



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



10. DEAKTIVACIJA KATALIZATORA

KATALIZA I KATALIZATORI

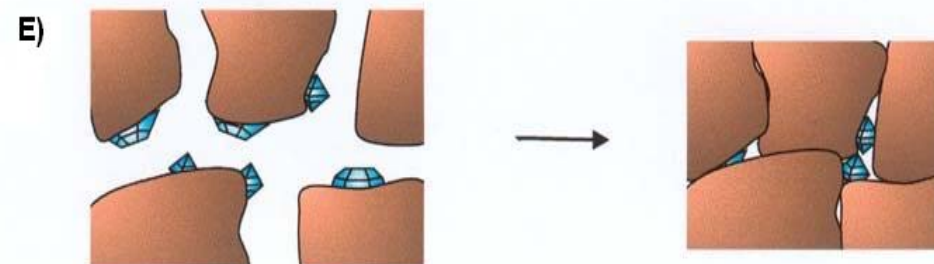
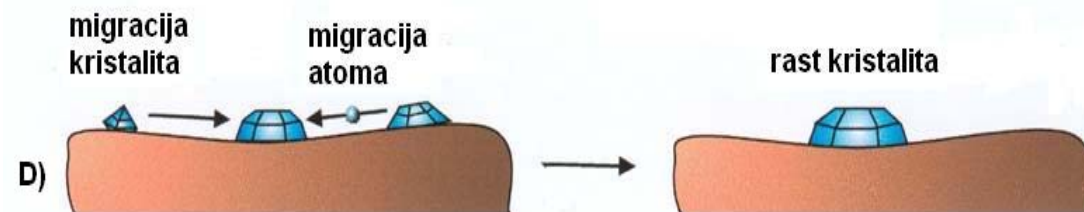
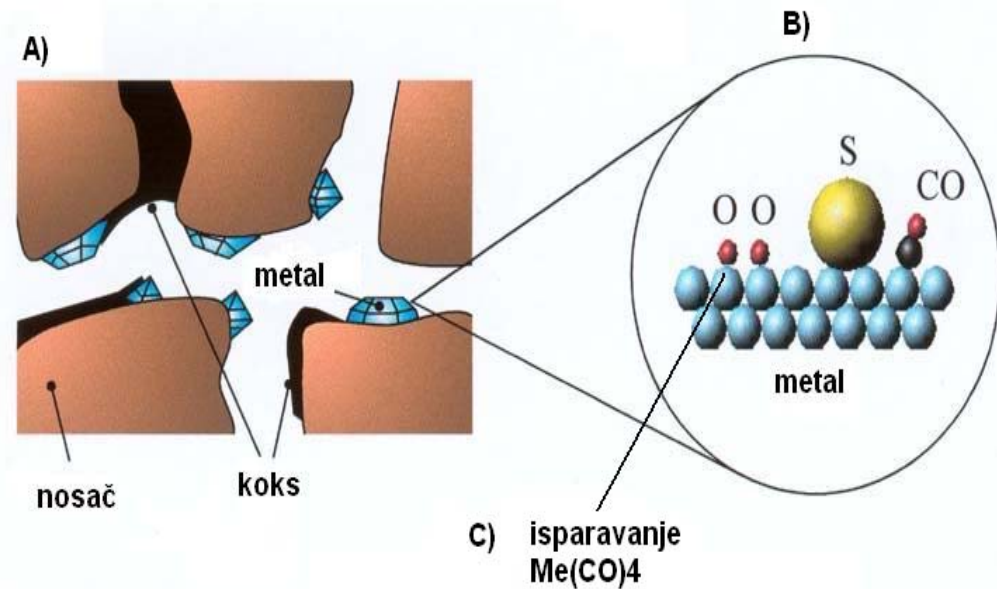
**A) Prljanje ili
zagađivanje
(onečišćivanje)**

B) Trovanje

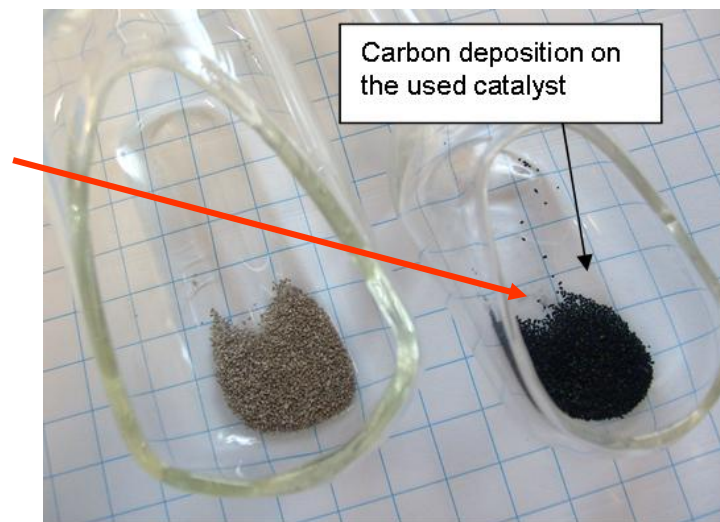
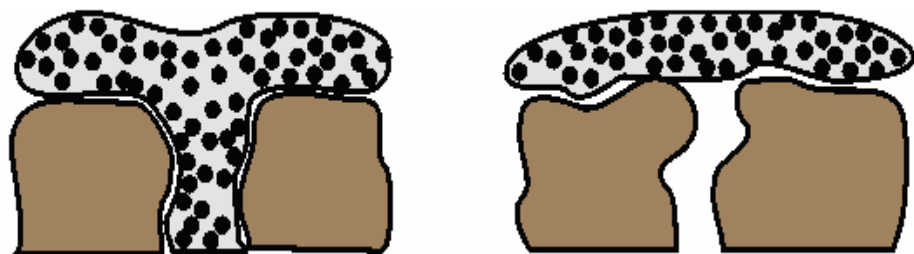
C) Isparavanje

