



FKITMCMXIX

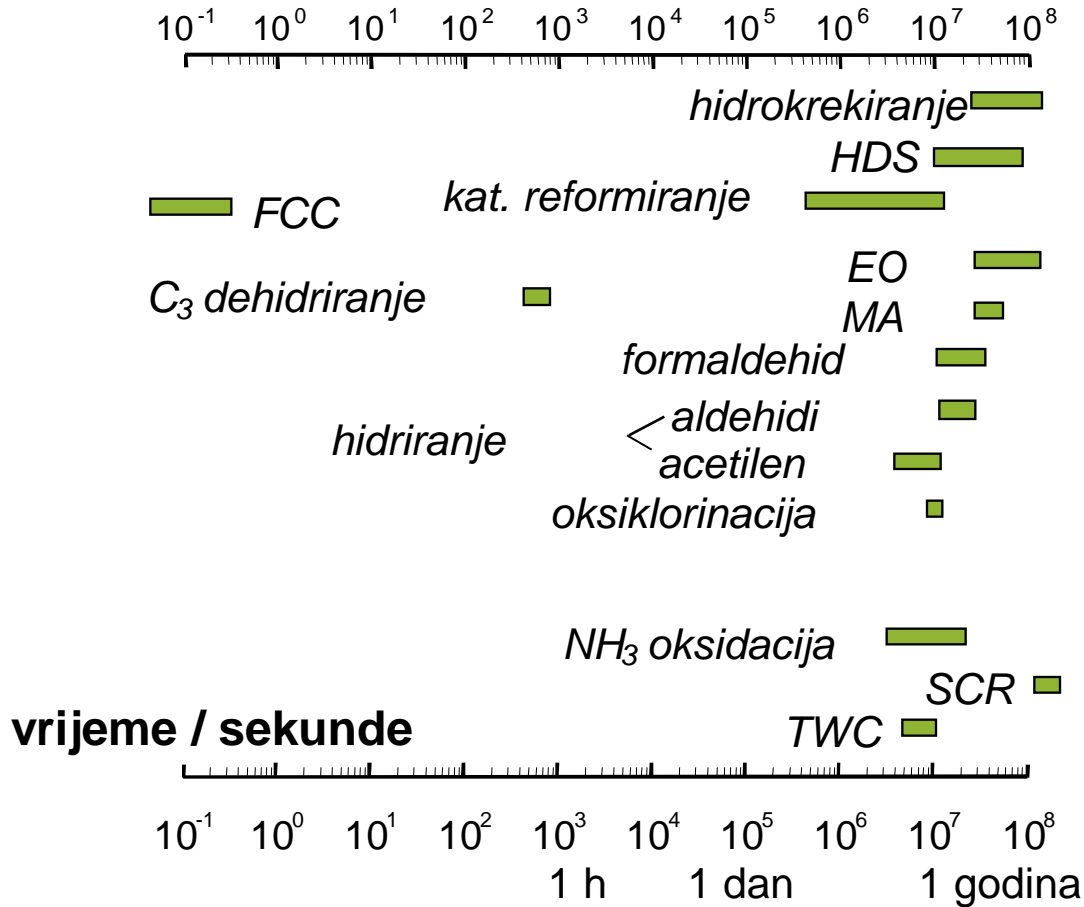
Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije



