

NIKOLAJ M. OSTROVSKI

Hipol a.d., Odžaci, Srbija

PREGLEDNI RAD

UDK 66.097:544.47

DOI: 10.2298/HEMIND09055450

## DEAKTIVACIJA KATALIZATORA: MEHANIZMI, KINETIKA, TESTIRANJE\*

*Cilj ovog pregleda je prikaz doprinosa autora razvoju teorije i prakse u oblasti deaktivacije katalizatora, koja predstavlja jedan od suštinskih problema industrijske katalize. Najvažniji rezultat je metoda izvođenja kinetičkih jednačina deaktivacije na bazi principa kvazistacionarnosti. Razrađene su nove univerzalne jednačine deaktivacije za klasu linearnih i većinu nelinearnih mehanizama. Izvedene su nove jednačine deaktivacije katalizatora koksom. Proučena je dinamika aktivacije–deaktivacije pod uticajem difuzije jona aktivne faze katalizatora. Osim toga, istražen je uticaj kapilarne kondenzacije reagensa u porama katalizatora na kinetiku i dinamiku katalitičkih reakcija, uključujući deaktivaciju. Proučena je kinetika reakcija i deaktivacije katalizatora za brojne industrijske procese, a takođe je sprovedeno njihovo modeliranje i optimizacija.*

Najvažnija svojstva katalizatora su aktivnost, selektivnost i stabilnost. Prva dva svojstva obezbeđuju brzinu i „kvalitet“ katalitičke reakcije, a treće – njihovu postojanost u vremenu tokom upotrebe katalizatora. Deaktivacija katalizatora je smanjenje njegove aktivnosti i stabilnosti tokom katalitičkog procesa. Termin „deaktivacija“ je uopšten i uključuje promene svojstava katalizatora pod dejstvom različitih pojava, kao što su sinte-rovanje, trovanje, fazna transformacija, koksovanje, destrukcija i sl.

Deaktivaciji su podložni svi katalizatori, jer je njen uzrok upravo sam katalitički proces. Jedino katalizator koji ne radi nije izložen deaktivaciji. Za praksu je važna brzina nastajanja deaktivacije i parametri procesa koji na nju utiču. Odgovore na ova pitanja daje kinetika deaktivacije katalizatora, kao bitan deo dinamike katalitičkih procesa. Karakteristično vreme deaktivacije značajno premašuje vreme adsorpcije i reakcije, a takođe i vreme prenosa mase i toplote u reaktoru. Upravo iz tih razloga razlikujemo deaktivaciju od drugih dinamičkih pojava na katalizatoru, i baš zbog toga katalizator koji se deaktivira može da se koristi u praksi.

To je razlog zašto se deaktivacija smatra kao nestacionarni, neravnotežni proces evolucije katalizatora tokom kvazistacionarnog odvijanja reakcije na njemu.

### ZNAČAJ DEAKTIVACIJE U INDUSTRIJI

Više od 80% hemijskih procesa u industriji su katalitički procesi, a najveći problem industrijske katalize je deaktivacija katalizatora. Saglasno proceni profesora Delmona, problemi deaktivacije katalizatora odvlače više od 90% svih ulaganja i predstavljaju suštinu skoro 50% svih inovacija u katalitičkim procesima.

Deaktivacija u velikoj meri određuje tehnologiju i konstrukciju opreme mnogih katalitičkih procesa. Tu spa-

daju katalitički krekning, platforming, hidrokrekning, svi procesi dehidrogenovanja, izomerizacije, hidrodesulfurizacije i sl.

Na primer, procesi platforminga i izomerizacije se ostvaruju u termodinamički neoptimalnim uslovima (visoki pritisak vodonika) sa ciljem smanjenja deaktivacije katalizatora koksom. Svaka nova generacija katalizatora platforminga se odlikuje sve većom i većom stabilnošću, a to znači mogućnošću rada pri manjem pritisku vodonika:

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 30–40 bar

Pt–Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 15–20 bar

Pt–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3–10 bar

Mnogi procesi dehidrogenovanja (buteni, izopen-teni, etilbenzol i sl.) kao i konverzija metana se ostvaruju uz višak vodene pare (10–20 mol H<sub>2</sub>O/mol sirovi-ne) ne samo sa ciljem pomeranja termodinamičke ravno-teže, nego i smanjenja koksovanja.

Često, deaktivacija uzrokuje ciklički način ostvari-vanja procesa – naizmeničnim smenjivanjem perioda rada i regeneracije katalizatora. Radni period može da traje 6–15 min (kao u procesima dehidrogenovanja ole-fina), pa čak i samo 5–10 s (kao u procesu katalitičkog krekninga).

U svrhu uspešne borbe sa deaktivacijom stvoreni su čak i neki specijalni procesi, kao što su hidrodesulfu-rizacija (HDS) i demetalizacija (HDM) naftnih derivata sa ciljem njihovog prečišćavanja od sumpora, azota i metala, koji su izraziti otrovi za katalizatore krekninga, platforminga, hidrokrekninga i druge.

Generalno gledano, smisao uvođenja savremenih katalizatora nije više u povećanju njihove aktivnosti, već više njihove stabilnosti i selektivnosti, koje su često međusobno povezane. Primeri su katalizatori platform-inga, konverzije metana, dehidrogenovanja parafina, hi-drogenovanja alkina i sinteze vinilhlorida.

Deaktivacija katalizatora je ozbiljna prepreka stvaranju nekih novih katalitičkih procesa. Na primer, još uvek nisu stvoreni procesi alkilacije izobutana butileni-ma na čvrstim katalizatorima; proces konverzije metana sa ugljen-dioksidom (suvi reforming); ne postoje stabilni katalizatori za neke od tipova gorivnih ćelija i mnoge druge.

Adresa autora: N.M. Ostrovski, Hipol a.d., Industrijska zona, 25250 Odžaci, Srbija.

E-pošta: n.ostrovski@hipol.com

Rad primljen: 2. oktobar 2009.

Rad prihvaćen: 9. oktobar 2009.

\*Rad po pozivu povodom 20 godina od osnivanja Društva fizikohe-mičara Srbije.

## ISTRAŽIVANJA DEAKTIVACIJE

Uloga katalitičkih procesa u hemijskoj industriji se stalno povećava, a njihova primena se proširuje i u druge oblasti, kao što su energetika, ekologija, novi materijali i medicina. Zbog toga se proširuju istraživanja katalizatora: metode sinteze; formiranje aktivnih komponenta; uzroci i osobine deaktivacije. Međutim, proučavanje deaktivacije povezano je sa brojnim poteškoćama:

1. Svi procesi deaktivacije (trovanje, koksovanje, sinterovanje i dr.) odvijaju se istovremeno, što izuzetno komplikuje interpretaciju rezultata eksperimenata.

2. Deaktivacija menja sastav i strukturu aktivne površine katalizatora, što često isključuje mogućnost primene savremenih metoda, poznatih kao „surface science methods“.

3. Proces deaktivacije su mnogo sporiji od same katalitičke reakcije, što zahteva mnogo vremena i sredstava za ispitivanje stabilnosti katalizatora i kinetike deaktivacije.

4. Mnogi problemi mehanizama i kinetike deaktivacije još uvek nisu rešeni čak ni na teoretskom nivou. To dodatno komplikuje interpretaciju eksperimenata i stvaranje modela za prognozu promena svojstava katalizatora u toku njegove upotrebe.

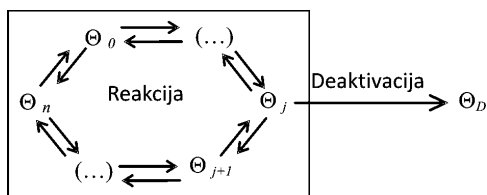
U ovom članku je dat pregled radova autora u oblasti teorije i prakse deaktivacije katalizatora.