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

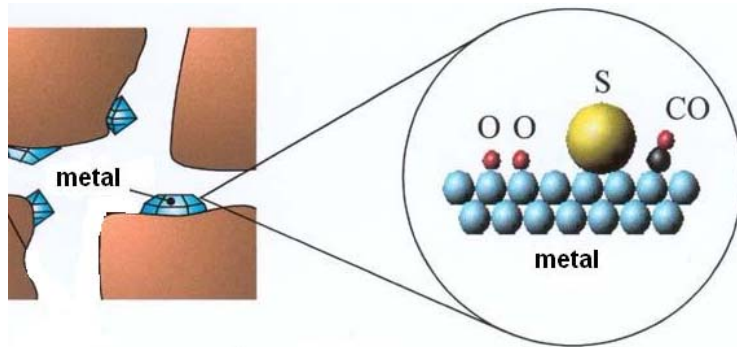
**E) Sinteriranje ili fazna
transformacija
nosača**



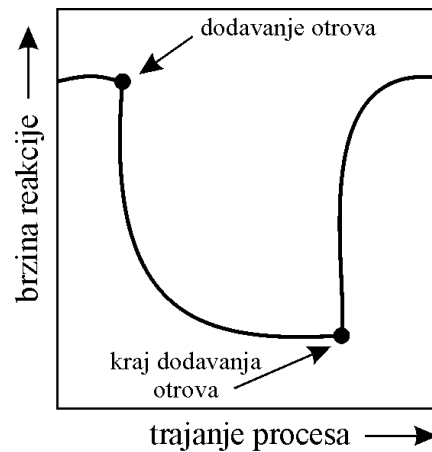
Prljanje ili zagađivanje - obično brz proces deaktivacije katalizatora, a javlja se kod reakcija čiji se produkti talože na površini katalizatora.



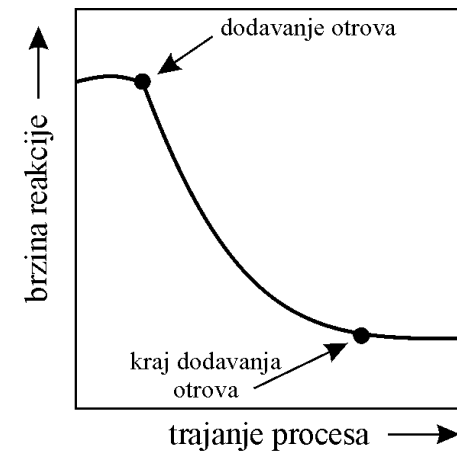
Trovanje - gubitak aktivnosti katalizatora uslijed slabije ili jače kemisorpcije reaktanta i/ili produkta ili nečistoća koje se nalaze u ulaznoj struji plina.



desorpcija
otrova



a)



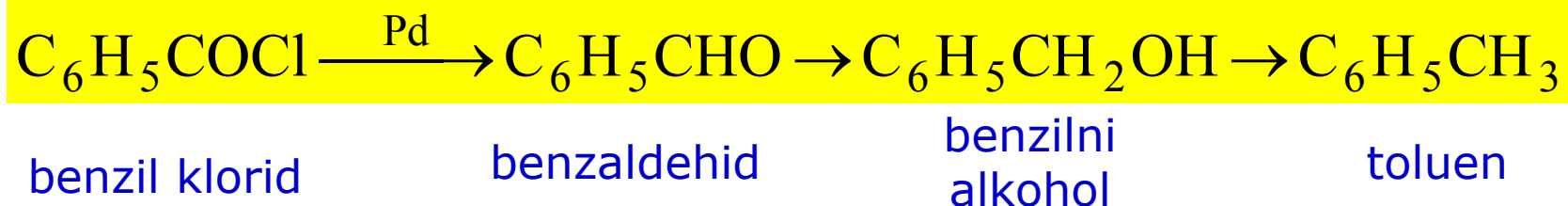
b)

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



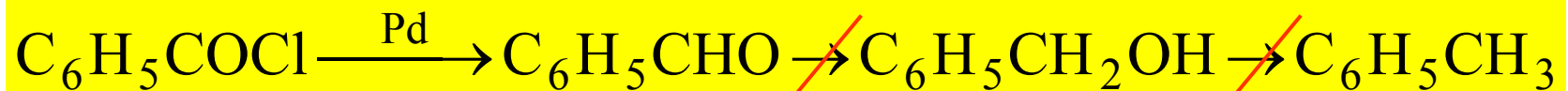
Neki otrovi ne smanjuju drastično aktivnost katalizatora nego utječu na njegovu selektivnost – korisno trovanje

