 800 °C

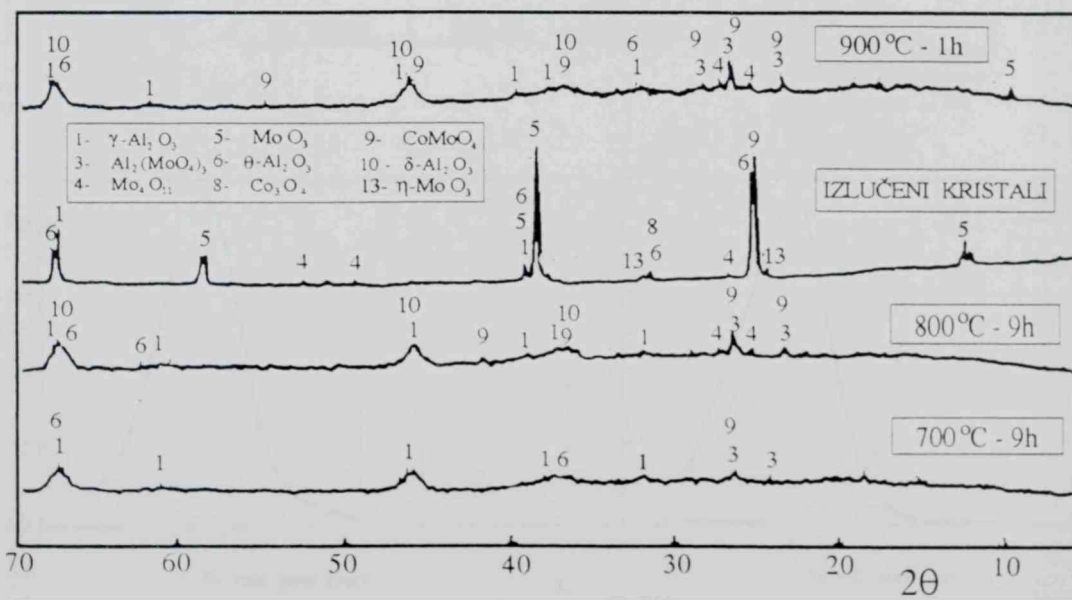
Faza	Veličina kristalita (nm)		
	NiMo	CoMo-S	CoMo-N
γ -Al ₂ O ₃ , Ravan [400]	13,82	18,91	23,98
Al ₂ (MoO ₄) ₃ , Ravan [212]	114,32	64,75	80,06

Uticaj vodene pare dovodi do sličnih strukturnih promena i kod CoMo katalizatora. Analiza XRD spektara CoMo-S i CoMo-N katalizatora ukazuje na postepene promene u polaznoj strukturi nosača pri tretmanu na 700 °C tokom 9 sati, uz porast veličine kristalita γ -Al₂O₃, kao i početak formiranja θ -Al₂O₃, kao i δ -modifikacije kod CoMo-S katalizatora (slike 30 i 31). Pored toga, zapaža se i početak formiranja faza aluminijum-molibdata i Mo₄O₁₁, izraženijih kod CoMo-S katalizatora.

Na 800 °C tokom 9 sati kod oba CoMo katalizatora izraženi su difrakcioni maksimumi aluminijum-molibdata, nestehiometrijskog Mo₄O₁₁, zapaža se izlučivanje kristala MoO₃, uz dodatne indikacije prisustva α i β oblika kobalt-molibdata (ASTM 21-868 i 16-309), dok je kod CoMo-S prisutna i mala količina Co(II) oksida (ASTM 9-402). Međutim, manji intenzitet difrakcionih maksimuma kod uzoraka CoMo katalizatora u odnosu na NiMo katalizator ukazuje na manji udeo kristalnih faza u sistemu tretiranom pod identičnim uzlovima (slike 29-31). Evidentne su i razlike u strukturi uzoraka CoMo-S i CoMo-N, uz veći udeo formiranih kristalnih faza u CoMo-S katalizatoru. Slične strukturne promene zapažene su i pri tretmanu tokom 1 sata na 900 °C, s tim da je kod uzorka CoMo-S izraženija segregacija aktivne faze molibdena uz povećan udeo nestehiometrijskog oksida Mo₄O₁₁, kao i faze promotora, izlučivanjem Co(II) oksida. U uzorku CoMo-N jasno je izraženo prisustvo faza α i β -CoMoO₄ usled interakcije između promotora i aktivne faze.



Sl. 30 Difraktogrami CoMo-S katalizatora tretiranog u vodenoj pari



Sl. 31 Difraktogrami CoMo-N katalizatora tretiranog u vodenoj pari

4.1.3.2. Rezultati ispitivanja teksturalnih osobina

Podaci o teksturalnim osobinama NiMo i CoMo katalizatora tretiranih u atmosferi vodene pare (tabele 17 i 18), ukazuju na najintenzivnije sinterovanje uzoraka u poredjenju sa adekvatnim tretmanom u atmosferi vazduha i azota.

Tabela 17

Specifične površine uzoraka NiMo i CoMo katalizatora tretiranih u vodenoj pari

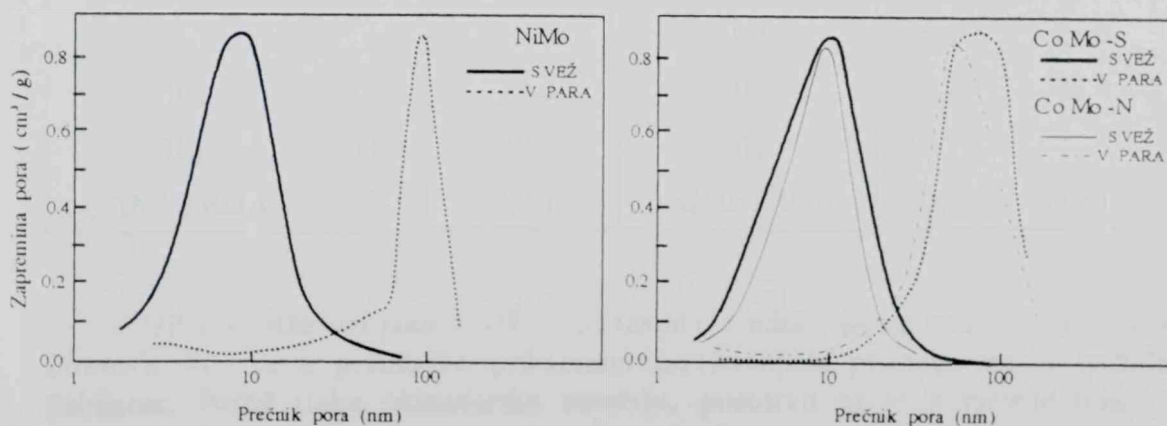
Specifična površina (%)					
NiMo		CoMo-S		CoMo-N	
700 ⁰ C	800 ⁰ C	700 ⁰ C	800 ⁰ C	700 ⁰ C	800 ⁰ C
44,2	14,1	32,9	18,5	58,1	23,5

Na temperaturi od 700⁰C pri najdužem vremenu tretmana u atmosferi vodene pare specifična površina se smanjuje za 40-60 %, dok je na 800⁰C ovaj pad površine još izrazitiji (76-86 %). Ove promene povezane su sa smanjenjem zapremine pora i porastom veličine prečnika najzastupljenijih pora (tabela 18), ukazujući na znatno povećanje brzine sinterovanja sa porastom temperature.

Tabela 18

Teksturalne karakteristike uzoraka NiMo i CoMo katalizatora tretiranih u vodenoj pari na 800⁰C

Veličina	NiMo	CoMo-S	CoMo-N
S _p (m ² /g)	36,14	44,31	46,22
V _p (cm ³ /g)	0,166	0,343	0,287
D (nm)	38,77	30,949	24,827



Sl. 32 Promena porozne strukture uzoraka NiMo i CoMo katalizatora tretiranih u vodenoj pari pri temperaturi od 800⁰C (dužina tretmana 9 h)

Promena porozne strukture kod NiMo i CoMo katalizatora pri najdužem tretmanu na 800°C karakteriše se pomeranjem veličine prečnika najzastupljenijih pora prema većim vrednostima (slika 32), pri čemu je trend promene kod CoMo-N katalizatora u odnosu na CoMo-S katalizator ostao isti kao u slučaju tretmana u atmosferi vazduha i azota.

4.1.3.3. Rezultati DRS analize

Slično kao kod tretmana uzoraka u atmosferi azota, analizirani su uzorci katalizatora tretirani na 800°C tokom 9 sati i ustanovljeno je narušavanje prvobitne aktivne strukture formiranjem strukture spinela.

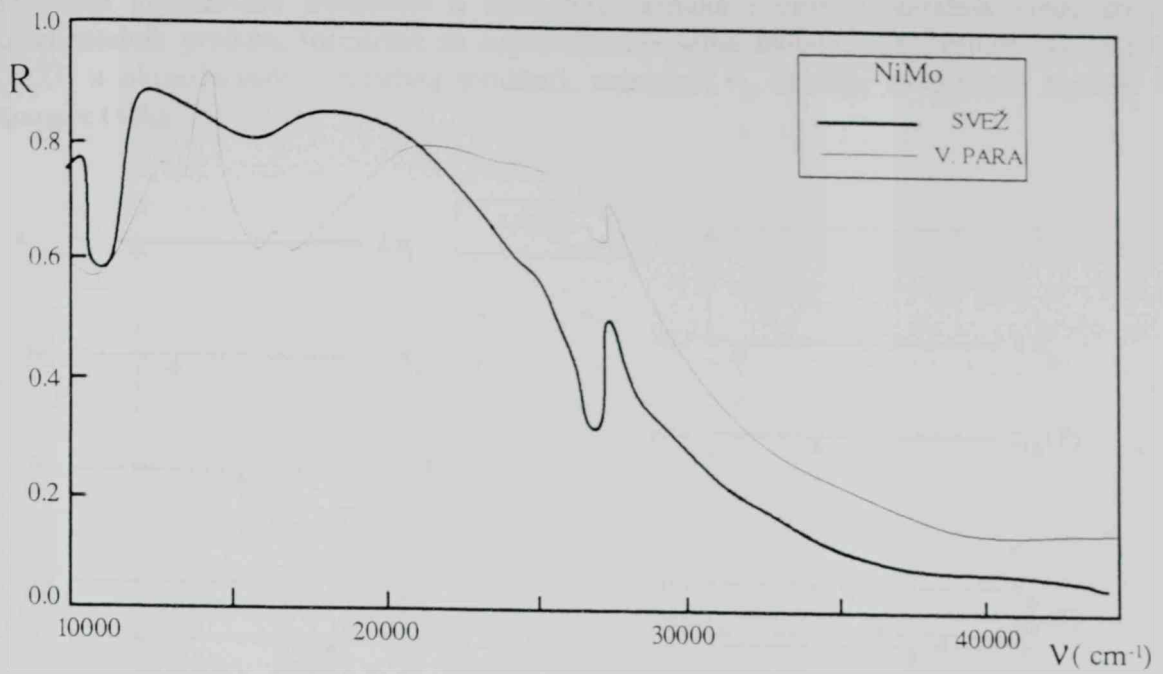
Pored traka u oktaedarskoj simetriji, kod NiMo katalizatora se javlja i dublet traka na $\sim 17000\text{ cm}^{-1}$, uz nezatno pomeranje ka nižim vrednostima talasnih brojeva, koji najverovatnije odgovara prelazu ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ i karakterističan je za prisustvo Ni(II) jona u tetraedarskom okruženju (tabela 19, slika 33), što ukazuje na stvaranje spinelne strukture i povećanje intenziteta tetraedarskih traka, a time i padom stepena inverzije.

Tabela 19

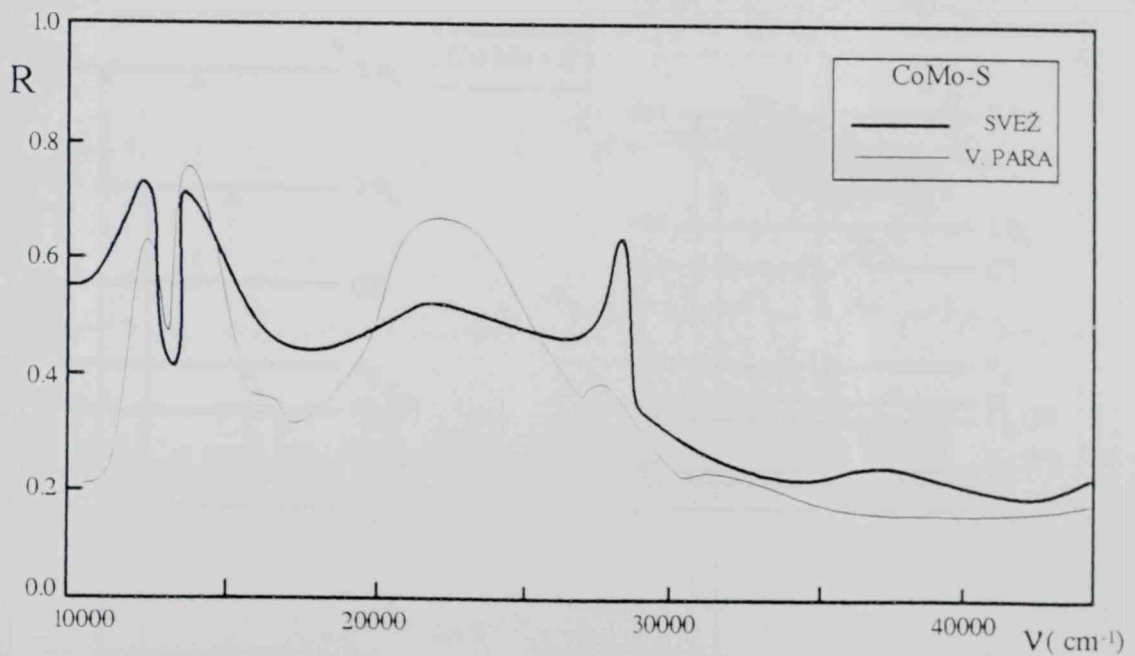
Karakteristike elektronskih spektara Ni(II) uzoraka NiMo katalizatora i Co(II) uzoraka CoMo katalizatora tretiranih u vodenoj pari na 800°C

NiMo			CoMo-S		
PRELAZ	$\nu \cdot 10^{-3} (\text{cm}^{-1})$		PRELAZ	$\nu \cdot 10^{-3} (\text{cm}^{-1})$	
	Svež	Vodena para		Svež	Vodena para
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	11,2	11,0	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	10,8	10,8
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	15,2	13,6	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$	13,2	13,2
${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$	-	16,0	${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$	-	16,0
		16,8			
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	25,8	26,6	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	17,2	17,2
CT	-	-	CT	26,2	26,6
IL ₁	33,5	32,8	IL ₁	32,4	30,0
IL ₂	42,0	40,4	IL ₂	40,8	37,6
SIMETRIJA	O _h	O _h +T _d	SIMETRIJA	O _h	O _h +T _d

DRS analiza uzoraka CoMo katalizatora svedena je na posmatranje uzorka CoMo-S, koji je u prethodno prikazanim istraživanjima pokazao manju termičku stabilnost. Pored trake oktaedarske simetrije, prisustvo nešto pomerene trake na $\sim 15000\text{ cm}^{-1}$ (tabela 19, slika 34), koja najverovatnije odgovara prelazu ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ karakterističnom za tetraedarsku koordinaciju Co(II) jona, ukazuje na formiranje spinelne strukture, kao i kod katalizatora na bazi nikla.

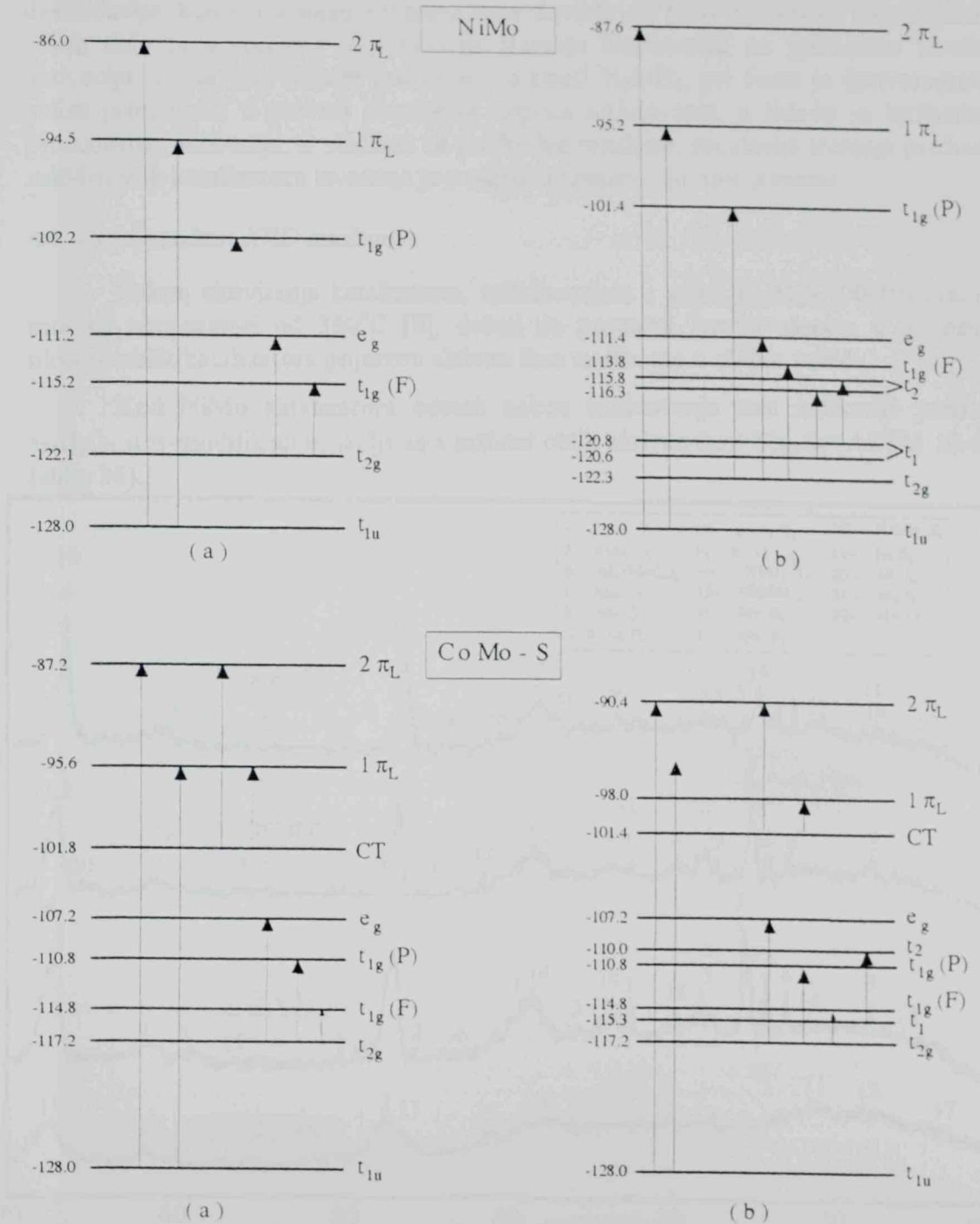


Sl. 33 Refleksioni spektri uzoraka NiMo katalizatora tretiranih u vodenoj pari na 800°C



Sl. 34 Refleksioni spektri uzoraka CoMo-S katalizatora tretiranih u vodenoj pari na 800°C

Na osnovu izračunatih energija elektronskih stanja Ni(II) i Co(II) jona u uzorcima katalizatora tretiranim u atmosferi vazduha i eksperimentalnih vrednosti intraligandnih prelaza, formirane su najverovatnije šeme molekularskih orbitala Ni(II) i Co(II) u oktaedarskoj i spinelnoj strukturi, uzimajući t_{1u} orbitalu za orbitalu najniže energije (slika 35).



