



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



10. DEAKTIVACIJA KATALIZATORA

KATALIZA I KATALIZATORI

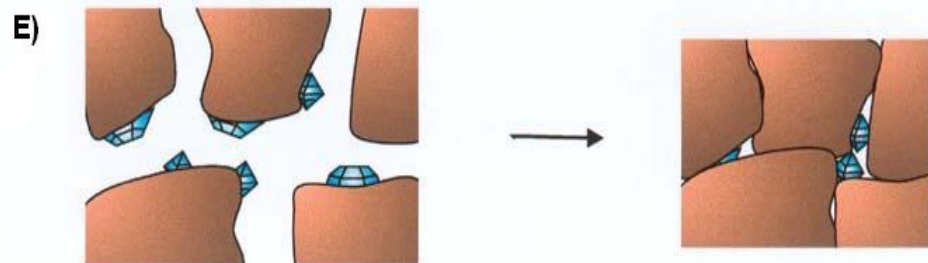
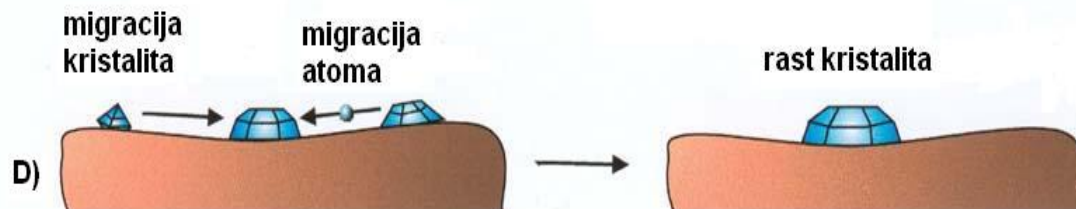
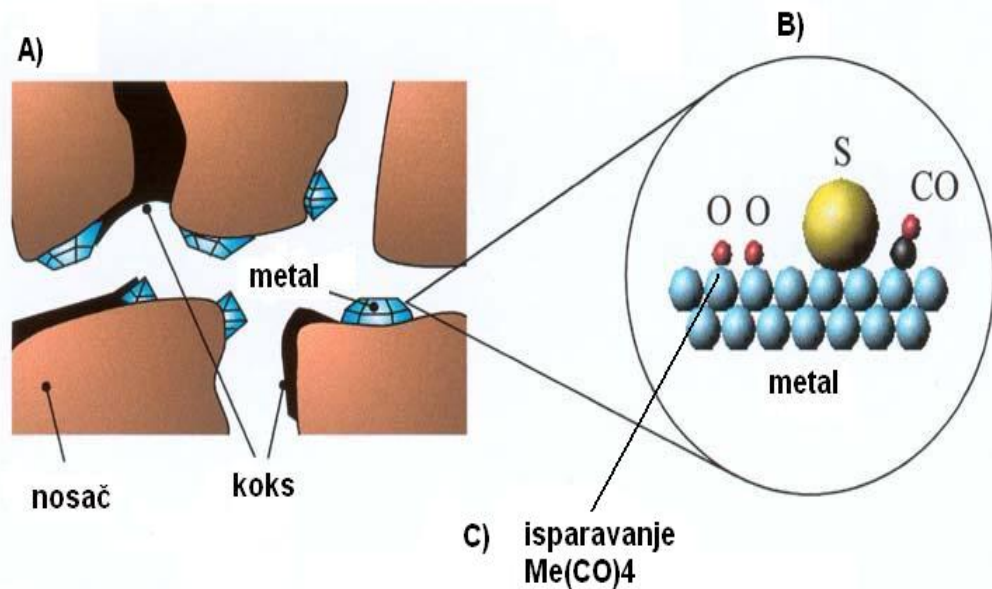
**A) Prljanje ili
zagađivanje
(onečišćivanje)**

B) Trovanje

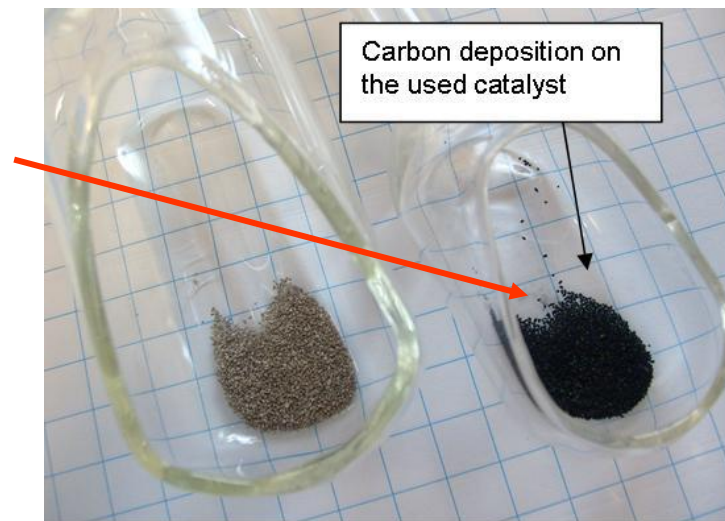
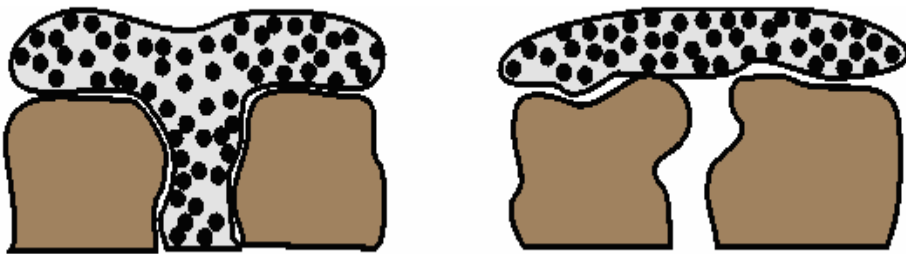
C) Isparavanje