### Teorija deaktivacije

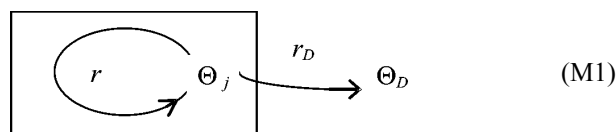
Niz radova je posvećen razvoju teorije deaktivacije katalizatora [1–6]. Razrađena je metoda izvođenja kinetičkih jednačina deaktivacije, na bazi mehanizama reakcije i deaktivacije, koristeći princip kvazistacionarnosti. Izvedena je univerzalna jednačina brzine deaktivacije, važeća za proizvoljnu reakciju sa linearnim mehanizmom [1,6]. Izvedene su jednačine brzine deaktivacije za nelinearne mehanizme binarnih interakcija na aktivnim centrima katalizatoru [1,5]. Uvedeni su pojmovi „kvantitativne deaktivacije“ [1,5] i preostale (rezidualne) aktivnosti [1,7].

### Princip kvazistacionarnosti za deaktivaciju

Fundamentalni princip hemijske kinetike, koji su razradili Bodenstein i Semenov, direktno je primenljiv za katalitičke reakcije koje prati deaktivacija katalizatora. Međutim, vrlo je važno pravilno ga interpretirati. Neka  $\Theta_j$  predstavljaju koncentracije intermedijera na površini katalizatora (pokrivenost) koji učestvuju u hemijskoj reakciji, a  $\Theta_D$  deaktivirani deo površine. Pošto se katalizator ne troši u reakciji, ona se predstavlja kao zatvoreni ciklus transformacija intermedijera:



ili



Uslov kvazistacionarnosti možemo napisati na sledeći način:

$$\frac{d\Theta_j}{dt} = \sum (r_j)_{\text{stvar.}} - \sum (r_j)_{\text{potroš.}} = 0; \quad \frac{d\Theta_D}{dt} \neq 0 \quad (1)$$

To znači da na početku procesa (u odsutstvu deaktivacije):  $\sum \Theta_j^0 = 1$ , a tokom deaktivacije:

$$\sum \Theta_j = 1 - \Theta_D \quad (2)$$

Iz (1) i (2) dobijena je najvažnija formula za izvođenje jednačina kinetike deaktivacije [2,3]:

$$\Theta_j = \Theta_j^0 (1 - \Theta_D) \quad (3)$$

Saglasno jednačini (3), koncentracija bilo kojeg intermedijera,  $\Theta_j$ , smanjuje se proporcionalno smanjenju ukupne aktivne površine (ili ukupnog broja aktivnih centara). Čak i u slučaju kada u deaktivaciji učestvuje samo jedan tip intermedijera (kao  $\Theta_j$  u mehanizmu (M1)), koncentracije ostalih se prilagođavaju tim promenama. Reakcija se odvija na isti način, samo na manjem broju aktivnih centara. To važi, naravno, samo ako je ispunjen uslov kvazistacionarnosti (1), a to znači da su brzine stvaranja i potrošnje intermedijera velike i skoro jednake.

Na sreću, sama suština deaktivacije obezbeđuje ispunjenje tog uslova. Da bi katalizator „radio kao katalizator“, brzina njegove deaktivacije mora biti mnogo manja od brzine reakcije:

$$r_D \ll r \quad (4)$$

Katalizator, koji se deaktivira istom brzinom kojom katalizira reakciju jednostavno ne bi mogao da postoji, ni u industriji, niti u laboratorijskim istraživanjima. Karakteristično vreme katalitičkih reakcija iznosi od  $10^{-3}$  do 10 s, a karakteristično vreme deaktivacije od 10 min do  $10^3$  h.

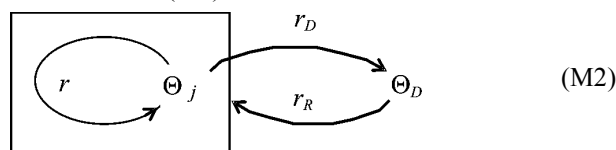
Pokazatelji deaktivacije su relativna aktivnost katalizatora,  $a$ , koja je odnos trenutne i početne brzine reakcije, a takođe i brzina deaktivacije,  $da/dt$ :

$$a(t) = r(t)/r^0, \quad da/dt = -r_D(a, C, T) \quad (5)$$

Jednačina (5) predstavlja kinetiku deaktivacije, a njena brzina,  $r_D$ , zavisi od mehanizama kako deaktivacije, tako i osnovne hemijske reakcije.

### Generalna jednačina za linearne mehanizme

Razmotrena je klasa mehanizama koju možemo predstaviti šemom (M2):



Jednačine za brzinu reakcije,  $r$ , deaktivaciju,  $r_D$ , i samoregeneraciju,  $r_R$ , su linearne (prvog reda) u odnosu na koncentracije intermedijera,  $\Theta_j$ . Za ovu klasu mehanizama, bila je izvedena univerzalna jednačina kinetike deaktivacije [1,4,6]:

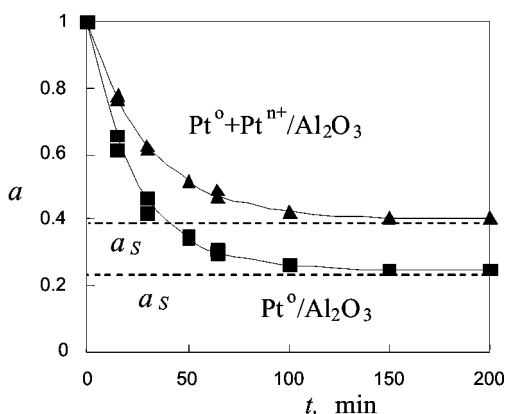
$$-\frac{da}{dt} = \frac{r^0}{w_j} w_D \frac{a - a_s}{1 - a_s} \quad (6)$$

$r^0/w_j = f_0(C, T)$  – funkcija koja zavisi samo od mehanizma osnovne reakcije;  $w_D = f_2(C, T)$  – funkcija koja zavisi od kinetike stadijuma deaktivacije;  $(a - a_s)/(1 - a_s) = f_a(a, T)$  – funkcija relativne aktivnosti katalizatora,  $a$ .

Primeri su dati u navedenim radovima [1–7], za reakcije hidrogenovanja, dehidrogenovanja, ciklizacije, izomerizacije. Na primer, za dehidrogenovanje naftena u procesu reforminga benzina dobijamo jednačinu (7), a njenu primenu ilustruje slika 1.

$$-\frac{da}{dt} = \frac{b_M p_M^2}{p_{H_2}} k_D \frac{a - a_s}{1 - a_s} \quad (7)$$

gde su  $b_M$  i  $p_M$  – konstanta adsorpcione ravnoteže i parcijalni pritisak metil-ciklopentana;  $p_{H_2}$  – pritisak vodonika.

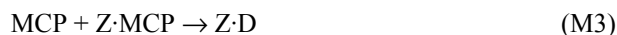


Slika 1. Deaktivacija dve vrste katalizatora reforminga. Konverzija cikloheksana u prisustvu metil-ciklopentana [1]. Tačke – eksperiment; linije – jednačina (7).  
Figure 1. Deactivation of two naphtha reforming catalysts. Cyclohexane conversion in presence of methylcyclopentane [1]. Points – experiment; lines – Equation (7).

Parametar  $a_s$  (stacionarna, residualna ili preostala aktivnost) je predložen i detaljnije opisan u literaturi [1–3,6,7]. To je aktivnost koju katalizator dostiže kad se izjednače brzine deaktivacije i samoregeneracije ( $r_D = r_R$ ). Samoregeneracija je delimična regeneracija katalizatora tokom same hemijske reakcije pomoću posebnih jedinjenja koja se dodaju u reaktor zajedno sa sirovinom. To su vodonik u procesima reforminga, izomerizacije, hidrogenovanja; vodena para u procesu konverzije metana i dehidrogenovanja olefina; kiseonik u procesima oksidacije. Sam katalizator aktivira molekule ovih jedinjenja i obez-

beđuje njihove reakcije sa prekursorima deaktivacije, na primer koksom. Takva regeneracija se odvija istovremeno sa deaktivacijom i zato se zove samoregeneracija.