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:

- ★ elementi 15. (N, P, As, Sb) i 16. (O, S, Se, Te) skupine i neki spojevi tih elemenata
- ★ spojevi velikog broja metala uključujući i ione metala
- ★ molekule koje sadrže višestruke veze

Elementi 15. i 16. skupine

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

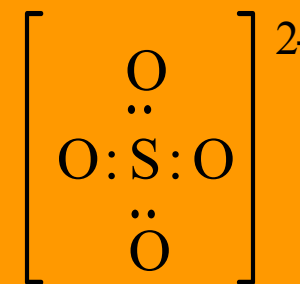
Otrovni su oni spojevi elemenata 15. (N, P, As, Sb) i 16. (O, S, Se, Te) skupine, koji imaju slobodne elektronske parove na elementu koji je potencijalni deaktivator, jer se oni preko slobodnog elektronskog para čvrsto vežu na metalne katalizatore preko svojih s- i p-orbitala.

Toksičan spoj



Sumporovodik

Netoksičan spoj



Sulfatni ion



FKITMCMXIX



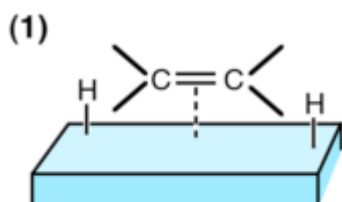
Spojevi velikog broja Me uključujući i ione Me

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.

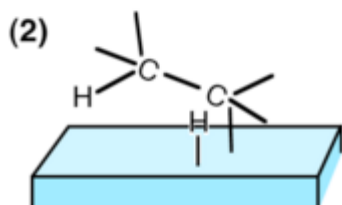
Cu^+	3d		4s		<i>otrov</i>
Br^{3+}	5d		6s		<i>otrov</i>
Hg^+	5d		6s		<i>otrov</i>
Cr^{2+}	3d		4s		<i>nije otrov</i>
Ni^{2+}	3d		4s		<i>otrov</i>
Ba^{2+}	5d		6s		<i>nije otrov</i>

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

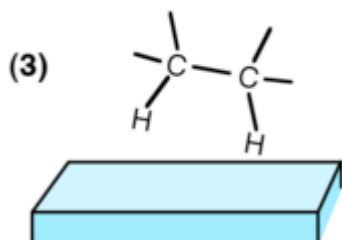
Otrovni spojevi koji sadrže višestruke veze (primjerice CO, NO, C₂H₄, HCN, C₆H₆)