**D) Sinteriranje ili fazna
transformacija kat.
aktivne tvari**

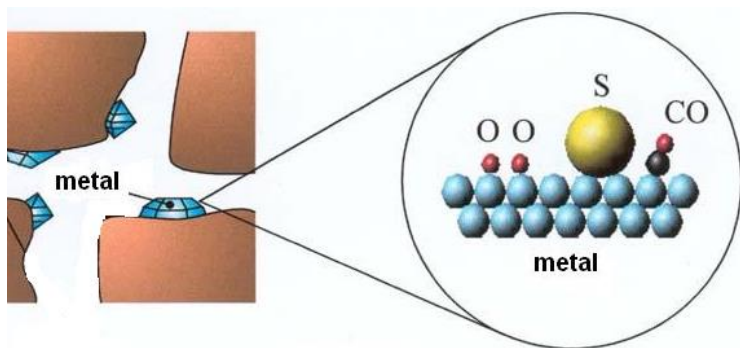
**E) Sinteriranje ili fazna
transformacija
nosača**



Prljanje ili zagađivanje - obično brz proces deaktivacije katalizatora, a javlja se kod reakcija čiji se produkti talože na površini katalizatora.

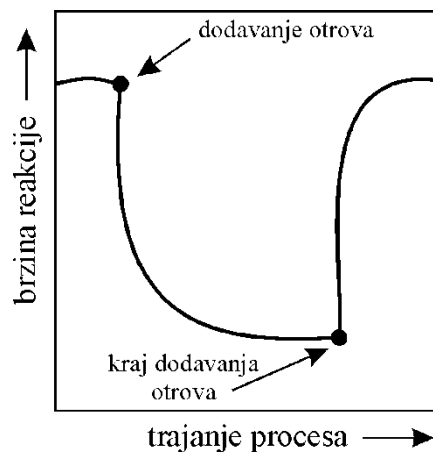


Trovanje - gubitak aktivnosti katalizatora uslijed slabije ili jače kemisorpcije reaktanta i/ili produkta ili nečistoća koje se nalaze u ulaznoj struji plina.

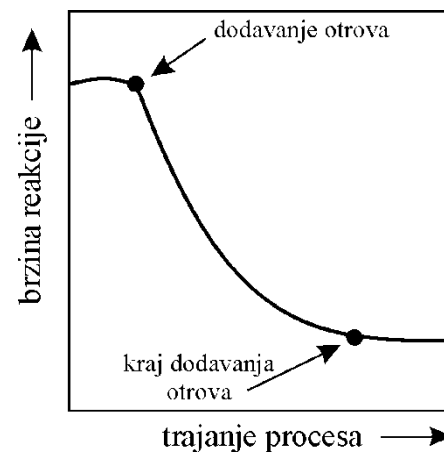


trovanje Ni-katalizatora
tiofenom u reakciji
hidriranja benzena

desorpcija
otrova



a)

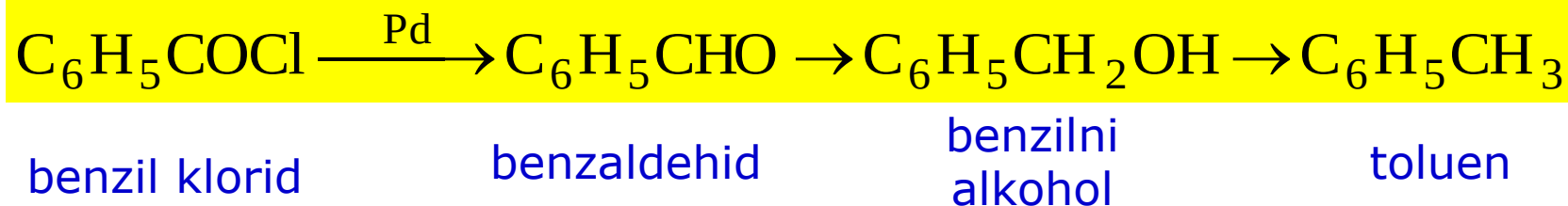


b)

4 Primjer: a) povratnog i b) nepovratnog trovanja katalizatora

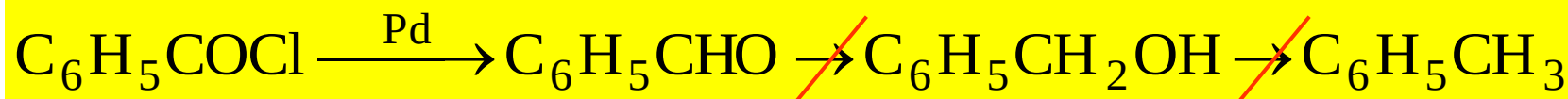
Neki otrovi ne smanjuju drastično aktivnost katalizatora nego utječu na njegovu selektivnost – korisno trovanje

Pri hidriranju



Korisno trovanje

+ Se



Veliku osjetljivost prema otrovima pokazuju samo metali i to posebice **metali 8.** (Fe, Ru, Os), **9.** (Co, Rh, Ir), **10.** (Ni, Pd, Pt) i **11.** (Cu, Ag, Au) skupine

Katalitički otrovi se uglavnom ubrajaju u sljedeće grupe tvari:



a) elementi 15. (N, P, As, Sb) i 16. (O, S, Se, Te) skupine i **neki spojevi** tih elemenata



b) spojevi velikog broja metala uključujući i ione metala



c) molekule koje sadrže višestruke veze

Skupina →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1 Perioda																				
1	1 H																	2 He		
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og		
* Lantanoidi				57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
** Aktinoidi				89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

a) Elementi 15. i 16. skupine

Svi spojevi ovih elemenata nisu otrovi. Otrovnost ovisi o elektronskoj konfiguraciji potencijalno otrovnog elementa u molekuli dotičnog spoja.

