

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”**

ХІМІКО -ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

**КАФЕДРА ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН
ТА ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ**

"На правах рукопису"
УДК 541.128:541.1:665.65

«До захисту допущено»
В.о. завідувача кафедри

Толстопалова Н.М.
(ініціали, прізвище)

_____ (підпис)

“ ” _____ 2017 р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальності 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин
(код та назва спеціальності)

на тему: Вплив коксових відкладень на особливості перебігу вуглеводнених
перетворень

Виконала: студентка 6 курсу, групи ХН_51м
(шифр групи)

Ганзюк Оксана Володимирівна _____
(підпис)

Науковий керівник к.т.н., доц. Концевой А.Л.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) _____
(підпис)

Консультант _____
(назва розділу) _____ (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) _____
(підпис)

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) _____
(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2017

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

Факультет хіміко-технологічний

(повна назва)

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології

(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин

(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

(підпис)

(ініціали, прізвище)

«___» _____ 20__ р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту**

Ганзюк Оксана Володимирівна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Вплив коксових відкладень на особливості перебігу вуглеводнених перетворень

науковий керівник дисертації к.т.н., доц. Концевой А.Л.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “___” _____ 201__ року №___

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження коксові відкладення сформовані в карбоній-йонних реакціях на цеолітних каталізаторах.

4. Предмет дослідження каталітичні характеристики закоксованих цеолітних каталізаторів.

5. Перелік питань, які потрібно розробити синтезувати каталізатори крекінгу, диспропорціонування та алкілування, освоїти лабораторні установки тестування зразків каталізаторів, вивчити синтезовані зразки в карбоній-йонних реакціях.

6. Перелік ілюстративного матеріалу презентація: предмет і об'єкт дослідження, основні методики, результати експерименту та їх математична обробка, висновки.

7. Перелік публікацій дві тези доповіді на міжнародних конференціях

8. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка

Студент

(підпис)

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 121 стор., 17 рис., 8 табл., 2 додатки, 225 посилань.

Об'єкт дослідження – коксові відкладення, сформовані в карбоній-йонних реакціях на цеолітних каталізаторах.

Предмет дослідження – каталітичні властивості закоксованих цеолітних каталізаторів.

Мета роботи: вивчення впливу вуглецевих відкладень в цеолітних каталізаторах на їх стабільність, активність та селективність у перетворенні вуглеводнів в реакціях крекінгу олефінів, диспропорціонування та метилування толуолу.

Метод дослідження – експериментальний, що включає дискретно-послідовне мікроокиснення коксу, каталітичний метод у мікроімпульсному і проточному режимах, хроматографічний аналіз, низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту, метод термічного аналізу.

Синтезовано на основі цеолітів типу H-ЦВМ каталізатори крекінгу олефінів і алкілування толуолу метанолом з активною і з дезактивованою зовнішньою поверхнею цеолітних мікрочисталів і каталізатори диспропорціонування толуолу, модифіковані закоксуванням *in situ*.

Встановлено позитивний вплив дезактивації зовнішньої поверхні цеолітів типу X на тривалість їх роботи в реакціях крекінгу 1-пентену і метилування толуолу. Ефект пояснено обмеженням зовнішньоповерхневого закоксування.

Зроблено висновок, що закоксування вуглеводнями, які модифікують переважно внутрішній об'єм і вхідні отвори пор, збільшує *пара*-селективність H-ЦВМ у диспропорціонуванні толуолу.

Проведено оптимізацію процесу закоксування каталізаторів диспропорціонування толуолу.

ЦЕОЛІТ, КАТАЛІЗАТОР, ДЕЗАКТИВАЦІЯ, КОКС, КРЕКІНГ, ПАРА-ДИСПРОПОРЦІОНУВАННЯ, В БІЧНИЙ ЛАНЦЮГ МЕТИЛУВАННЯ, ПРЕЦИЗІЙНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка: 121 с., 17 рис., 8 табл., 2 приложения, 225 ссылок.

Объект исследования – коксовые отложения, сформированные в карбоний-ионных реакциях на цеолитных катализаторах.

Предмет исследования – каталитические свойства закоксованных цеолитных катализаторов.

Цель работы: изучение влияния углистых отложений в цеолитных катализаторах на их стабильность, активность и селективность в превращении углеводородов в реакциях крекинга олефинов, диспропорционирования и метилирования толуола.