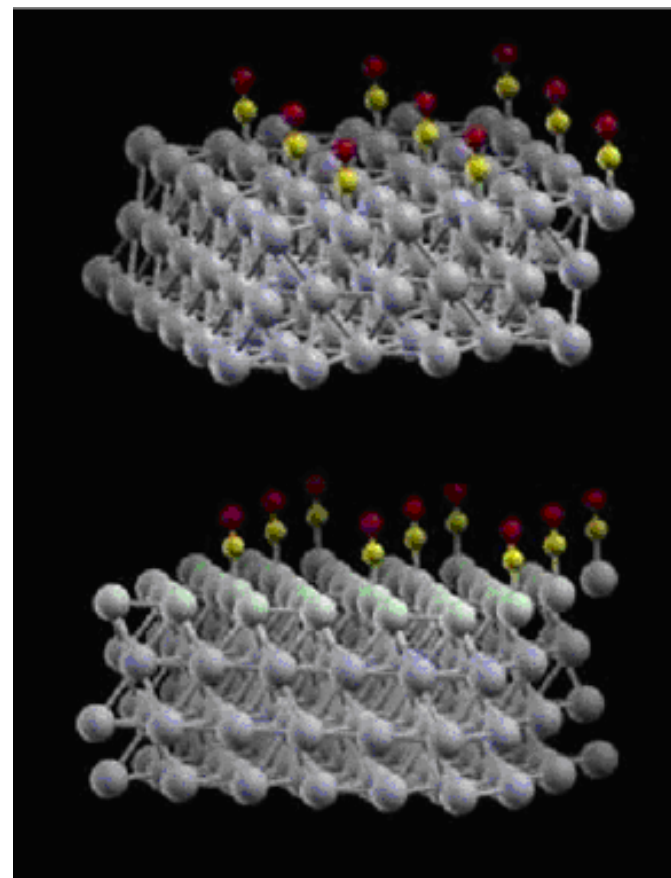
adsorpcija



hidriranje



desorpcija



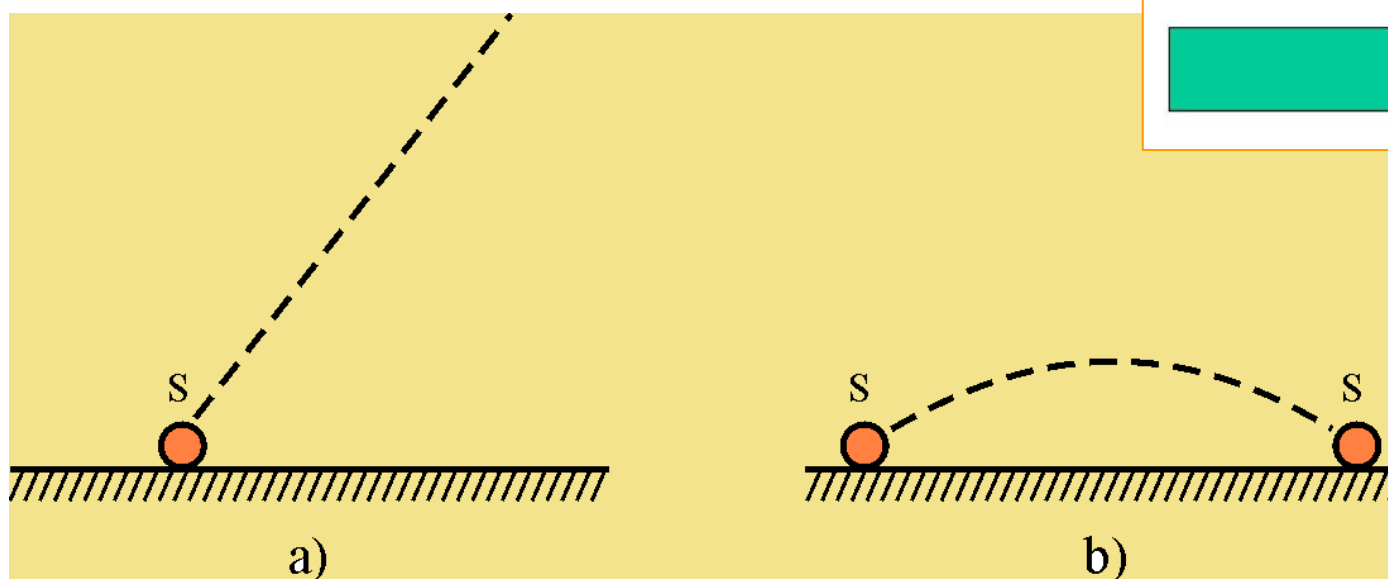
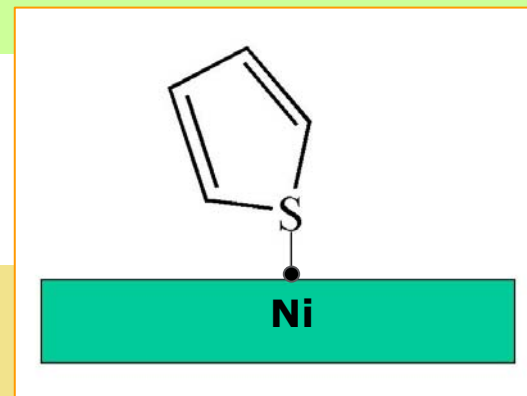
Trovanje Pt i Rh katalizatora s CO

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

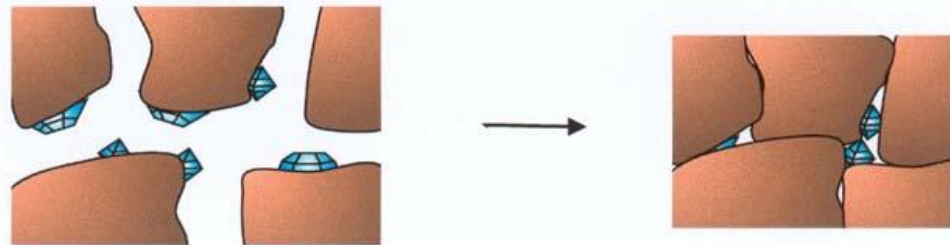
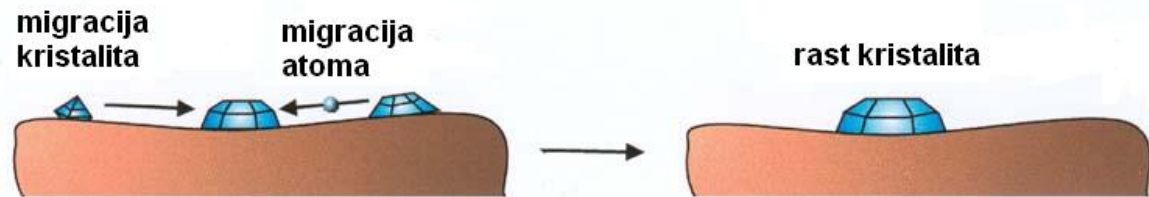
Sinteriranje ili fazna transformacija katalizatora