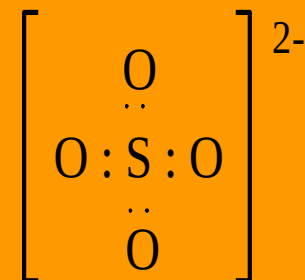
Otrovni su oni spojevi elemenata 15. (N, P, As, Sb) i 16. (O, S, Se, Te) skupine, koji imaju slobodne elektronske parove na elementu koji je potencijalni deaktivator, jer se oni preko slobodnog elektronskog para čvrsto vežu na metalne katalizatore preko svojih s- i p-orbitala.

Toksičan spoj



Sumporovodik

Netoksičan spoj



Sulfatni ion



FKITMCMXIX



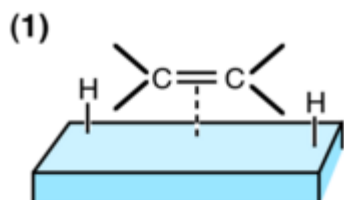
b) Spojevi velikog broja Me uključujući i ione Me

Otrovnost Me i Me-iona prema Me-katalizatorima ovisi o **elektron-skoj konfiguraciji** jednih i drugih. Ako metalni ion ima u valentnoj d-ljusci sve orbitale popunjene parovima elektrona ili barem s po jednim elektronom, on je prema d-metalima otrov.

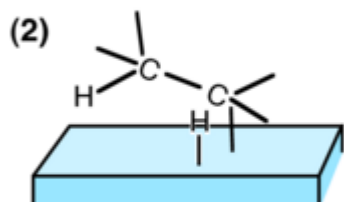
Cu^+	3d		4s		<i>otrov</i>
Br^{3+}	5d		6s		<i>otrov</i>
Hg^+	5d		6s		<i>otrov</i>
Cr^{2+}	3d		4s		<i>nije otrov</i>
Ni^{2+}	3d		4s		<i>otrov</i>
Ba^{2+}	5d		6s		<i>nije otrov</i>

pojedine su d-orbitale bitne pri stvaranju međumetalnih spojeva
9 između deaktivirajućih iona i metalnih katalizatora

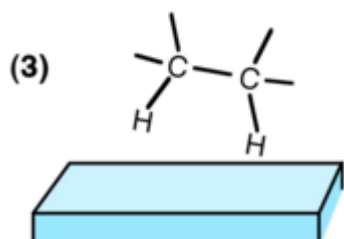
c) Otrovni spojevi koji sadrže višestruke veze (primjerice CO, NO, C₂H₄, HCN, C₆H₆)