## 11. SPRJEČAVANJE DEAKTIVACIJE, REAKTIVACIJA I REGENERACIJA KATALIZATORA

KATALIZA I KATALIZATORI

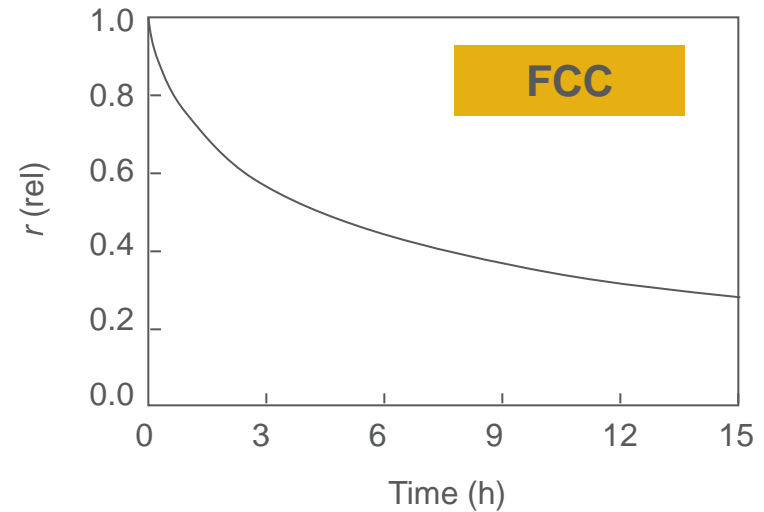
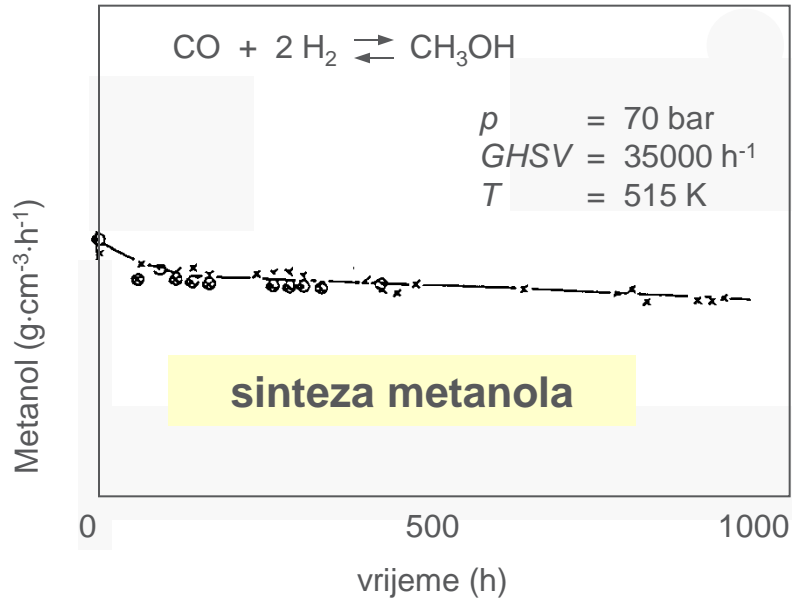
# Brzina deaktivacije



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.

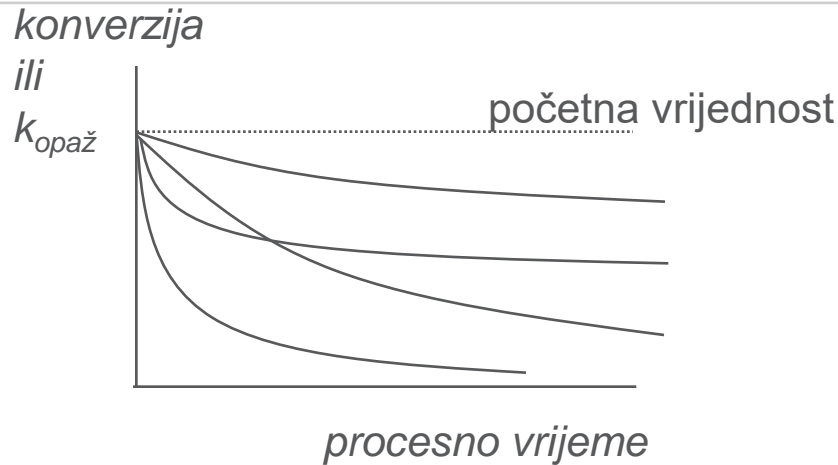
$$\overline{X}_A = \frac{\int_0^t X_A(t) dt}{t}$$