Sl. 35 Najverovatnije šeme molekularskih orbitala za Ni(II) i Co(II) u oktaedarskoj (a) i strukturi spinela (b) u uzorcima tretiranim u vodenoj pari

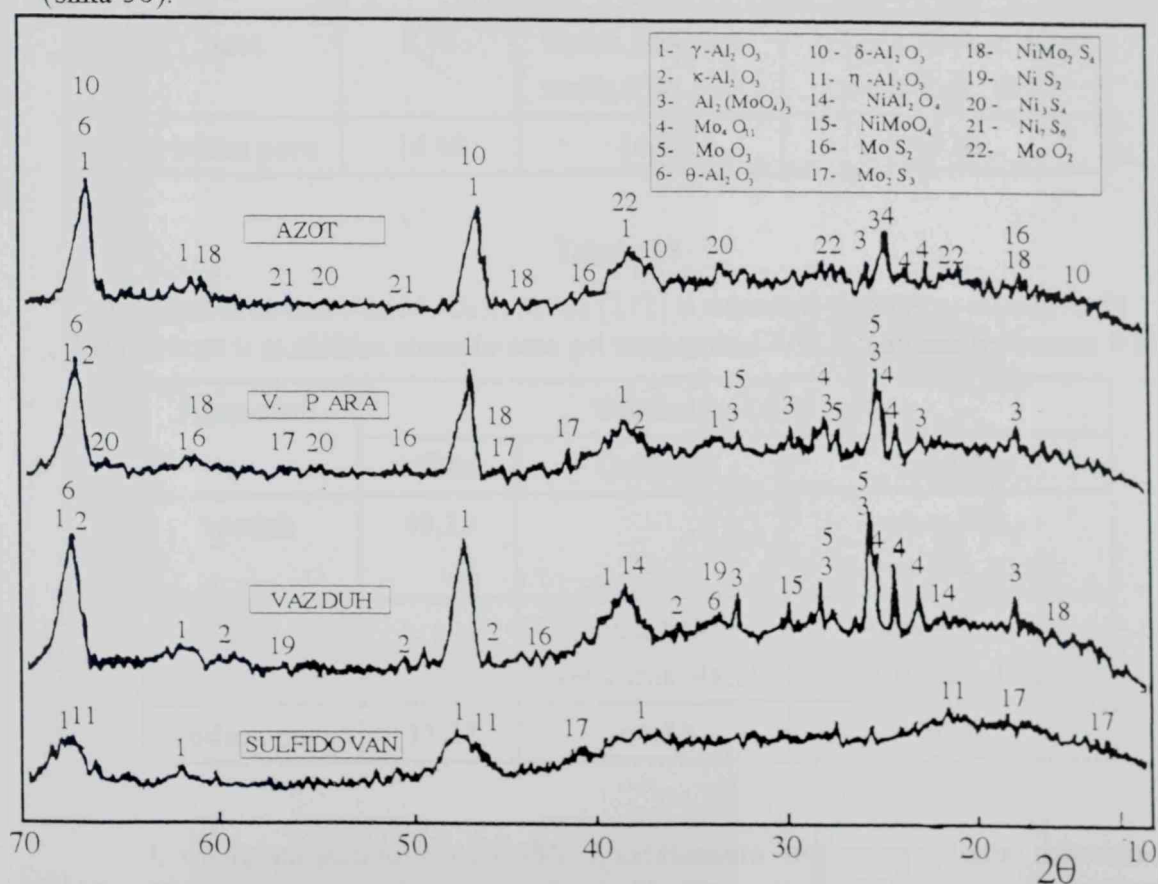
4.1.4. Rezultati ispitivanja starenja prethodno sulfidovanih katalizatora

Prethodno prikazana istraživanja ubranog starenja katalizatora u laboratorijskim uslovima, tretiranjem svežeg katalizatora u različitim atmosferama i u širem interavlu temperaturnog tretmana, kao i paralelna ispitivanja katalizatora iz industrijskog reaktorskog postrojenja, regenerisanog u pogonskim uslovima, pokazala su sličan trend promena strukture i teksture koje bi mogle poslužiti kao osnova za utvrđivanje mehanizama starenja katalizatora. Radi potpunijeg uvida u moguće uzroke deaktivacije, kao i u genezu promena koje dovode do pada aktivnosti katalizatora, u ovom delu rada izvršena je simulacija starenja katalizatora uz prethodno izvedenu aktivaciju u uslovima sličnim procesnim, u smeši H_2S/H_2 , pri čemu je derivatografska analiza primenjena u potvrdi potrebnog stepena sulfidovanja, u skladu sa optimalnom procedurom aktivacije. S obzirom na prethodne rezultate, simulacija starenja prethodno sulfidovanih katalizatora izvedena je u najrigoroznijim uslovima tretmana.

4.1.4.1. Rezultati XRD analize

Nakon aktiviranja katalizatora, sulfidovanjem u smeši H_2/H_2S (90/10) tokom 1 sata na temperaturi od $360^\circ C$ [8], dolazi do promena faznog sastava u odnosu na oksidni oblik katalizatora pojavom aktivne faze molibdena u obliku sulfida.

Kod NiMo katalizatora odmah nakon sulfidovanja sem indikacije prelazaka $\gamma-Al_2O_3$ u η -modifikaciju, javlja se i sulfidni oblik aktivne faze Mo_2S_3 (ASTM 12-692) (slika 36).



Sl. 36 Difraktogrami prethodno sulfidovanog NiMo katalizatora tretiranog u različitim atmosferama pri temperaturi $800^\circ C$ (dužina tretmana 9 h)

Pri tretmanu prethodno sulfidovanih uzoraka NiMo katalizatora tokom 9 sati na 800⁰C (slika 36) u vazduhu zapaža se prisustvo istih faza kao i slučaju tretmana svežeg katalizatora u identičnim uslovima, ali uz manji intenzitet odgovarajućih difrakcionih maksimuma i manju veličinu kristalita (tabele 1,2 i 20 i 21). Pored toga, prisutne su i faze NiAl₂O₄, zatim manje količine sulfidnih faza Mo₂S₃ (ASTM 12-692) i MoS₂ (ASTM 6-0097), NiMo₂S₄ (ASTM 21-1273) i NiS₂ (ASTM 11-99). Pri tretmanu u atmosferi azota u istom temperaturnom režimu takodje se zapažaju slične kvalitativne promene strukture kod oksidnog i prethodno sulfidovanog oblika (slika 36), uz manju kristaliničnost novoformiranih faza i dodatno prisustvo malih količina sulfidnih faza, NiMo₂S₄, Ni₃S₄ (ASTM 8-106), Ni₇S₆ (ASTM 24-1021) i MoS₂. U atmosferi vodene pare zapaža se adekvatan trend promena, pri čemu je pored sulfidnih faza molibdena i nikla (Mo₂S₃, MoS₂ i NiMo₂S₄) prisutna i oksidna faza faza molibdena (MoO₃).

Tabela 20.

Veličina kristalita γ -Al₂O₃, ravan [400] u uzorcima prethodno sulfidovanih katalizatora u različitim atmosferama pri temperaturi 800⁰C (dužina tretmana 9 h)

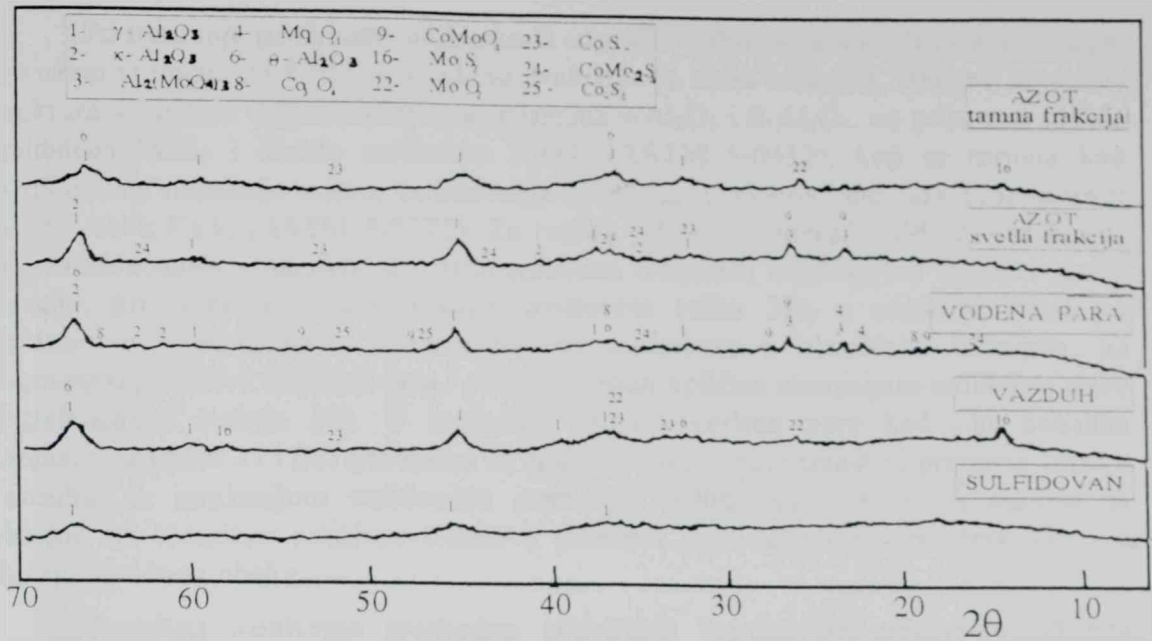
Atmosfera	Veličina kristalita (nm)		
	NiMo	CoMo-S	CoMo-N
vazduh	12,33	13,12	tamna frak. 6,53 svetla frak. 13,37
azot	8,96	tamna frak. 5,47 svetla frak. 11,46	tamna frak. 6,53 svetla frak. 13,37
vodena para	14,60	14,60	13,84

Tabela 21.

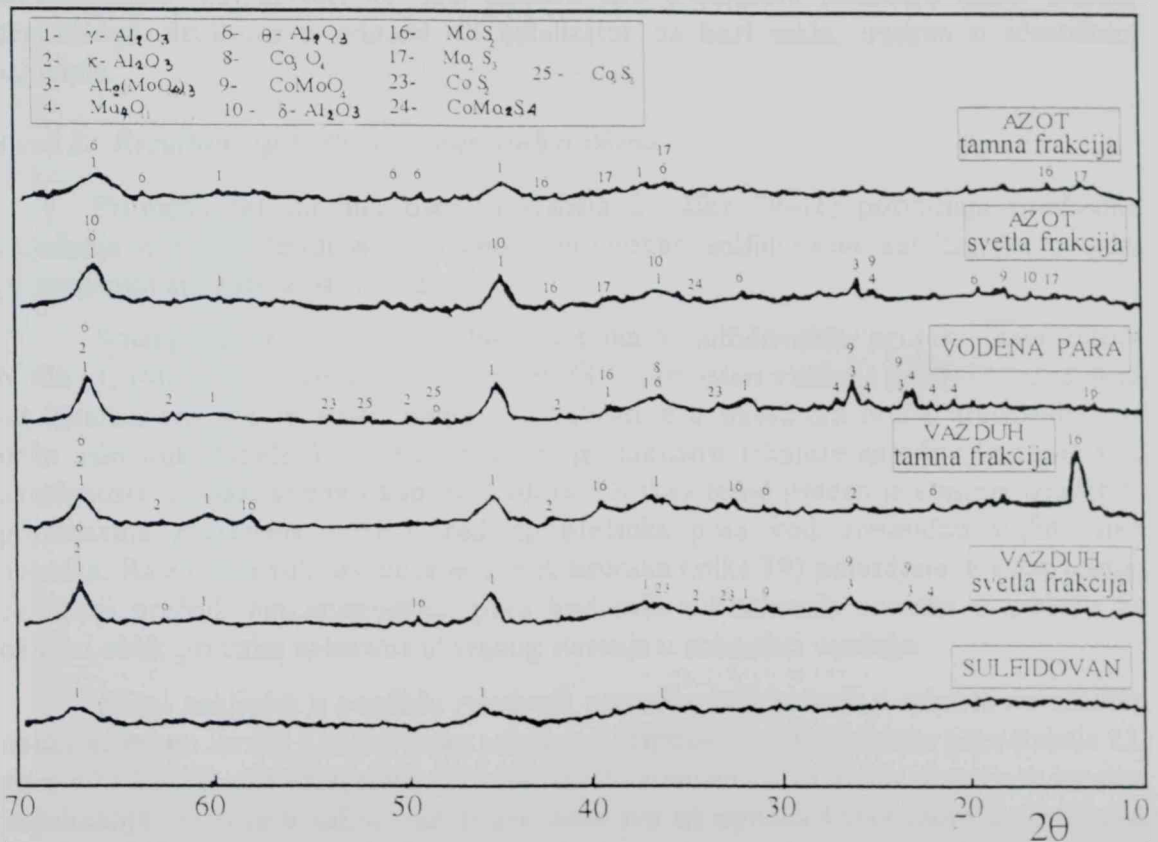
Veličina kristalita Al₂(MoO₄)₃, ravan [212] u uzorcima prethodno sulfidovanih katalizatora u različitim atmosferama pri temperaturi 800⁰C (dužina tretmana 9 h)

Atmosfera	Veličina kristalita (nm)		
	NiMo	CoMo-S	CoMo-N
vazduh	49,23	-	tamna frak. - svetla frak. 33,33
azot	-	tamna frak. - svetla frak. 49,30	tamna frak. - svetla frak. 49,23
vodena para	33,33	64,81	80,14

U uzorcima sulfidovanog CoMo-S katalizatora, tretiranog pri istim uslovima, i u svežesulfidovanim uzorcima postoji indikacija prisustva MoS₂ sa izraženom kristalnoamorfnom strukturom (slika 37).



Sl. 37 Difraktogrami prethodno sulfidovanog CoMo-S katalizatora tretiranog u različitim atmosferama pri temperaturi 800 °C (dužina tretamana 9 h)



Sl. 38 Difraktogrami prethodno sulfidovanog CoMo-N katalizatora tretiranog u različitim atmosferama pri temperaturi 800 °C (dužina tretamana 9 h)

Pri tretiranju prethodno sulfidovanih uzoraka CoMo-S (slika 37) katalizatora pri najdužem vremenu na 800°C u vazduhu evidentna je slabo kristalna, takoreći amorfna, struktura sa slabim difrakcionim maksimumima $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, uz prisustvo sulfida molibdena MoS_2 i oksida molibdena MoO_2 (ASTM 5-0452), koji se formira kao rezultat brze redukcije tokom sulfidovanja [108], uz konvertovanje faze promotora u sulfidni oblik CoS_2 (ASTM 3-0772). Za razliku od ovog uzorka, CoMo-N katalizator se u oksidacionoj atmosferi, pri istim uslovima tretmana, razdvaja na tamnu i svetlu frakciju, pri čemu je tamna frakcija neoštećena (slika 38), a svetla je slična po strukturnim promenama u svežem uzorku tretiranom u identičnim uslovima, uz nagoveštaj prisustva sulfidnih faza i prisustva malih količina aluminijum-molibdata slabe kristaliničnosti (tabela 20). U atmosferi azota i vodene pare kod oba kobaltna katalizatora (slike 37 i 38) generalno se zpažaju veoma slični trendovi promena kao i u vazduhu, sa izraženijom stabilnošću prethodno sulfidovanog oblika u odnosu na oksidni, uz identične relativne trendove promena pod dejstvom atmosfere kao i u slučaju oksidnog oblika.

Rezultati ispitivanja prethodno aktiviranih katalizatora, nezavisno od tipa prisutnog promotora i atmosfere tretmana, ukazuju na nešto veću termičku stabilnost katalizatora u sulfidnom u odnosu na oksidni oblik, u smislu kinetike formiranja novih faza kao posledice degradacije polazne aktivne strukture. Kao i u prethodnim istraživanjima, katalizatori na bazi kobalta kao promotora pokazuju manji stupanj degradacije strukture u odnosu na katalizator na bazi nikla, tretiran u identičnim uslovima.

4.1.4.2. Rezultati ispitivanja teksturalnih osobina

Promene teksturalnih osobina (tabela 2, slika 39-41) potvrđuju prethodna zapažanja o većoj termičkoj stabilnosti prethodno sulfidovanih katalizatora u svim primenjenim atmosferama tretmana.