adsorpcija

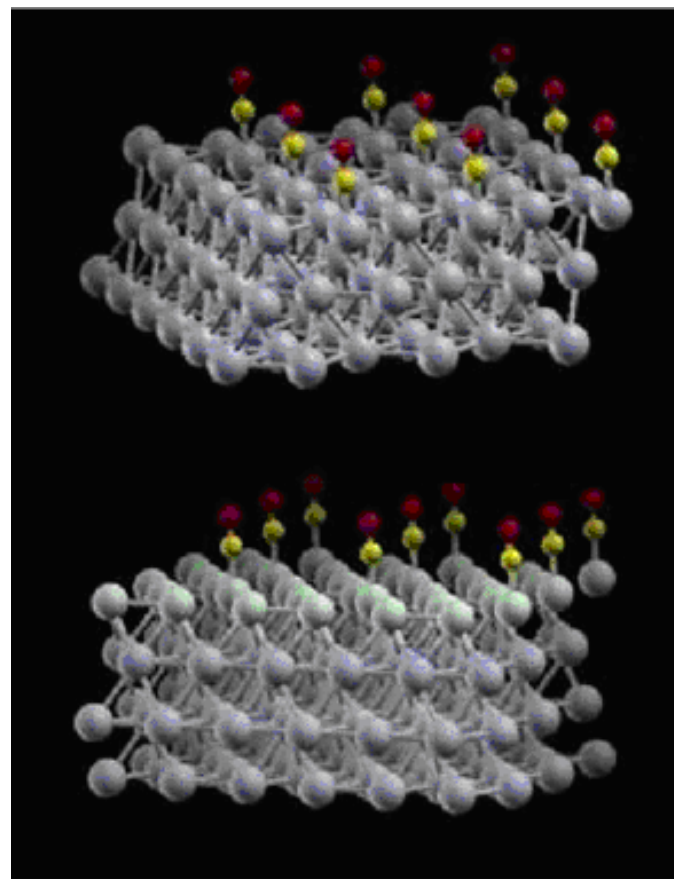


hidriranje



desorpcija

otrovnost opada sa smanjenjem stupnja nezasićenosti



Trovanje Pt i Rh katalizatora s CO



FKIT MCMXIX

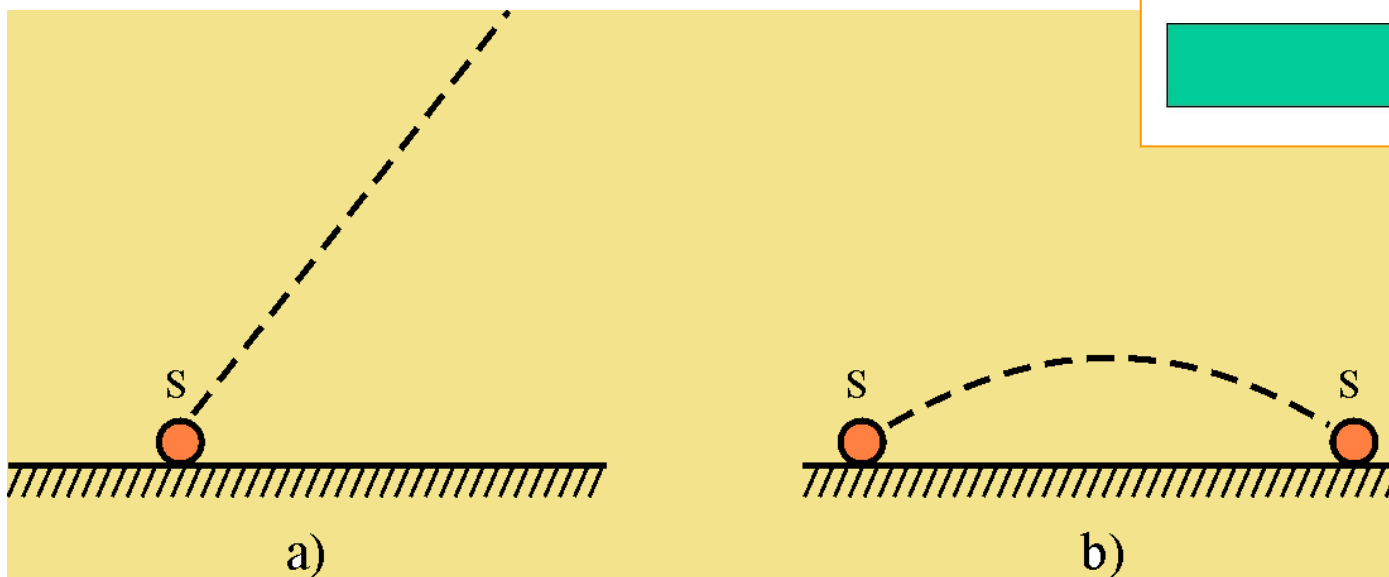
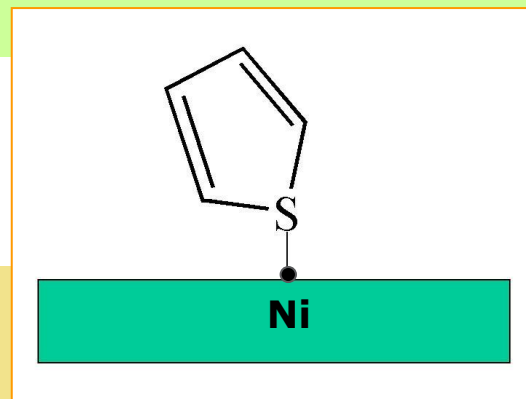


Trovanje katalizatora u industrijski značajnim reakcijama

Katalizator	Reakcija	Otrov
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	krekiranje	organske baze, ugljikovodici, teški metali
Ni, Pt, Cu	hidriranje, dehidriranje	spojevi, S, Se, Te, P, As, Hg, halidi, Pb, NH_3 , C_2H_2
Ni	reformiranje parom metana, nafte	H_2S
Ni, Co, Fe	hidrogenacija CO	H_2S , COS, As, HCl
Co	hidrokrekiranje	NH_3 , S, Se, Te, P
Ag	eten $\rightarrow$ etenoksid	etan
V_2O_5	oksidacije	As
Fe	sinteza amonijaka, hidrogenacije, oksidacije	O_2 , H_2O , CO, S, Bi, Se, Te, P, VSO_4
Pt, Pd	oksidacija CO i ugljikovodika	Pb, P, Zn



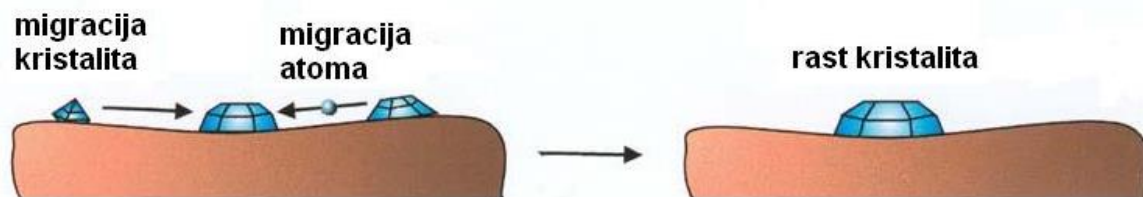
Veličina površine koja je pokrivena otrovom ovisi ne samo o broju adsorbiranih molekula otrova, već također ovisi i o veličini tih molekula



Otrovnost molekule s: a) jednim ili b) dva otrovna atoma

Sinteriranje ili fazna transformacija katalizatora

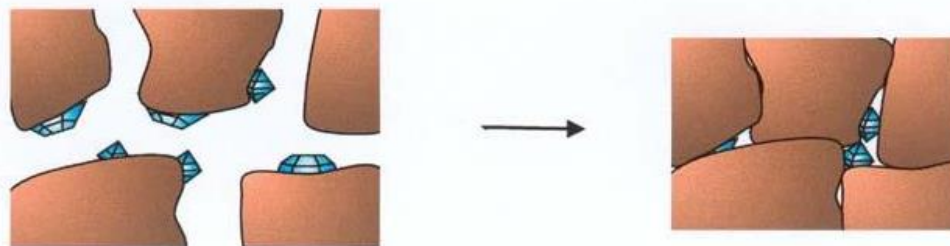
– sinteriranja katalitički aktivnog metala, nosača ili jednog i drugog