- 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

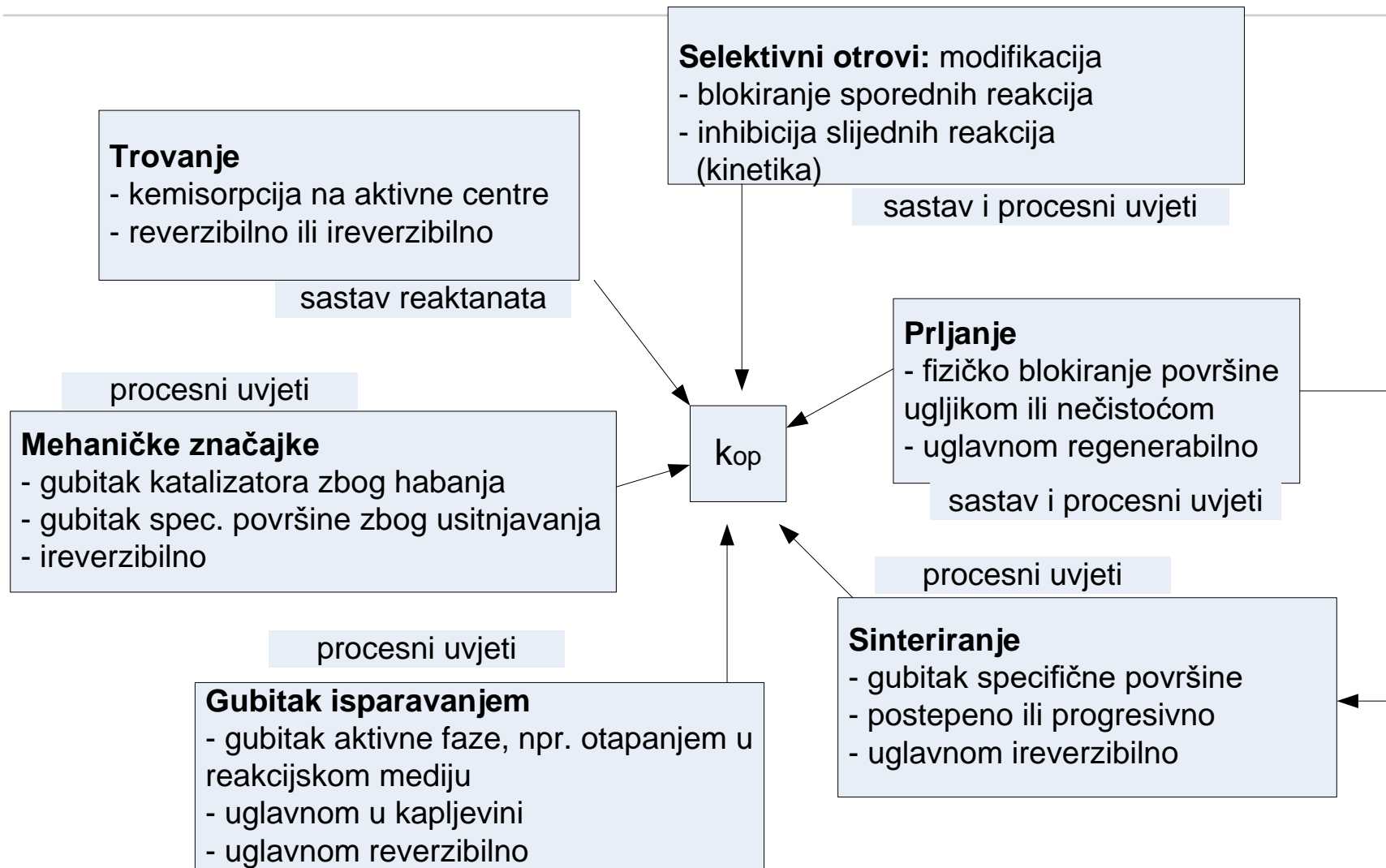
**prljanje**

**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  $\text{TiO}_2$  umjesto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u SCR  $\text{NO}_x$

## **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 dodatkom strukturnih promotora i stabilizatora**

## **učiniti katalizator otpornijim na habanje i usitnjavanje**

npr. ugradnjom akt. materijala u porozni  $\text{SiO}_2$  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 regeneratorski reaktor (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  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  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

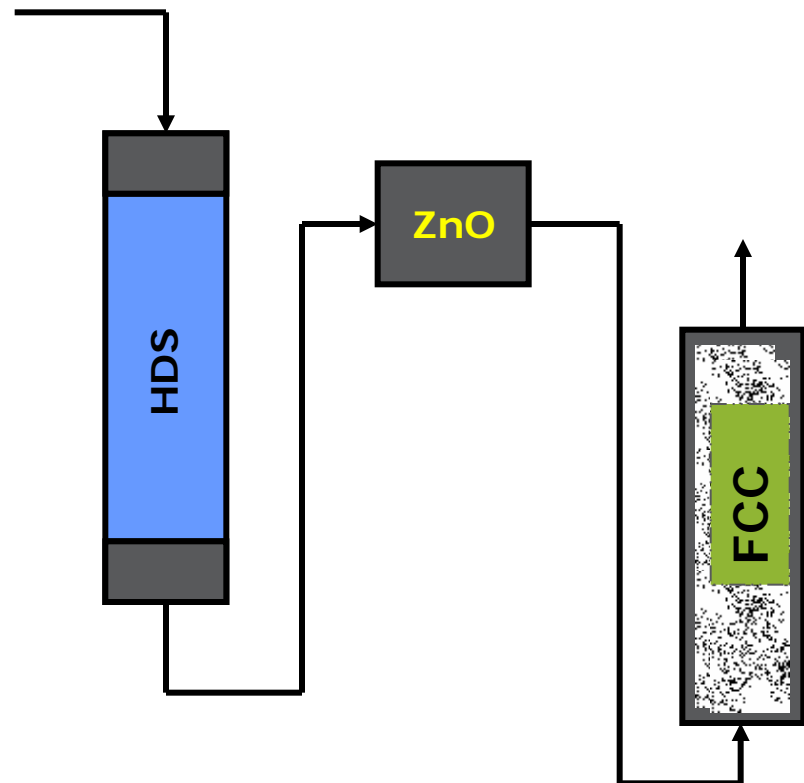
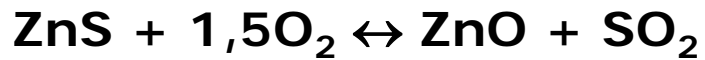
Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



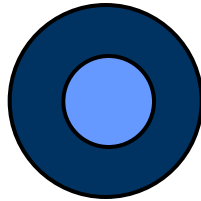
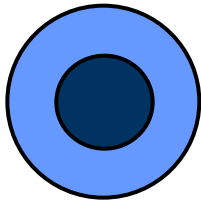
adsorpcija na ZnO