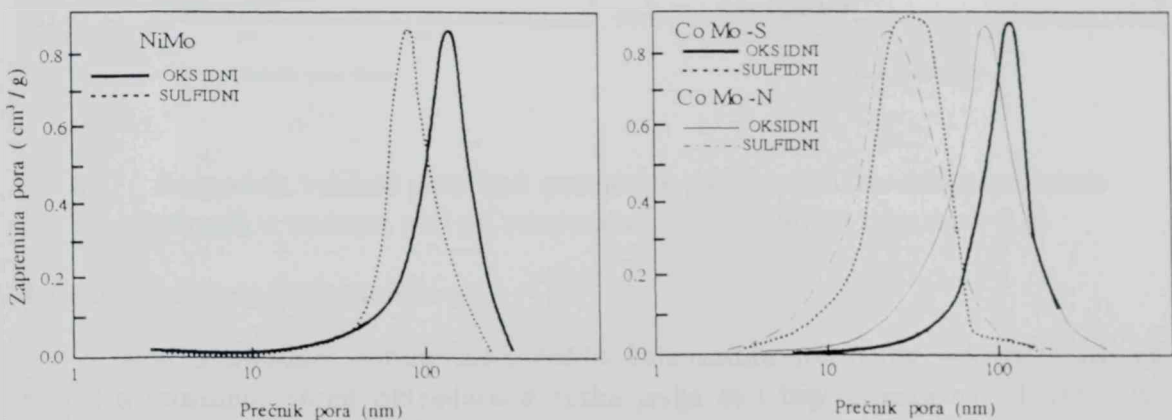
Smanjenje specifične površine prethodno sulfidovanih uzoraka katalizatora NiMo i CoMo pri tretmanu od 9 sati na 800°C u atmosferi vazduha je 34-77 %, zavisno od katalizatora, što je manje nego za katalizatore u oksidnom obliku tretiranim pod istim uslovima (tabele 3, 5 i 6), pri čemu je stabilnost teksture naročito izražena kod katalizatora na bazi kobalta kao promotora. Ovakav trend praćen je i manje izraženim promenama zapremine pora i srednjeg prečnika pora kod prethodno sulfidovanih uzoraka. Raspodela veličine pora kod svih uzoraka (slika 39) potvrđuje ova zapažanja, uz manji prečnik najzastupljenijih pora kod svih sulfidovanih uzoraka u odnosu na oksidni oblik pri istim uslovima ubrzanog starenja u atmosferi vazduha.

Slični zaključci u pogledu relativnih promena sulfidovanih u odnosu na oksidne oblike se mogu izvesti i za promene teksture u atmosferi azota i vodene pare (tabela 22, slike 40 i 41). U obe atmosfere, kao i u slučaju tretmana u vazduhu, zapaža se izvesna stabilizacija teksture u sulfidovanim uzorcima sva tri ispitana katalizatora u odnosu na oksidne oblike tretirane pod identičnim uslovima, sa manje izraženim padom površine i zapremine pora i povećanjem srednjeg prečnika pora.

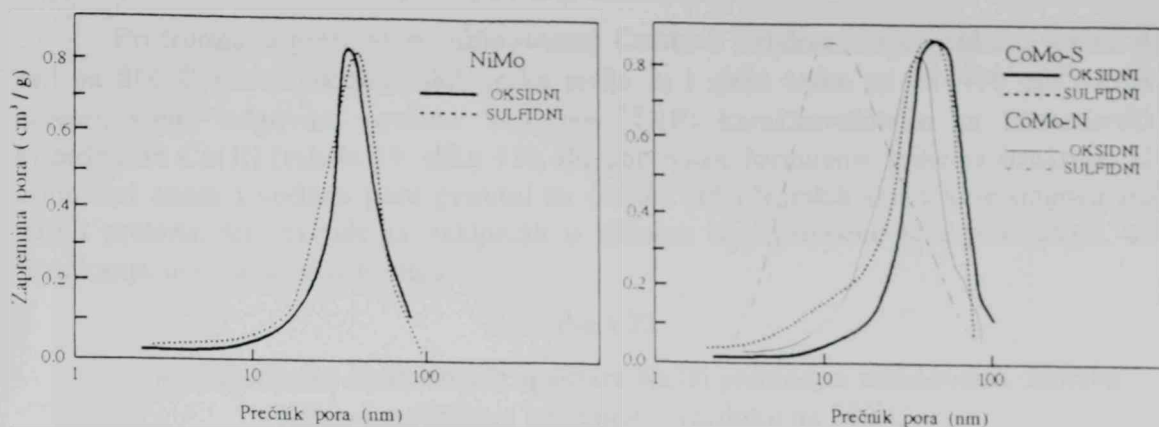
Tabela 22

Teksturalne karakteristike prethodno sulfidovanih uzoraka NiMo i CoMo katalizatora tretiranih u različitim atmosferama pri temperaturi 800 °C (dužina tretamana 9 h)

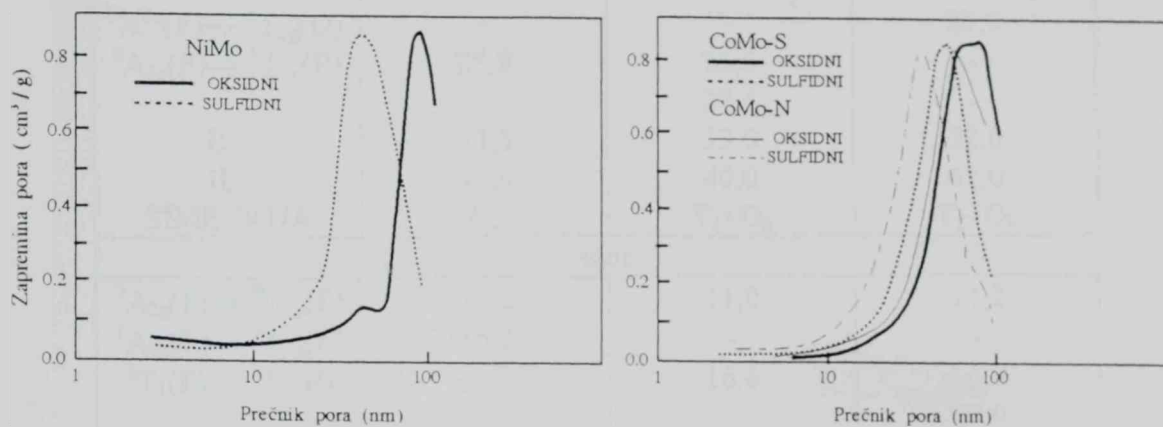
Katalizator	NiMo	CoMo-S	CoMo-N
vazduh			
S_p (m/g)	59,01	119,51	130,10
V_p (cm ³ /g)	0,422	0,514	0,492
D (nm)	28,56	17,20	15,13
azot			
S_p (m/g)	73,33	130,39	136,57
V_p (cm ³ /g)	0,452	0,460	0,434
D (nm)	24,665	22,189	12,727
vodena para			
S_p (m/g)	62,78	69,58	72,01
V_p (cm ³ /g)	0,414	0,384	0,424
D (nm)	26,367	25,660	23,530



Sl. 39 Raspodela veličine pora kod prethodno sulfidovanih uzoraka katalizatora tretiranih u vazduhu pri temperaturi 800 °C (dužina tretamana 9 h)



Sl. 40 Raspodela veličine pora kod prethodno sulfidovanih uzoraka katalizatora tretiranih u azotu pri temperaturi 800 °C (dužina tretmana 9 h)



Sl. 41 Raspodela veličine pora kod prethodno sulfidovanih uzoraka katalizatora tretiranih u vodenoj pari pri temperaturi 800 °C (dužina tretmana 9 h)

4.1.4.3. Rezultati DRS analize

Kod prethodno sulfidovanog NiMo katalizatora tretiranog tokom 9 sati na 800°C u vazduhu, pored oktaedarskih traka javlja se i triplet traka na $\sim 17000\text{ cm}^{-1}$ (16400; 17000 i 17600 cm^{-1}) koji verovatno odgovara ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ prelazu, a karakterističan je za tetraedarski koordinisan Ni(II) (tabela 23, slika 42). Sličan trend promena zapaža se i u atmosferi azota, pri čemu prisutna tetraedarska traka potvrđuje nešto manje izraženo formiranje spinelne strukture. Pri tretmanu u vodenoj pari elektronski spektri, takodje, potvrđuju formiranje spinela, uz prisustvo tripletne trake kao i u atmosferi vazduha. Ovi rezultati ukazuju na formiranje spinelne strukture pri tretmanu na kritičnim temperaturama i u uzorcima prethodno sulfidovanog NiMo

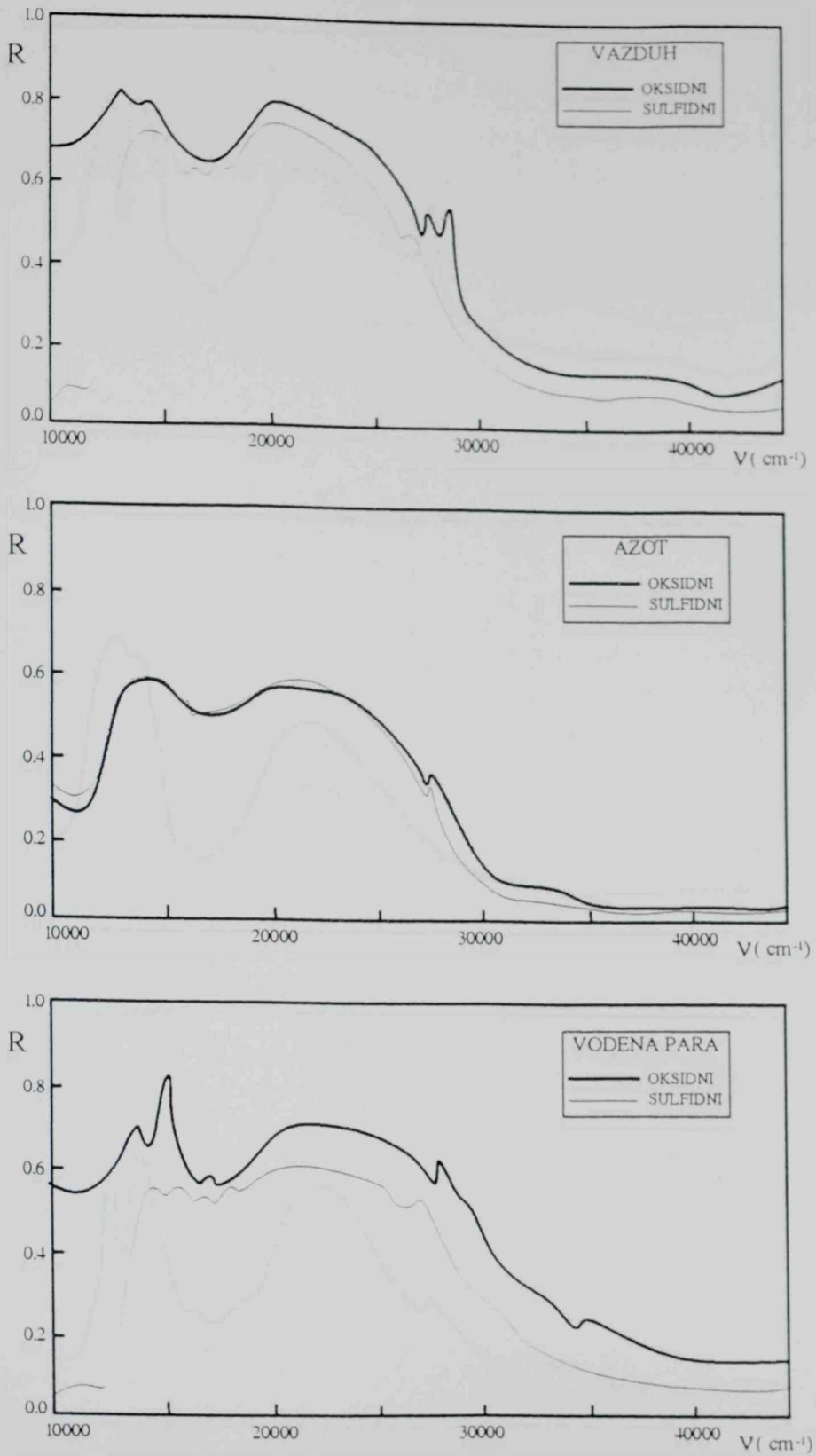
katalizatora, ali uz porast intenziteta tetraedarskih traka i istovremeno smanjenje oktaedarskih traka, što ukazuje na pad stepena inverzije.

Pri tretmanu prethodno sulfidovanog CoMo-S katalizatora u vazduhu tokom 9 sati na 800°C pored oktaedarskih traka javlja se i slaba traka na ~14400 cm⁻¹, koja najverovatnije odgovara prelazu ⁴A₂(F) → ⁴T₁(P) karakterističnom za tetraedarski koordinisan Co(II) (tabela 24, slika 43), što potvrđuje formiranje spinelne strukture. U atmosferi azota i vodene pare prisutni su dubleti tetraedarskih traka koje odgovaraju istom prelazu, što navodi na zaključak o sličnom tipu promene faze promotora, uz formiranje spinela inverznog tipa.

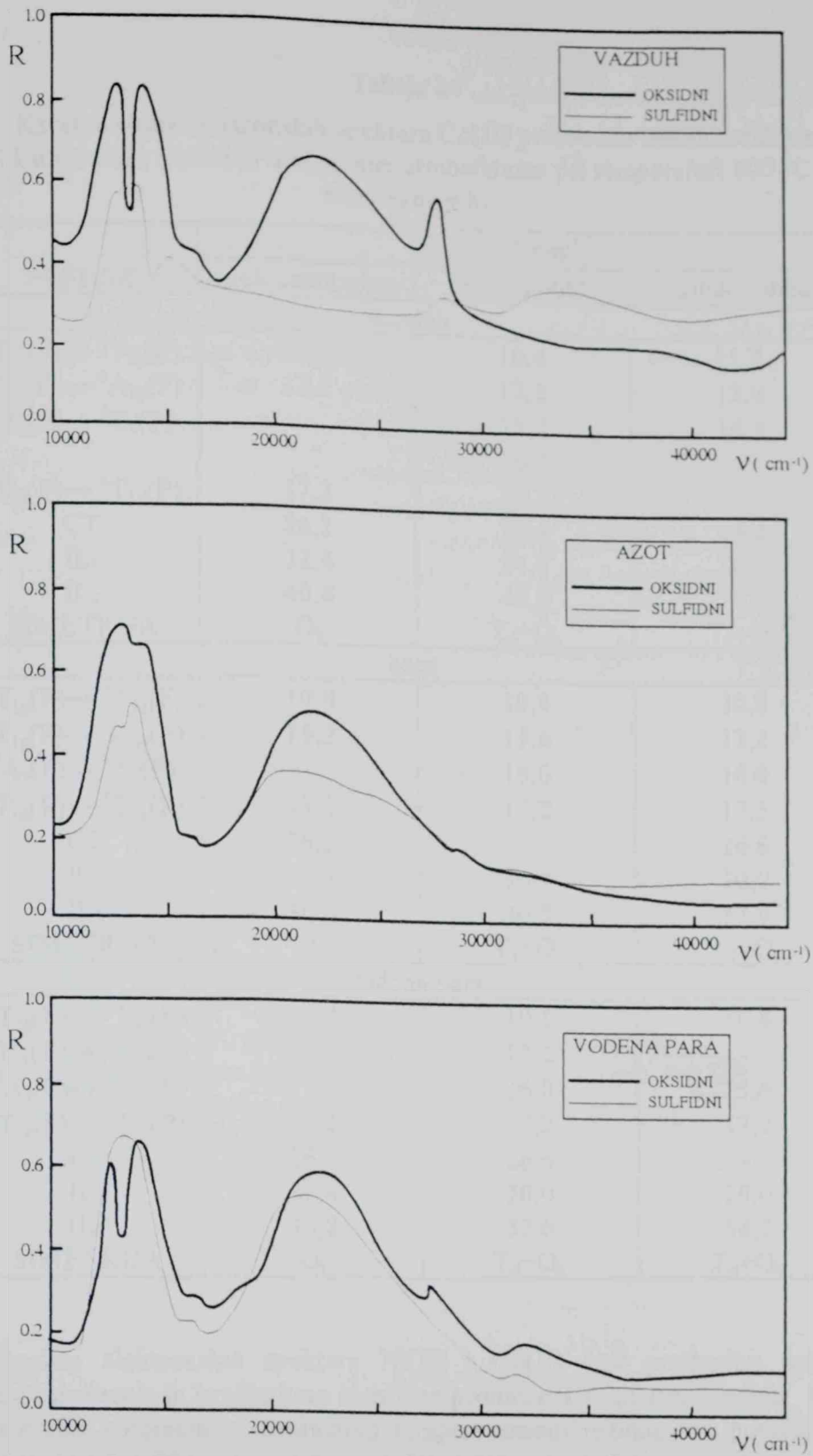
Tabela 23

Karakteristike elektronskih spektara Ni(II) prethodno sulfidovanih uzoraka NiMo katalizatora tretiranih u vazduhu na 800°C

PRELAZ	ν 10 ³ (cm ⁻¹)		
	svež katalizator	oksidni oblik	sulfidni oblik
vazduh			
³ A _{2g} (F) → ³ T _{2g} (F)	11,2	10,8	11,6
³ A _{2g} (F) → ³ T _{1g} (F)	15,2	13,8	-
³ T ₁ (F) → ³ T ₁ (P)	-	17,0	16,4
			17,6
³ A _{2g} (F) → ¹ T _{2g} (D)	-	-	23,0
³ A _{2g} (F) → ³ T _{1g} (P)	25,8	26,6	-
	-	27,4	-
IL ₁	33,5	33,0	32,0
IL ₂	42,0	40,0	41,0
SIMETRIJA	O _h	T _d +O _h	T _d +O _h
azot			
³ A _{2g} (F) → ³ T _{2g} (F)	11,2	11,0	11,2
³ A _{2g} (F) → ³ T _{1g} (F)	15,2	-	-
³ T ₁ (F) → ³ T ₁ (P)	-	16,6	16,2
			17,0
³ A _{2g} (F) → ³ T _{1g} (P)	25,8	25,6	26,6
IL ₁	33,5	30,5	30,0
IL ₂	42,0	38,0	41,0
SIMETRIJA	O _h	T _d +O _h	T _d +O _h
vodena para			
³ A _{2g} (F) → ³ T _{2g} (F)	11,2	11,0	11,6
³ A _{2g} (F) → ³ T _{1g} (F)	15,2	13,6	14,4
³ T ₁ (F) → ³ T ₁ (P)	-	16,0	16,0
		16,8	16,8
			17,0
³ A _{2g} (F) → ³ T _{1g} (P)	25,8	26,6	25,4
IL ₁	33,5	32,8	-
IL ₂	42,0	40,4	40,0
SIMETRIJA	O _h	T _d +O _h	T _d +O _h



Sl. 42 Refleksioni spektri prethodno sulfidovanih uzoraka NiMo katalizatora tretiranih u različitim atmosferama pri temperaturi 800 °C (dužina tretmana 9 h)



Sl. 43 Refleksioni spektri prethodno sulfidovanih uzoraka CoMo-S katalizatora tretiranih u različitim atmosferama pri temperaturi 800 °C (dužina tretmana 9 h)

Tabela 24

Karakteristike elektronskih spektara Co(II) prethodno sulfidovanih uzoraka CoMo-S katalizatora tretiranih u različitim atmosferama pri temperaturi 800 °C (dužina tretmana 9 h)

PRELAZ	$\nu \cdot 10^{-3}(\text{cm}^{-1})$		
	svež katalizator	oksidni oblik	sulfidni oblik
vazduh			
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	10,8	10,4	11,2
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$	13,2	13,2	13,0
${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$	-	15,2	14,4
		16,2	
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	17,2	17,2	-
CT	26,2	26,4	26,4
IL ₁	32,4	34,0	30,0
IL ₂	40,8	40,8	38,0
SIMETRIJA	O _h	T _d +O _h	T _d +O _h
azot			
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	10,8	10,4	10,8
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$	13,2	13,6	13,2
${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$	-	16,0	16,0
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	17,2	17,2	17,5
CT	26,2	-	26,6
IL ₁	32,4	30,4	30,0
IL ₂	40,8	40,0	37,6
SIMETRIJA	O _h	T _d +O _h	T _d +O _h
vodena para			
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	10,8	10,8	10,8
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$	13,2	13,2	-
${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$	-	16,0	15,6
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	17,2	17,2	17,2
CT	26,2	26,6	-
IL ₁	32,4	30,0	30,0
IL ₂	40,8	37,6	38,2
SIMETRIJA	O _h	T _d +O _h	T _d +O _h

Analiza elektronskih spektara Ni(II) i Co(II) kod prethodno sulfidovanih katalizatora pokazala je kvalitativno identične promene u svim atmosferama kao i kod oksidnih oblika tretiranih u identičnom temperaturnom režimu, što potvrđuje da je temperatura kritičan faktor za promenu stukture promotora. Intenzitet promena je nešto izraženiji kod oksidnog oblika katalizatora, što je i u skladu sa rezultatima strukturalnih i teksturalnih ispitivanja.