Tammanova temperatura

$$T_{\text{Tam}} = 0,4 - 0,5 T_t$$

T_t – talište tvari



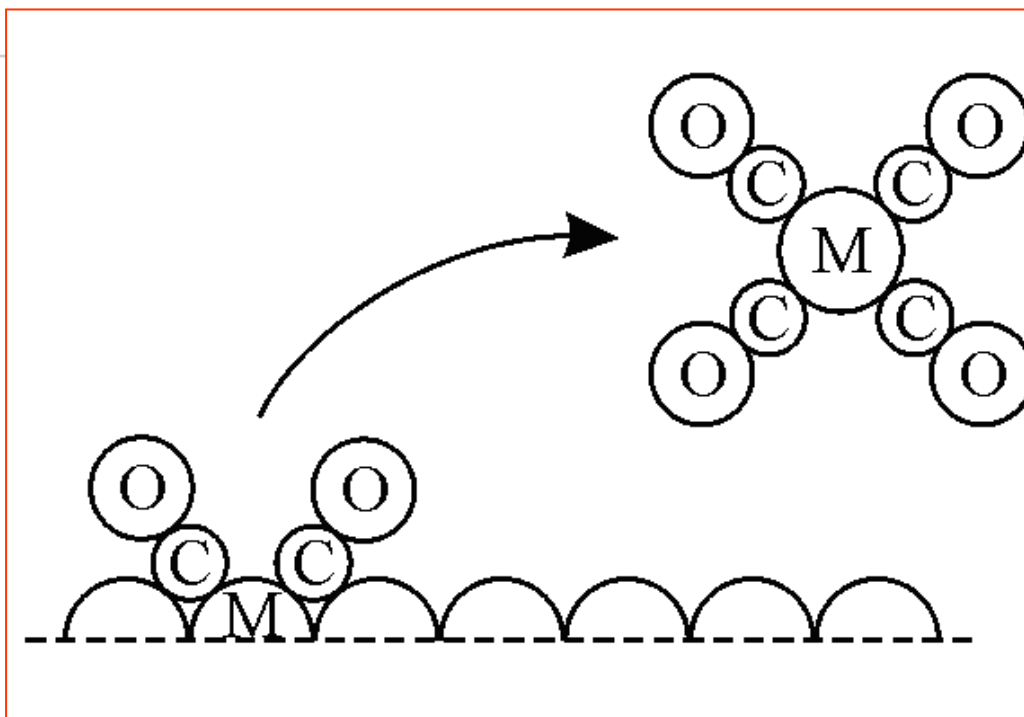
stvaranje aglomerata $\Rightarrow$ poroznost $\Rightarrow$ površina

Stabilnost metala prema sinteriranju raste u redu:

Ag < Cu < Au < Pd < Fe < Ni < Co < Pt < Rh < Ru < Ir < Os < Re

- uloga nosača pri sinteriranju, primjese, atmosfera...

Gubitak katalizatora isparavanjem



To se ne dešava samo s **hlapivim tvarima (primjerice, HgCl₂/aktivni ugljen)**, već i s **metalima**, do čijeg isparavanja s površine nosača dolazi **uslijed stvaranja metalnih karbonila (Ni(CO)₄; Fe(CO)₅), oksida (RuO₃), sulfida (MoS₂) i halida** u reakcijskoj atmosferi koja sadrži CO, NO, O₂, H₂S i halogenide.

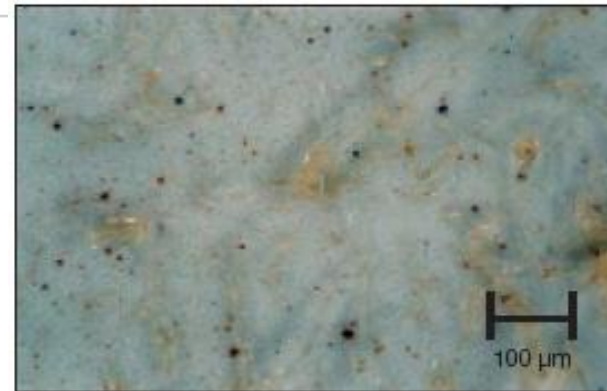
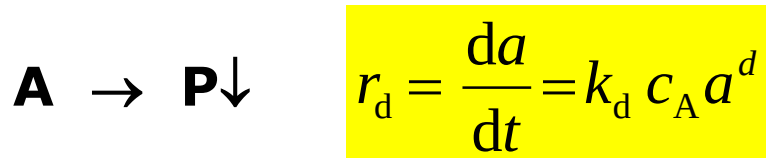
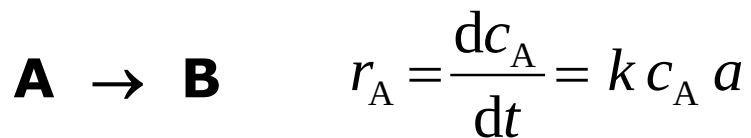


FKIT MCMXIX



Mehanizmi i kinetika deaktivacije katalizatora

1. Deaktivacija nusproduktom (ili sporednim produktom)



$$a = \frac{\text{brzina reakcije u vremenu } t}{\text{brzina reakcije pri } t=0} = \frac{r_d}{r_A}$$