Na slici 1 možemo videti da samoregeneracija sprečava pad aktivnosti,  $a$ , do nule. U procesu platforminga cikloheksana stadijumi deaktivacije i samoregeneracije su sledeći:



$$r_D = k_D p_M \Theta_M = k_D p_M \Theta_M^0 (1 - \Theta_D) = k_D p_M \Theta_M^0 a$$



$$r_R = k_R p_{H_2} \Theta_D = k_R p_{H_2} (1 - a), \quad \Theta_M^0 = b_M p_M / p_{H_2}$$

gde su  $Z \cdot MCP$  – adsorbirani intermedijer;  $Z \cdot D$  – deaktivirani aktivni centar.

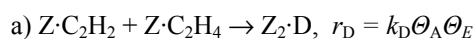
Nakon izjednačavanja brzina  $r_D$  i  $r_R$ ,  $a = a_s$ , tako da je  $k_D p_M \Theta_M^0 a_s = k_R p_{H_2} (1 - a_s)$ .

Pošto je  $a_s \approx \text{const}$ , onda su i težine stadijuma ( $w_D = k_D p_M \Theta_M^0$ ) i ( $w_R = k_R p_{H_2}$ ) konstantne. Stoga je:

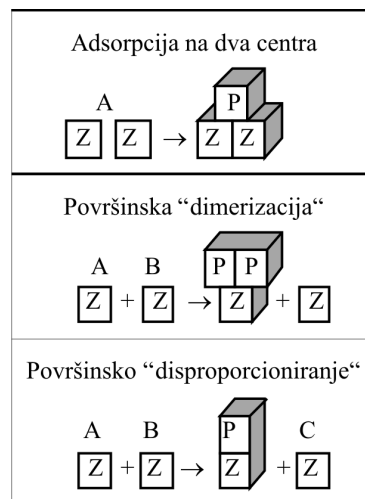
$$a_s = \frac{1}{1 + (w_D / w_R)_s} \quad (8)$$

### Nelinearni mehanizmi deaktivacije

Nelinearnim se smatra onaj mehanizam u kojem je ključni stadijum nelinearan prema koncentracijama intermedijera,  $\Theta_j$ . Na primer, u reakciji hidrogenovanja acetilena deaktivacija može da se odvija putem spajanja adsorbovanih intermedijera:



Poznato je da je verovatnoća istovremene interakcije više od dve čestice veoma mala. Još manja je verovatnoća takve interakcije između adsorbovanih intermedijera na površini katalizatora. Zato možemo smatrati da su u katalitičkim reakcijama moguće samo binarne interakcije intermedijera. Sa tačke gledišta deaktivacije, definisana su tri tipa nelinearnih binarnih interakcija [1,5]:



gde je Z – aktivni centar; AZ, BZ – precursor otrova ili koks; PZ – blokirani centar.

Brzine svih interakcija (tabela 1) mogu biti izražene jednačinom:

$$r_D = w_D \Theta_i \Theta_j \quad (9)$$

gde je  $w_D = k_D/f(C)$  težina stadijuma deaktivacije. Obično je  $f(C) = C_A, C_B$  ili 1.

Za izvođenje diferencijalne jednačine deaktivacije poput jednačine (6), takođe je neophodan i mehanizam osnovne hemijske reakcije, koji određuje zavisnosti  $\Theta_i$  i  $\Theta_j$  od  $\Theta_D$  kao i zavisnost aktivnosti  $a$  od  $\Theta_D$ .

U slučaju linearnog mehanizma osnovne reakcije, gde je  $a = 1 - \Theta_D$ , dobijamo:

$$-\frac{da}{dt} = w_D \frac{(r^0)^2}{w_i w_j} \left( a^2 - a_s^2 \frac{1-a}{1-a_s} \right) \quad (10)$$

Pri nelinearnom mehanizmu osnovne reakcije  $a = (1 - \Theta_D)^2$ , te stoga jednačina (10) menja oblik:

$$-\frac{da}{dt} = w_D \frac{(r^0)^2}{w_i w_j} \sqrt{a} \left( a - a_s \frac{1 - \sqrt{a}}{1 - \sqrt{a_s}} \right) \quad (11)$$

Primeri za reakciju hidrogenovanja acetilena su navedeni u literaturi [1,5].

### Fazna transformacija aktivne komponente

Elektronsko i hemijsko stanje aktivne površine katalizatora uvek se prilagođava sastavu reakcione smeše i temperature. Ako to izaziva promenu valentnosti aktivnog metala, najpre dolazi do transformacije površinskog sloja, a zatim i dubinskih slojeva aktivne komponente. Takve fazne transformacije se dešavaju u oksidima ( $\text{CrO} \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{CrO}_3$ ), sulfidima ( $\text{MoS}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \text{MoS}_4$ ), hloridima ( $\text{TiCl}_2 \leftrightarrow \text{TiCl}_3 \leftrightarrow \text{TiCl}_4$ ) i sl. One izazivaju promenu aktivnosti katalizatora (aktivaciju ili deaktivaciju), a praćene su difuzijom jona ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) u kristalinitima aktivne faze [1,8].

Brzina ovih procesa je mnogo manja u odnosu na brzinu katalitičke reakcije i stoga je za njih primenljiv princip kvazistacionarnosti, kao i za druge procese deaktivacije. Uopšteno, navedene transformacije menjaju stepen oksidacije aktivne faze ( $\sigma = [\text{O}]/[\text{O}]_{\text{max}}$ ) i njene

površine,  $\sigma_s$ . U pojedinom kristalitu to se može opisati jednačinom difuzije [1,8–10]:

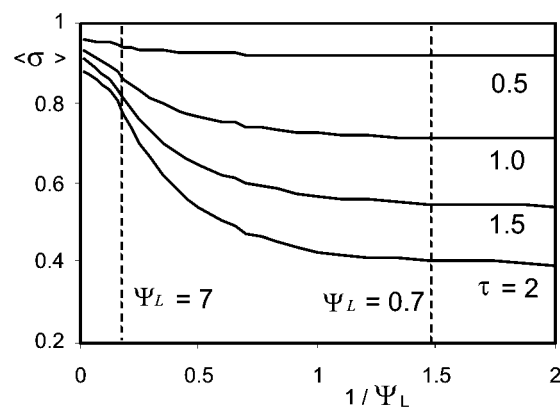
$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \frac{1}{\Psi_L^2} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \xi^2}, \quad \Psi_L^2 = L^2 k_s / D_L \quad (12)$$

sa početnim ( $t=0$ :  $\sigma(\xi) = \sigma_0$ ) i graničnim uslovima:

$$\xi=0: \frac{d\sigma}{d\xi}=0, \quad \xi=1: \frac{d\sigma}{d\xi} = -\Psi_L^2 \sigma_s \varphi(\bar{\Theta}, \bar{y}) \quad (13)$$

Glavni parametri koji utiču na nivo i dinamiku stepena oksidacije površine su: koeficijent difuzije jona,  $D_L$ , dimenzija kristalita,  $L$ , i konstanta brzine interakcije jona, koji difundiraju iz dubine, sa aktivnim centrima na površini,  $k_s$ . Funkcija  $\varphi(\bar{\Theta}, \bar{y})$  predstavlja uticaj reakcione smeše na tu interakciju.

