



FKITMCMXIX

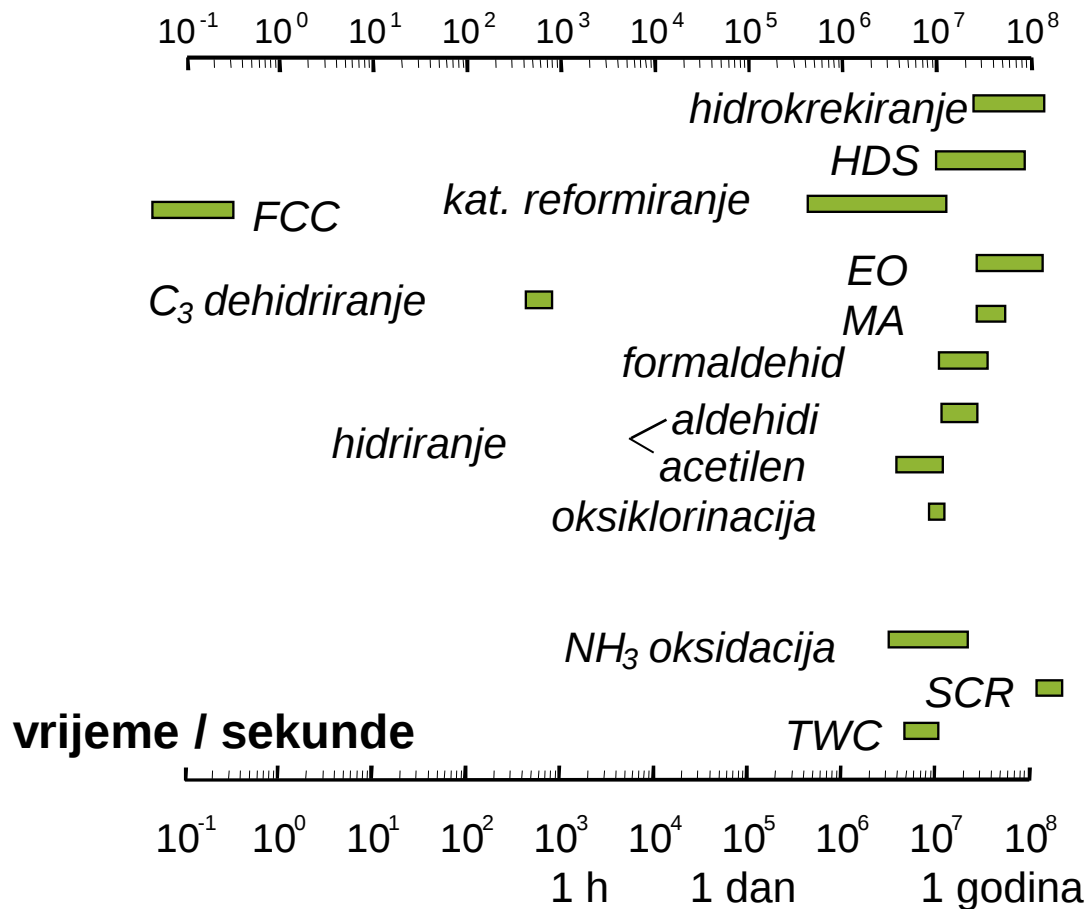
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



11. SPRJEČAVANJE DEAKTIVACIJE, REAKTIVACIJA I REGENERACIJA KATALIZATORA

KATALIZA I KATALIZATORI

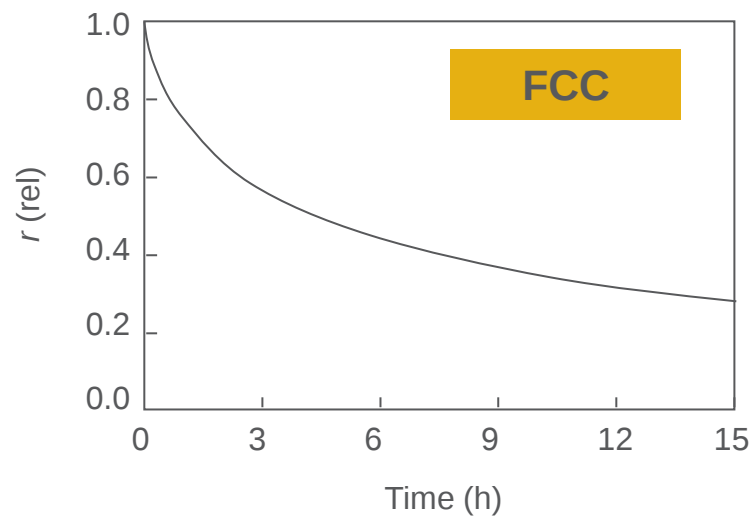
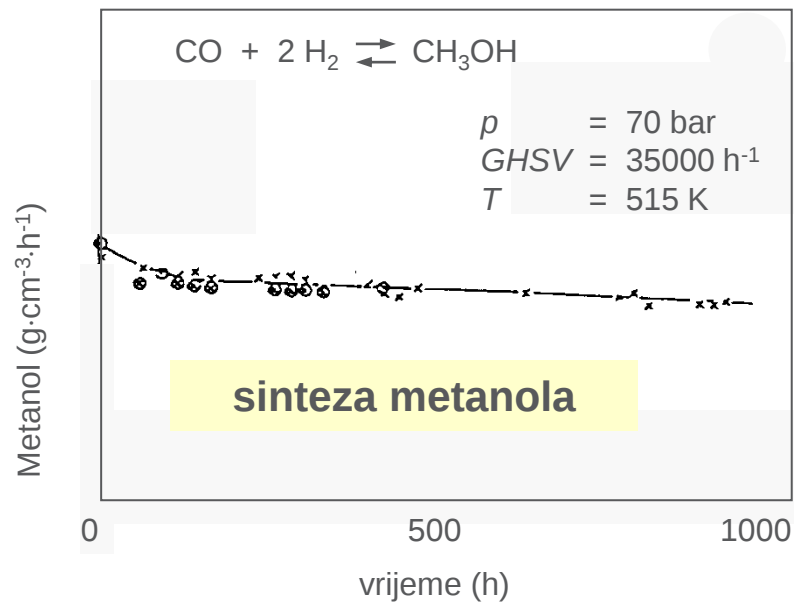
Brzina deaktivacije



većina procesa
0.1-10 godina

kotlasti procesi
sati - dani

Primjeri deaktivacije katalizatora



- Ako je deaktivacija katalizatora jako spora **prosječna konverzija** može se izračunati na temelju konverzije u različitim vremenima, npr.