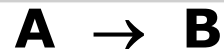
2. Uzastopna deaktivacija

d – red deaktivacije

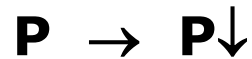


$$r_d = \frac{da}{dt} = k_d c_B a^d$$

3. Usporedna deaktivacija

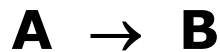


$$r_A = \frac{dc_A}{dt} = k c_A a$$

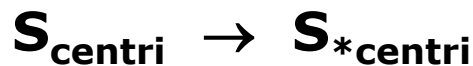


$$r_d = \frac{da}{dt} = k_d c_P a^d$$

4. Neovisna deaktivacija (sinteriranje ili strukt. promjene)

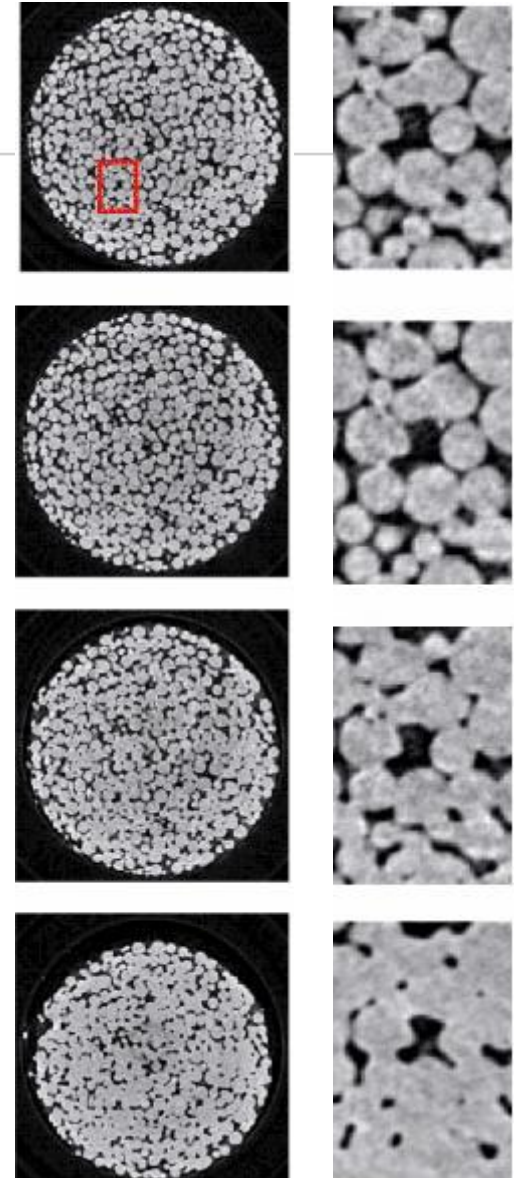


$$r_A = \frac{dc_A}{dt} = k c_A a$$



$$r_d = \frac{da}{dt} = k_d a^d$$

$$S_a = \frac{S_{a0}}{1+k_d t}$$



T, t

sinteriranje

Brzina deaktivacije katalizatora

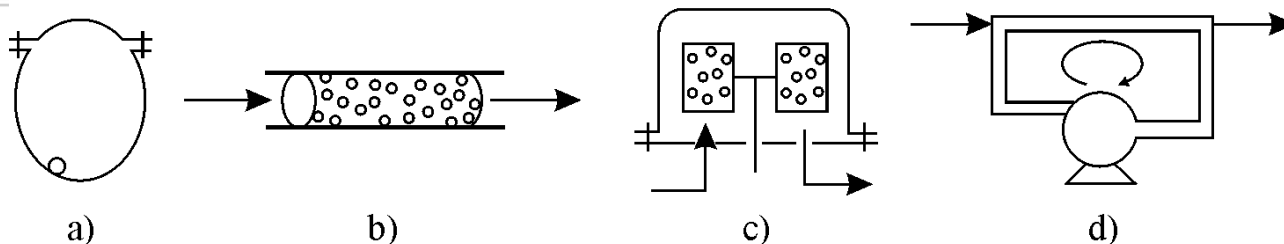
$$r_d = -\frac{da}{dt} = k_d (c_A, c_B, c_P)^{n'} a^d = k_{d0} e^{-E_d / RT} (c_A, c_B, c_P)^{n'} a^d$$

oblik izraza ovisi o mehanizmu deaktivacije katalizatora
⇒ **odvojiv** (engl. *separability*) način prikazivanja kinetike deaktivacije

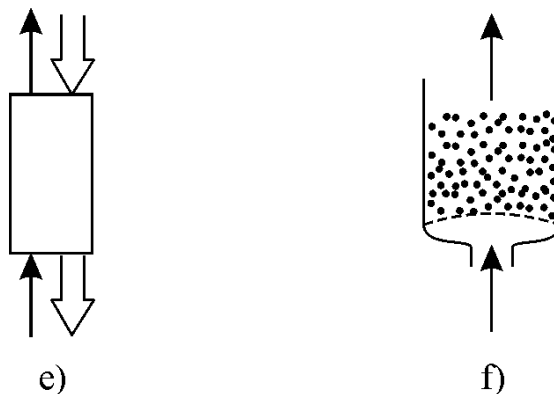
Metode određivanja kinetike deaktivacije – analogne uobičajenim metodama u kinetičkoj analizi

Reaktori u kojima se izučava deaktivacija katalizatora

A - reaktori sa šaržom čestica katalizatora



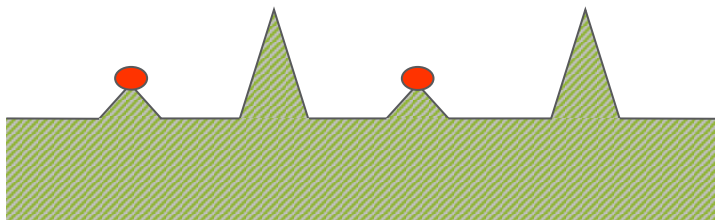
B - reaktori s pokretnim slojem katalizatora



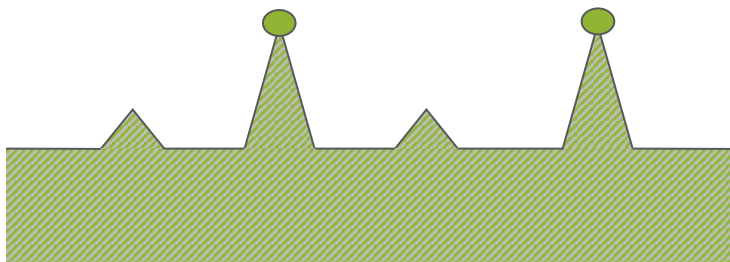
Shematski prikaz reaktora za izučavanje deaktivacije katalizatora:

- a) šaržni (kotlasti) reaktor, b) cijevni reaktor, c) reaktor s košaricom, d) reaktor s povratnim tokom, e) reaktor sa slobodnim padom katalizatora, f) reaktor s uzvitlanim slojem katalizatora

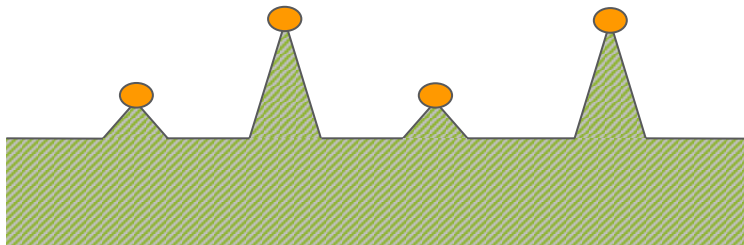
Odnos načina djelovanja otrova na površinu katalizatora i kemijskog sastava katalizatora