Метод исследования – экспериментальный, включающий дискретно-последовательное микроокисление кокса, каталитический метод в микроимпульсном и проточном режимах, хроматографический анализ, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, метод термического анализа.

Синтезировано на основе цеолитов типа H-ЦВМ катализаторы крекинга олефинов и алкилирования толуола с активной и с дезактивированной внешней поверхностью цеолитных микрокристаллов, катализаторы диспропорционирования толуола, модифицированные закоксованием *in situ*.

Установлено положительное влияние дезактивации внешней поверхности цеолитов типа X на продолжительность их работы в реакциях крекинга 1-пентена и метилирования толуола. Эффект объяснено ограничением внешнеповерхностного закоксования.

Сделан вывод, что закоксования углеводородами, которые модифицируют преимущественно внутренний объем и входные отверстия пор, увеличивает пара-селективность H-ЦВМ в диспропорционировании толуола.

Проведена оптимизация процесса закоксования катализаторов диспропорционирования толуола.

ЦЕОЛИТ, КАТАЛИЗАТОР, ДЕЗАКТИВАЦИЯ, КОКС, КРЕКИНГ, ПАРА-ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ, В БОКОВУЮ ЦЕПЬ МЕТИЛИРОВАНИЕ, ПРЕЦИЗИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ABSTRACT

Explanatory note: 121 p., 17 figures, 8 tables, 2 applications, 225 references.

A research object is a coke deposits formed in carbon-ion reactions on zeolite catalysts.

A research subject is a catalytic properties of coke's zeolite catalysts..

The purpose of the work consists in the use of the reception of deactivation of the outer surface of the hydrocarbon compounds of the catalyst disproportionation of toluene to increase the para-selectivity to synthesize cracking catalysts based on zeolites H-ZSM type active and selective external surface deactivated zeolite microcrystals; alkylation catalysts based on zeolite type X active and selective external surface deactivated zeolite microcrystals.

The investigation is experimental, including discrete-successive coke microoxidation, catalytic method in micro pulse and flow mode, chromatographic analysis, low temperature adsorption/desorption of nitrogen, thermal analysis method.

The catalysts for the cracking of alkenes and the alkylation of toluene with active and deactivated external surfaces of zeolite microcrystals, the catalysts for the disproportionation of toluene, modified by coking in situ, were synthesized on the basis of zeolites type H-ZSM.

The positive effect of the deactivation of the external surface of zeolites of type X on the duration of their work in the reactions of cracking of 1 pentene and methylation of toluene was established. The effect is explained by the restriction of external coking.

It was concluded that coking by hydrocarbons, which mainly modifies the internal volume and pore inlet openings, increases the p-selectivity of the H-ZSM in the disproportionation of toluene.

Optimization of the coking process of the catalysts of the disproportionation of toluene has been carried out.

ZEOLITE, CATALYST, DEACTIVATION, COKE, CRACKING, PARA-DISPROPORTIONATION, SIDE-CHAIN METHYLATION, PRECISION METHODS OF RESEARCH

ЗМІСТ

Вступ.....	59
1 Огляд літератури.....	63
1.1 Кокс на кислотних цеолітних каталізаторах	64
1.1.1 Хімічна природа коксових відкладень.....	64
1.1.2 Фактори, що впливають на характер коксоутворення та природу коксових відкладень.....	69
1.1.3 Локалізація коксових відкладень в цеолітній структурі.....	75
1.1.4 Окиснення коксу на дезактивованих каталізаторах.....	80
1.2 Дезактивація зовнішньої поверхні цеолітних мікрокристалів	83
1.3 Пара-селективне диспропорціонування толуолу.....	87
1.3.1 Цеоліти типу MFI та їх структура.....	88
1.3.2 Закоксування як засіб покращення <i>пара</i> -селективності	90
1.4 Дезактивація каталізаторів алкілування толуолу метанолом в бічний ланцюг	93
2 Вихідні речовини та матеріали, синтез каталізаторів. Ошибка! Закладка не определена.	
2.1 Вихідні речовини та матеріали	Ошибка! Закладка не определена.
2.2 Синтез каталізаторів	Ошибка! Закладка не определена.
2.2.1 Синтез каталізаторів крекінгу на основі цеоліту Y Ошибка! Закладка не определена.	
2.2.2 Синтез каталізаторів крекінгу і диспропорціонування на основі цеоліту типу ЦВМ.....	Ошибка! Закладка не определена.
2.2.3 Синтез каталізаторів алкілування толуолу в бічний ланцюг ...	Ошибка! Закладка не определена.
2.2.3.1 Іонообмінне модифікування цеоліту X нітратом цезію.....	Ошибка! Закладка не определена.
2.2.3.2 Нанесення нітрату цезію на іонообмінну форму цеоліту X	Ошибка! Закладка не определена.
2.2.3.3 Модифікування цеоліту X гексафторсилікатом амонію.....	Ошибка! Закладка не определена.
3 Методи експериментального дослідження.....	Ошибка! Закладка не определена.
3.1 Метод дискретно-послідовного мікроокиснення коксу	Ошибка! Закладка не определена.