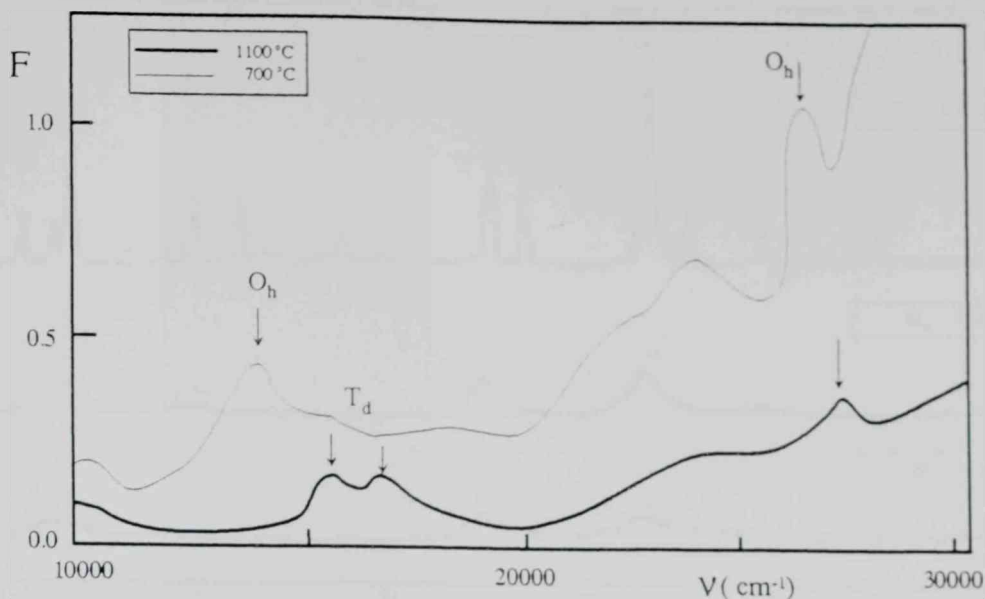
4.1.5. Rezultati ispitivanja modelnih sistema NiO/Al₂O₃

Ispitivanje modelnih sistema NiO/Al₂O₃, kao podsistema katalizatora za HDS, imalo je za cilj detaljniji uvid u strukturne promene faze promotora, kao i prateće promene teksturalnih osobina sistema u funkciji temperature. Za atmosferu tretmana odabran je vazduh, s obzirom na zapaženu kritičnu ulogu oksidacione atmosfere u degradaciji početne strukture i teksture katalizatora, uz istovremeno manji intenzitet promena nego u kritičnoj atmosferi vodene pare. Uzorci modelnih sistema sa različitim sadržajem nikla pripremljeni su metodama mešanja prahova, koprecipitacije i impregnacije, koje obezbeđuju različit tip kontakta između polaznih oksidnih faza u sistemu. U cilju utvrđivanja zavisnosti količine obrazovanih spinela od karakteristika sistema i temperature izvršeno je poredjenje rezultata dobijenih na bazi analize elektronskih spektara i XRD analize [140, 141].

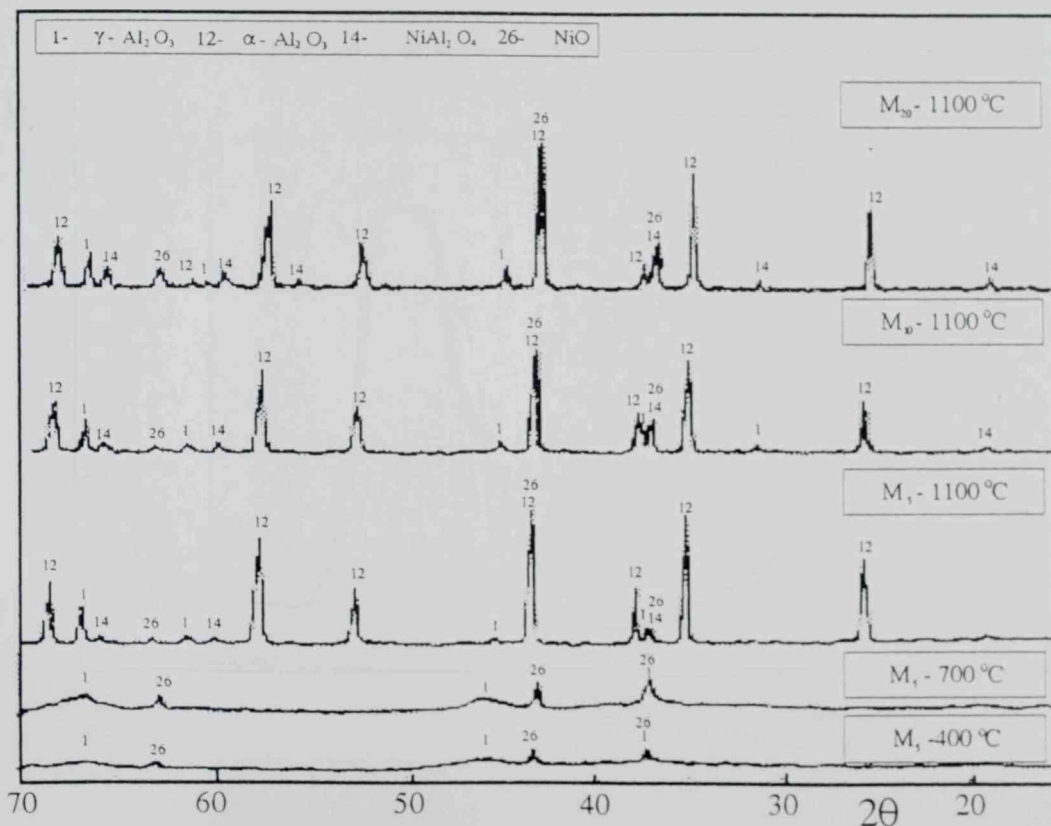
U uzorcima pripremljenim metodom mehaničkog mešanja oksida metala spinelna struktura obrazuje se samo na temperaturi tretmana od 1100⁰C pri svim koncentracijama nikla, uz istovremenu transformaciju γ -Al₂O₃ u α -modifikaciju i prisustvo neproreagovalog NiO. Na to ukazuje pojava maksimuma Kubelka-Munk-ove funkcije na ~15600 i ~16000 cm⁻¹, koji odgovaraju prelazima ³T₁(F)→¹E(D) [115] i ³T₁(F)→³T₁(P) tetraedarske simetrije Ni(II) jona, respektivno (slika 44, tabela 25), kao i rezultati XRD analize (slika 45).

U uzorcima pripremanim metodom koprecipitacije rezultati XRD analize pri temperaturama tretmana od 400 i 700⁰C potvrđuju prisustvo γ -Al₂O₃ i nagoveštavaju formiranje nikal-aluminata. (slika 46). Na temperaturi 1100⁰C registrovano je prisustvo α -Al₂O₃ i jasno formirane faze nikal-aluminata, čiji udeo raste sa porastom koncentracije nikla u sistemu. U analizi elektronskih spektara posmatrana je promena intenziteta tetraedarskih traka u zavisnosti od koncentracije nikla (slika 47) i temperature tretmana (slika 48), kao i promena u intenzitetu trake na 27000 cm⁻¹, koja odgovara prelazu ³A_{2g}(F)→³T_{1g}(P) oktaedarski koordinisanog Ni(II) jona. Elektronski spektri su jasno potvrdili formiranje spinelne strukture i pri najnižoj temperaturi tretmana i kod uzorka sa najnižom koncentracijom nikla. Na osnovu promene u intenzitetu traka koje odgovaraju elektronskim d-d prelazima tetraedarske odnosno oktaedarske simetrije, može se izvući podatak o stepenu inverzije. Utvrđeno je da pri temperaturi od 700 i 1100⁰C intenzitet traka oktaedarske simetrije raste, dok intenzitet traka tetraedarske simetrije opada, što ukazuje na obrazovanje spinela i rast stepena inverzije.

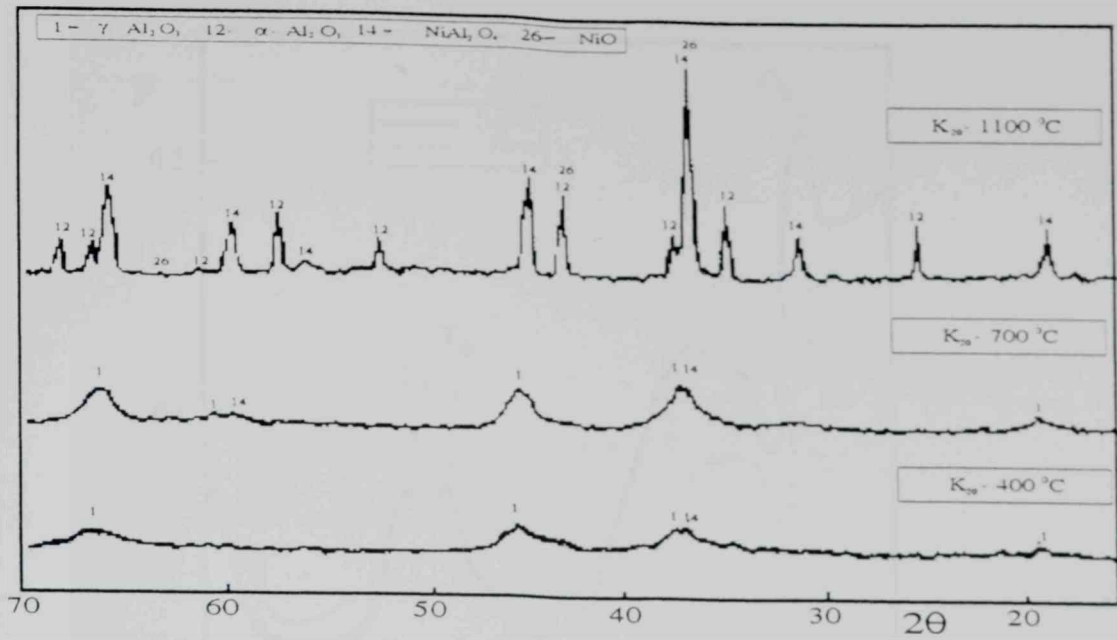
Analize rezultata elektronskih spektara (slika 49) i difraktograma (slika 50) ukazuju na pojavu spinelne strukture u uzorcima pripremljenim metodom impregnacije na svim temperaturama i pri svim koncentracijama nikla. Intenzitet difrakcionog maksimuma nikal-aluminata raste sa koncentracijom ukazujući na porast kristaliničnosti i povećanje količine obrazovanih spinela, uz postupnu transformaciju alumine do α -modifikacije pri tretmanu na 1100⁰C. Veći intenzitet difrakcionih maksimuma aluminata kod ovih uzoraka u odnosu na komparativne pripremljene metodom koprecipitacije potvrđuje da ova metoda favorizuje formiranje spinelne strukture. Veća popunjenost tetraedarskih centara Ni(II) jona kod impregniranih uzoraka ukazuje na opadanje stepena inverzije u odnosu na metodu koprecipitacije (slike 48 i 49).



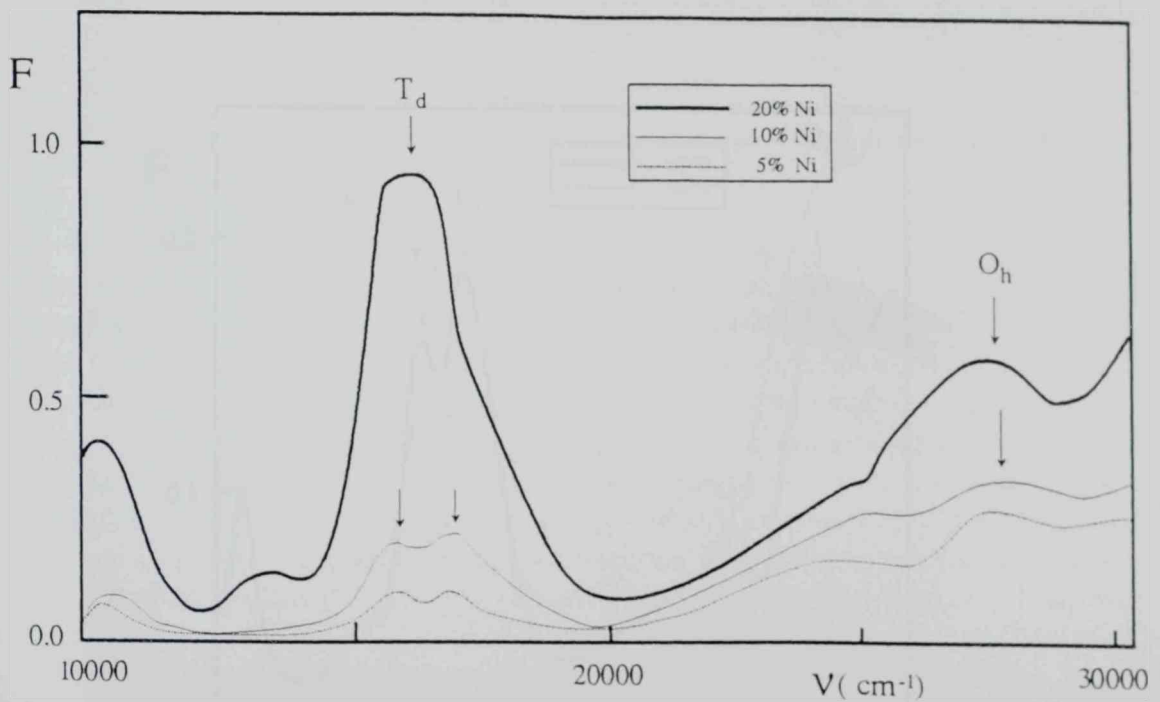
Sl. 44 Kubelka-Munkova funkcija uzoraka modelnih sistema pripremljenih mehaničkim mešanjem prahova (10 mas % Ni)



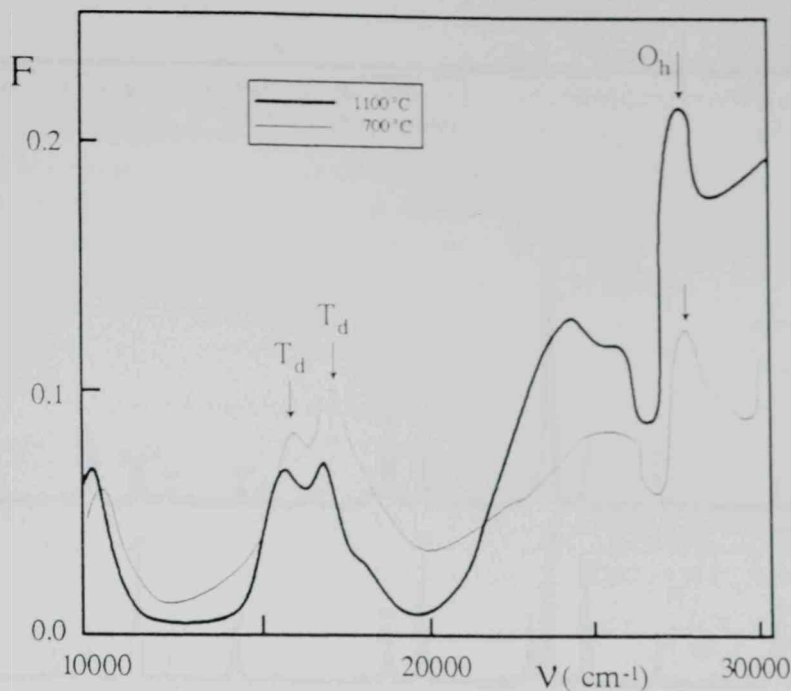
Sl. 45 Difraktogrami uzoraka modelnih sistema pripremljenih mehaničkim mešanjem prahova



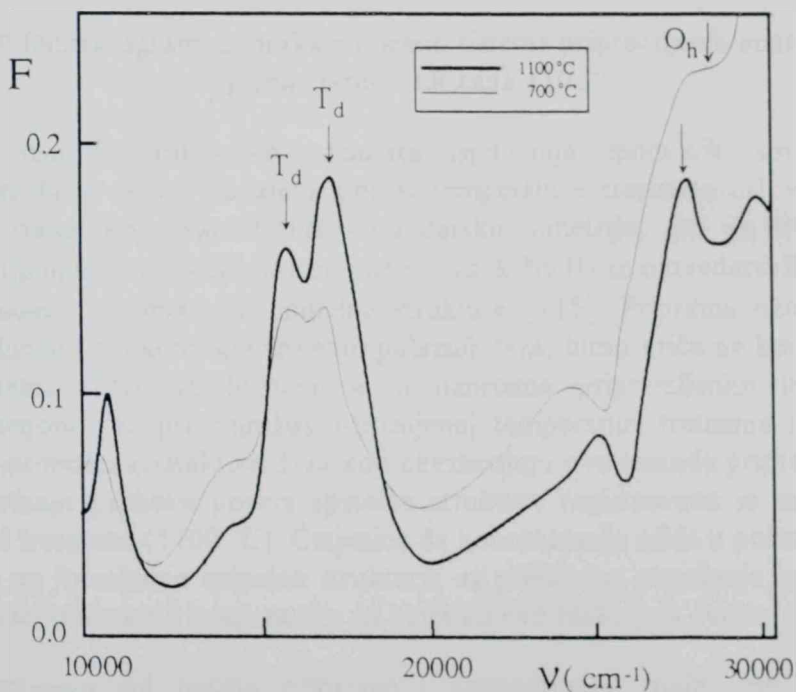
Sl. 46 Difraktogrami uzoraka modelnih sistema pripremljenih koprecipitacijom