Antiselektivno trovanje – otrov se kemisorbira *na najmanje aktivnim centrima površine*

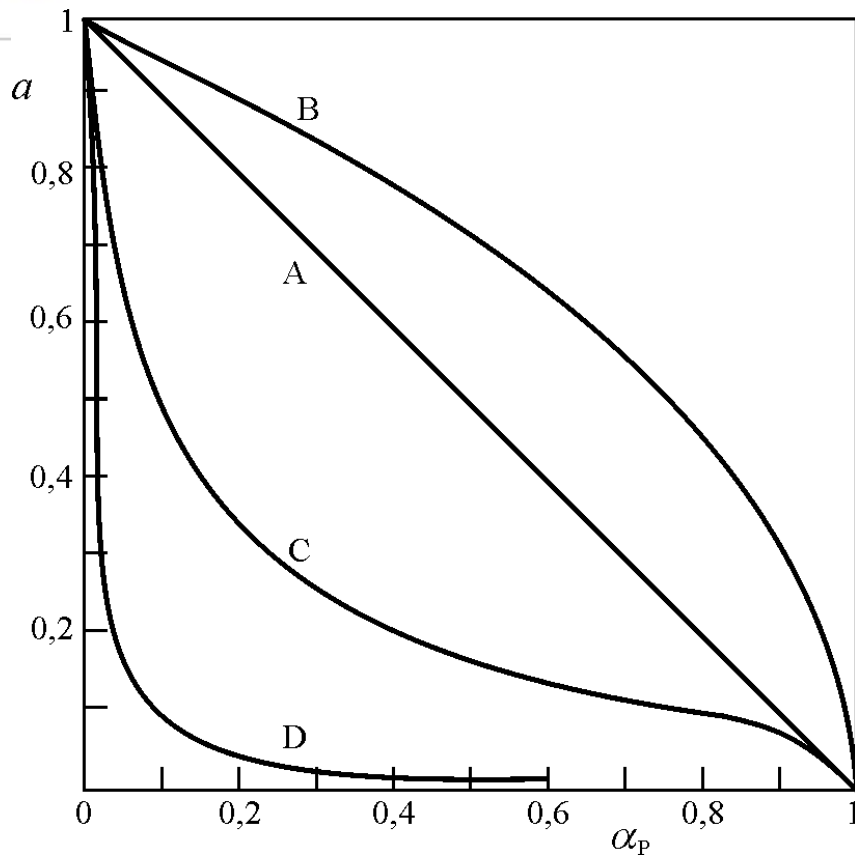


Selektivno trovanje - otrov se u prvom redu kemisorbira *na najaktivnijim centrima površine (Pt s CO)*



Neselektivno trovanje - otrov se kemisorbira *na svim katalitički aktivnim centrima (npr. deaktivacija Pt s Pb).*

Utjecaj prijenosa tvari na brzinu deaktivacije



A. Wheeler-ova analiza



Aktivnost katalizatora, a kao funkcija dijela površine koja je zatrovana, α_p : A – jednoliko (homogeno) trovanje, C i D - trovanje ljuske zrna, B - trovanje jezgre zrna

A. Wheeler-ova analiza

- **Do jednolikog (homogenog) trovanja** dolazi kada je brzina deaktivacije relativno mala u usporedbi s brzinom prijenosa otrova u zrno katalizatora. Javlja se pri uporabi neporoznih zrna katalizatora ili zrna katalizatora čija je unutrašnjost lako pristupačna otrovu (široke pore)(krivulja A).
- Kada je brzina deaktivacije $>$ brzine prijenosa otrova u unutrašnjost zrna – dolazi **do trovanja ulaza u pore (trovanje ljuske)** (krivulje C i D).
- **Trovanje jezgre zrna katalizatora** – kada se otrov nalazi u središtu zrna i u obliku čepa kreće prema izlazu iz pore (npr. ako je produkt reakcije prekursor trovanja) (krivulja B).



O. Levenspielova analiza

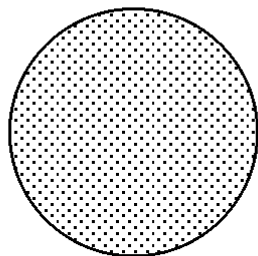
homogeno trovanje

trovanje ljuske

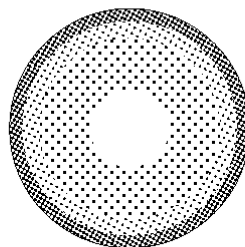
- za različite mehanizme deaktivacije



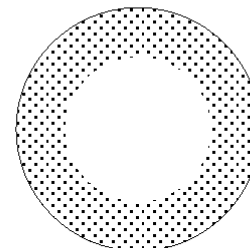
ϕ_A ili $\phi_P < 1$



ϕ_A ili $\phi_P > 1$

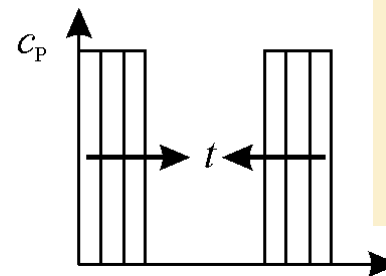
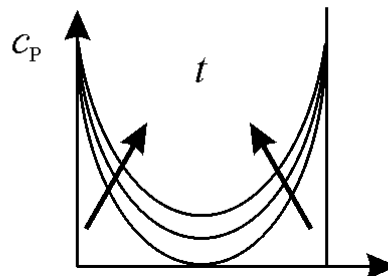
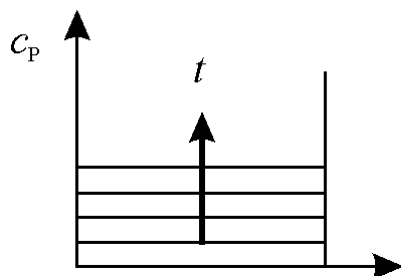