$$\overline{X_A} = \frac{\int_0^t X_A(t) dt}{t}$$

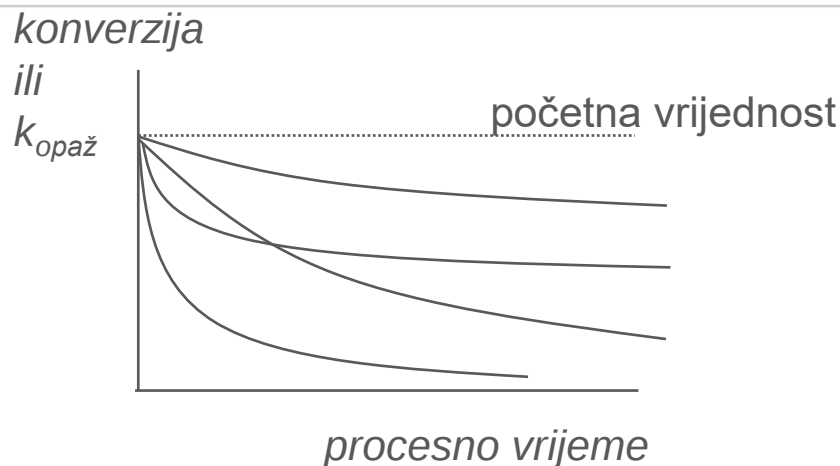
- pažljivo vođenje procesa!

Kako se dolazi do podataka o deaktivaciji katalizatora?

- a) praćenjem realnih procesa** s komercijalnim katalizatorima (*post mortem*)

- b) ispitivanjem tzv. ubrzane deaktivacije katalizatora** u laboratorijskim uvjetima i određivanjem kinetičkog modela deaktivacije (kontinuirano izučavanje aktivnosti katalizatora u laboratorijskim uvjetima; promjenom aktivnosti katalizatorima i praćenjem utjecaja tih promjena na katalitičke značajke)

Utjecaj deaktivacije na brzinu reakcije



k_{op} – konstanta opažene ili izmjerene brzine reakcije

$k_{stvr.}$ – konstanta stvarne brzine reakcije u odsutnosti deaktivacije katalizatora

$$k_{op.} = k_{stvr.} \cdot N_T \cdot \eta$$

'konstanta'

'varijabla

varijabla

- gubitak spec. površine
- blokiranje pora
- gubitak akt. centara

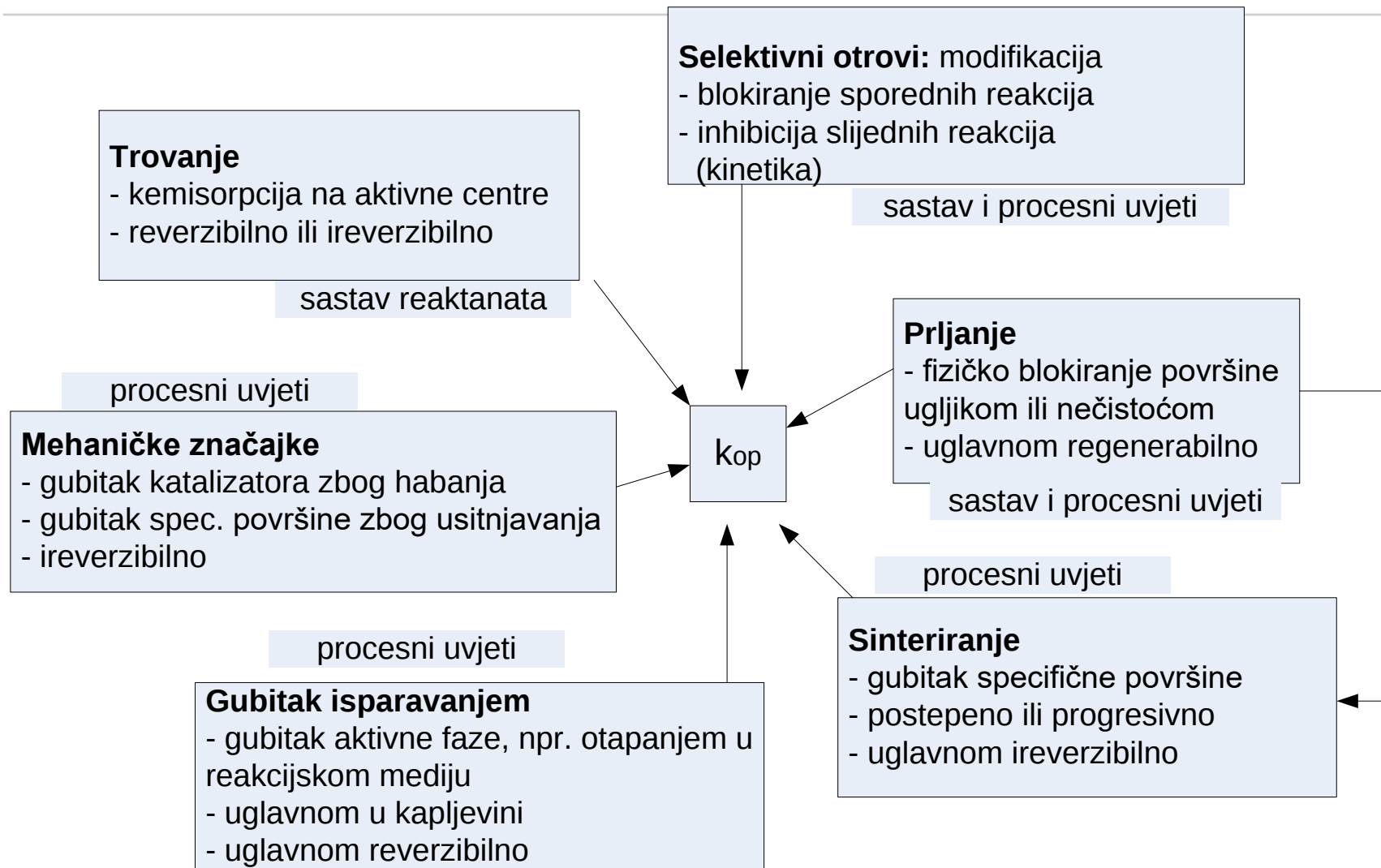
prljanje

sinteriranje

trovanje

Deaktivacija – o čemu zavisi?

uzročnici: kemijski, mehanički i toplinski



Stabilnost katalizatora je nezadovoljavajuća – što učiniti?