Postoje dve oblasti  $\Psi_L$  u kojima mobilnost jona ne utiče na prelazne režime u kristalitu (slika 2). Prva oblast,  $\Psi_L < 0,7$ , gde je difuzija jona brža u odnosu na brzinu redukcije površine reakcionom smešom. Druga oblast,  $\Psi_L > 7$ , se karakteriše suviše sporom difuzijom. Drugim rečima, oblast u kojoj difuzija jona u katalizatoru utiče na prelazne režime katalitičke reakcije (aktivaciju i deaktivaciju) jeste interval parametra  $\Psi_L \in [0,7 \div 7]$ . To odgovara opsegu koeficijenata difuzije  $D_L = 10^{-17} \div 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ , što je karakteristično za difuziju kiseonika u oksidima [10] i hlora u hloridima [9].



Slika 2. Uticaj difuzije jona na stepen oksidacije kristalita [10] pri  $L = 2 \div 30 \text{ nm}$ ,  $D_L = 10^{-17} \div 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ .  
Figure 2. Influence of ions diffusivity on oxidation level of crystallite [10] at  $L = 2 \div 30 \text{ nm}$ ,  $D_L = 10^{-17} \div 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Tabela 1. Tipovi binarnih interakcija pri deaktivaciji katalizatora [1]  
Table 1. Types of binary interactions at catalyst deactivation [1]

Tip nelinearnog stadijuma	Uticaj reagenata na aktivne centre	Transformacija aktivnih centara	Transformacija površinske strukture
Adsorpcija na dva centra $A + 2Z = \boxed{PZ}_2$	1 molekul blokira 2 aktivna centra	2 aktivna centra u 2 neaktivna	Formiranje strukture
Površinska „dimerizacija“ $AZ + BZ = \boxed{P_2Z} + Z$	2 molekula blokiraju 1 aktivni centar	2 aktivna centra u 1 neaktivni	Proširenje strukture
Površinsko „disproporcioniranje“ $AZ + BZ = \boxed{PZ} + CZ$	1 molekul blokira 1 aktivni centar	2 aktivna centra u 1 neaktivni	Promena strukture

Fazne transformacije i difuzija jona u aktivnoj komponenti igraju posebnu ulogu u reaktorima sa fluidizovanim slojem. Prvo, fluidizovani sloj sa unutrašnjom ili spoljašnjom cirkulacijom katalizatora je najbolja opcija za cikličke procese sa naizmeničnom reakcijom i regeneracijom katalizatora. Drugo, zbog haotičnog kretanja čestica katalizatora u fluidizovanom sloju, reakcija se odvija u nestacionarnim uslovima, što je često optimalno za selektivnost mnogih reakcija, na primer parcijalne oksidacije.

Odgovarajuća istraživanja su sprovedena na bazi sledećeg modela za proizvoljnu reakciju prvog reda na oksidnim katalizatorima [1,11]:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial z} = \frac{1}{Pe_k} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial z^2} + \frac{\tau_k}{\Psi_L^2} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \xi^2}, \quad Pe_k = Hu_k/D_k \quad (14)$$

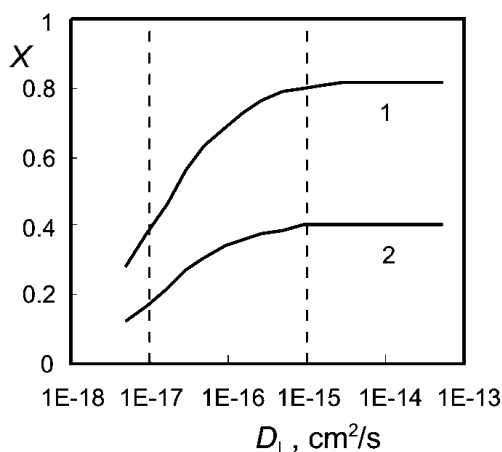
$$\frac{\partial x}{\partial z} = Nu(y-x), \quad Nu(y-x) = \tau_r k_p y \sigma_s(z) \quad (15)$$

$$\underline{z=0}: \frac{d\sigma}{dz} = Pe_k(\sigma - \sigma_0(\xi)), \quad \underline{z=1}: \frac{d\sigma}{dz} = 0 \quad (16)$$

$$\underline{\xi=0}: \frac{d\sigma}{d\xi} = 0, \quad \underline{\xi=1}: \frac{d\sigma}{d\xi} = -\Psi_L^2 \sigma_s y \quad (17)$$

Jednačina (14) opisuje profil stepena oksidacije  $\sigma(z, \xi)$  duž visine sloja,  $z$ , i dubine kristalita,  $\xi$ . Jednačine (15) predstavljaju koncentracije reagensa u fazi mehurića,  $x$ , i katalizatora,  $y$ .

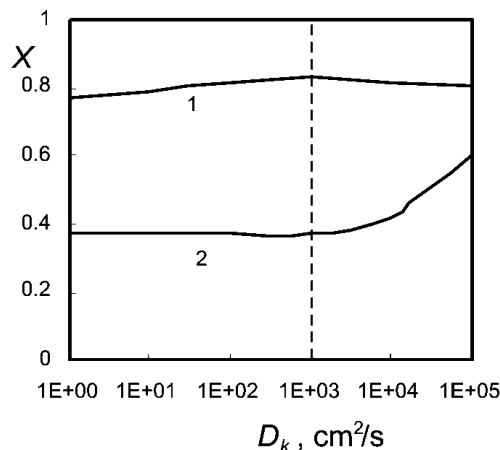
Opseg koeficijenta difuzije jona,  $D_L$ , u kojem ona utiče na konverziju u reaktoru (slika 3),  $D_L = 10^{-17} \div 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ , skoro je isti kao i za pojedini kristalit (slika 2). On je karakterističan za okside poput  $V_2O_5$ ,  $CoO$ ,  $CeO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $Cr_2O_3$  [10].



Slika 3. Konverzija u zavisnosti od difuzije jona u kristalitu [1]. 1 -  $L = 4 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ,  $k_{xy} = 1 \times 10^{-9} \text{ cm/s}$ ; 2 -  $L = 2 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ,  $k_{xy} = 2 \times 10^{-9} \text{ cm/s}$ .

Figure 3. Conversion vs. ions diffusivity [1]. 1 -  $L = 4 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ,  $k_{xy} = 1 \times 10^{-9} \text{ cm/s}$ ; 2 -  $L = 2 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ,  $k_{xy} = 2 \times 10^{-9} \text{ cm/s}$ .

U slučaju velike mobilnosti jona ( $D_L \geq 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) intenzitet mešanja čestica u fluidizovanom sloju,  $D_k$ , slabo utiče na efektivnost procesa (slika 4, kriva 1). Pri maloj mobilnosti jona ( $D_L \leq 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) neophodan je veći intenzitet mešanja ( $D_k \geq 10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) za postizanje veće konverzije (slika 4, kriva 2).



Slika 4. Konverzija u zavisnosti od difuzije čestica katalizatora u sloju [1]. 1 -  $D_L = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Nu = 6$ ; 2 -  $D_L = 5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Nu = 1,2$ .

Figure 4. Conversion vs. particles diffusivity [1]. 1 -  $D_L = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Nu = 6$ ; 2 -  $D_L = 5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Nu = 1.2$ .

Uticaj mobilnosti jona na dinamiku rada katalizatora je ilustrovan primerima procesa oksidacije i dehidrogenovanja [1,10-12], a takođe i polimerizacije [9].

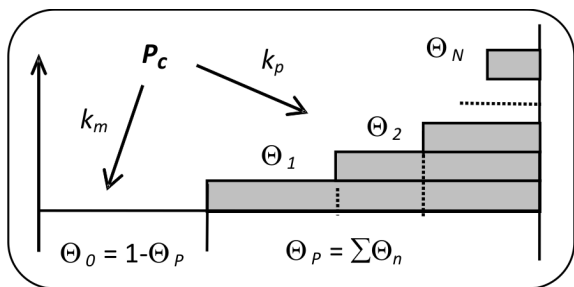
## DEAKTIVACIJA KOKSOM

Stvaranje ugljeničnih naslaga na površini katalizatora je glavni uzrok njihove deaktivacije u industrijskim procesima. Skoro svi rafinerijski i petrohemijski procesi su praćeni koksovanjem katalizatora. U procesu katalitičkog krekinga (FCC), oko 5% ulazne sirovine se pretvara u koks, što iznosi više od 15 miliona tona naftnih derivata godišnje samo u SAD [14]. To znači da u reaktorima FCC postrojenja u SAD godišnje se pretvara u koks (a posle se u regeneratorima spaljuje) toliko nafte koliko se prerađuje u Srbiji za tri godine.