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

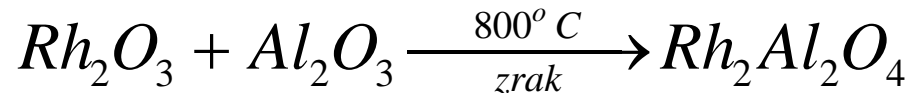
## ***modifikacija katalizatora u cilju sprječavanja/smanjenja sinteriranja***

- rast kristalita može se inhibirati **dodatkom malih količina aditiva**, uglavnom različitih oksida, npr. dodatak stabilizatora ( $\text{BaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) 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 ( $T_t$ )

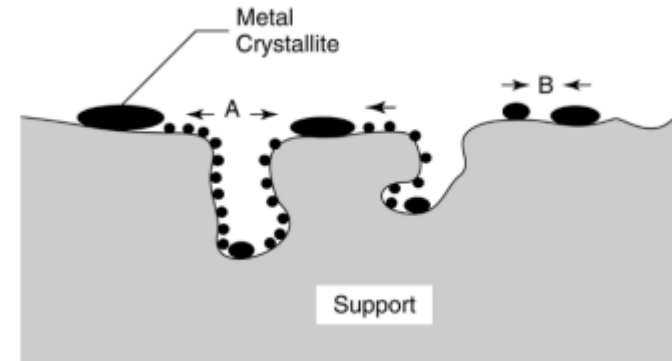
$T_{\text{Hüttig}}$  : defekti na površini postaju mobilni

$T_{\text{Tamman}}$  : atomi postaju mobilni

	$T_{\text{taljenja}}$	$T_{\text{Hüttig}}$	$T_{\text{Tamman}}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2318	695	1159
Cu	1356	407	678
CuO	1599	480	800
$\text{CuCl}_2$	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:**

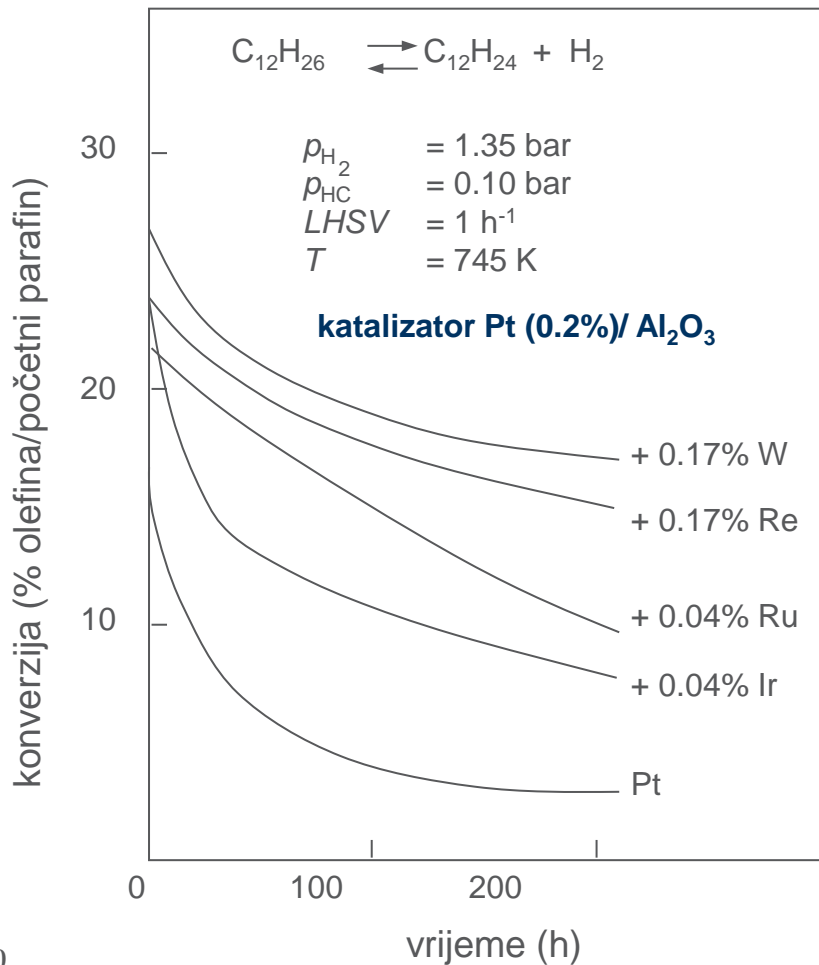
★ *koji će promijeniti broj i raspored metalnih atoma (primjerice, Cu ili S u Ni- ili Ru-katalizatoru)*