- razumijeti uzročnik deaktivacije
- poduzeti logične mjere:
 - na razini katalizatora
 - na razini reaktora i procesnih uvjeta
 - primjena naprednih inženjerskih rješenja

poboljšanje/modifikacija aktivne faze ili nosača

npr. primjena TiO_2 umjesto Al_2O_3 u SCR NO_x

optimiranje teksture

npr. primjena katalizatora sa širokim porama pri HDM da bi se spriječilo blokiranje pora

optimalna raspodjela kat. aktivne komponente

npr. smještajem akt. centara u jezgru zrna zaštitit će se aktivni centri od trovanja i prljanja, ukoliko su ti procesi limitirani difuzijom, a glavna reakcija nije

smanjiti sinteriranje dodatakrom strukturnih promotora i stabilizatora

učiniti katalizator otpornijim na habanje i usitnjavanje

9 npr. ugradnjom akt. materijala u porozni SiO_2 povećat će otpornost na habanje

Na razini izvedbe reaktora i procesnih uvjeta

- odnos između brzine deaktivacije i tipa reaktora

Vrijeme deaktivacije

Izvedba reaktora/tipa procesa

godine

reaktor s nepokretnim slojem;
nema reaktivacije

mjeseci

reaktor s nepokretnim slojem
reaktivacija dok reaktor ne radi

tjedni

reaktor s nepokretnim slojem s obrnutim tokom,
reaktor s pokretnim slojem

minute - dani

reaktor s uzvitlanim/fluidiziranim slojem, suspenzijski reaktor; kontinuirana reaktivacija

10 sekunde

transportni reaktor s kontinuiranom reaktivacijom

Različita inženjerska rješenja koja omogućavaju/olakšavaju reaktivaciju

- adijabatski reaktor s pokretnim slojem (Oleflex)
- paralelni adijabatski reaktor s nepokretnim slojem (Catofin)
- višecijevni reaktori s nepokretnim slojem smješteni u pećnici (STAR)
- reaktor s uzvitlanim/fluidiziranim slojem i regenerator (FBD-4)

- **Pročišćavanje reaktanata/sirovine na ulazu u reaktor**
 - neposredno prije reaktora
 - unutar samog reaktora (npr. inertni sloj)
 - primjena većeg reaktora

- **Optimiranje radnih uvjeta**
 - primjenom suviška pare prilikom reformiranja smanjuje se taloženje koksa
 - izborom optimalne temperature - deaktivacija katalizatora pri selektivnom hidriranju CCl_2F_2 jako raste iznad 500 K $\Rightarrow$ raditi ispod 510 K

- **Optimiranje radnih uvjeta kao funkcije vremena**
 - kompenziranje pada aktivnosti promjenom temperature s vremenom

Ako je deaktivacija jako izražena i brza



- **Operativni problem – preventivni pristup:** kako očistiti ulaznu sirovinu, kako odabrati najpovoljnije uvjete rada reaktora, kako odabrati katalizator s optimalnim fizičkim i kemijskim značajkama da se spriječi njegova deaktivacija...?
- **Problem reaktivacije i regeneracije** - kada prekinuti proces i reaktivirati katalizator ili provesti njegovu regeneraciju ili odbaciti katalizator i zamijeniti ga novim?

Operativni problem

- **čišćenje reaktanata** - ugrađuju se zaštitne komore koje sadrže adsorbens ili katalizator

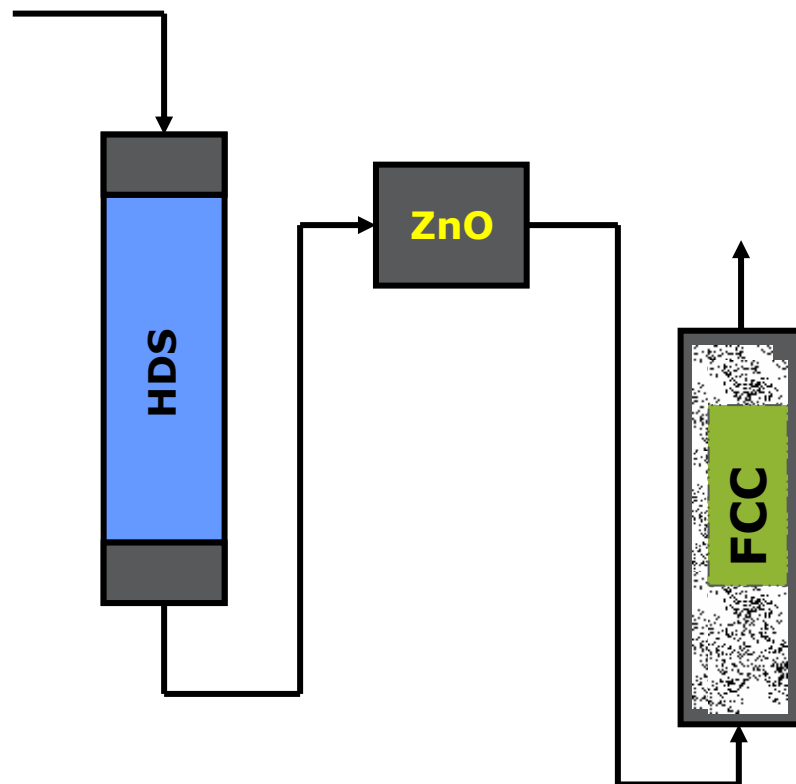
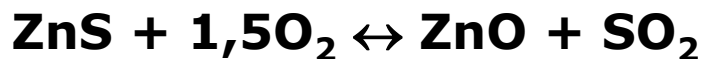
Mo/Al₂O₃