Koks stvara na aktivnoj površini katalizatora (u porama) trodimenzionalne strukture, koje se razlikuju sastavom ( $C_xH_y$ ) i lokalizacijom. Deaktivacija aktivnog centra nastaje već prilikom stvaranja prvog monosloja koks, ali njegovo nagomilavanje se nastavlja stvaranjem višeslojnih struktura. Zbog toga uspostavljanje veza između aktivnosti,  $a$ , i koncentracije koks,  $c_c$ , jeste ključni problem kinetike deaktivacije katalizatora koksom. U literaturi se često koriste linearna i eksponencijalna zavisnosti (18), ali one se odnose samo na jednostavno monoslojno i neselektivno (totalno) koksovanje:

$$a = 1 - \gamma c_c, \quad a = \exp(-\gamma c_c) \quad (18)$$

Mehanizam višeslojnog stvaranja koksa je predložen u literaturi [1,15] na osnovu šeme 1.



Šema 1. Koksovanje oksidnih katalizatora [1,15].  $P_c$  – ugljovodoniok kao izvor koksa.  
Scheme 1. Poly-layer coking of oxide catalysts [1,15].  $P_c$  – hydrocarbon as a source of coke.

Odgovarajuće jednačine koje povezuju  $a$  i  $c_c$  imaju dva oblika [15]:

a) beskonačan broj slojeva:

$$\frac{c_c}{c_m} = (1 - \varphi)(1 - a) - \varphi \ln a \quad (19)$$

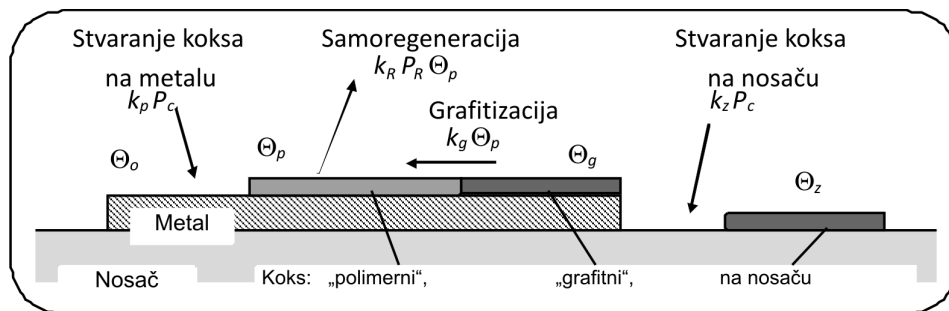
b) konačan broj slojeva:

$$\frac{c_c}{c_{max}} = 1 - \frac{c_m}{c_{max}} a - \left(1 - \frac{c_m}{c_{max}}\right) a^\varphi \quad (20)$$

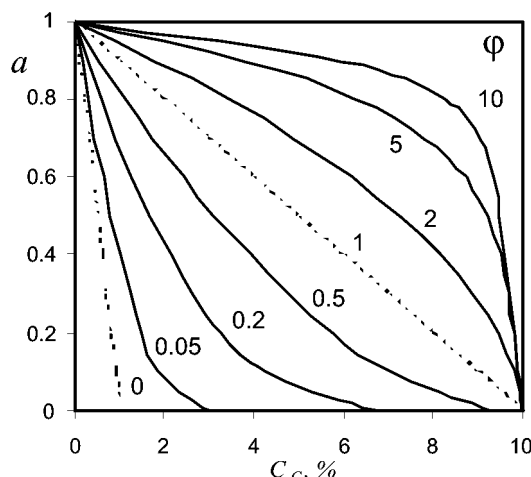
Grafički prikaz ovih zavisnosti je dat na slici 5, a njihovo izvođenje i primena za kinetiku deaktivacije je ilustrovano u literaturi za oksidne katalizatore (slika 6) [15] i zeolite [17].

Još složenija je veza između aktivnosti i koncentracije koksa u slučaju katalizatora na nosaču, gde se formiraju nekoliko tipova koksa zbog bifunkcionalne prirode katalizatora. To se najbolje vidi na primeru katalizatora reforminga benzina (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Odgovarajući mehanizam (šema 2) je predložen u literaturi [1,4,16].

Glavne osobenosti mehanizma su: formiranje tri tipa koksa („polimerni“, „grafitni“, na nosaču), samoregeneracija disperznih čestica metala pomoću vodonika i grafitizacija „polimernog“ koksa.



Šema 2. Koksovanje katalizatora platforminga [1,16].  
Scheme 2. Coking of naphtha reforming catalyst [1,16].



Slika 5. Zavisnost relativne aktivnosti od koncentracije koksa [14,15]. Jednačina (20),  $\varphi = k_p/k_m$ .  
Figure 5. Activity as a function of the coke concentration [14,15]. Equation (20),  $\varphi = k_p/k_m$ .

Izvedene su jednačine za svaki tip aktivnih centara. Na primer, za „metalne centre“ koji su odgovorni za reakcije hidrogenovanja–dehidrogenovanja, važi jednačina [16]:

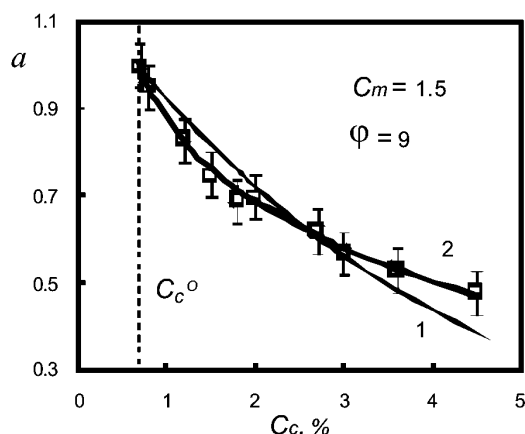
$$\frac{a - a_s}{1 - a_s} = \left(1 - \frac{c_c}{c_{max}}\right)^{\frac{\varphi_1}{1 - a_s}}, \quad \varphi_1 = \frac{k_m c_{max}}{k_z c_m} \quad (21)$$

Takođe je veoma važan model dinamike nagomilavanja koksa, naročito za prognoziranje režima spaljivanja koksa u periodu regeneracije katalizatora. U te svrhe, na bazi šeme 2, izvedene su jednačine dinamike stvaranja „polimernog“,  $c_p$ , i ukupnog,  $c_c$ , koksa na katalizatoru [16]:

$$c_p = \frac{c_s}{1 - \alpha/\beta} (e^{-\alpha t} - e^{-\beta t}) \quad (22)$$

$$c_c = \frac{c_m}{1 - \gamma/\beta} (e^{-\gamma t} - e^{-\beta t}) + \gamma c_{max} (1 - e^{-\gamma t}) \quad (23)$$

Ovde  $c_s$  odgovara  $a_s$ , a parametri  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  su proporcionalni brzinama grafitizacije ( $\alpha \sim k_g/c_m$ ), koksovanja metala ( $\beta \sim k_p p_c/c_s$ ) i koksovanja nosača ( $\gamma \sim k_z p_c/c_{max}$ ).



Slika 6. Zavisnost relativne aktivnosti od koncentracije koka [15]. Izomerizacija heptana. 1 – jednačina (18b), 2 – jednačina (19).

Figure 6. Activity as a function of the coke concentration in heptane isomerization [15]; 1 – equation (18b), 2 – Equation (19).