i/ili

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

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

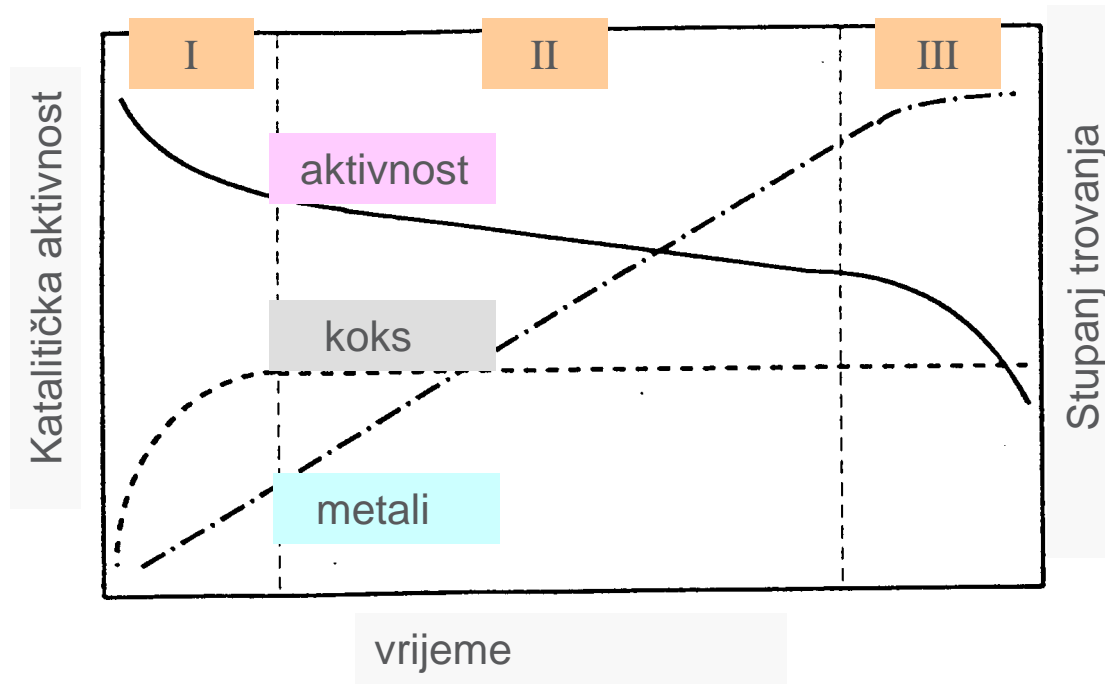
# Primjer: katalitičko reformiranje



deaktivacija uslijed  
koksiranja

modifikacija katalizatora  
dodatkom W, Re, Ru, Ir...  
⇒ smanjenje koksiranja

# 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
<b><u>Trovanje</u></b>		
Gubitak katalitičkih centara	adsorpcija otrova	<ul style="list-style-type: none"> <li>• očistiti ulaznu struju fluida;</li> <li>• koristiti aditive na kojima se adsorbira otrov;</li> <li>• odabrati područje u kojem će se zbog otpora prijenosu tvari smanjiti gubitak aktivnosti</li> </ul>

Problem	Uzrok	Način smanjenja problema
<b><u>Sinteriranje</u></b>		
Smanjenje površine metala	sljepljivanje kristalita metala	<ul style="list-style-type: none"> <li>• smanjiti temperaturu;</li> <li>• koristiti toplinske stabilizatore;</li> <li>• izbjegavati vodu</li> </ul>
Smanjenje površine nosača	kristalizacija ili urušavanje strukture nosača	<ul style="list-style-type: none"> <li>• smanjiti temperaturu;</li> <li>• koristiti stabilizatore nosača;</li> <li>• izbjegavati vodu</li> </ul>



<b>Problem</b>	<b>Uzrok</b>	<b>Način smanjenja problema</b>
<b><u>Koksiranje</u></b>		
<b>Gubitak katalitičkih centara</b>	reakcije slobodnih radikala na stjenkama reaktora	<ul style="list-style-type: none"><li>•prevlačenje stjenki reaktora inertnim materijalom</li></ul>
	stvaranje i rast koksa na metalu	<ul style="list-style-type: none"><li>•izbjegavati prekursore koksa u ulaznoj struji;</li><li>•koristiti aditive;</li><li>•pasivizirati metal</li></ul>
<b>Začepljenje pora, raspad</b>	stvaranje koksa u velikim količinama	<ul style="list-style-type: none"><li>•izbjegavati prekursore slobodnih radikala i koksa;</li><li>•koristiti velika zrna katalizatora ili katalizatore sa širokim promjerom pora</li></ul>
	pojava vruće točke u zrnu ili kat. sloju	<ul style="list-style-type: none"><li>•koristiti mala zrna katalizatora;</li><li>•reakciju provoditi u suspenzijskom reaktoru ili reaktoru s uzvitlanim slojem katalizatora</li></ul>