ϕ_A ili $\phi_P \gg 1$



brzina interakcije otrova iz ul. struje i površine katalizatora određivat će mjesto taloženja otrova

porast otpora prijenosu tvari



Utjecaj otpora prijenosu tvari **na raspodjelu otrova u zrnju katalizatora za deaktivaciju katalizatora nusproduktom i usporednu deaktivaciju.**



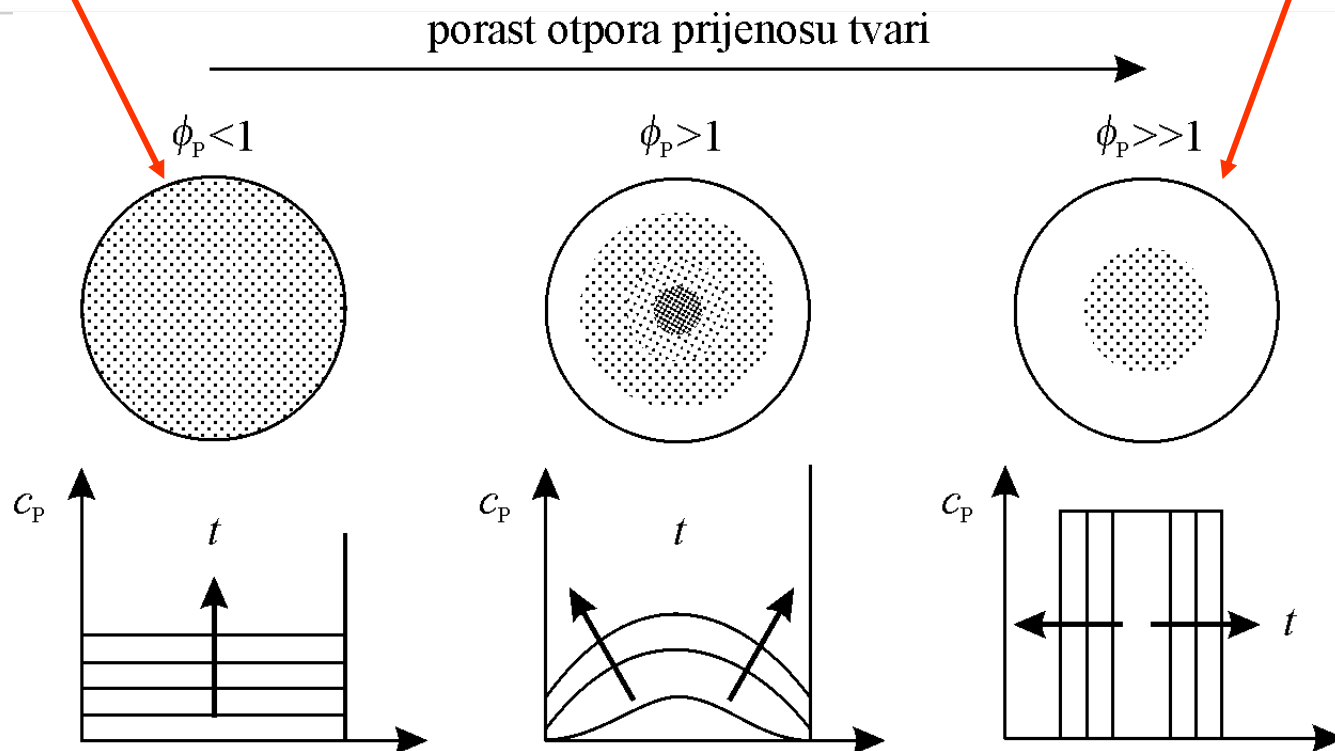
Vijek trajanja katalizatora će biti duži ako se katalitički centri nalaze u središtu zrna.

homogeno trovanje

FKITMCMXIX



trovanje jezgre



Utjecaj otpora prijenosu tvari **na raspodjelu otrova u zrnju katalizatora za uzastopnu deaktivaciju.** $A \rightarrow B \rightarrow P \downarrow$



Vijek trajanja katalizatora će biti duži ako se katalitički centri nalaze bliže vanjskoj površini zrna katalizatora.

red deaktivacije, d - važan pokazatelj utjecaja difuzije na brzinu deaktivacije katalizatora (S.J. Khang, O. Levenspiel)

- **deaktivacije nusproduktom**, ako je

$$\phi_A \ll 1, d = 1$$

$$\phi_A \gg 1, d = 3$$

- **uzastopne deaktivacije**, $d = 1$ tako dugo dok reakcijska smjesa sadrži međuprodukt

- **usporodne deaktivacije** ako je

$$\phi_A, \phi_P \ll 1, d = 1,$$

$$\phi_A = \phi_P = 1, d < 1$$

$$\phi_A \gg \phi_P > 1, d \rightarrow 1$$

$$\phi_A = \phi_P > 1, d \rightarrow 3$$

$$\phi_P > \phi_A > 1, d \text{ nema konstantnu vrijednost}$$

Kvantificiranje utjecaja prijenosa tvari (za otrov i/ili reaktant) kroz porozno zrno katalizatora

Utjecaj prijenosa tvari u slučaju otrova i/ili reaktanta i produkta kroz porozno zrno katalizatora

⇒ **definiranje ukupne značajke djelotvornosti**

$$\eta_{uk} = \frac{\text{opaženabrzina kemijskereakcije(uz difuziju i deaktivaciju)}}{\text{brzina reakcijena površini svježeg katalizatora}}$$

η_{uk} = f(Thieleove značajke za gl. kem. reakciju, ϕ_A i reakciju deaktivacije, ϕ_p ; vremena izlaganja katalizatora reakcijskim uvjetima, koncentracije otpora i raspodjele aktivnih centara u zrnu katalizatora)