– sinteriranja katalitički aktivnog metala, nosača ili jednog i drugog

Tammanova temperatura

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

T_t – talište tvori



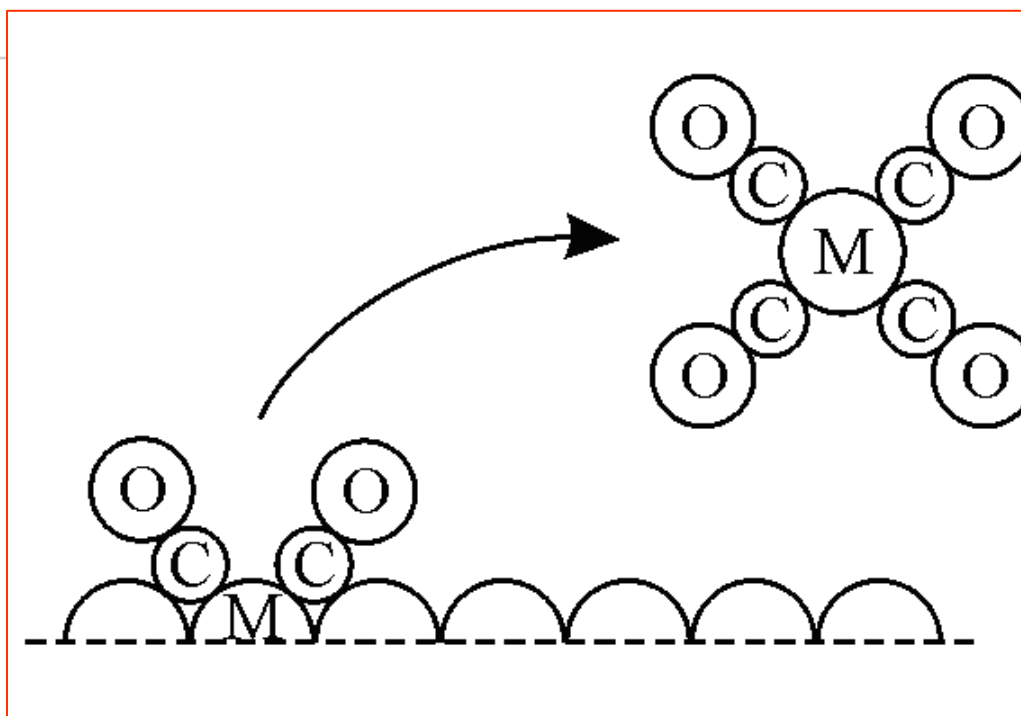
stvaranje aglomerata \Rightarrow poroznost \Rightarrow površina

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...

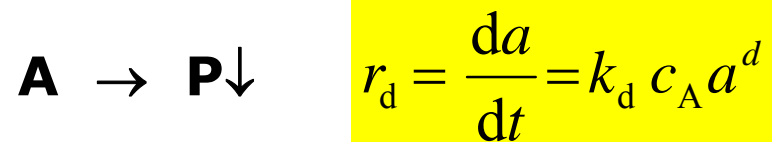
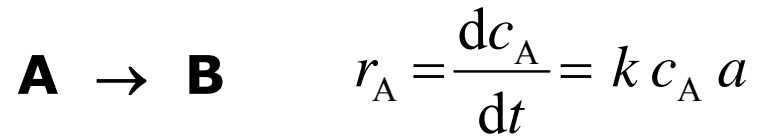
Gubitak katalizatora isparavanjem



To se ne dešava samo s **hlapivim tvarima (primjerice, HgCl_2 /aktivni ugljen)**, već i s **metalima**, do čijeg isparavanja s površine nosača dolazi **uslijed stvaranja metalnih karbonila ($\text{Ni}(\text{CO})_4$; $\text{Fe}(\text{CO})_5$), oksida (RuO_3), sulfida (MoS_2) i halida** u reakcijskoj atmosferi koja sadrži CO , NO , O_2 , H_2S i halogenide.

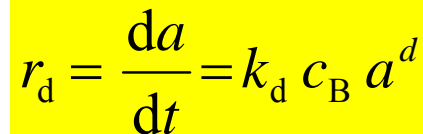
Mehanizmi i kinetika deaktivacije katalizatora

1. Deaktivacija nusproduktom

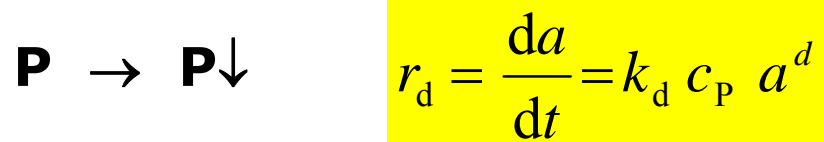
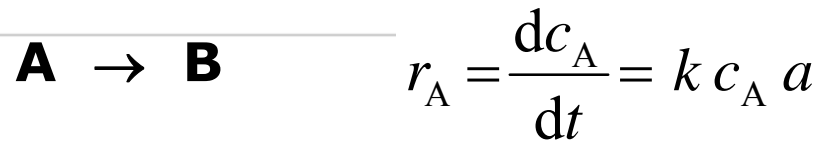


$$a = \frac{\text{brzina reakcije u vremenu } t}{\text{brzina reakcije pri } t=0} = \frac{r_d}{r_A}$$