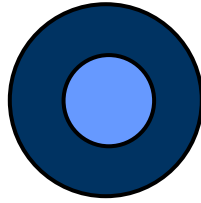
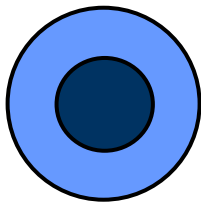
adsorpcija na ZnO



regeneracija ZnS



- **odabir katalizatora** neosjetljivih ili manje osjetljivih prema spojevima koji ih deaktiviraju
- **pogodni razmještaj katalitički aktivnih centara** po poprečnom presjeku zrna



kat.aktivna tvar



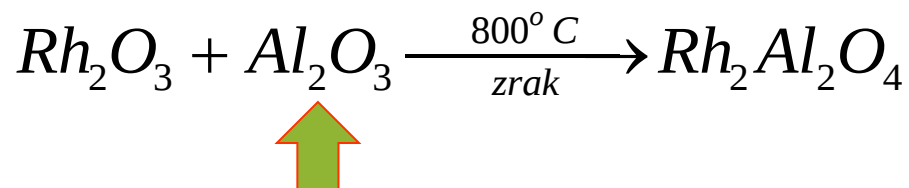
nosač

modifikacija katalizatora u cilju sprječavanja/smanjenja sinteriranja

- rast kristalita može se inhibirati **dodatkom malih količina aditiva**, uglavnom različitih oksida, npr. dodatak stabilizatora (BaO , La_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2) može sprječiti sinteriranje nekih nosača zbog nastajanja krutih otopina s površinom nosača, čime se **smanjuje površinska reaktivnost nosača** koja je odgovorna za sinteriranje

Primjer:
***obrada ispušnih plinova iz automobila
(TWC; engl. Three Way Catalyst)***

- npr. Rh_2O_3 može reagirati s jako reaktivnom površinom $\gamma-Al_2O_3$, pri čemu mogu nastati neaktivne komponente tijekom spaljivanja pri visokim temperaturama u automobilskim katalitičkim pretvornicima (uklanjanje NO_x)



⇒ zbog toga bi bilo bolje **koristiti nosače kao što su SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 i njihove kombinacije koji manje reagiraju s Rh_2O_3 nego Al_2O_3** ; nažalost ovi alternativni nosači nisu dovoljno otporni na sinteriranje pri visokim temperaturama

Sinteriranje – može li se predvidjeti?

sinteriranje – taljenje (T_t)

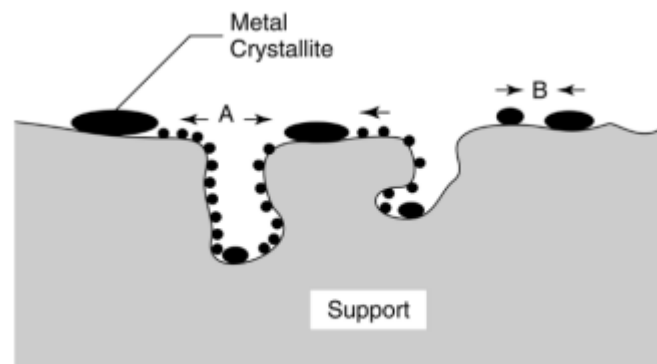
$T_{\text{Hüttig}}$: defekti na površini postaju mobilni

T_{Tamman} : atomi postaju mobilni

	T_{taljenja}	$T_{\text{Hüttig}}$	T_{Tamman}
Al_2O_3	2318	695	1159
Cu	1356	407	678
CuO	1599	480	800
CuCl_2	893	268	447

$$T_{\text{Tam}} [K] = 0,5 T_t$$

$$T_{\text{Hut}} [K] = 0,3 T_t$$



A- mobilnost atoma

B- mobilnost kristalita

- **deaktivacija Me katalizatora koksiranjem** (za stvaranje koksa potreban je kritičan broj i raspored površinskih atoma metala i/ili treba doći do otapanja ugljika u metalu). **Dodatkom modifikatora:**

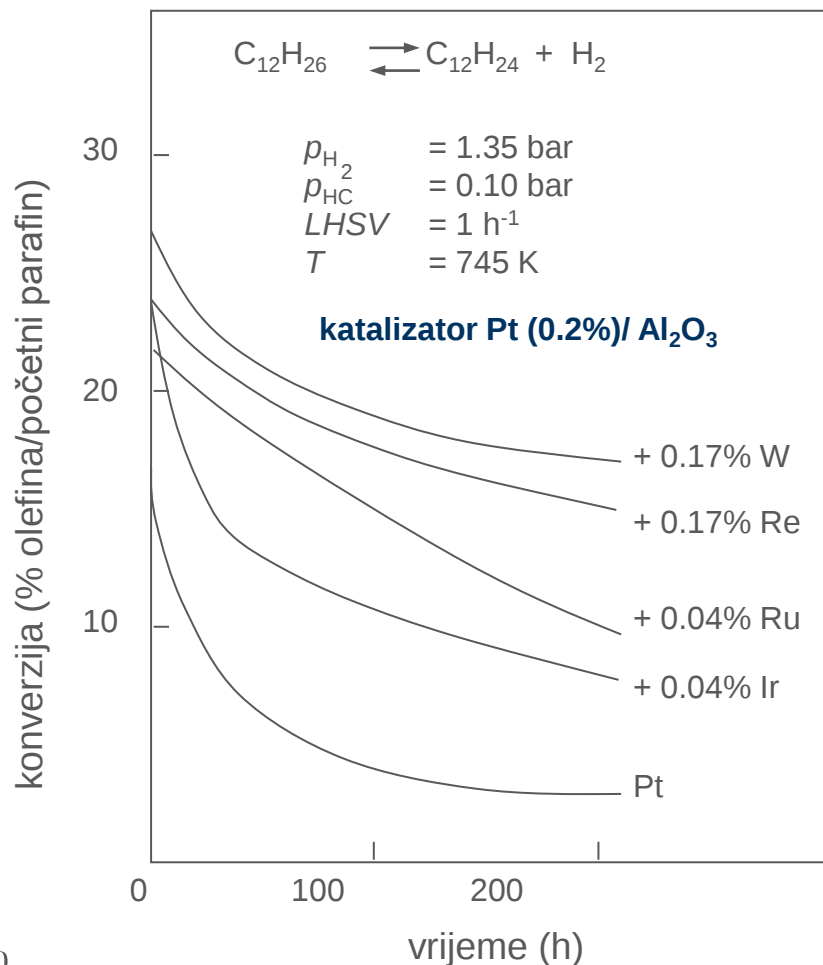
★ *koji će promijeniti broj i raspored metalnih atoma* (primjerice, Cu ili S u Ni- ili Ru-katalizatoru)