- 3.1.1 Опис установки **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.1.2 Робота на установці **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.2 Мікрокаталітичний крекінг 1-пентену **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.2.1 Опис установки **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.2.2 Робота на установці **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.3 Мікроімпульсне диспропорціонування толуолу... **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.3.1 Опис установки **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.3.2 Робота на установці **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.4 Алкілування толуолу метанолом у проточному режимі **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.4.1 Опис установки **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.4.2 Робота на установці **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.4.3 Хроматографічний аналіз продуктів реакції **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.5 Низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту... **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.6 Метод термічного аналізу TG-DTA.. **Ошибка! Закладка не определена.**
- 4 Кокс у реакціях крекінгу **Ошибка! Закладка не определена.**
- 4.1 Крекінг 1-гептену..... **Ошибка! Закладка не определена.**
- 4.2 Дезактивація цеоліту HY із селективно знекислотненою зовнішньою поверхнею в реакції крекінгу 1-пентену.... **Ошибка! Закладка не определена.**
- 5 Вплив коксу на *para*-селективність диспропорціонування толуолу **Ошибка! Закладка не определена.**
- 5.1 Диспропорціонування на закоксованих *in situ* каталізаторах **Ошибка! Закладка не определена.**
- 5.2 Оптимізація процесу закоксування Н-ЦВМ..... **Ошибка! Закладка не определена.**
- 6 Кокс на каталізаторах метилування толуолу в бічний ланцюг **Ошибка! Закладка не определена.**
- 6.1 Алкілування толуолу метанолом на каталізаторах вихідної і модифікованої основи..... **Ошибка! Закладка не определена.**
- 6.2 Структурно-адсорбційні характеристики каталізаторів **Ошибка! Закладка не определена.**

6.3	Термічний аналіз вихідних та дезактивованих зразків.....	Ошибка!
	Закладка не определена.	
7	Стартап-проект.....	Ошибка! Закладка не определена.
	Висновки.....	92
	Список використаної літератури.....	98
	Додаток А	110
	Додаток Б.....	118

ВСТУП

Каталіз є важливим розділом сучасної науки і вельми вагомим рушієм прогресу в технологічно розвинених країнах світу. Його роль в структурі світової економіки важко переоцінити. Згідно з матеріалами доповіді Американського хімічного товариства, близько 90 % промислово значущих хімічних процесів включають в себе каталітичні перетворення принаймні на одній із своїх стадій. Станом на 2008 рік прямий та опосередкований внесок каталізу у світовий ВВП оцінювався у 35 %, при чому основна частина цього внеску формувалася за рахунок виробництва високоенергетичних палив (бензину, дизпалива, водню тощо).

Як відомо, стабільність у роботі є однією з ключових, поруч з високою активністю та селективністю, вимог, які висуваються до ефективного промислового каталізатора. Дезактивація каталізатора, тобто втрата ним активності та/або зміна його селективності з часом, є вкрай небажаною, проте неминучою. Масштаб проблеми найкраще ілюструє той факт, що економічні втрати для промисловості, зумовлені необхідністю заміни дезактивованих каталізаторів та зупинки технологічного процесу, оцінюються багатьма мільярдами доларів щороку.

Час роботи каталізатора до дезактивації в різних процесах варіюється від лічених секунд, як у випадку цеолітвмісних каталізаторів крекінгу, до 5-10 років у випадку залізного каталізатора синтезу аміаку. Очевидно, що швидкість та характер дезактивації каталізатора є одним з ключових факторів, якими визначаються технологічне оформлення та економіка технологічного процесу в цілому. Це зумовлює пильну увагу як прикладної, так і фундаментальної науки до проблем дезактивації та регенерації каталізаторів.