# 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.

- 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*

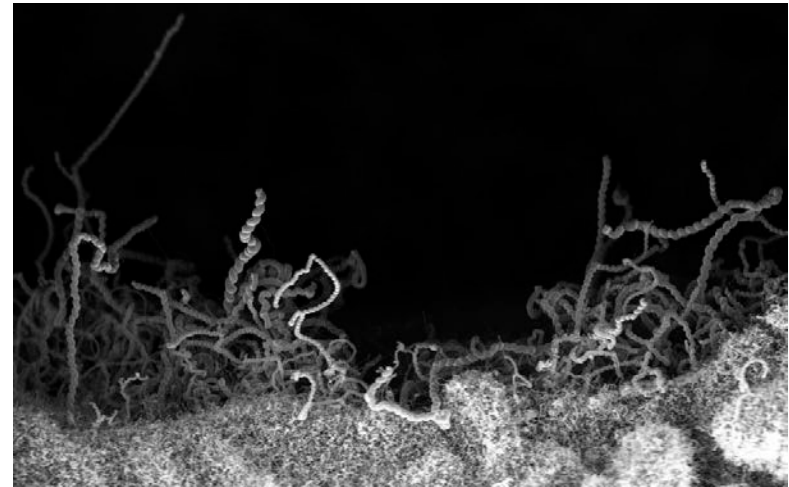
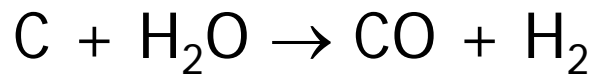
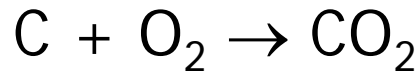
*u samom reaktoru*

# Reaktivacija i regeneracija katalizatora

## Reaktivacija zaprljanog/onečišćenog katalizatora

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

**! egzotermna reakcija**



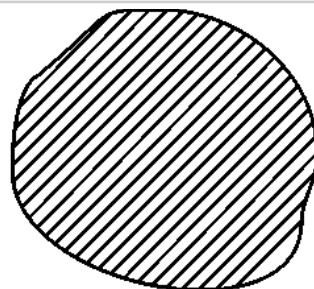
- Zagrijavanjem katalizatora (T=800 °C bez prisutnosti zraka) dolazi do krekiranja i "isparavanja" nastalog koksa.
- Isplinjavanjem s **O<sub>2</sub>**, **H<sub>2</sub>O**, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> pri razl. T

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

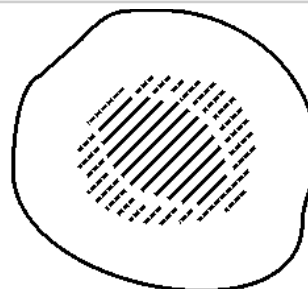
a) ravnomjerno spaljivanje koksa; brzina reaktivacije zavisi o brzini reakcije

b) brzina kem. reakc. i brzina difuzije su usporedive

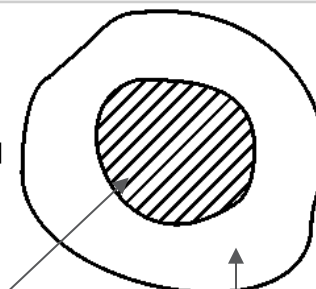
c) brzina reaktivacije ovisi o brzini prijenosa kisika; postoji oštra granica između zatrovane jezgre i reaktivirane ljuske



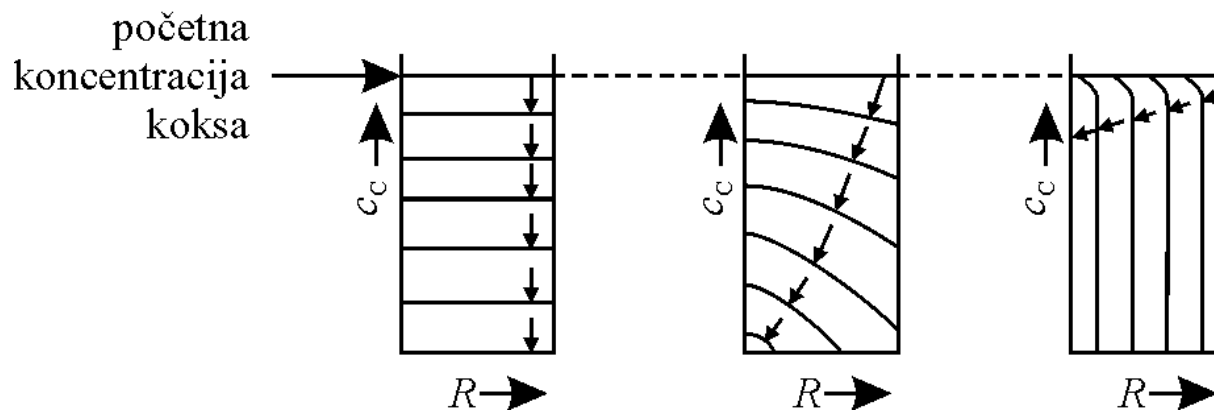
a) niska temp.  
450 °C



b) srednja temp.  
515 °C



↑  
zatrovano  
reaktivirano  
c) visoka temp.  
625 °C



# Reaktivacija zatrovanog katalizatora

- zavisi o vrsti otrova
  - a) elementi 15. (N, P, As, Sb) i 16. (O, S, Se, Te) skupine i nekim spojevima tih elemenata ⇒ **reaktiviraju se vodenom parom, vodikom i/ili anorganskim oksidansima**
  - b) spojevi metala ili ioni metala ⇒ **otopine nekog sredstva koje s metalnim ionima tvore komplekse** (npr. otopina oksalne kiseline, dioksana, acetona, otopine mineralnih kiselina)
  - c) spojevi koji sadrže višestruke veze ⇒ **hidriranje**
$$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 \quad (\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3)$$