2. Uzastopna deaktivacija



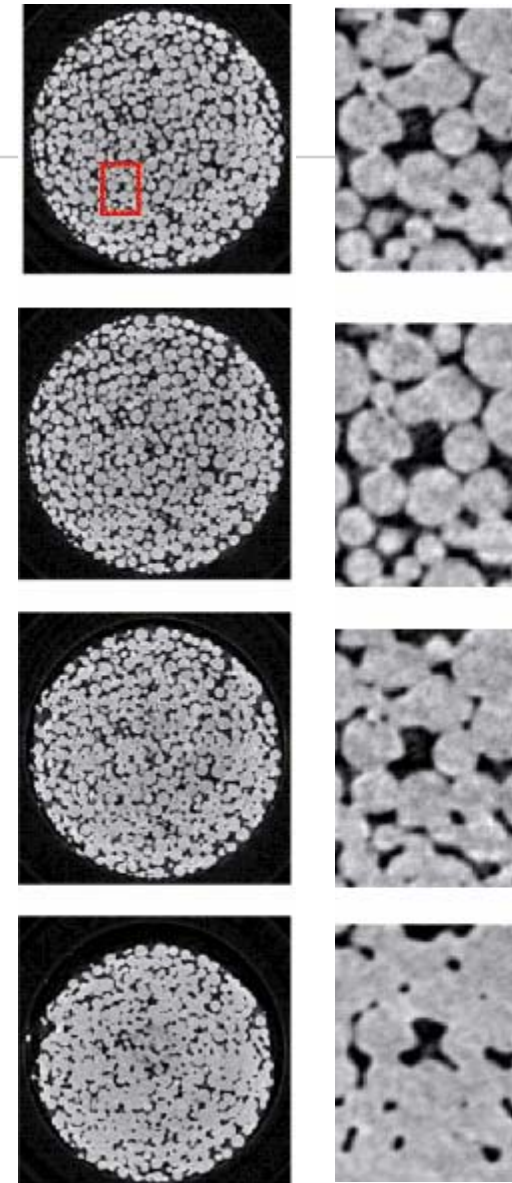
3. Usporedna deaktivacija



4. Neovisna deaktivacija (sinteriranje ili strukt. promjene)



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



T, t

sinteriranje

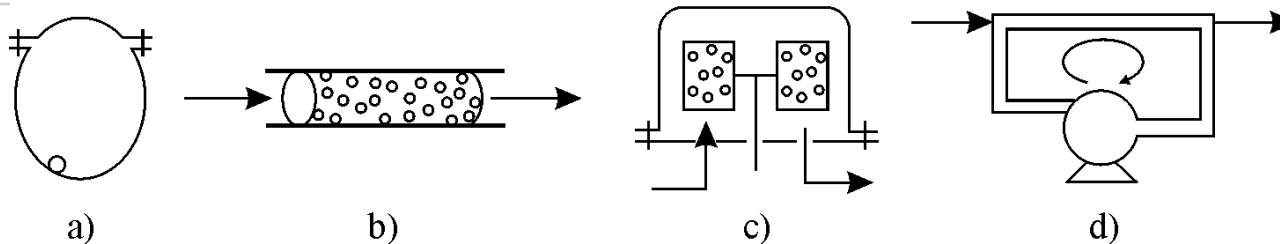
$$r_d = -\frac{da}{dt} = k_d (c_A, c_B, c_P)^{n'} a^d = k_{d0} e^{-E_d / RT} (c_A, c_B, c_P)^{n'} a^d$$

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

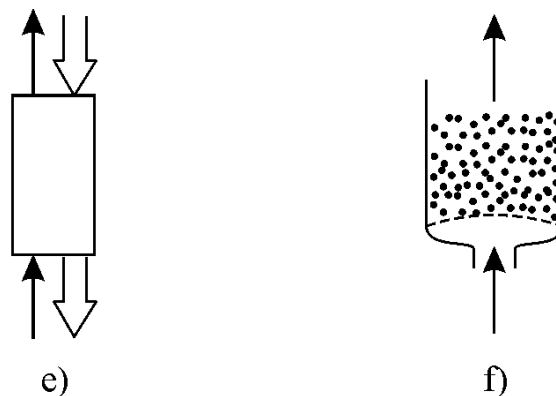
Metode određivanja kinetike deaktivacije – analogne uobičajenim metodama u kinetičkoj analizi

Reaktori u kojima se izučava deaktivacija katalizatora

A - reaktori sa šaržom čestica katalizatora



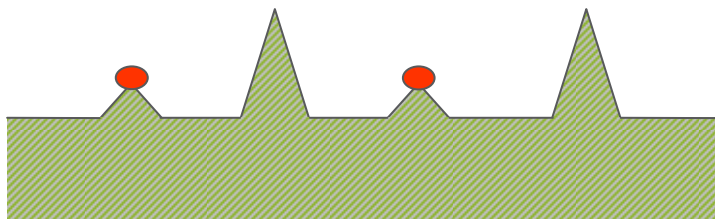
B - reaktori s pokretnim slojem katalizatora



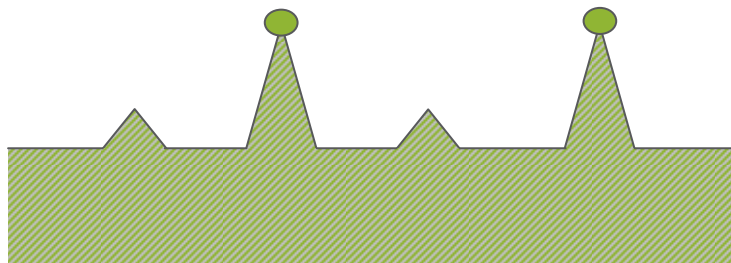
Shematski prikaz reaktora za izučavanje deaktivacije katalizatora:

- a) šaržni (kotlasti) reaktor, b) cijevni reaktor, c) reaktor s košaricom,
 d) reaktor s povratnim tokom, e) reaktor sa slobodnim padom
¹⁷ katalizatora, f) reaktor s uzvitlanim slojem katalizatora

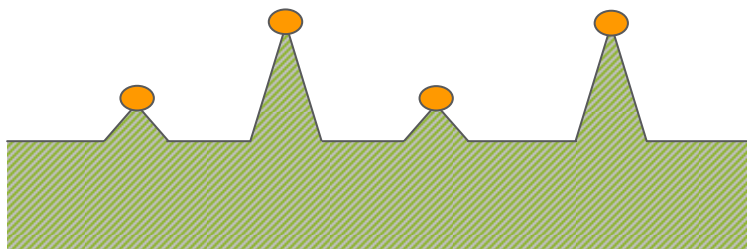
Odnos načina djelovanja otrova na površinu katalizatora i kemijskog sastava katalizatora



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

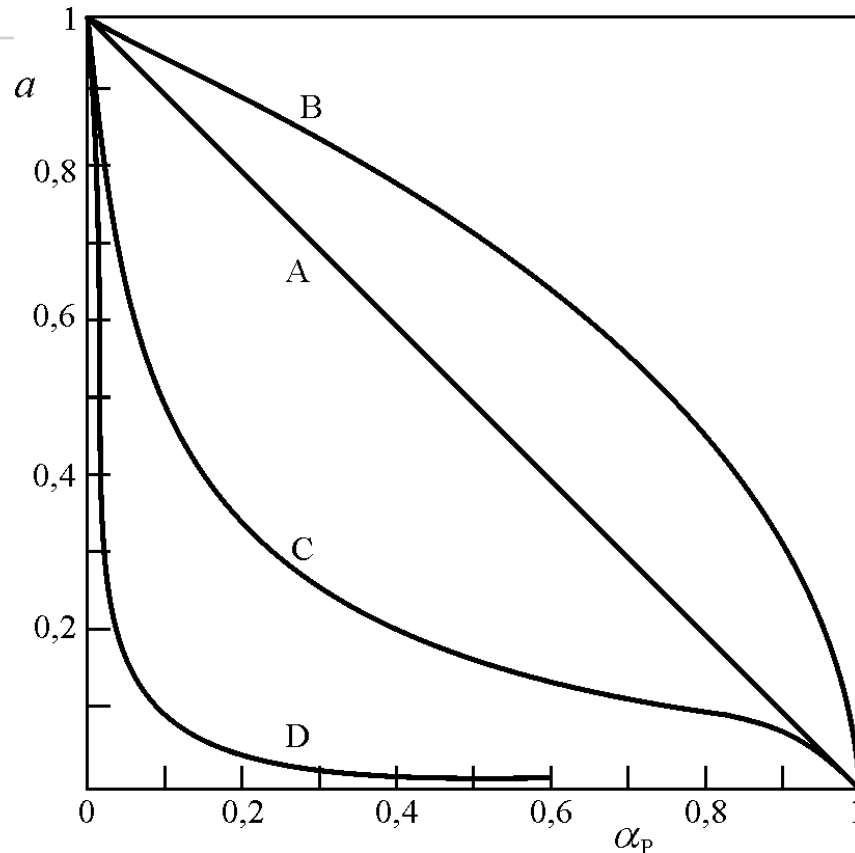


Selektivno trovanje - otrov se u prvom redu kemisorbira *na najaktivnijim centrima površine (Pt s CO)*