i/ili

★ *smanjiti topivost ugljika u metalu* (primjerice Pt u Ni-katalizatoru)

- *kombiniranjem fizičkih i kemijskih značajki katalizatora prilikom njegove priprave.*

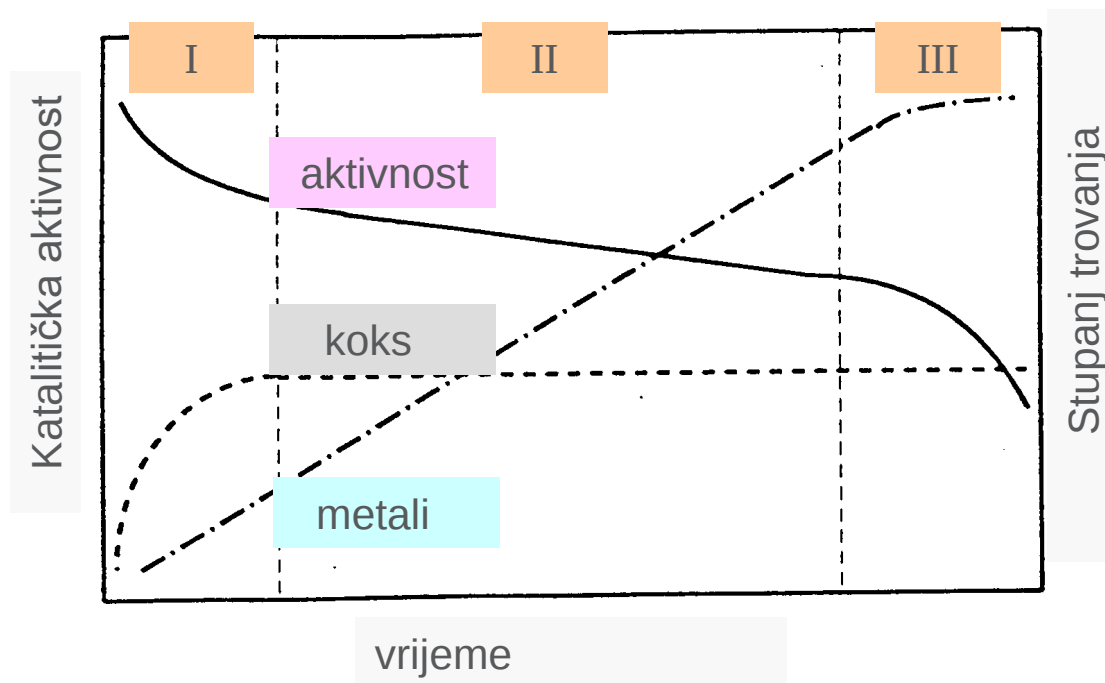
Primjer: katalitičko reformiranje primjenom $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$



deaktivacija uslijed
koksiranja

modifikacija $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$
katalizatora dodatkom W,
Re, Ru, Ir...
⇒ smanjenje koksiranja
(veća konverzija u istom
vremenu)

Profili stabilnosti katalizatora pri hidroobradi kao funkcija vremena



I - u početku velika brzina deaktivacije uglavnom zbog koksiranja

II - proces koksiranja u ravnoteži

III - nastavak depozicije metala

Osnovne metode sprječavanja spore deaktivacije katalizatora

Problem	Uzrok	Način smanjenja problema
<u>Trovanje</u>		
Gubitak katalitičkih centara	adsorpcija otrova	• očistiti ulaznu struju fluida; • koristiti aditive na kojima se adsorbira otrov; • odabrati područje u kojem će se zbog otpora prijenosu tvari smanjiti gubitak aktivnosti

Problem	Uzrok	Način smanjenja problema
<u>Sinteriranje</u>		
Smanjenje površine metala	sljepljivanje kristalita metala	• smanjiti temperaturu; • koristiti toplinske stabilizatore; • izbjegavati vodu
Smanjenje površine nosača	kristalizacija ili urušavanje strukture nosača	• smanjiti temperaturu; • koristiti stabilizatore nosača; • izbjegavati vodu



Problem	Uzrok	Način smanjenja problema
<u>Koksiranje</u>		
Gubitak katalitičkih centara	reakcije slobodnih radikala na stjenkama reaktora	•prevlačenje stjenki reaktora inertnim materijalom
	stvaranje i rast koksa na metalu	•izbjegavati prekursore koksa u ulaznoj struji; •koristiti aditive; •pasivizirati metal
Začepljenje pora, raspad	stvaranje koksa u velikim količinama	•izbjegavati prekursore slobodnih radikala i koksa; •koristiti velika zrna katalizatora ili katalizatore sa širokim promjerom pora
	pojava „vruće točke“ u zrnu ili kat. sloju	•koristiti mala zrna katalizatora; •reakciju provoditi u suspenzijskom reaktoru ili reaktoru s uzvitlanim slojem katalizatora

Optimiranje temperaturnog režima

a) **ako je $E_d \geq E_a$**

⇒ porast temperature s vremenom (čime će se osigurati konstantna konverzija) predstavlja optimalni režim rada reaktora.

b) **ako je $E_a \geq E_d$**

⇒ reakciju provoditi pri najvišoj dozvoljenoj temperaturi bilo u tijeku cijelog procesa ili tijekom jednog njegova dijela.