Jednačine (22) i (23) dobro se slažu sa eksperimentalnim podacima, što pokazuje slika 7.

### Ispitivanje deaktivacije

Vreme eksploatacije (rada) mnogih katalizatora u industriji dostiže nekoliko meseci, pa čak i godina. Zbog toga nije moguće sprovoditi ispitivanje njihove stabilnosti u realnom vremenu. Jedina moguća metoda upoređivanja i odabiranja katalizatora jeste testiranje u krutim veštačkim uslovima ubrzane deaktivacije.

Osnovni zahtevi za takva ispitivanja su sledeći [1,18]:

1. Ubrzanje deaktivacije mora biti značajno da bi skratilo vreme testiranja na 1–2 nedelje.
2. Stanje i struktura aktivnih centara treba da odgovaraju stanju u industrijskim uslovima.
3. Povećanje brzine deaktivacije ne sme da menja

njene uzroke.

Neophodno je pravilno izabrati uslove takvih testiranja, a takođe korektno obraditi njihove rezultate. Dokazano je da jedno i drugo zavise ne samo od prirode i kinetike deaktivacije, nego i od kinetike osnovne katalitičke reakcije i od tipa reaktora za ispitivanje katalizatora [1,18,19].

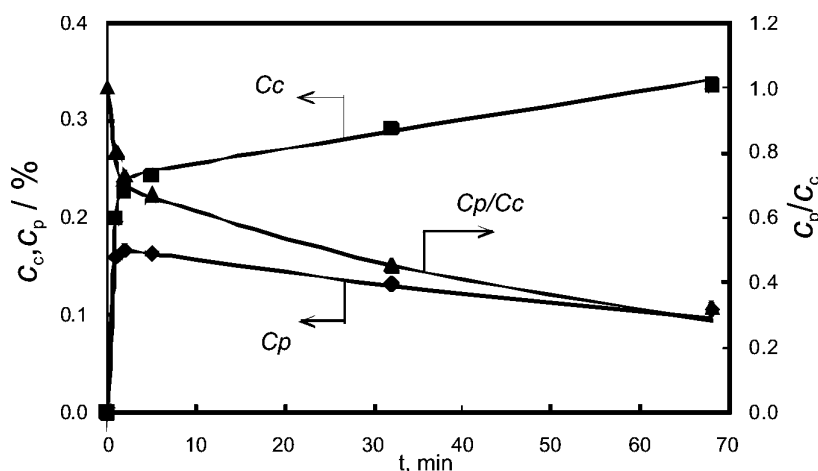
Najjednostavniji primeri su navedeni u tabeli 2 za reakcije nultog, prvog i drugog reda u bezgradijentnom reaktoru sa idealnim mešanjem (RIM) i u integralnom reaktoru sa idealnim potiskivanjem (RIP).

Mnogi prilikom obrade eksperimenata relativnu aktivnost katalizatora,  $a = r/r^0$ , izražavaju kao odnos trenutne i početne konverzije,  $a = X/X^0$ , ili prinosa. Formule u tabeli 2 eksplicitno pokazuju da je to tačno samo za reakcije nultog reda, koje skoro i ne postoje u industrijskim procesima. U većini slučajeva zavisnosti aktivnosti od merljivih pokazatelja (konverzija, prinos, produktivnost) mnogo su složenije. One moraju biti izvedene uzimajući u obzir ne samo kinetiku reakcije, već i kinetiku deaktivacije.

Pokazano je da korišćenje pogrešnih formula za aktivnost vodi ka pogrešnoj interpretaciji uzroka deaktivacije i ka greškama u proceni brzine deaktivacije i do pet puta [18].

U složenim procesima sa više reakcija, koje se odvijaju na različitim aktivnim centrima, nije moguće izvesti jednostavne formule. Tada je neophodno koristiti izvorni sistem diferencijalnih jednačina masenog bilansa i deaktivacije.

Na primer, proces reforminga primarnog benzina uključuje reakcije hidrokrekinga, ciklizacije, izomerizacije, dehidrogenovanja između skoro 100 jedinjenja. Za ispitivanje katalizatora često se koristi *n*-heptan kao modelna sirovina. Reforming heptana može biti predstavljen pojednostavljenom šemom 3 sa devet osnovnih reakcija i sa tri tipa aktivnih centara [1,20–22].





Slika 7. Dinamika rasta koncentracije koka [16].  $c_p$  – polimerni koks na metalu;  $c_c$  – ukupni koks. Tačke – eksperiment; linije – jednačine (22) i (23).

Figure 7. Coke concentration dynamics [16].  $c_p$  – polymeric coke on metal;  $c_c$  – overall coke. Points – experiment; lines – equations (22) and (23).

Tabela 2. Uticaj tipa reaktora i kinetike reakcije [1,18,19] ( $k$  – konstanta brzine reakcije;  $\tau$  – vreme kontakta;  $c_A^0$  – koncentracija na ulazu;  $x, X$  – konverzija u sloju katalizatora i na izlazu;  $X^0$  – početna konverzija pri  $t = 0$ ;  $z$  – dužina sloja katalizatora;  $\langle a \rangle$  – srednjeintegralna aktivnost sloja)

Table 2. Influence of type of reactor and reaction kinetics [1,18,19] ( $k$  – reaction rate constant;  $\tau$  – contact time;  $c_A^0$  – inlet concentration;  $x, X$  – conversion in the catalyst bed and at the outlet;  $X^0$  – conversion at  $t = 0$ ;  $z$  – length of the catalyst layer;  $\langle a \rangle$  – average integral activity of a bed)

Reakcija A → B	Nultog reda	Prvog reda	Drugog reda
Brzina reakcije	$r = ka$	$r = kc_A a$	$r = kc_A^2 a$
Reaktor sa idealnim mešanjem – RIM			
 Konverzija	$X = k\tau a/c_A^0$	$X = k\tau(1-X)a$	$X = k\tau a^0(1-X)^2 a$
Aktivnost	$a = \frac{X}{X^0}$	$a = \frac{1-X^0}{X^0} \frac{X}{1-X}$	$a = \frac{(1-X^0)^2}{X^0} \frac{X}{(1-X)^2}$
Reaktor sa idealnim potiskivanjem – RIP			
 Konverzija	$\frac{dx}{dz} = \frac{k\tau}{c_A^0} a$	$\frac{dx}{dz} = k\tau(1-x)a$	$\frac{dx}{dz} = k\tau c_A^0(1-x)^2 a$
Aktivnost	$\langle a \rangle = \frac{X}{X^0}$	$\langle a \rangle = \frac{\ln(1-X)}{\ln(1-X^0)}$	$\langle a \rangle = \frac{1-X^0}{X^0} \frac{X}{1-X}$

U šemi 3: n-P – normalni parafini (heptan), i-P – isoparafini (izo-C<sub>7</sub>), N<sub>5</sub>, N<sub>6</sub> – nafteni (alkilciklopentani N<sub>5</sub>, i metilcikloheksani N<sub>6</sub>), Ar – aromati (toluol), G – gas (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Pt<sup>0</sup> – centri „metalne“ platine, Pt<sup>+</sup> – centri „jonske“ platine, KC – kiseli centri nosača.