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



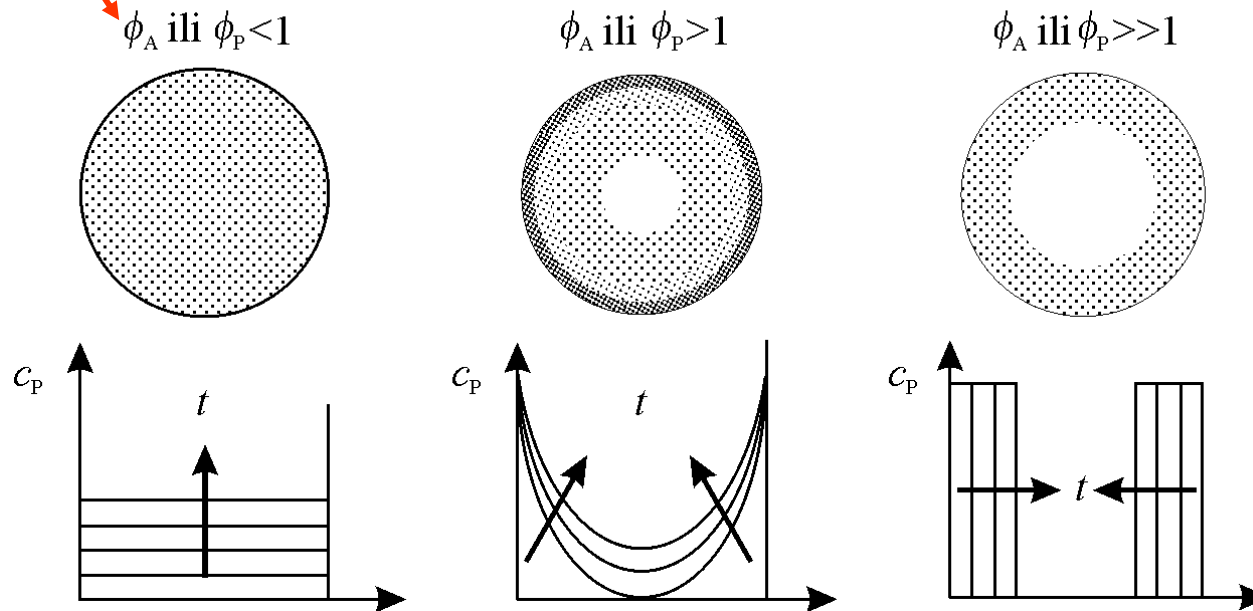
O. Levenspielova analiza

homogeno trovanje

trovanje ljuske

FKITMCMXIX

porast otpora prijenosu tvari

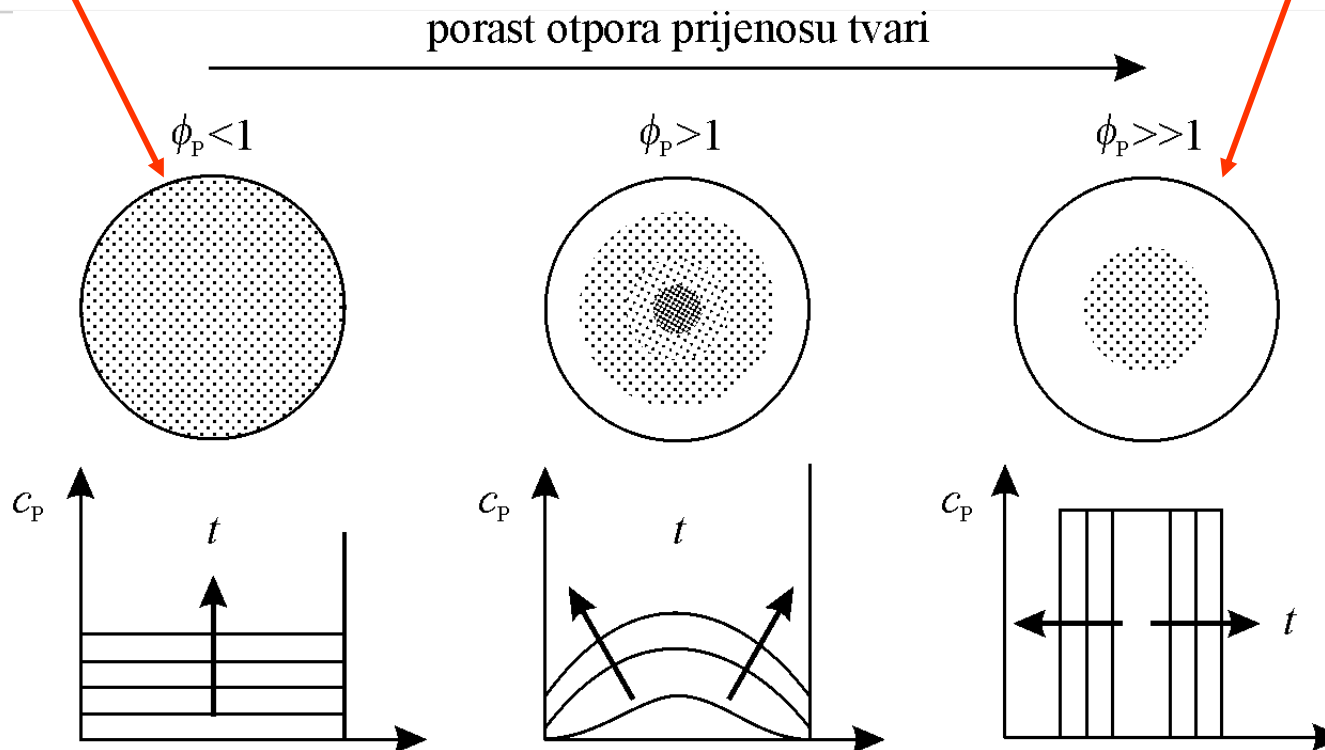


Utjecaj otpora prijenosu tvari **na raspodjelu otrova u zrnju katalizatora za deaktivaciju katalizatora nusproduktom i usporednu deaktivaciju.**

homogeno trovanje

trovanje jezgre

FKITMCMXIX



Utjecaj otpora prijenosu tvari **na raspodjelu otrova u zrnu katalizator za uzastopnu deaktivaciju**

red deaktivacije, d - važan pokazatelj utjecaja difuzije na brzinu deaktivacije katalizatora

- **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

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

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

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

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

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

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

⇒ ***definiranje ukupne značajke djelotvornosti***

$$\eta_{uk} = \frac{\textit{opažena brzina kemijske reakcije (uz difuziju i deaktivaciju)}}{\textit{brzina reakcije na površini svježeg katalizatora}}$$

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