Optimiranje temperaturnog režima

- c) **ako deaktivacija ovisi o koncentraciji otrova**
tada će se različiti dijelovi kat. sloja deaktivirati
različitim brzinama $\Rightarrow$ **za optimalan rad**
reaktora svaka točka reaktora ima svoj
temperaturni režim

Reaktivacija i regeneracija katalizatora

- Nakon što aktivnost katalizatora padne ispod kritične razine potreban je izbor između sljedećih opcija:
 - (1) obnoviti aktivnost deaktiviranog katalizatora (**reaktivacija**)
 - (2) primijeniti deakt. kat. za neku drugu svrhu
 - (3) reciklirati najvažnije sastojke i/ili skupe katalitičke komponente (**regeneracija**) ili
 - (4) odložiti katalizator **na prikladan i ekološki prihvatljiv način.**

Reaktivacija i regeneracija katalizatora

- mogućnost reaktivacije katalizatora zavisi o **reverzibilnosti** procesa deaktivacije
- odluka o regeneraciji ili odlaganju zavisi o **brzini deaktivacije** (npr. ako je deaktivacija jako brza (koksiranje i kreiranje) tada je ponovljiva i kontinuirana reaktivacija ekonomski opravdana)
- **precizni Me** obično uvjetuju regeneraciju
- **reaktivacija se provodi kad je reaktivirani katalizator jeftiniji od svježeg, a sam proces zavisi o vrsti deaktivacije**
- **odlaganje katalizatora** koji sadrže neplemenite teške metale (npr. Cr, Pb ili Sn) **ekološki je problematično**
- **odluka o odlaganju** donosi se uz velik oprez i **prilično je skupa metoda zbrinjavanja!**

Reaktivacija

- *Ex situ*

katalizator se odvodi iz reaktora i reaktiviran vraća natrag

- *In situ*

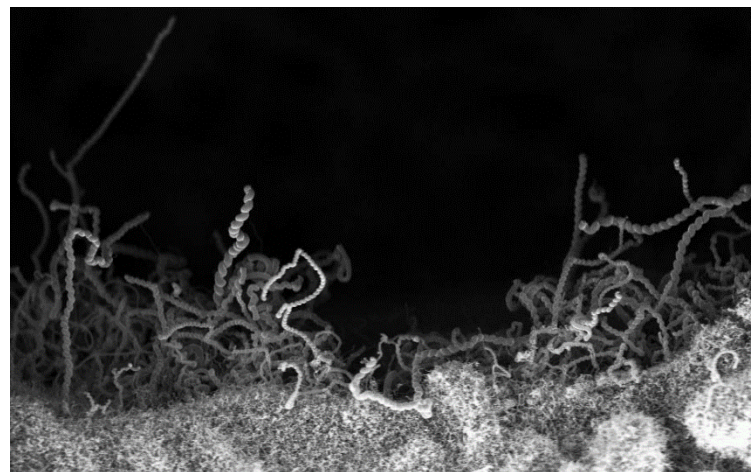
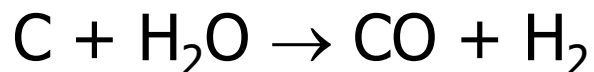
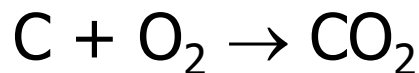
u samom reaktoru

Reaktivacija i regeneracija katalizatora

Reaktivacija zaprljanog/onečišćenog katalizatora

- Spaljivanjem koksa u struji zraka (kisika) ili vodene pare (T: 400-600 °C)

! egzotermna reakcija



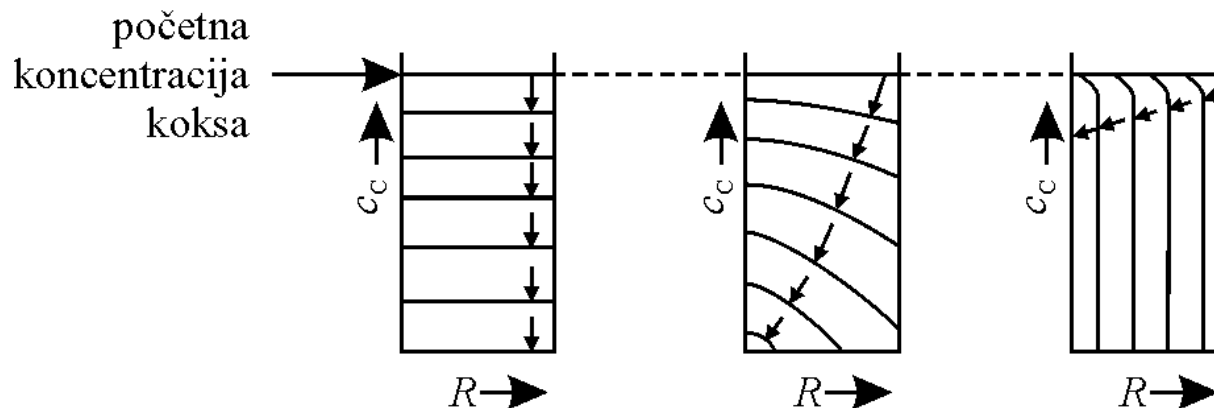
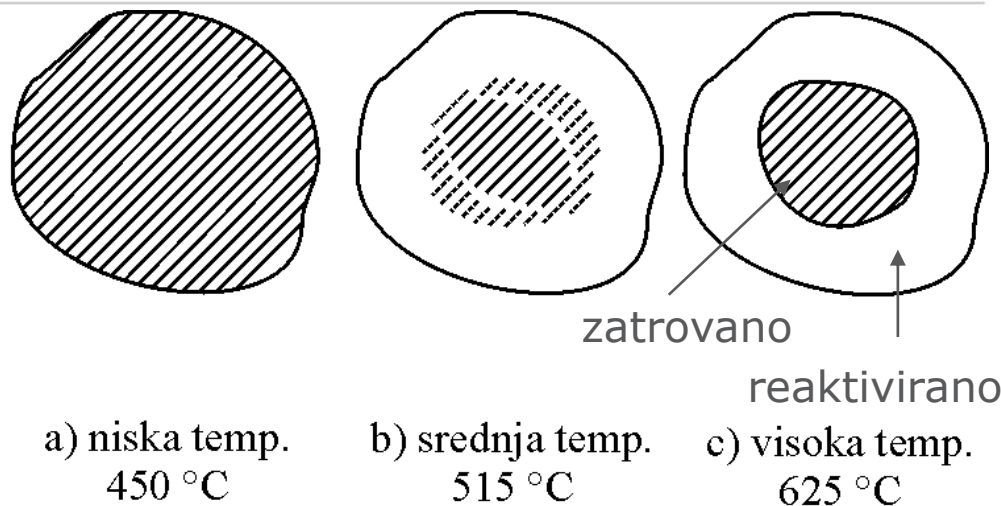
- Zagrijavanjem katalizatora (T=800 °C bez prisutnosti zraka) dolazi do krekiranja i "isparavanja" nastalog koksa.
- Isplinjavanjem s **O₂**, **H₂O**, CO₂ i H₂ pri razl. T