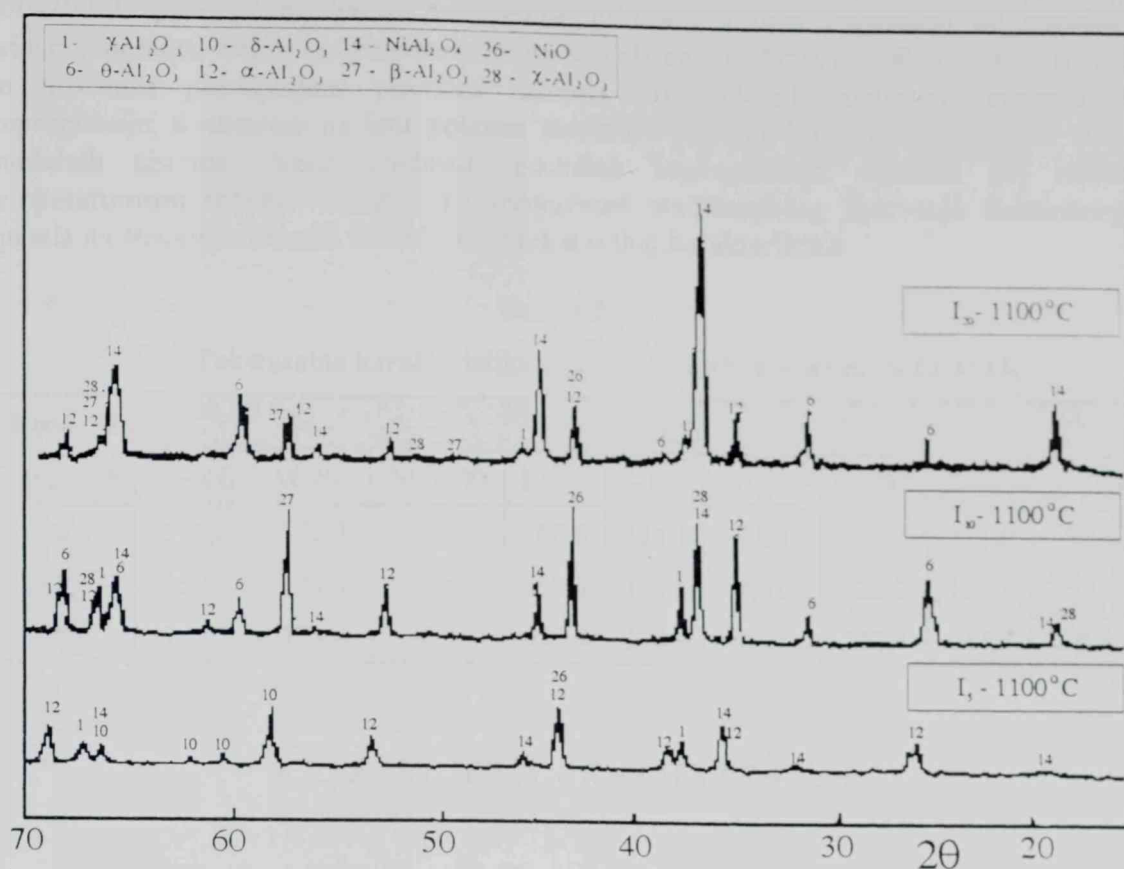
Sl. 47 Kubelka-Munkova funkcija uzoraka modelnih sistema pripremljenih koprecipitacijom u zavisnosti od koncentracije nikla (temperatura tretmana 1100°C)



Sl. 48 Kubelka-Munkova funkcija uzoraka modelnih sistema pripremljenih koprecipitacijom u zavisnosti od temperature tretmana (5 mas% Ni)



Sl. 49 Kubelka-Munkova funkcija uzoraka modelnih sistema pripremljenih impregnacijom u zavisnosti od temperature tretmana (20 mas % Ni)



SL. 50 Difraktogrami uzoraka modelnih sistema pripremljenih impregnacijom (temperatura tretmana 1100°C)

Na osnovu prikazanih rezultata ispitivanja modelnih sistema može se konstatovati da u većini slučajeva porast temperature tretmana uslovljava smanjenje intenziteta traka koje karakterišu oktaedarsku simetriju, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [142] i ukazuje na prelazak Ni(II) iz oktaedarskih u tetraedarske centre, odnosno na stvaranje spinelne strukture [115]. Priprema uzoraka modelnog sistema, odnosno tip kontakta između polaznih faza, bitno utiče na koordinaciju Ni(II) jona. Spinelna struktura formira se u uzorcima pripremljenim impregnacijom i koprecipitacijom već pri najnižoj primenjenoj temperaturi tretmana (400°C), što je uslovljeno intimnim kontaktom faza koji obezbeđuju ove metode pripreme. Pri primeni metode mešanja prahova pojava spinelne strukture registrovana je samo pri najvišoj temperaturi tretmana (1100°C). Činjenica da koncentracija nikla u polaznom sistemu ne utiče bitno na formiranje spinelne strukture, uz prethodna zapažanja, potvrđuje izrazit uticaj prirode kontakta i temperature na kinetiku ove reakcije u čvrstoj fazi.

Nezavisno od načina pripreme i koncentracije nikla, specifična površina modelnih sistema bitno se menja tek pri temperaturi tretmana od 1100°C , opadajući za dva reda veličine (Tabela 26). S obzirom da je na ovoj temperaturi konstatovana transformacija $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u stabilnu α -modifikaciju, očigledno je da ova fazna transformacija, primarno uslovljena temperaturnim režimom, igra ključnu ulogu u

promeni teksture sistema. Intenzitet smanjenja površine zapažen u intervalu temperatura 400-700 °C prvenstveno zavisi od metode pripreme i time verovatno od osobina prisutne alumine. Uticaj količine formiranog spinela na stabilnost površine sistema može se proceniti poredjenjem površina sistema pripremljenih metodom mešanja i impregnacije, s obzirom na istu polaznu strukturu alumine korišćenu pri sintezi ovih modelnih sistema. Veće vrednosti površine impregnisanih uzoraka pri istom temperaturnom režimu ukazuje na mogućnost stabilizujućeg delovanja formiranog spinela na strukturu nosača i rezultujuće teksturalne karakteristike.

Tabela 26

Teksturalne karakteristike uzoraka modelnih sistema NiO/Al₂O₃

Konc. Ni (mas %)	S _p (m ² /g)								
	M-400	M-700	M-1100	I-400	I-700	I-1100	K-400	K-700	K-1100
5	282,6	192,9	5,4	388,9	224,1	3,80	445,2	211,6	13,8
10	269,1	174,3	5,6	438,1	180,8	1,21	428,2	186,3	12,0
20	249,1	174,4	6,1	359,2	204,9	4,20	320,4	114,4	6,9

4.2. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Rezultati kompleksnih istraživanja procesa starenja u molibdenskim katalizatorima za HDS, prikazana u ovom radu, omogućuju sagledavanje kritičnih faktora deaktivacije i predstavljaju osnov za definisanje mogućih mehanizama fizičkih i hemijskih procesa koji uslovljavaju pad aktivnosti katalizatora. Usvojena metodologija paralelnog ispitivanja procesa deaktivacije u laboratorijskim i realnim industrijskim uslovima, uz variranje temperaturnog režima u različitim atmosferama na različitim tipovima katalizatora, praćena ispitivanjem modelnih sistema, daje osnovu kako za analizu uticaja pojedinih faktora, tako i njihovog simultanog delovanja na složene promene strukture, teksture i mikrostrukture sistema.

Rezultati laboratorijske simulacije ubrzanog starenja katalizatora omogućila su detaljniji uvid u kinetiku strukturnih i teksturalnih promena u molibdenskim HDS katalizatorima sa kobaltom i niklom kao klasičnim promotorima. Komparativna analiza rezultata XRD, DRS analize kao i teksturalnih karakteristika ukazuje na dominantan uticaj temperaturnog režima na prirodu i intenzitet promene polazne strukture i teksture katalizatora oba tipa.

U intervalu temperatura do 600 °C nisu zapažene promene faznog sastava katalizatora nezavisno od tipa promotora, primenjene atmosfere i vremena tretmana, uz izvesne indikacije promene koordinacije jona promotora registrovane u elektronskim spektrima katalizatora tretiranih na 500 °C. Promene teksture manjeg intenziteta, registrovane u ovom temperaturnom intervalu, mogu se povezati sa povećanjem stepena kristaliničnosti γ -Al₂O₃ kao nosača katalizatora.

Pri tretmanu katalizatora na 700 °C u vazduhu i vodenoj pari (oksidaciona atmosfera) zapažaju se prve bitne strukturne promene. One se ogledaju u segregaciji aktivne faze i formiranju oksidne faze molibdena, uz naznaku početka hemijske interakcije molibdenske faze sa nosačem i formiranje aluminijum-molibdata, uz delimičnu transformaciju nosača u stabilnije prelazne oblike (slike 2, 5, 6, 29, 30, 31). U inertnoj atmosferi azota nema kvalitativnih promena strukture ni pri ovoj temperaturi, uz očekivan porast kristaliničnosti nosača. Tip promotora utiče na kinetiku promena u oksidacionoj atmosferi, sa nešto većom termičkom stabilnošću katalizatora na bazi kobalta kao promotora. Formiranje spinelne strukture potvrđuju promene koordinacije jona promotora kod oba tipa katalizatora (tabele 7 i 10). Strukturne promene istog tipa registrovane su pri tretmanu katalizatora na 800 °C i u oksidacionoj i u inertnoj atmosferi, sa segregacijom oksidne faze molibdena, interakcijom aktivne komponente i promotora sa nosačem, formiranjem spinelne strukture, uz paralelnu transformaciju nosača u stabilnije modifikacije. Intenzitet promena je znatno veći u oksidacionim atmosferama, posebno u pogledu segregacije aktivne faze, uz takodje nešto veću termičku stabilnost katalizatora na bazi kobalta kao promotora (slike 3, 5, 6, 22-24, 29-31). Posebno treba istaći registrovanu pojavu faze MoO₃, koja se javlja pri kraćem vremenskom tretmanu u oksidacionoj atmosferi na najvišoj temperaturi tretmana. Prethodno sulfidovanje katalizatora, u uslovima aktiviranja bliskim procesnim, doprinosi delimičnoj termičkoj stabilizaciji, što se može objasniti prisustvom sulfidne faze molibdena i nakon tretiranja u oksidacionim atmosferama, i time smanjenjem količine prisutne oksidne faze. U tabelama 27-29 sumirane su promene faznog sastava ispitanih katalizatora na ovoj kritičnoj temperaturi u svim primenjenim atmosferama, koje potvrđuju prethodne konstatacije o tipu promena u aktivnoj strukturi katalizatora kao mogućih uzroka deaktivacije.

Tabela 27

Fazni sastav NiMo katalizatora tretiranog u različitim atmosferama na 800 °C

ATMOSFERA TRETMANA	FAZNI SASTAV	
	Oksidni	Sulfidni
VAZDUH	γ , κ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁ , MoO ₃	γ , κ , θ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁ , MoO ₃ Mo ₂ S ₃ , MoS ₂ NiAl ₂ O ₄ , NiMoO ₄ NiMo ₂ S ₄ , NiS ₂
VODENA PARA	γ , κ , θ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁ , izlučen MoO ₃ NiMoO ₄ , NiAl ₂ O ₄	γ , κ , θ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁ , MoO ₃ Mo ₂ S ₃ , MoS ₂ NiMoO ₄ delimično NiMo ₂ S ₄
AZOT	γ , θ , δ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁	γ , θ , δ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁ , MoO ₂ MoS ₂ NiMo ₂ S ₄ , Ni ₃ S ₄ , Ni ₇ S ₆

Tabela 28

Fazni sastav CoMo-S katalizatora tretiranog u različitim atmosferama na 800 °C

ATMOSFERA TRETMANA	FAZNI SASTAV	
	Oksidni	Sulfidni
VAZDUH	γ , θ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁ , MoO ₃ CoO, Co ₃ O ₄ , CoMoO ₄	γ , θ -Al ₂ O ₃ MoO ₂ MoS ₂ CoS ₂
VODENA PARA	γ , δ , θ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁ , izlučen MoO ₃ CoMoO ₄ , CoO	γ , κ , θ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁ MoS ₂ CoMoO ₄ , Co ₃ O ₄ CoMo ₂ S ₄ , Co ₉ S ₈
AZOT	γ , θ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁ CoO, CoMoO ₄	γ , θ , κ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₂ S ₃ , MoS ₂ CoMoO ₄ CoS ₂ , CoMo ₂ S ₄

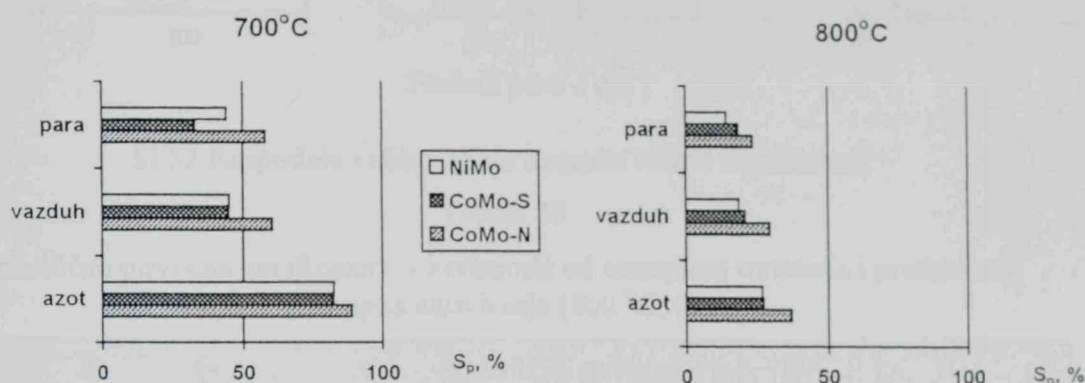
Tabela 29

Fazni sastav CoMo-N katalizatora tretiranog u različitim atmosferama na 800 °C

ATMOSFERA TRETMANA	FAZNI SASTAV	
	Oksidni	Sulfidni
VAZDUH	γ , δ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁ CoMoO ₄	γ , θ , κ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁ , slabo MoO ₂ MoS ₂ CoMoO ₄ CoS ₂ , nagoveštaj
VODENA PARA	γ , θ , δ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁ , izlučen MoO ₃ CoMoO ₄	γ , θ , κ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ Mo ₄ O ₁₁ slabo izražen MoS ₂ CoMoO ₄ , Co ₃ O ₄ CoS ₂ , nagoveštaj Co ₉ S ₈
AZOT	γ , θ , δ -Al ₂ O ₃ Al ₂ (MoO ₄) ₃ nagoveštaj CoMoO ₄	γ , θ , δ -Al ₂ O ₃ nagoveštaj Al ₂ (MoO ₄) ₃ nagoveštaj Mo ₄ O ₁₁ Mo ₂ S ₃ nagoveštaj CoMoO ₄ CoMo ₂ S ₄ , delimično

Poredjenjem dobijenih rezultata strukturnih promena pri laboratorijskoj simulaciji sa rezultatima strukturnih promena u katalizatoru iz reaktorskog postrojenja, nakon regeneracije u vodenoj pari, potvrđen je isti tip strukturnih promena (slika 3, tabela 8), na osnovu čega se i može izvesti zaključak o tipu strukturnih degradacija ključnih za deaktivaciju katalizatora.

Strukturne promene na temperaturama iznad 700 °C praćene su i značajnim promenama teksture, koje potvrđuju prethodna zapažanja o kritičnoj ulozi temperature i oksidacione atmosfere (tabele 3, 5, 6, 14 i 18). Sumaran prikaz promena specifične površine (slika 51), kao najbitnije teksturalne karakteristike, dobro ilustruje kritičan uticaj oksidacione atmosfere na kinetiku sinterovanja sistema.

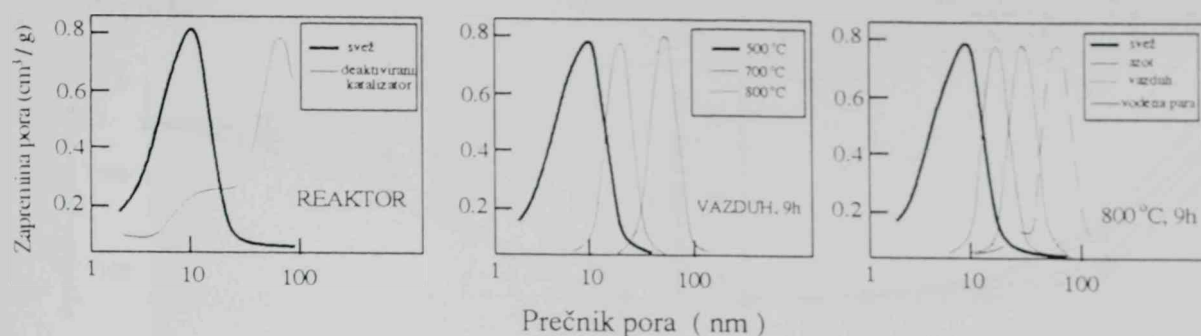


Sl.51 Specifična površina katalizatora u funkciji temperature i atmosfere tretmana (9 h)

Promene teksturalnih karakteristika u oksidacionim atmosferama po intenzitetu se mogu porediti sa onim zapaženim kod uzoraka industrijski korišćenog katalizatora iz različitih reaktorskih slojeva (slika 11). Geneza ovih promena može se analizirati na bazi promena porozne strukture NiMo katalizatora u funkciji temperature tretmana u oksidacionoj atmosferi, kao i postupnosti u pomeranju najzastupljenijih pora ka većim prečnicima pri tretmanu na 800 °C u redosledu atmosfera azot-vazduh-vodena para (slika 52), pri čemu promena u atmosferi pare skoro u potpunosti prati onu zapaženu kod industrijskog uzorka deaktiviranog katalizatora. Poremećaj i skoro potpuni gubitak mezoporozne strukture katalizatora bitno utiče i na difuzione karakteristike katalitičkog zrna, pa time i na difuzioni režim reaktorskog sistema.