FKITMCMXIX

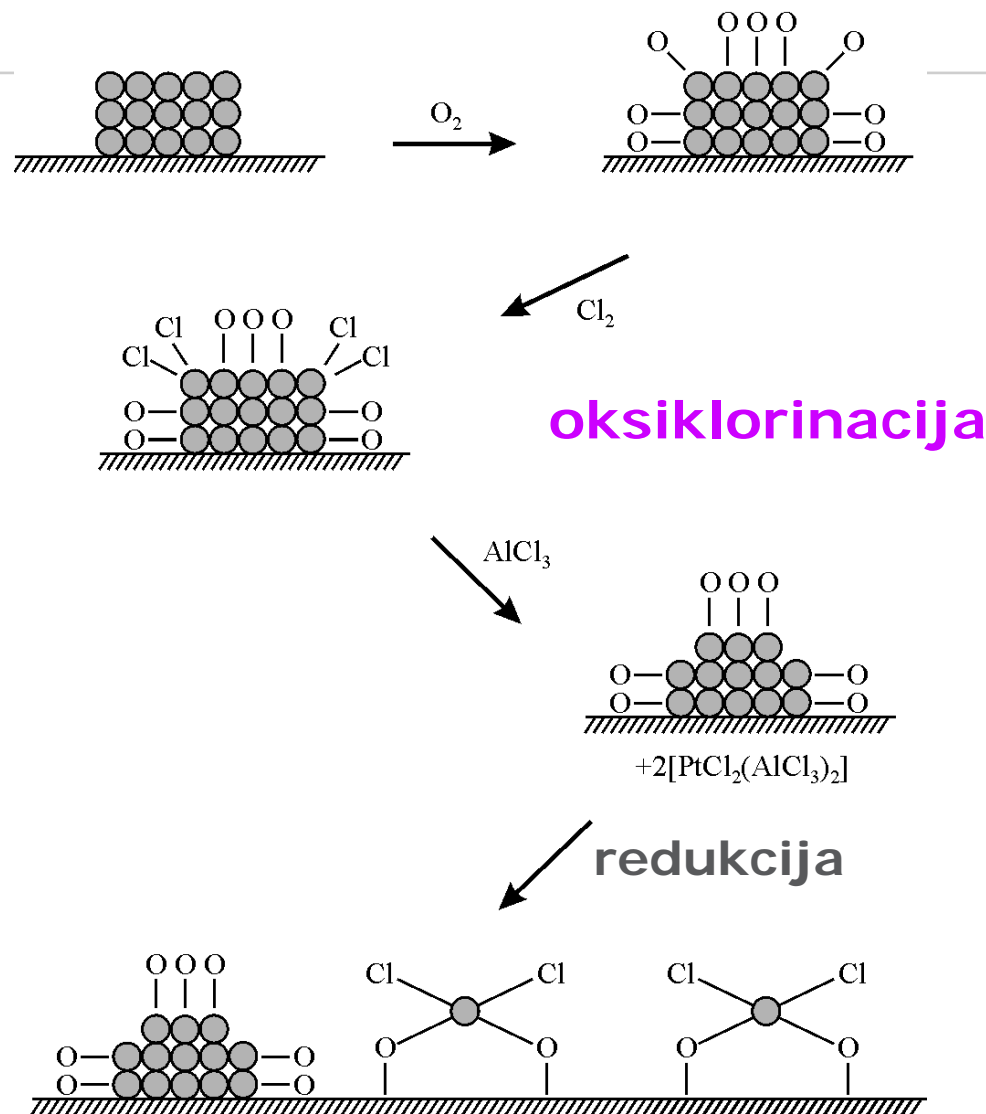


# Reaktivacija sinteriranog katalizatora

Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  reforming katalizator - veličina kristalita Pt:

- 1 nm svježi
- 10 nm sinterirani

samo Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  i Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ !



---

## 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

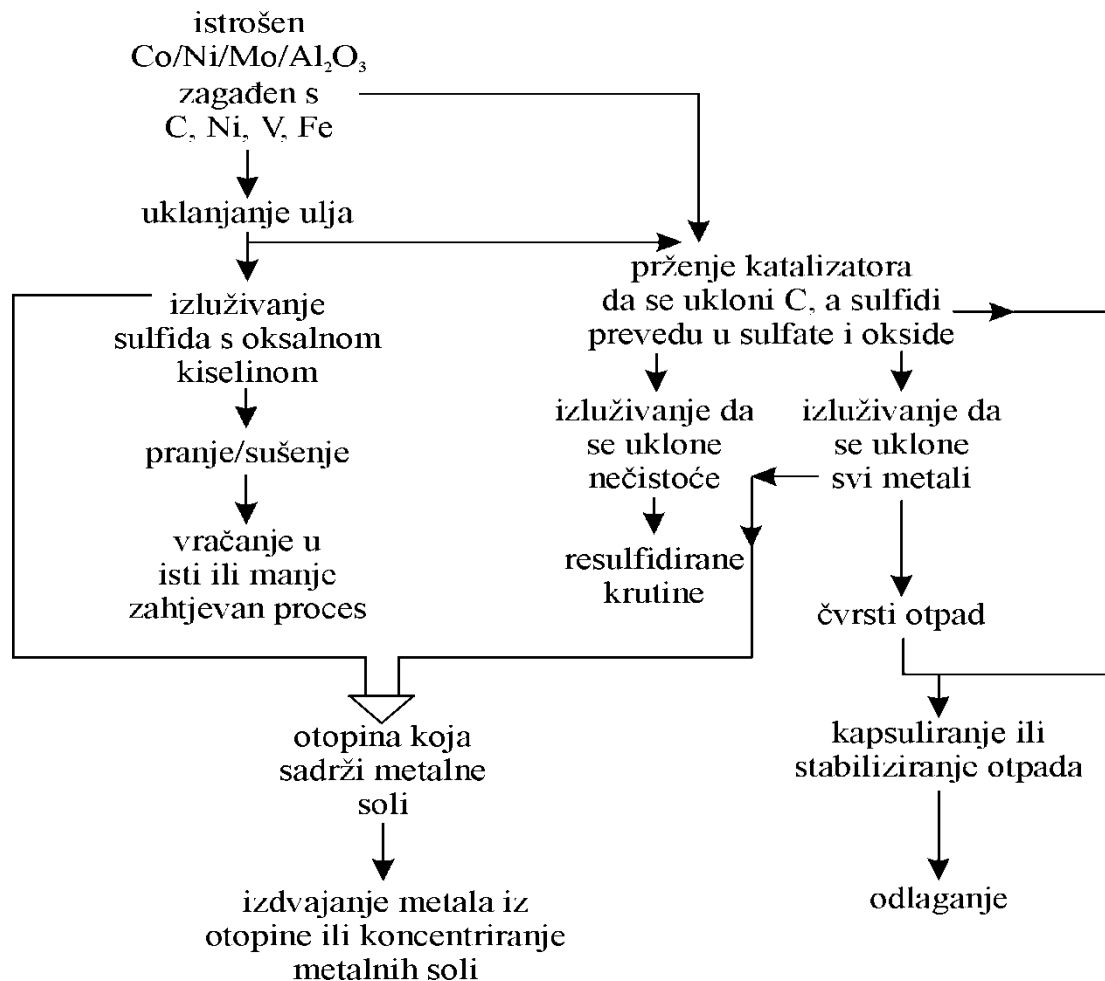


FKITMCMXIX



# Regeneracija katalizatora

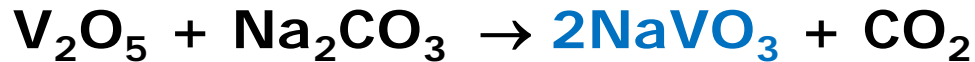
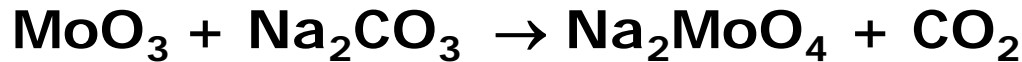
ekonomična samo za katalizatore na bazi plemenitih metala



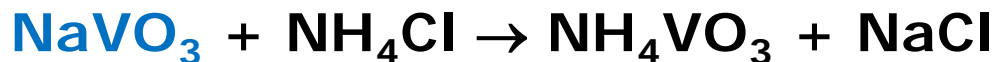
# Odlaganje katalizatora

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

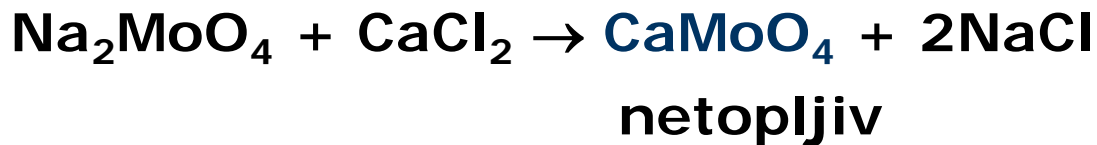
- prženje pri 1000 K



- ispiranjem s vodom kod 370 K, nastala sol se otopi te dodatkom amonijevog klorida nastaje  $\text{NH}_4\text{VO}_3$



- 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)