Raspodjela koksa u zrnu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatora reaktiviranog pri različitim temperaturama

a) ravnomjerno spaljivanje koksa; brzina reaktivacije zavisi o brzini reakcije

b) brzina kem. reakc. i brzina difuzije su usporedive (granica između zatrovane jezgre i reaktivirane ljuske nije oštra)

c) brzina reaktivacije ovisi o brzini prijenosa kisika; postoji oštra granica između zatrovane jezgre i reaktivirane ljuske



Reaktivacija zatrovanog katalizatora

- **zavisi o vrsti otrova**

a) elementi 15. (P, As, Sb) i 16. (O, S, Se, Te)

skupine i nekim spojevima tih elemenata $\Rightarrow$

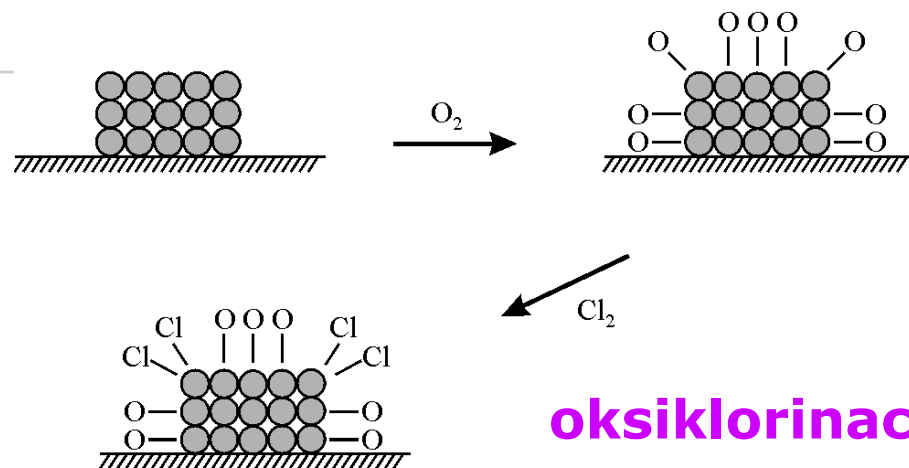
reaktiviraju se vodenom parom, vodikom i/ili anorganskim oksidansima

b) spojevi metala ili ioni metala $\Rightarrow$ **otopine nekog sredstva koje s metalnim ionima tvore komplekse** (npr. otopina oksalne kiseline, dioksana, acetona, otopine mineralnih kiselina)

c) spojevi koji sadrže višestruke veze $\Rightarrow$ **hidriranje**
$$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 \quad (\text{Ni/Al}_2\text{O}_3)$$

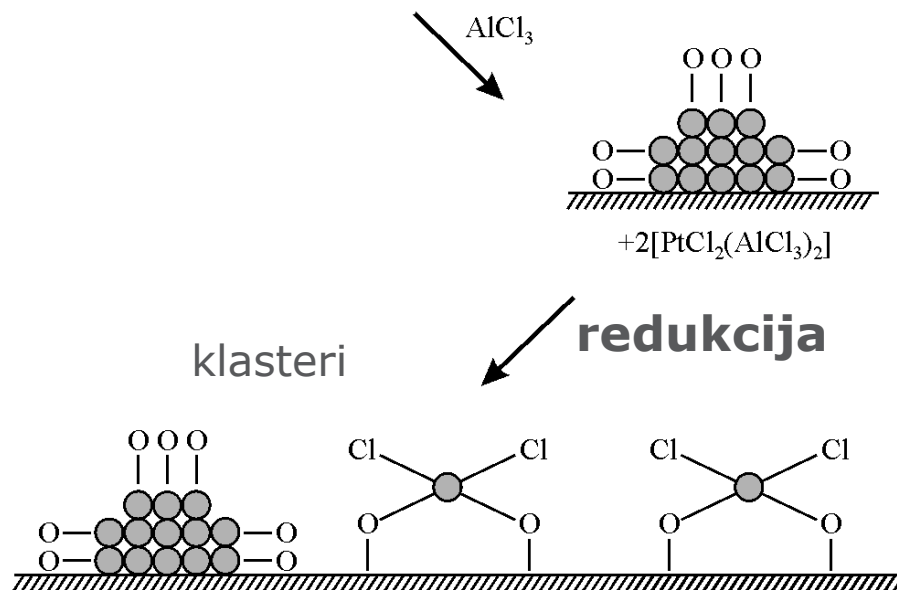
Reaktivacija sinteriranog katalizatora

Pt/ Al_2O_3 reforming katalizator - veličina kristalita Pt:
 - 1 nm svježi
 - 10 nm sinterirani



samo Pt/ Al_2O_3 i Ir/ Al_2O_3 !