Relativnu termičku stabilnost različitih tipova katalizatora dobro ilustruju promene teksturalnih karakteristika u atmosferi vazduha (slika 53). Kod katalizatora NiMo i CoMo-S već iznad temperature od 600 °C zapaža se bitna promena intenziteta pada površine i povećanja srednjeg prečnika pora, sa skoro linearnom zavisnošću u funkciji porasta temperature, dok se kod CoMo-N katalizatora zapaža veća stabilnost sve do temperature tretmana od 700 °C. Prisustvo oksidne faze molibdena, izrazitije kod NiMo i CoMo-S katalizatora, koincidira sa intenzivnijim sinterovanjem katalizatora, posebno na kritičnoj temperaturi od 800 °C. Komparativni podaci o teksturalnim osobinama prethodno sulfidovanih i oksidnih formi katalizatora, tretiranih

naknadno na kritičnoj temperaturi od 800 °C u različitim atmosferama (tabela 30), potvrđujući stabilizacioni efekat prethodnog aktiviranja i na teksturu katalizatora, predstavljaju dodatni osnov za izvođenje zaključka o ključnoj ulozi izdvojene oksidne faze molibdena u mehanizmu kako strukturnih, tako i teksturalnih promena u složenom sistemu katalizatora za HDS.



Sl.52 Raspodela veličine pora uzorka NiMo katalizatora

Tabela 30

Specifična površina katalizatora u zavisnosti od atmosfere tretmana i prethodnog postupka aktiviranja (800 °C, 9h)

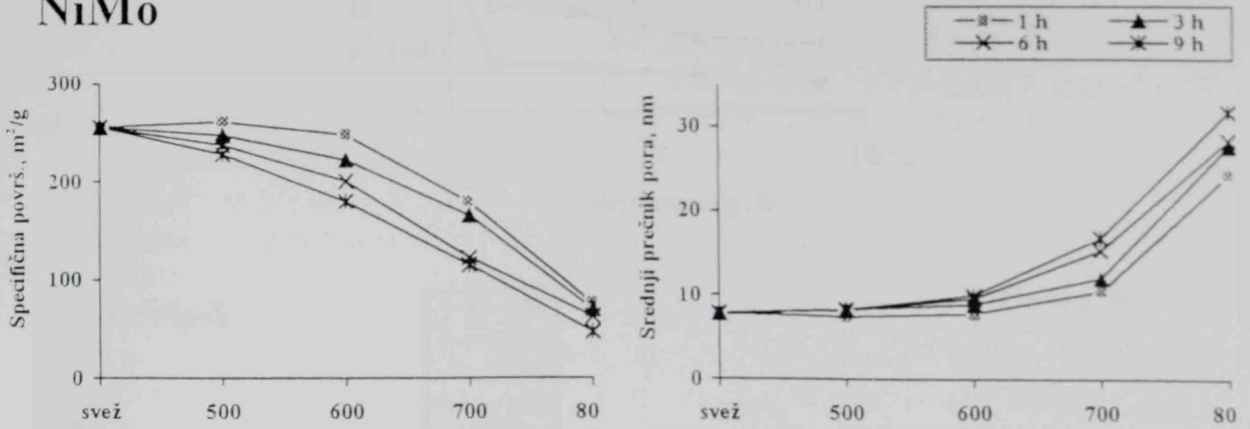
Katalizator	Specifična površina (%)					
	vazduh		azot		vodena para	
	oksidni	sulfidni	oksidni	sulfidni	oksidni	sulfidni
NiMo	18,6	23,1	26,7	28,7	14,2	24,6
CoMo-S	20,6	49,9	27,2	54,4	18,5	29,0
CoMo-N	29,5	66,3	36,9	69,6	23,5	36,7

Značajne konstatacije mogu se izvući i na osnovu analize toka promena površine sistema u funkciji vremena tretmana pri izotermnim uslovima (slika 54). Na kritičnim temperaturama, na kojima započinju (700 °C) i intenzivno se odvijaju strukturne promene u sistemu (800 °C), dolazi do vrlo brzog sinterovanja sistema, sa naglim padom površine u toku početnog vremena tretmana, nakon čega se brzina sinterovanja drastično smanjuje, posebno pri višoj temperaturi. Izvesne razlike u dinamici sinterovanja na 700 °C između katalizatora ponovo idu u prilog oceni o većoj termičkoj stabilnosti kobaltnih katalizatora, posebno CoMo-N. Razlike u termičkoj stabilnosti dva kobalna katalizatora, istog tipa i od istog proizvođača, pokazuju da i male izmene u formulaciji ili proceduri pripreme, koje nemaju odraza na zapreminske karakteristike katalizatora, mogu da imaju uticaj na njegovu stabilnost.

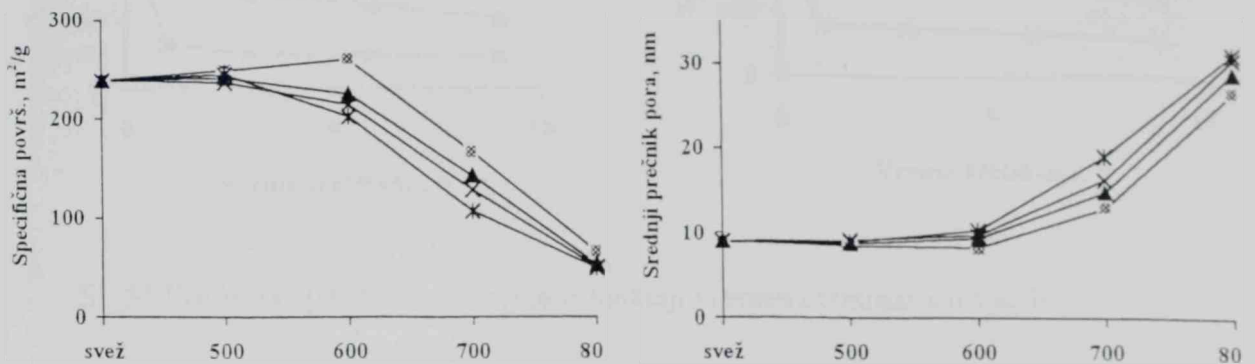
Veoma brzo sinterovanje u početnom periodu na obe kritične temperature, uz uspostavljanje praktično ravnotežnih uslova već nakon 1 sata na 800 °C, ne može se objasniti samo uticajem porasta temperature, već predstavlja indicaciju bitne promene mehanizma sinterovanja u pomenutom temperaturnom intervalu. Očigledno da je ova

promena u mehanizmu sinterovanja u oksidacionoj atmosferi povezana sa strukturnim transformacijama, a po dinamici bi se mogla pripisati mehanizmu sinterovanja u tečnoj fazi.

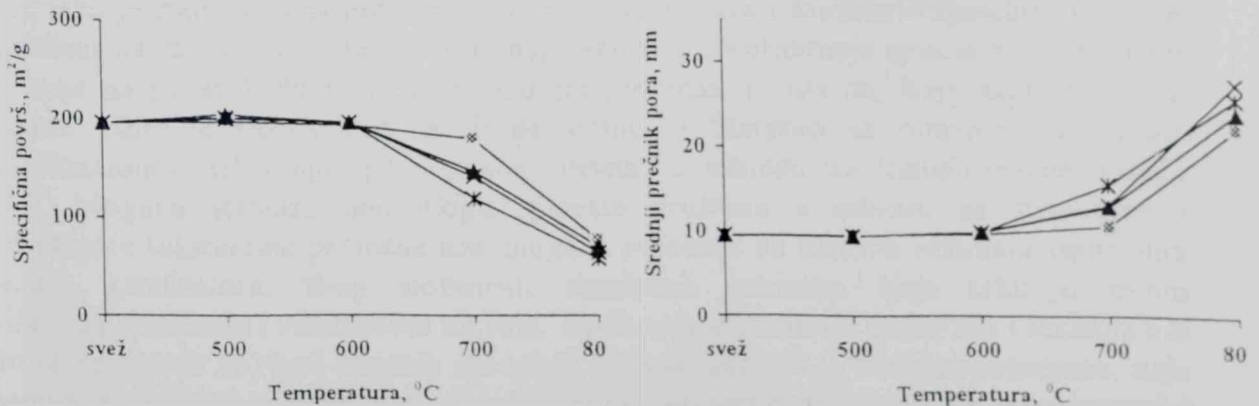
NiMo



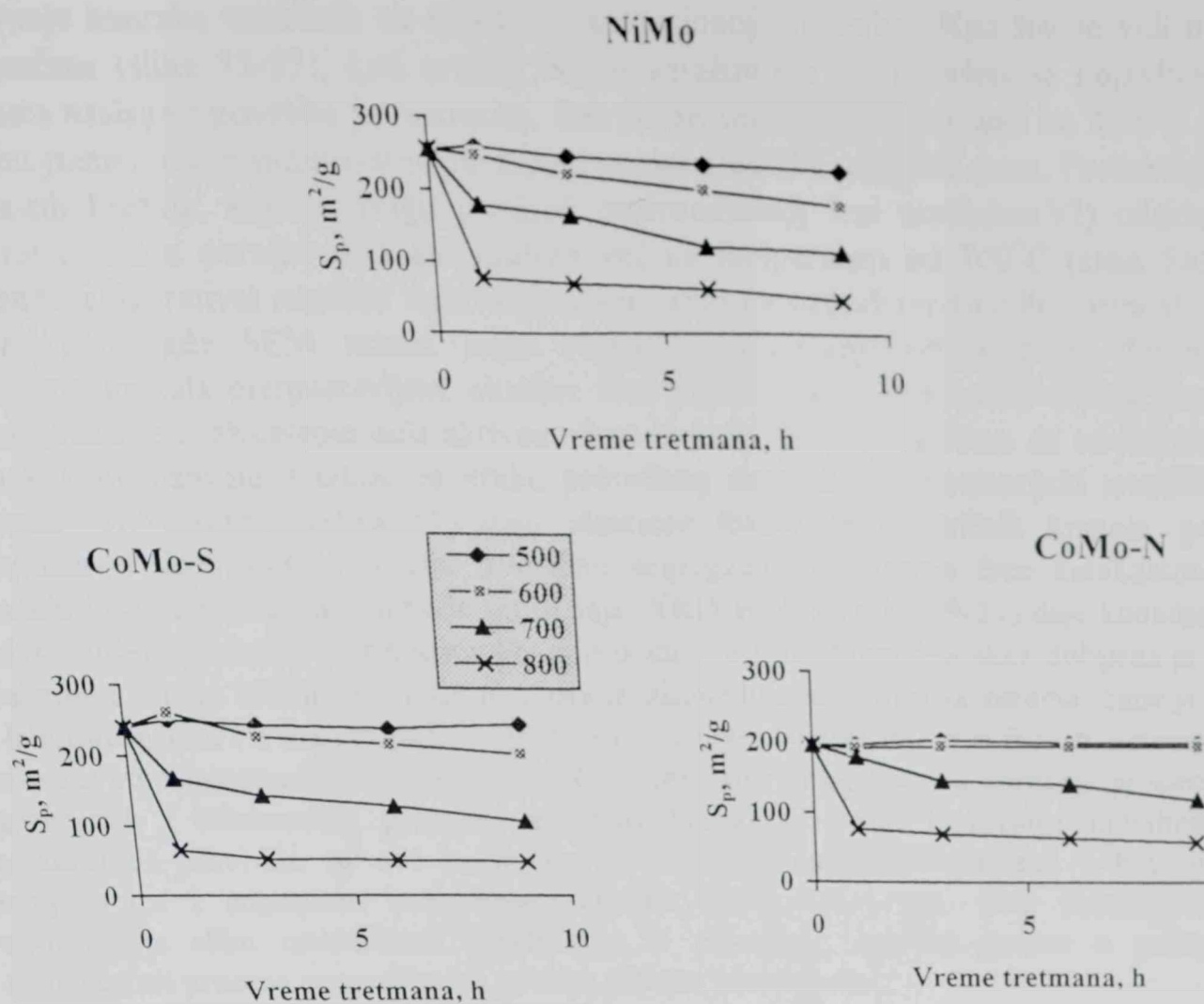
CoMo-S



CoMo-N



Sl. 53 Promena specifične površine i srednjeg prečnika pora u funkciji temperature tretmana u vazduhu

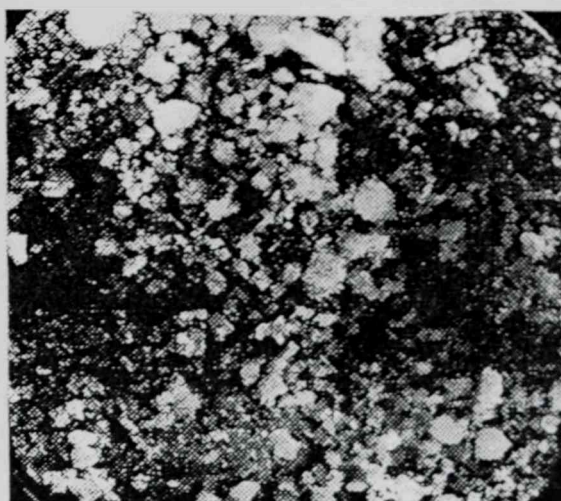


Sl. 54 Promena specifične površine u funkciji vremena tretmana u vazduhu

U ispitivanju binarnih modelnih sistema, bez prisustva molibdenske faze intenzivno sinterovanje zapaženo je tek na znatno višim temperaturama (1100 °C; tabela 26), iako je inkorporacija promotora u strukturu nosača i formiranje spinelne strukture zapažena na znatno nižim temperaturama (tabela 25). Formiranje spinela s jedne strane ukazuje na početak finih, mikrostrukturnih promena u sistemu, koje započinju i na znatno nižim temperaturama. S druge strane, u literaturi se pominje mogućnost stabilizacionog delovanja "površinskog spinela" u odnosu na transformacije nosača [57]. Moguću stabilizacionu ulogu spinelne strukture u odnosu na strukturne i rezultujuće teksturalne promene nije moguće proceniti na osnovu rezultata ispitivanja realnih katalizatora, zbog složenosti simultanih promena koje teku u ovom višekomponentnom i višefaznom sistemu. Ispitivanja strukturnih (slika 50) i teksturalnih promena (tabela 26) kod binarnih modelnih sistema, kao što je ranije napomenuto, daju osnovu za potvrdu ovakve pretpostavke, ali ne i pri izrazito rigoroznim temperaturnim

zaključaka. SEM snimci uzoraka NiMo katalizatora pokazuju takodje intenzivno sinterovanje uzoraka tretiranih na 800⁰C u oksidacionoj atmosferi. Kao što se vidi na mikrografima (slike 55-57), kod svežeg NiMo katalizatora na površini se pojavljuju pahuljaste naslage i površina je rastresita, dok se pri termičkom tretmanu na 800⁰C u vazduhu jasno uočava sinterovanje površine i porast prečnika prisutnih pora. Formiranje štapičastih kristala, koji se mogu pripisati ortorombičnoj fazi molibden(VI) oksida, registrovano je u porama zrna katalizatora već na temperaturi od 700⁰C (slika 56). Posebno su ilustrativni rezultati ispitivanja mikrostrukture uzoraka tretiranih u atmosferi vodene pare, gde SEM snimci jasno registruju izlučivanje ortorombične forme, štapičastih kristala pretpostavljene oksidne faze molibdena. U atmosferi vodene pare registrovano je i izlučivanje dela aktivne faze iz katalizatora, pri čemu su analizirani kristali kondenzovani u izlaznom kraku protočnog sistema za laboratorijski termički tretman. SEM snimci (slika 57) daju identične forme ortorombičnih kristala, po pretpostavci faze MoO₃, na čiju postupnu segregaciju iz aktivne faze katalizatora ukazuju i druge primenjene metode ispitivanja. XRD analiza (slike 29-31) daje konačnu nedvosmislenu potvrdu o pretpostavljenoj prirodi ove faze. Identična slika dobijena je i analizom uzoraka industrijskog katalizatora iz izlazne lule reaktorskog sistema, čime je i u laboratorijskim i u industrijskim uslovima potvrđeno isparavanje ove faze iz sistema, uz verovatno intermedijerno prisustvo tečne faze kao bitnog faktora ubrzanja procesa strukturnih i teksturalnih promena molibdenskih katalizatora. Ispitivanja kobaltnih katalizatora potvrdila su ove zaključke, uz registrovanje istih fenomena u funkciji temperature i atmosfere termičkog tretmana (slike 58 i 59). Ovo nesumnjivo upotpunjuje sliku mehanizma deaktivacije, a prikazani rezultati govore u prilog simultanosti procesa sinterovanja i gubitka aktivne komponente.

Rezultati ispitivanja procesa starenja HDS katalizatora pokazali su da je oksidaciona atmosfera kritičan faktor u kinetici strukturnih i teksturalnih promena, a ujedno i da je faza regeneracije kritična u celokupnom eksploatacionom ciklusu [91, 94]. Posebno je kritična atmosfera vodene pare, za šta postoje i izvesne naznake u literaturnim podacima [101]. Medjutim, izrazit uticaj visine temperature, sa registrovanom kritičnom temperaturom od 800⁰C za sve atmosfere i ispitane katalizatore, nameće zaključak da je ključni faktor za deaktivaciju katalizatora u industrijskim uslovima povezan sa lokalnim temperaturnim režimom, i u uslovima rada a ne samo tokom regeneracije katalizatora. Temperaturni šokovi do kojih može doći i u radnim uslovima, u tačkama pregrevanja u reaktorskom sloju, u redukcionalnoj atmosferi i uz sulfidovanje polazne oksidne strukture katalizatora, mogu takodje da dovedu do destrukcije polazne aktivne strukture, pri čemu se stvara prekursor oksidne faze molibdena, koji se u oksidacionoj sredini veoma brzo transformiše u ovu fazu. Na ovakav zaključak upućuju ispitivanja u inertnoj atmosferi, uz registrovanu kritičnu granicu temperature za segregaciju aktivne faze i u ovoj atmosferi. Ova ispitivanja su takodje pokazala da je sinterovanje jedan od glavnih procesa koji uslovljava pad aktivnosti u neodgovarajućim uslovima regeneracije [143]. Jedan od važnih faktora pri sinterovanju HDS katalizatora u oksidacionoj atmosferi je prisustvo slobodne MoO₃ faze, koja se karakteriše niskom temperaturom topljenja (795⁰C) i time mogućnošću formiranja tečnog sloja na površini katalizatora, koji bitno menja kinetiku procesa sinterovanja i rekristalizacije.