Jednačine brzine reakcija su [1,20]:

$$\begin{aligned}
 r_1^0 &= k_1 Y_{n-P} \varphi_1, r_2^0 = k_2 Y_{i-P} \varphi_2 \\
 r_3^0 &= k_3 Y_{i-P} \varphi_3, r_4^0 = k_4 Y_{N_5} \varphi_4 / D \\
 r_5^0 &= k_5 Y_{n-P}, r_6^0 = k_6 Y_{n-P} / D \\
 r_7^0 &= k_7 Y_{i-P}, r_8^0 = k_8 Y_{i-P} / D, r_9^0 = k_9 Y_{N_6}
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

$$D = 1 + bY_A$$

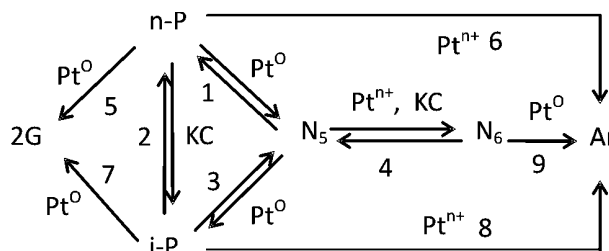
$$\varphi_1 = 1 - Y_{N_5} p_{H_2} / Y_{n-P} K_{P1}, \varphi_2 = 1 - Y_{i-P} / Y_{n-P} K_{P2}$$

$$\varphi_3 = 1 - Y_{N_5} p_{H_2} / Y_{i-P} K_{P3}, \varphi_4 = 1 - Y_{N_6} / Y_{N_5} K_{P4}$$

gde su:  $\varphi_j$  – parametri reverzibilnosti,  $K_{Pj}$  – konstante ravnoteže,  $p_{H_2}$  – pritisak vodonika.

Pri ispitivanju katalizatora u protočnom integralnom izotermičkom reaktoru, jednačine masenog bilansa za nabrojane komponente su sledeće [1]:

$$\begin{aligned}
 \gamma \frac{dY_{n-P}}{d\tau} + Y_{n-P} \frac{d\gamma}{d\tau} &= -r_2^0 a_z - (r_1^0 + r_5^0) a_x - r_6^0 a_y \\
 \gamma \frac{dY_{i-P}}{d\tau} + Y_{i-P} \frac{d\gamma}{d\tau} &= r_2^0 a_z - (r_3^0 + r_7^0) a_x - r_8^0 a_y \\
 \gamma \frac{dY_{N_5}}{d\tau} + Y_{N_5} \frac{d\gamma}{d\tau} &= (r_1^0 + r_3^0) a_x - r_4^0 a_y \\
 \gamma \frac{dY_{N_6}}{d\tau} + Y_{N_6} \frac{d\gamma}{d\tau} &= r_4^0 a_y - r_9^0 a_x \\
 \gamma \frac{dY_A}{d\tau} + Y_A \frac{d\gamma}{d\tau} &= r_9^0 a_x + (r_6^0 + r_8^0) a_y \\
 \gamma \frac{dY_G}{d\tau} + Y_G \frac{d\gamma}{d\tau} &= 2(r_5^0 + r_7^0) a_x
 \end{aligned}
 \tag{25}$$



Šema 3. Uloga aktivnih centara u katalizatorima procesa platforminga [1,20-22].

Scheme 3. Roles of active centers in naphtha reforming catalyst [1,20-22].

Jednačina za relativni broj molova smeše,  $\gamma$  je:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = (r_5^0 + r_7^0) a_x \tag{26}$$

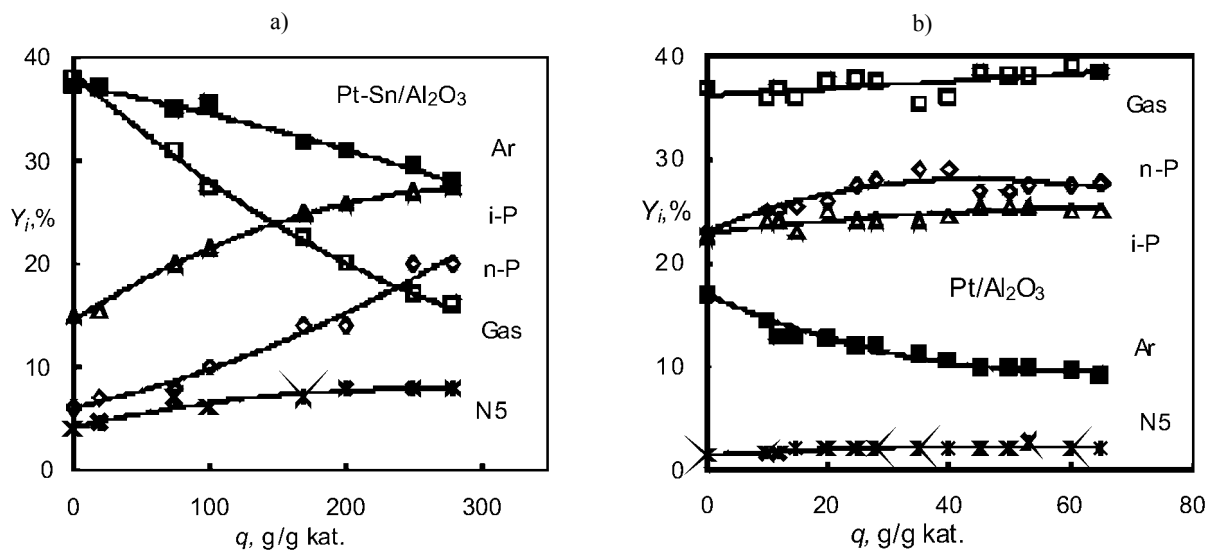
Jednačine za deaktivaciju (aktivnosti centara Pt<sup>0</sup> –  $a_x$ , Pt<sup>+</sup> –  $a_y$ , KC –  $a_z$ ) jesu:

$$\begin{aligned}
 \frac{da_x}{dq} &= -k_{Dx} \frac{Y_{N_5} Y_A}{p_H} \frac{a_x - a_{xS}}{1 - a_{xS}} \\
 \frac{da_y}{dq} &= -k_{Dy} \frac{Y_{N_5}^2}{p_H} \frac{a_y - a_{yS}}{1 - a_{yS}} \\
 \frac{da_z}{dq} &= -k_{Dz} Y_{N_5} a_z
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

gde su:  $Y_i$  – molski udeo  $i$ -te komponente;  $\gamma = \sum n_i / \sum n_i^0$  – relativni broj molova ugljovodonika;  $\tau = 3600 / V_L$  – vreme kontakta;  $q = V_L t$  – količina prerađene sirovine.

Na slici 8 prikazani su rezultati testiranja katalizatora reforminga heptana kao i rezultati obrade eksperimenata pomoću modela (24)–(27). Putem fitovanja eksperimentalnih podataka određuju se konstante brzine re-





Slika 8. Promena sastava produkta reforminga ( $Y_i$ ) zbog deaktivacije katalizatora [1,21]; a) Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (550 °C), b) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (520 °C). Tačke – eksperiment; linije – proračun, jednačine (24–27).

Figure 8. Changing in reforming products ( $Y_i$ ) caused by catalyst deactivation [1,21]; a) Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (550 °C), b) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (520 °C). Points – experiment; lines – equations (24–27).

akcija,  $k_j$ , i deaktivacije,  $k_{Dx}$ ,  $k_{Dy}$ ,  $k_{Dz}$ ,  $a_{xS}$ ,  $a_{yS}$ , koje omogućavaju optimizaciju procesa i prognoziranje rada katalizatora [20,21].

Opisani pristup proučavanju kinetike i mehanizama deaktivacije, kao i testiranju stabilnosti katalizatora autor je primenjivao prilikom razrade i usavršavanja katalizatora i procesa reforminga [21], dehidrogenovanja parafina i olefina (Patenti SSSR br. 645354, 710627), izomerizacije parafina i olefina (Patent RF br. 2135443), oksidacije alkilaromatskih jedinjenja [1], procesa hidrodearomatizacije naftnih derivata (Patent RF br. 2081150) [23,25], procesa Zeoforming [17,24], itd.

### Zahvalnica

Autor se zahvaljuje Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije za finansijsku podršku ovom radu u okviru projekta br. OI-142024 „Katalizom do zelene hemije“.