- samo za Pt/ Al_2O_3 i Ir/ Al_2O_3



Redisperzija kristalita platine oksiklorinacijom

Općenito, pri reaktivaciji većine industrijskih katalizatora upotrebljavaju se metode koje uključuju:

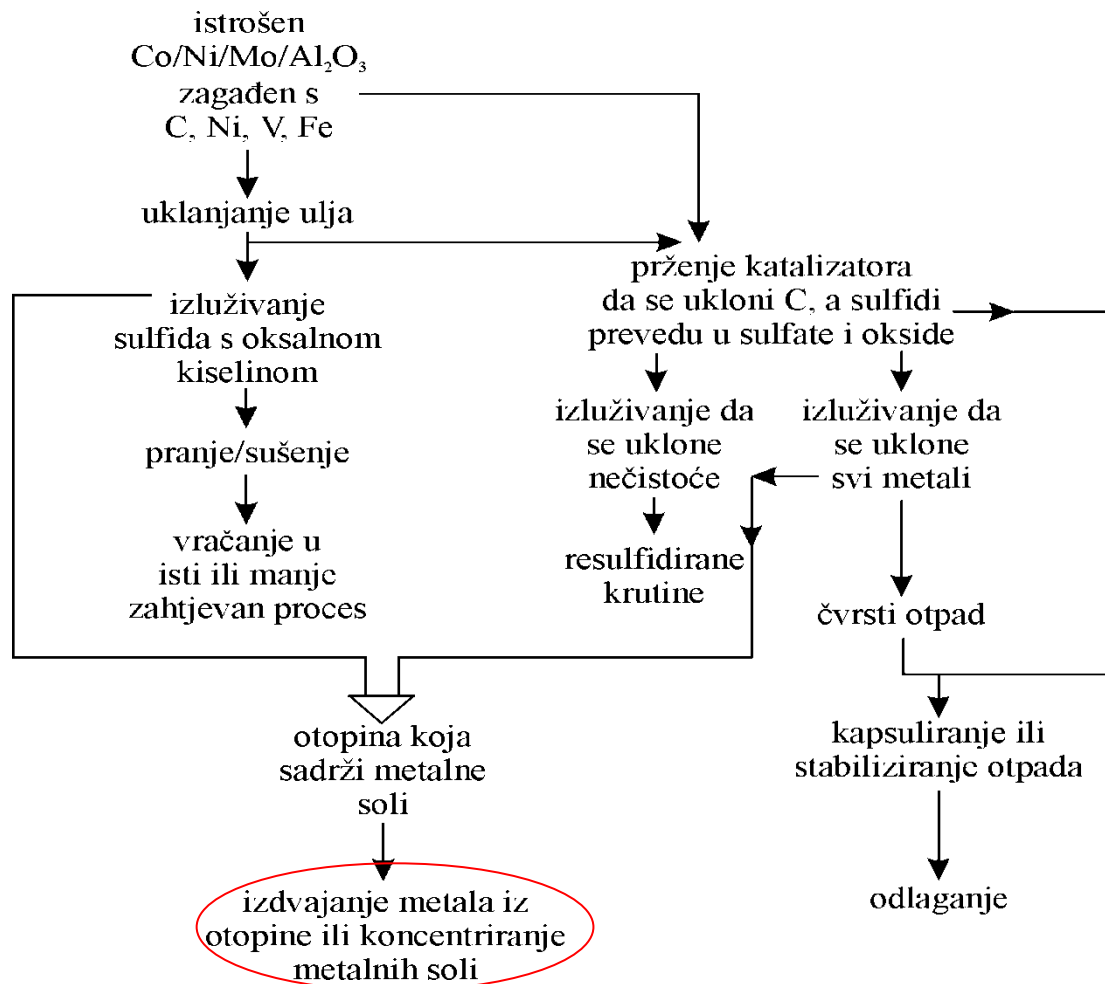
- izmjeničnu oksidaciju i redukciju s ciljem da se vrati prvobitna aktivnost,
- izlaganje katalizatora visokim temperaturama da se desorbira ili razgradi otrov,
- kemijsku obradu deaktiviranog katalizatora da se deaktivator prevede u inertan oblik



FKIT MCMXII

Regeneracija katalizatora

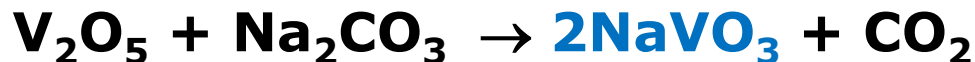
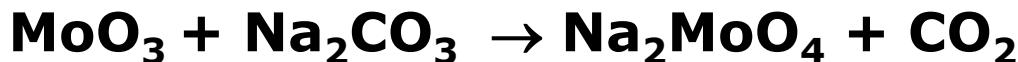
- ekonomicna samo za katalizatore na bazi plemenitih metala



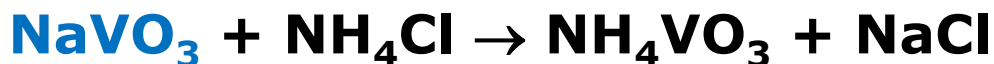
Odlaganje katalizatora

⇒ **stabilizacija** (prevođenje u netopljiv oblik)

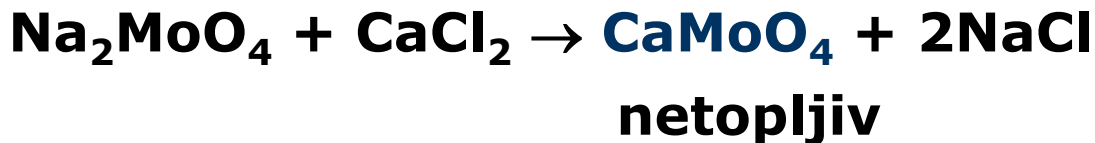
- prženjem pri 1000 K: oksidi Mo i V prelaze u Na-soli



- ispiranjem s vodom kod 370 K, nastala sol (NaVO_3) se otopi te dodatkom amonijevog klorida nastaje NH_4VO_3



- dodatkom kalcijevog klorida ili vapna nastaje netopivi kalcijev molibdat



Odlaganje katalizatora

- Osim stabilizacije (prevođenja u netopljiv oblik) istrošeni katalizator može se bez prethodnog čišćenja **obložiti bitumenom, smolom polietilenom ili nekim anorganskim materijalom** (Portland ili Pozzolanic cement) i tako učiniti netoksičnim za okoliš (enkapsulacija)