SVEŽ



VAZDUH, 800 °C, 9h



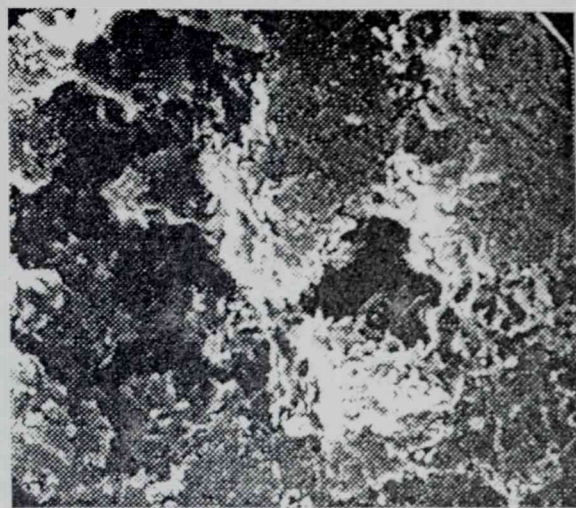
AZOT, 800 °C, 9h



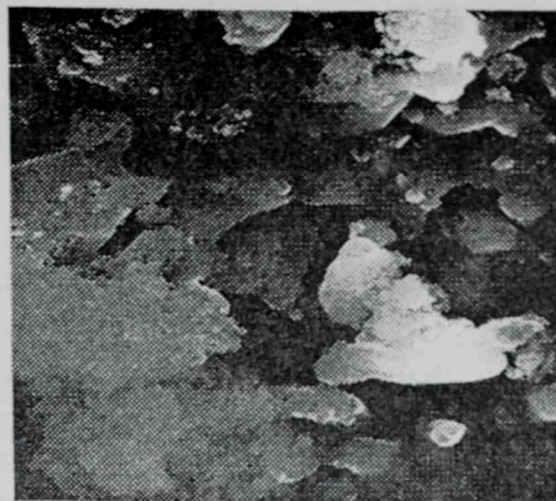
VODENA PARA, 800 °C, 9h

UVEĆANJE 3000 X

Sl. 55 SEM snimci NiMo katalizatora tretiranih u različitim atmosferama (800 °C, 9h)



700°C, 1h (20 000 x)

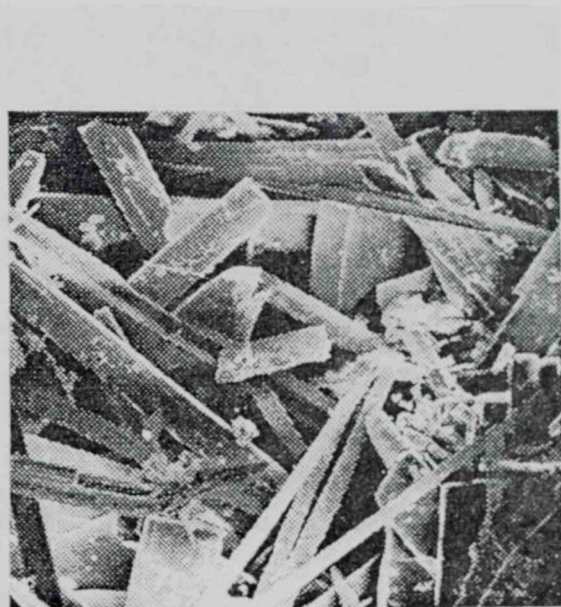


800°C, 9h (10 000 x)

Sl. 56 SEM snimci NiMo katalizatora tretiranih u vazduhu

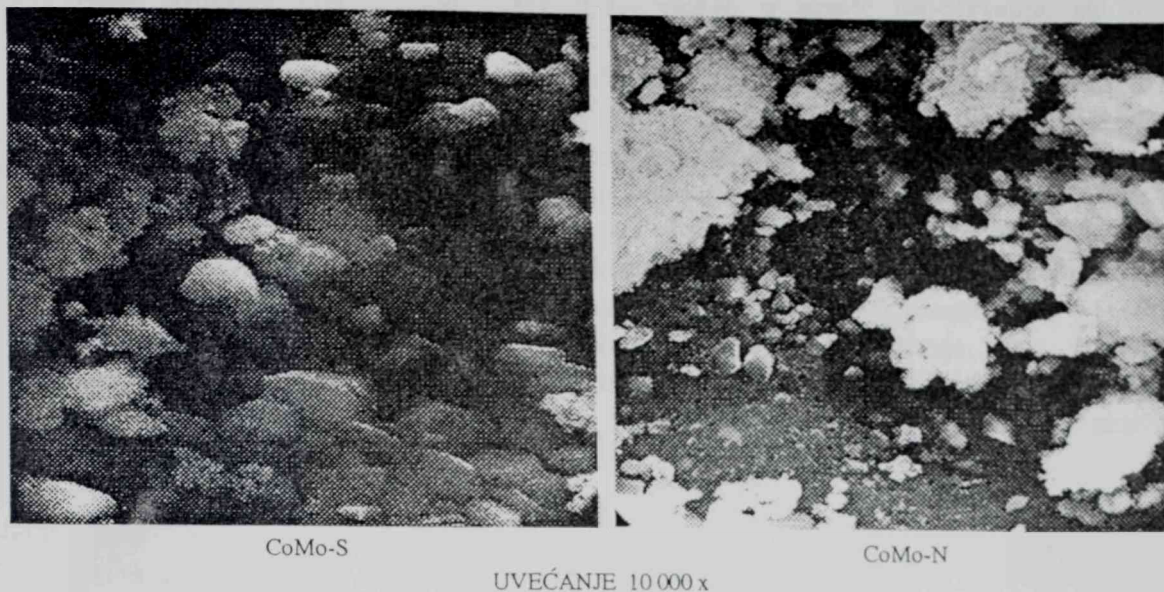


KATALIZATOR (10 000 x)

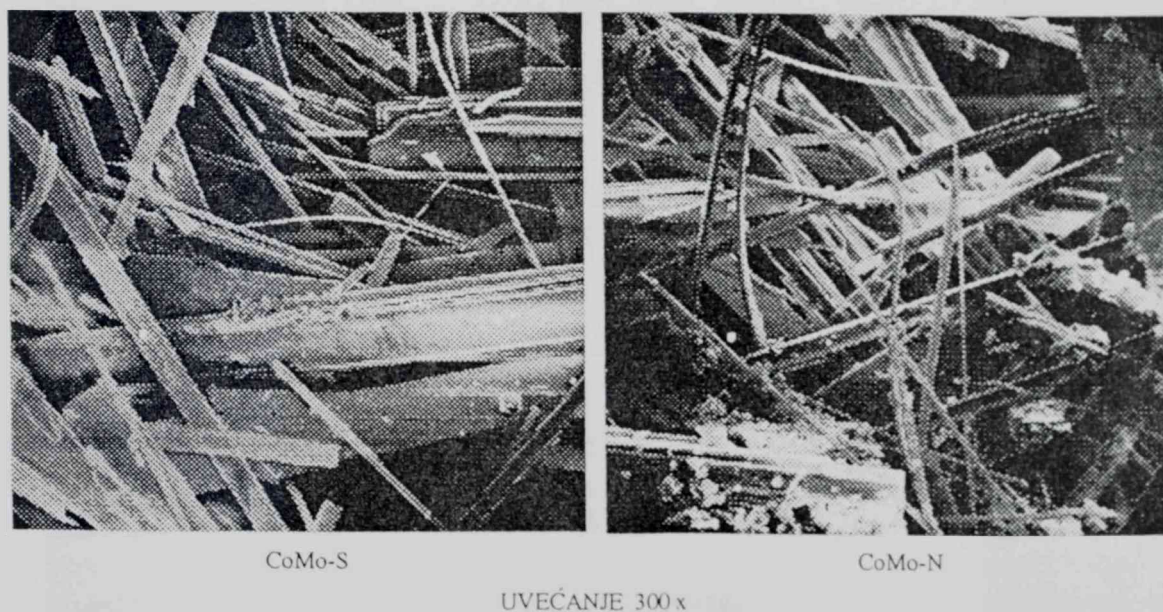


IZLUČENI KRISTALI (300 x)

Sl. 57 SEM snimci NiMo katalizatora tretiranih u vodenoj pari (800 °C, 9h)



Sl. 58 SEM snimci CoMo katalizatora tretiranih u vazduhu (800 °C, 9h)



Sl. 59 SEM snimci izlučenih kristala pri tretmanu CoMo katalizatora u vodenoj pari (800 °C, 9h)

Uslov za formiranje kritične faze Mo(VI) oksida je destrukcija monosloja aktivne faze katalizatora, pod dejstvom prvenstveno povišene temperature u toku samog procesa ili tokom regeneracije, pri čemu sulfidni oblik narušene prvobitne aktivne strukture ima izvestan stabilizujući efekat, u smislu usporavanja, ali ne i sprečavanja kompleksnih strukturalnih i teksturalnih promena. Oksidaciona sredina tokom regeneracije omogućuje formiranje ove kritične faze iz njenog prekursora, nastalog usled lokalnih temperaturnih šokova tokom rada katalizatora. Kontakt između MoO₃ faze i alumina nosača ostvaren visokom pokretljivošću MoO₃ pre topljenja i nastajanje njegovog prelaznog tečnog stanja olakšava rast kristala i faznu transformaciju alumine nosača. Teksturalne promene uslovljene sinterovanjem nosača doprinose deaktivaciji katalizatora, pri čemu interakcija metal-nosač zavisi od brzine formiranja slobodnog MoO₃, kao i od aktivnosti nosača odnosno prisutnog promotora [94]. Pad aktivnosti katalizatora je rezultat simultanih procesa sinterovanja, pod dejstvom intermedijarno prisutne tečne faze, vezivanja dela aktivne faze u strukturu molibdata, interakcijom sa nosačem, poremećajem u strukturi promotora i gubitkom aktivne komponente iz sistema.

5. ZAKLJUČCI

Ispitivanja procesa deaktivacije katalizatora predstavljaju jedno od najznačajnijih područja istraživanja u oblasti heterogene katalize, s obzirom da kinetika narušavanja početnih katalitičkih osobina određuje radni vek katalizatora i učestanost regeneracija, a od prirode i intenziteta promena polazne aktivne strukture katalizatora koji uslovljavaju pad aktivnosti i selektivnosti katalizatora zavisi izvodljivost postupka regeneracije katalizatora.

Definisanje mehanizama sekundarnih fizičkih i hemijskih procesa koji uslovljavaju deaktivaciju katalizatora je osnov za povećanje stabilnosti postojećih katalitičkih sistema, optimizaciju katalitičkih procesa u smislu očuvanja aktivne strukture katalizatora, kao i za sintezu novih sistema poboljšanih katalitičkih osobina. Ovo se posebno odnosi na katalizatore za hidrodeshulfurizaciju, po obimu primene najraširenijih heterogenih katalizatora u industriji sa daljim trendom porasta, posebno imajući u vidu sve oštrije ekološke zahteve u pogledu kvaliteta proizvoda od nafte i sve veći prosečan sadržaj sumpora u svetskom pulu sirove nafte koja se preradjuje.

Ispitivanje procesa deaktivacije zahteva složen metodološki pristup, s obzirom na raznovrsnost i medjusobnu povezanost procesa koji je uslovljavaju i simultan uticaj brojnih parametara u realnom industrijskom reaktoru. U ovom radu izvršena su paralelna ispitivanja u uslovima laboratorijske simulacije procesa starenja katalizatora i katalizatora iz realnog industrijskog postrojenja, što je dalo osnovu za proveru zaključaka na osnovu rezultata eksperimenata izvedenih u pojednostavljenim uslovima simulacije sa onim u realnim industrijskim uslovima. Primenjen širok interval radnih uslova, uz primenu različitih atmosfera u procesu ubrzanog starenja u laboratorijskim uslovima, pružio je osnov za procenu uticaja različitih parametara, posebno tokom regeneracije katalizatora, na prirodu i intenzitet strukturnih i teksturalnih promena kao osnovnih uzroka procesa starenja.

Ispitivanja su obuhvatila dva različita tipa, najčešće primenjenih katalizatora za HDS, $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, kao i binarne modelne sisteme $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ kao podsisteme ovih katalizatora, što omogućuje ne samo ocenu relativne termičke stabilnosti katalizatora na bazi različitih promotora, već i u uvid u mehanizme odigravanja pojedinih procesa i definisanje kritičnih faktora za proces deaktivacije za oba tipa katalizatora i svaki pojedinačno. S obzirom na složenost promena u višekomponentnim i višefaznim poroznim sistemima, kakvi su ispitani katalizatori, istraživanja su zahtevala primenu komplementarnih metoda za ispitivanja strukture i teksture čvrstih poroznih materijala, čija uporedna analiza omogućuje uvid u mehanizme starenja kao osnovnog cilja ovog rada.

Na osnovu analize prikazanih rezultata mogu se izvući sledeći zaključci:

Oba ispitana katalizatora, nezavisno od tipa promotora pokazuju termičku stabilnost u intervalu temperatura do 600°C , bez promene faznog sastava i bitnijeg poremećaja teksture, nezavisno od prirode okolne atmosfere. Međutim, i u ovom intervalu temperatura dolazi do finih strukturnih promena, posebno u pogledu koordinacije promotora i indikacije formiranja okruženja sličnog spinelu, posebno kod katalizatora na bazi kobalta kao promotora. Promene i u kristaliničnosti nosača, prelazne forme $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, objašnjavaju postupan pad površine u ovom temperaturnom intervalu, što je i proces zapažen kod katalizatora nakon industrijske upotrebe, bez znatnije promene katalitičke aktivnosti. Pri tome se ne zapaža bitna promena poroznosti i porozne strukture katalizatora, koje uz stabilan fazni sastav doprinosi stabilnosti katalitičkih osobina.

Na višim temperaturama, posebno na graničnoj temperaturi od 800°C , dolazi do bitnih strukturnih i teksturalnih promena u sistemu, sa ireverzibilnim poremećajem polazne strukture aktivne faze, ubrzanim sinterovanjem i pomeranjem porozne strukture. Strukturne promene se ogledaju u segregaciji aktivne faze, uz narušavanje prvobitne monoslojne strukture faze molibdena i kobalta u interakciji sa nosačem, zatim u delimičnoj reakciji molibdenske faze sa nosačem uz formiranje neaktivnog aluminijum-molibdata, poremećaju strukture faze promotora uz formiranje spinela i odgovarajućih molibdata. Ove promene su naročito izražene u oksidacionoj atmosferi, sa kritičnom ulogom vodene pare. Činjenica da su promene istog tipa, ali manjeg intenziteta, zapažene i u inertnoj atmosferi azota govori u prilog kritične uloge temperature u procesu starenja katalizatora. Promene strukture praćene su izrazitim sinterovanjem, ubrzanim u oksidacionoj sredini, pri čemu relativno kratko vreme za uspostavljanje ravnotežnog stanja predstavlja bitan podatak za definisanje mehanizma ovih promena. Narušavanje polazne teksture praćeno je bitnim promenama porozne strukture, uz skoro potpuni gubitak mezopora, što utiče ne samo na razvijenost površine, nego i na difuzione osobine katalitičkog zrna i time i reaktorskog katalitičkog sloja. Promene strukture i teksture sličnog tipa uočene su i u katalizatoru iz gornjeg sloja industrijskog reaktora, regenerisanog na znatno nižoj registrovanoj prosečnoj temperaturi regeneracije. Moguća lokalna pregrevanja u reaktorskom sloju katalizatora, uslovljena promenom difuzionih karakteristika i poremećajem hidrodinamike reaktorskog sistema, predstavljaju objašnjenje geneze strukturne i teksturalne degradacije katalizatora u realnim industrijskim uslovima.

Katalizatori na bazi kobalta pokazuju relativno veću termičku stabilnost u odnosu na katalizator na bazi nikla. Moguće objašnjenje veće stabilnosti strukture i teksture ovih katalizatora može se bazirati na delimičnoj stabilizacionoj ulozi površinskih spinela, koji se formiraju u ovom tipu katalizatora na nižim temperaturama. Ispitivanja binarnih modelnih sistema na bazi $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ idu u prilog ovakvoj pretpostavci, pri čemu priroda kontakta između polaznih faza, određena postupkom pripreme, utiče na kinetiku formiranja spinela i time na stabilizacioni efekat u odnosu na teksturalne promene. Zapažene razlike u termičkoj stabilnosti katalizatora na bazi kobalta, iz dve serije istog proizvođača, mogu se objasniti upravo na bazi ovih rezultata, pri čemu fine razlike u postupku pripreme mogu da imaju uticaja na stabilnost polazne aktivne strukture.

Objašnjenje mehanizma zapaženih strukturnih i teksturalnih promena zasniva se na sledećim konstatacijama na bazi strukturnih i teksturalnih ispitivanja: segregacija aktivne faze dovodi do izdvajanja oksidne faze molibdena, čije formiranje je izrazito u oksidacionoj atmosferi, uočeno već na temperaturi od 700°C ; brzo sinterovanje na temperaturi od 800°C praćeno je promenama mikrostrukture površine koje ukazuju na moguće prisustvo tečne faze. Izdvojena oksidna faza molibdena, sa relativno niskom temperaturom topljenja od 795°C , prisutna je intermedijerno kao tečna faza koja obliva površinu nosača, uslovljavajući sinterovanje po mehanizmu prisustva tečne faze i ubrzanu interakciju između ostalih faza u sistemu. Pretpostavljeni mehanizam potvrđuje stabilizacioni efekat prethodnog sulfidovanja katalizatora, kao i registrovano izlučivanje oksidne faze molibdena, izrazito u atmosferi vodene pare, koje ujedno predstavlja i dodatni faktor trajne deaktivacije katalizatora za HDS.

Kritičan faktor trajne deaktivacije katalizatora po izloženom mehanizmu su prvenstveno visina lokalne temperature katalitičkog zrna, koja uslovljava segregaciju aktivne faze i formiranje prekursora oksidne faze molibdena, čije formiranje u oksidacionoj atmosferi tokom procesa regeneracije ima presudnu ulogu u složenim procesima strukturne i teksturalne degradacije katalizatora.