### Spisak simbola

- $a = r/r^0$  – relativna aktivnost katalizatora  
 $a_S$  – stacionarna, residualna ili preostala aktivnost  
 $c_i$  – koncentracije reagensa  
 $c_c$  – koncentracija koksa  
 $c_m$  – koncentracija koksa u monosloju  
 $c_{max}$  – maksimalna koncentracija koksa  
 $c_p$  – koncentracija „polimernog“ koksa  
 $D_L$  – koeficijenti difuzije jona u kristalitu  
 $D_k$  – koeficijenti difuzije čestica u fluidizovanom sloju  
 $k_m$  – konstanta stvaranja monoslojnog koksa  
 $k_p$  – konstanta stvaranja višeslojnog koksa  
 $z = h/H$  – relativna koordinata sloja katalizatora  
 $Nu$  – parametar Nusselta  
 $Pe_k$  – parametar Pecleota za fluidizovani sloj

- $r, r^0$  – trenutna i početna brzina reakcije  
 $r_D, r_R$  – brzine deaktivacije i samoregeneracije  
 $w_j = r_j/\Theta_j$  – težina stadijuma (weight of stage) u mehanizmu reakcije  
 $t, T$  – vreme i temperatura  
*Grčki simboli*  
 $\alpha, \beta, \gamma$  – parametri jednačina koksovanja  
 $\sigma = [O]/[O]_{max}$  – stepen oksidacije aktivne faze katalizatora  
 $\xi = l/L$  – relativna koordinata kristalita aktivne faze  
 $\Theta_j$  – koncentracije intermedijera na površini katalizatora (pokrivenost)  
 $\Theta_D$  – deaktivirani deo aktivnih centara ili površine  
 $\tau$  – vreme kontakta  
 $\tau_k$  – vreme zadržavanja katalizatora u fluidizovanom sloju  
 $\Psi_L$  – parametar Thiele za kristalit.

### LITERATURA

- [1] Н.М. Островский – Кинетика дезактивации катализаторов (монографија). Москва, Наука, 2001, с. 364.
- [2] Н.М. Островский, Автономные кинетические модели дезактивации катализаторов – Химическая кинетика в катализе: Теоретические проблемы, (zbornik), Черногловка, 1985, с. 143–150.
- [3] N.M. Ostrovskii, G.S. Yablonskii, Kinetic equation for catalyst deactivation, React. Kinet. Catal. Lett. **39** (1989) 287–292.
- [4] N. Ostrovskii, Catalyst deactivation kinetics. A rigorous approach, New Challenges in Catalysis II (zbornik), Belgrade, 1998, pp. 99–108.
- [5] N.M. Ostrovskii, Nonlinear phenomena and mechanisms of catalyst deactivation, Physical Chemistry 2004 (Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf.), Belgrade, 2004, Vol. 1, pp. 195–200.
- [6] N.M. Ostrovskii, General equation for linear mechanisms of catalyst deactivation, Chem. Eng. J. **120** (1) (2006) 73–82.

- [7] N.M. Ostrovskii, Catalyst deactivation with residual activity, ChemReactor-17 (Proc. 17<sup>th</sup> Int. Conf.) Athenes-Crete, 2006, p. 66–67.
- [8] N.M. Ostrovskii, Catalytic reaction dynamics caused by ions mobility in solids, Physical Chemistry 2006 (Proc. 8<sup>th</sup> Int. Conf.). Belgrade, 2006, Vol. 1, pp. 138–143.
- [9] N.M. Ostrovskii, F. Kenig, About mechanism and model of deactivation of Ziegler–Natta polymerization catalysts, Chem. Eng. J. **107** (1–3) (2005) 73–77.
- [10] N.M. Ostrovskii, S.I. Reshetnikov, The influence of oxygen mobility in solid catalyst on transient regimes of catalytic reaction, Chem. Eng. J. **107** (1–3) (2005) 141–146.
- [11] O.A. Махоткин, Н.М. Островский, Ю.И. Кузнецов, М.Г. Слинко, Влияние переноса кислорода в объеме твердой фазы катализатора на процессы в псевдооживленном слое, Доклады Академии наук СССР, **249** (2) (1979) 403–406.
- [12] S.I. Reshetnikov, N.M. Ostrovskii, Mathematical modeling of the oxidative dehydrogenation of *n*-butane in a dual-reactor system, React. Kinet. Catal. Lett. **71** (1) (2000) 129–136.
- [13] S.I. Reshetnikov, N.M. Ostrovskii, E.A. Ivanov, Raising the selectivity of the unsteady-state oxidative dehydrogenation of *n*-butane in a two-reactor system with a circulating catalyst, Theor. Found. Chem. Eng. **36** (1) (2002) 80–85.
- [14] N.M. Ostrovskii, Catalyst coking – from a damage to nano-technology, Physical Chemistry 2008 (Proc. 9<sup>th</sup> Int. Conf.). Belgrade, 2008, Vol. 1, pp. 128–135.
- [15] N.M. Ostrovskii, New models of catalyst deactivation by coke. 1. Multilayer coke formation *via* the consecutive mechanism, Kinet. Catal. **42** (3) (2001) 317–325.
- [16] N.M. Ostrovskii, New models of catalyst deactivation by coke. 2. Coking of supported platinum catalysts, Kinet. Catal. **42** (3) (2001) 326–333.
- [17] N.M. Ostrovski, S.A. Rovenskaja, G.V. Echevski, Aromatization of light naphtha fractions on zeolites. 3. Model of coke formation, Chem. Ind. Chem. Eng. Q. **13** (2) (2007) 51–54.
- [18] N.M. Ostrovskii, Problems in the study of catalyst deactivation kinetics, Kinet. Catal. **46** (5) (2005) 693–704.
- [19] Н.М. Островский, Определение кинетических параметров дезактивации катализаторов, Методы исследования кинетики каталитических реакций. Ред. В.Н. Пармон, Новосибирск, 2000, с. 127–163.
- [20] Н.М. Островский, Проблемы испытания и прогнозирования срока службы катализаторов, Химическая промышленность, No. 6 (1997) 61–72.
- [21] Н.М. Островский, А.С. Белый, Опыт моделирования процесса риформинга бензинов. Термостатика, кинетика, дезактивация, конструирование катализаторов, Химическая промышленность, No.8 (1999) 52–59.
- [22] N.M. Ostrovski, An experience of catalyst design using mathematical modeling, Chem. Ind. Chem. Eng. Q. **12** (3) (2005) 187–194.
- [23] N.M. Ostrovskii, K.S. Gulyaev, A.N. Startsev, O.A. Reutova – Dynamics of active sites transformation in HDS-HDA catalyst, Canad. J. Chem. Eng. **74** (1996) 935–940.
- [24] S.A. Rovenskaya, N.M. Ostrovski, Modeling of the aromatization of gasoline fractions on zeolites under conditions of catalyst deactivation, Theor. Found. Chem. Eng. **42** (5) (2008) 643–649.
- [25] N.M. Ostrovskii, J. Wood, in Finely Dispersed Particles: Micro-, Nano-, and Attoengineering, A.M. Spasic, J.-P. Hsu (Eds.), Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2006, pp. 601–640.

**SUMMARY****CATALYST DEACTIVATION: MECHANISMS, KINETICS, TESTING**

Nickolay M. Ostrovskii

Hipol a.d., Odžaci, Serbia

(Review paper)

The aim of this review was to demonstrate the author's contribution to theory and practice in catalyst deactivation, which is one of vital problems of industrial catalysis. The most important result is the method to derive the equations of catalyst deactivation kinetics, based on quasi-steady state principle. General equations for any linear and for majority of nonlinear mechanisms were derived. New equations of catalyst deactivation by coke were proposed. The dynamics of catalyst activation–deactivation caused by ions diffusion in active component has been studied. Besides, the influence of reagent capillary condensation upon catalytic reactions, including deactivation, was studied. Reaction and deactivation kinetics, as well as modeling and optimization of several industrial processes were carried out.

Ključne reči: Deaktivacija katalizatora • Kinetika • Mehanizmi • Testiranje

Key words: Catalyst deactivation • Kinetics • Mechanisms • Testing