LITERATURA

1. G.D.Hobson, "Modern Petroleum Technology", Appl. Sci.Publ.Ltd., England, (1973) str. 363
2. J.B.McKinley, u "Catalysis" (P.H.Emmet Ed.) Vol.5, str.405, Reinhold, New York (1957)
3. R.Prins, V.H.J.De Beer, G.A.Samorjai, Catal.Rev.-Sci.Eng., 31 (1&2), (1989) 1-41
4. Y.Okamoto, H.Katsuyama, 11th Int.Cong.Catal.-40th Anniversary, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.101, Elsevier Sci.B.V.,1996, 503-512
5. E.Furimsky, F.E.Massoth, Catal. Today, 17 (1993) 537-660
6. E.Furimsky, Appl.Catal., 44 (1988) 189-198
7. T.C.Ho, J.E.Sobel, J.Catal., 128 (1991) 581-592
8. T.J.Halbert, T.C.Ho, E.J.Steifel, R.R.Chianelli, M.Daage, J.Catal., 130 (1991) 116-129
9. A.Arteaga, J.L.G.Fierro, F.Delannaz, B.Delmon, Appl.Catal., 26 (1986) 227-249
10. S.C.Shuman, H.Shalit, Catal.Rev., 4 (1970) 245-318
11. A.Lister, 3-rd Env.Symp.Chem.React.Eng., Pergamon, Oxford (1965) str.225
12. T.C.Ho, B.S.White, R.Hu, AIChE J., 36 (1990) 685-700
13. M.Absi-Halabi, A.Stanislaus, D.L.Trimm, Appl.Catal., 72 (1991) 193-211
14. D.S.Thakur, M.G.Thomas, Appl.Catal., 15 (1985) 197-205
15. H.Knozinger, D.Chordischi, B.Vielhaber, Catal. Today, 7 (1990) 447-458
16. P.C.H.Mitchell, C.E.Scott, Catal. Today, 7 (1990) 467-481
17. S.C.H. Amberg, J. of Less-Comm.Met., 36 (1974) 339-352
18. M.Taniguchi, S.Yasuda, Y.Ishii, T.Murata, M.Hidai, T.Tatsumi, 11th Int.Cong.Catal.-40th Anniversary,Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.101, Elsevier Sci.B.V.,1996, 107-116
19. M.Jian, R.Prins, 11th Int.Cong.Catal.-40th Anniversary,Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.101, Elsevier Sci.B.V., 1996, 87-96
20. R.Iwamoto, J.Grimbolt, 11th Int.Symp., Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, Ostende, Belgium, 1997, u štampi
21. J.H.Ashley, P.C.H.Mitchell, J.Chem.Soc., 11, Ser.A (1968) 2821-2827
22. J.H.Ashley, P.C.H.Mitchell, J.Chem.Soc., 11, Ser.A (1969) 2730-2735
23. A.S.Sultanov, M.A.Bdurahimanov, G.Š.Talipova, N.Š.Inojatov, K.A.Samigov, A.A.Kajumov, Kin. i Katal., XIII(5)(1972) 1349-1350
24. A.Stanislaus, M.Absi-Halabi, K.Al-Dolama, A.Katrib, M.Ismail, Appl.Catal., 41 (1988) 109-119
25. T.Edmonds, P.C.H.Mitchell, J.Catal., 64 (1980) 491-493
26. S.Kasztelan, E.Payen, H.Toulhoat, J.Grimbolt, J.B. Bonnelle, Polyhedron, Vol.5, 1/2 (1986) 157-167
27. A.K.Rhodes, Oil & Gas J., OGJ Special, (Oct. 14, 1991) 43-79

28. H.Beuter, R.A.Flinn, J.B.McKinley, *Ind.Eng.Chem.*, 51 (1959) 1349-1350
29. J.T.Richardson, *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, 3 (1964) 154-158
30. V.H.J.DeBeer, T.H.M.VanSintFiet, J.F.Engelen, A.C.Van Haandel, M.W.J.Wolfs, C.H.Amberg, G.C.A.Schuit, *J.Catal.*, 27 (1972) 357-368
31. B.Delmon, *Proc. Of the III Int. Conf. on Chem. And Uses of Mo* (Edited by H.F. Berry and P.C.H.Mitchell, Climax Molybd. Co.) Ann Arbor (1979) 73-84
32. R.R.Chianelli, M.Daage, M.J.Iedoux, *Advanced in Cat.* 40 (1994) 177-230
33. R.Marinković-Neučin, *Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad*, (1977)
34. J.M.G.Lipsch, G.C.A.Schuit, *J.Catal.*, 15 (1969) 163-173
35. J.M.G.Lipsch, G.C.A.Schuit, *J.Catal.*, 15 (1969) 179-189
36. J.M.G.Lipsch, G.C.A.Schuit, *J.Catal.*, 15 (1969) 189-200
37. E.J.El'bert, B.G.Tryasunov, *Kin. I katal.*, 16 (1975) 552-554
38. R.N.Harlampova, N.M.Zaidman, L.M.Pljasova, L.P.Milova, L.A.Nagaeva, A.V.Škarin, *Kin. i Katal.*, XIV(6) (1973) 1538-1543
39. W.H.J.Stork, J.G.F.Coolegem, G.T.Pott, *J.Catal.*, 32 (1974) 497-498
40. N.Giordano, J.C.J.Bart, A.Vaghi, A.Castellan, G.Martinotti, *J.Catal.*, 36 (1975) 81-92
41. G.Š.Talipov, U.B.Hakimov, V.N.Verobjev, K.A.Samigov, J.M.Ščekočihin, *Kin. i Katal.*, XIII(6)(1972) 1558-1564
42. F.E.Massoth, *J.Catal.*, 30 (1973) 204-217
43. F.E.Massoth, *J.Catal.*, 36 (1975) 164-184
44. A.Cimino, B.A.De Angelis, *J.Catal.*, 36 (1975) 11-22
45. Hasashi Ueda, Naoyuki Todo, *J.Catal.*, 27 (1972) 281-286
46. P.C.H.Mitchell, F.Trifiro, *J.Catal.*, 33 (1974) 350-354
47. K.S.Seshardi, L.petrakis, *J.Catal.*, 30 (1973) 195-203
48. Y.Chen, L.Dong, Y.S.Jin, B.Xu, W.Ji, 11th Int. Cong. Catal.-40th Anniversary, *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.101, Elsevier Sci.B.V.*, 1996, 1293-1302
49. M.LoJacono, J.L.Verbeek, G.C.A.Schuit, *J.Catal.*, 29 (1973) 463-474
50. P.Ratnasamy, A.V.Ramasvamy, K.Benerjee, D.K.Charma, N.Ray, *J.Catal.*, 38 (1975)19-32
51. G.N.Asmolov, O.V.Krilov, *Kin. i Katal.*, XI(4)(1970) 1028-1033
52. R.J.H.Voorhoeve, J.C.M.Stuiver, *J.Catal.*, 23 (1971) 228-243
53. P.R.Wentrcek, H.Wise, *J.Catal.*, 51 (1978) 80-85
54. A.G.Vlasov, V.A.Florinskaja, A.A.Venediktov, K.P.Dutova, V.N.Morazov, E.V.Smirmova, "Intrakrasnie spektri neorganičeskikh stekol i kristalov", *Hemija, Leningrad* (1972)
55. J.B.Peri, *J.Phys.Chem.*, 69(1) (1965) 220-230
56. P.Gajardo, R.J.Declerck-Grimee, G.Delvaux, P.Oldo, J.M.Labala, P.Canesson, P.Grange, B.Delmon, *J.Less-Common Metals*, 54 (1977) 311-320
57. P.Ratnasamy, R.P.Mehrotra, A.V.Ramasvamy, *J.Catal.*, 32 (1974) 63-71
58. V.H.J.De Beer, G.C.A.Schuit, u "Preparation of Catalysis" (B.Delmon, P.A.Jacobs and G.Poncelet, eds.) *Amsterdam* (1976) s. 343

59. R.J.H.Voorhoeve, J.C.M.Stuiver, *J.Catal.*, 23 (1971) 243-259
60. H.Kwart, G.C.A.Schuit, B.C.Gates, *J.Catal.*, 61 (1980) 128-134
61. R.E.Preston, J.B.Benziger, *J.Phys.Chem.*, 89 (1985) 5010-5014
62. R.J.Mikovsky, A.J.Silvestri, H.Heinemann, *J.Catal.*, 34 (1974) 324-326
63. S.Abdo, M.Lo Jacono, R.B.Clarkson, W.Keth Hall, *J.Catal.*, 36 (1975) 330-332
64. B.G.Linsen, "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", Acad.Press, London&New York, 1970
65. B.C.Gates, J.R.katzer, G.C.A.Schuit, u "Chemistry of Catalytic Process", Mc Grow-Hill, New York (1979) s.419
66. A.Nishijama, H.Shimada, Y.Yoshimura, T.sato, N.Matsubayashi, *Catal. Deact.* (1987)39-58
67. W.C. van Zijll Langhout, C.Ouwerkert, K.M.A. Pronk, *Oil & Gas J.*, Dec.1 (1980) 120-126
68. J.J.Butt, u "Catalysis Science and Techology" (J.R. Anderson, M. Boudart eds.) Vol.6, Chap.1, Springer Verlag, Berlin (1984)
69. P.Putanov, "Uvod u heterogenu katalizu", Srpska akademija nauka i umetnosti, Ogranak u Novom Sadu (Izd. Pred. "Prosveta", D.D. Beograd), Novi Sad (1995)
70. B.S.Parekh, S.W.Weller, *J.Catal.*, 55 (1978) 58-62
71. H.Topsøe, B.S.Calusen, *Appl.Catal.* 25 (1986) 273-293
72. E.E.Kiš, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad (1981)
73. R.Marinković-Nedučin, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad (1985)
74. G.C.A.Schuit, B.C.Gates, *AICh J.*, 19 (1973) 417-438
75. P.W.Tamm, H.F.Harsberger, H.G.Bridge, *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.*, 20 (1981) 262-277
76. S.T.Sie u: "Catalyst Deactivation" (B.Delmon, G.F.Froment Eds.), Elsevier Sci.Publ. B.V., Amsterdam, 1980, str.545
77. W.J.Appleby, J.W.Gibson, G.M.Goog, *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.*, 1 (1962) 102-115
78. E.Furimsky, *Erdoel Kohle*, 35 (1985) 455-467
79. M.J.Ledoux, O.Michaux, S.Hantzer, *Cat. Deact.*, (1987) 269-277
80. S.M.Korach, L.T.Castke, T.V.Bennet, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*, 17 (1978) 62-71
81. O.A.Larson, H.Benther, *Prepr.Am.Chem.Soc.Div.Pet.Chem.*, 11(2), (1966) B95-102
82. J.P.Dickie, T.F.Yen, *Anal.Chem.*, 39 (1967) 1847-1852
83. O.Gleniser, R.Haeseler, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 316 (1962) 168-173
84. J.Buiten, *J.Catal.*, 10 (1968) 188-199
85. E.Furimsky, *Fuel Process.Technol.*, 27 (1991) 131-146
86. A.Ocampto, J.T.Schrodt, S.H.Kovach, *Ind.Eng.Chem., Prod.Res.Dev.*, 17 (1978) 57-65
87. H.P.Stephens, F.V.Stohl, *Am.Chem.Soc.Div.Fuel Chem.Prepr.*, 29 (1984) 79-83
88. Y.Yoshimura, H.Shimada, T.Sato, M.Kubota, A.Nishijama, *Appl.Catal.*, 29 (1987) 125-140
89. B.G.Johnson, F.E.Massoth, J.Bartholdy, *AIChE J.*, 32 (1986) 1980-1984

90. F.V.Stohl, H.P.Stephens, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 26 (1987) 2466-2473
91. R.Marinković-Nedučin, G.Bošković, E.Kiš, G.Lomić, H.Hantche, R.Mićić, P.Pavlović, *Appl.Catal. A*, 107 (1994) 133-145
92. R.Marinković-Nedučin u: "Uloga teorije u razvoju industrijske katalize", (P.Putanov, urednik), Vojvodjanska akademija nauka i umetnosti, Novi Sad, 1992., knjiga XIII (1), str.136-49
93. J.Walendziewsky, *Appl.Catal.*, 52 (1989) 181-192
94. R.Marinković-Nedučin, P.Putanov, *Ind.J.Eng. & Mat.Sci.*, 2 (1995) 83-88
95. B.Scheffer, E.M. van Oer, P.Arnoldy, V.H.J. de Beer, J.A.Moulijn, *Appl.Catal.*, 25 (1986) 303-311
96. A.Lopez Agudo, J.L.G.Fierro, C.Caceres, J.Laine, F.Severino, *Appl.Catal.*, Short Communication (1987) 185-188
97. P.G.Nahin, H.C.Huffman, *Ind.Eng.Chem.*, 41 (1949) 2021-2027
98. V.H.J.de Beer, M.J.M. van der Aalst, C.J.Machiels, G.C.A.Schuit, *J.Catal.*, 43 (1976) 79-89
99. R.Svinivasan, H.-c Lin, S.W.Weller, *J.catal.*, 57 (1979) 87-95
100. S.A.Hassan, M.Abdel-Khalik, H.A.Hassan, *J.Catal.*, 52 (1978) 261-271
101. A.Artega, J.L.G.Fierro, P.Grange, B.Delmon, *Cat.Deact.*, (1987) 59-80
102. J.M.Ammus, G.P.Androutsopoulos, A.H.Tsetsekou, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 26 (1987) 1312-1323
103. P.A.Hertan, F.P.Larkins, W.R.Jackson, *Fuel Process. Technol.*, 10 (1985) 121-129
104. B.Vielhaber, H.Knozinger, *Appl.Catal.*, 26 (1986) 375-389
105. Y.Yoshimura, N.Matsubayashi, H.Yokokawa, T.Sato, H.Shimada, A.Nishijama, *Ind. Eng.Chem.Res.*, 30 (1991) 1092-1099
106. D.Mahadjev, E.Zhecheva, B.R.Aleksic, B.D.Aleksic, B.Markovic, S.Bogdanov, *React. Kinet.Catal.Lett.*, 1 (1991) 7-11
107. C.-S.Kim, F.E.Massoth, E.Furimsky, *Fuel Process. Technol.*, 32 (1992) 39-45
108. D.Madeley, S.Wanke, *Appl.Catal.*, 39 (1988) 295-314
109. F.R.Brown, L.E.Makovsky, R.H.Rhee, *J.Catal.*, 50 (1977) 385-396
110. T.A.Patterson, J.C.Carver, D.E.Leyden, D.M.Hercules, *J.Phys.Chem.*, Vol.80, 15 (1976) 1700-1708
111. P.K.DeBokx, W.B.A.Wassenberg, J.W.Gens, *J.Catal.*, 104 (1987) 86-98
112. M.Wu, D.M.Hercules, *J.Phys.Chem.*, 83 (1979) 2003-2008
113. D.C.Puxley, J.J.Kitchner, C.Comodromos, N.D.Parkyn, In G.Poncelet, P.Grange and P.A.Jacobs (Editors), *Preparation of Catalysis, III*, Elsevier, Amsterdam (1983) str.237
114. A.Cimino, M.Lo Jacono, M.Schiavello, *J.Phys.Chem.*, 79 (1975) 243-249
115. M.Lo Jacono, M.Sciavello, A.Cimino, *J.Phys.Chem.*, 78(8) (1971) 1044-1050
116. A.Stanislaus, M.Absi-Halabi, K.Al-Dolama, *Appl.Catal.*, 50 (1989) 237-245
117. D.Grdenić, "Molekule i kristali", Izd. "Školska knjiga", Zagreb (1973)
118. A.C.Marfunin, "Vvedenie v fiziku mineralov", Izd. "Nedra", Moskva (1974) str.217
119. B.N.Figgis, "Introduction to Ligand Fields", Intersci. Publishers, New York, London, Sidney (1966) str.102

120. I.B.Bersuker, "Stroenie i svoistva koordinacionih soedinenii", Leningrad (1971) str.110
121. C.J.Ballhausen, H.B.Gray, "Molecular Orbital Theory", W.A.Benjamin, Inc. New York, Amsterdam (1964)
122. C.J.Ballhausen, H.B.Gray, Inorg.Chem., 1 (1962) 111-123
123. C.K.Jørgensen, "Energy Levels of Complexes and Gaseous Ions", Copenhagen (1957)
124. J.C.Slater, Phys.Rew., 36 (1930) 57-64
125. W.L.Jolly, "Modern Inorganic Chemistry", McGraw-Hill Book Co. (Int.Ed.), Singapore (1989), str.17
126. D.Ž.Obadović, Doktorska disertacija, PMF, Novi Sad (1988)
127. J.B.Goodenough, "Magnetizm i hemičeskaja svjaza", Izd. Metalurgija, Moskva (1968) s.160
128. L.E.Orgel, "Introduction to Transition Metal Chemistry", Methane (1960) Ch.5
129. M.R.Jovanović, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad (1996)
130. R.Marinković-Nedučín, G.Bošković, E.Kiš, G.Lomić, R.Mičić, P.Pavlović, D.Vasiljević, Hem.ind., 48(12) (1994) 133-145
131. P.Kubelka, F.Munk, Z.Tech.Phys., 12(1931)593-601
132. M.A.Maršinov, K.A. Vjilegžanina, Rentgenografija polimerov, Metodičeskoe posobie za promišleniji laboratorii, Izd. Himia, Leningrad (1972), glava II; Ocenka razmerov i defktnosti kristalitov, str. 30-40
133. D.Ž.Obadović, R.Marinković-Nedučín, J.Kiurski, Matica Srpska, Preceedings for Natural Sciences, 85 (1993) 335-338
134. D.Ž.Obadović, A.F.Petrović, V.M.Leovac, S.Yu Chundak, J.Phys.:Condens.Matter, 2 (1990) 3611-3617
135. D.Ž.Obadović, J.Kiurski, R.Marinković-Nedučín, Polyhedron, Vol.15, 20 (1996) 3631-3634
136. K.Rihter, S.V.Katček, L.T.Simonova, M.S.Borisova, Kinet. i katal. 5 (1975) 1298-1304
137. D.K.Lee, H.T.Lee, I.C.Lee, S.K.Park, S.Y.Bae, C.H.Kim, S.I.Woo, J.Catal. 159 (1996) 219-229
138. D.Ž.Obadović, A.F.Petrović, F.Skuban, Zbornik radova PMF-Serija za fiziku, 20/21 (1990/91) 55-64
139. M.J.Fay, A.Proctor, D.P.Hoffmann, M.Houalla, D.M.Hercules, Appl.Spectrosc. 46 (2) (1992) 345-353
140. D.Ž.Obadović, J.Kiurski, E.Kiš, R.Marinković-Nedučín, G.Lomić, P.Putanov, II Savetovanje fizikohemičara Srbije, Beograd 1994, Zbornik radova, str.69-70
141. E.Kiš, R.Marinković-Nedučín, G.Lomić, D.Ž.Obadović, J.Kiurski, P.Putanov, XXXVII Savetovanje SHD, Novi Sad 1995, Zbornik abstrakta, str.208
142. H.Schmalzried, Naturewissenschaften, 47 (1960) 466-467
143. R.Marinković-Nedučín, E.Kiš, J.Kiurski, R.Mičić, Proc.37th Int. Conf.on Petroleum, Bratislava (1995), D43.1-9