Провідним фактором, що призводить до дезактивації твердих каталізаторів карбоній-йонних перетворень вуглеводневої сировини, є утворення та відкладання на активній каталітичній поверхні важких вуглецевмісних сполук – так званого коксу. Найбільш гостро проблема

деактивації каталізаторів внаслідок коксоутворення стоїть для процесів крекінгу нафтових фракцій, в яких, як вже наголошувалося, каталізатор втрачає активність за лічені секунди. Меншою мірою утворення коксу супроводжує процеси алкілування ароматики, ароматизації легких парафінів, ще меншою – ізомеризацію *n*-парафінів та диспропорціонування моноалкіл-ароматики до бензолу та діалкілароматики.

Як активність, так і селективність цеолітних каталізаторів значною мірою залежать від величини силікатного модуля, тобто співвідношення атомів кремнію і алюмінію в їх каркасі ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), оскільки дане співвідношення визначає максимальну іонообмінну ємність, термо- та кислотостійкість, гідрофобність, число й силу кислотних центрів Бренстеда. Можливості синтезу цеолітів із заданим силікатним модулем обмежені його порівняно низькими значеннями, зокрема, це стосується цеолітів типу фожазиту. Тому для збільшення величини силікатного модуля в синтезованих уже зразках застосовують численні процедури деалюмінівання, серед яких лише ізоморфне заміщення алюмінію атомами інших елементів теоретично не тягне за собою руйнування кристалічної структури з усіма позитивними наслідками, які з цього випливають.

Найбільш уживаними деалюмініуючими агентами для ізоморфного заміщення алюмінію кремнієм є тетрахлорид кремнію SiCl_4 та гексафторсилікат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Перший агент застосовують у паровій фазі в температурному діапазоні, залежно від типу цеоліту, 200-700 °C, другий – у водних розчинах при температурах до 100 °C.

Однак процедура регулювання силікатного модуля може охоплювати не весь мікрокристал цеоліту – значний інтерес становить селективна зміна співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ зовнішньої поверхні цеолітних кристалів як елемента, найдоступнішого для молекул реагуючих речовин, і, разом з тим, елемента, який не несе притаманних цеолітові молекулярно-ситових властивостей.

Незважаючи на незначну долю зовнішньоповерхневих (екстернальних) центрів у загальній кількості кислотних центрів, вони, в силу згаданої

підвищеної доступності для молекул реагуючих речовин, спричинюють як неселективний перебіг реакцій, так і, можливо, швидку дезактивацію каталізатора – останнє внаслідок посиленого зовнішньоповерхневого коксоутворення, в результаті чого настає закупорювання входів у цеолітні порожнини, і значний ресурс внутрішньопористої активності каталізатора залишається нереалізованим. А тому позбавлення цеолітних каталізаторів зовнішньоповерхневої кислотності, а отже й відповідної активності, може стати одним із шляхів підвищення їх ефективності у низці реакцій.

Проте кокс може відігравати не лише негативну, а й позитивну роль. Так, закоксування у жорстких умовах широко використовують як засіб поліпшення селективності за *n*-ізомерами твердих цеолітних каталізаторів перетворення моноалкілароматичних вуглеводнів до бензолу та діалкілароматики.

Залежно від природи дезактивуючого агента та умов дезактивації кокс може відкладатися як на зовнішній поверхні кристалів цеоліту, так і всередині цеолітних порожнин. Більшість авторів схильна вважати місцем локалізації корисних коксових відкладень саме зовнішню поверхню. Дезактивацією її стерично неселективних активних центрів пояснюють зростання *para*-селективності закоксованих зразків. Проте відомий є й інший погляд, згідно з яким саме дифузійні перешкоди всередині цеолітних каналів сприяють збільшенню виходу *n*-ізомеру ксилолу порівняно з іншими ізомерами: встановлено, що коефіцієнт дифузії *n*-ксилолу в каналах цеоліту H-MFI більш ніж на 3 порядки перевищує цей показник для *m*- та *o*-ізомерів.

Одним із недоліків селективності вважають зазначається зниження активності каталізаторів. Останнє спостерігається переважно для коксуєчих агентів із меншим ніж діаметр пор кінетичним діаметром молекул, оскільки в такому разі кокс відкладається переважно в обмеженому просторі цеолітних каналів і може блокувати значні ділянки активної поверхні цеоліту.

Проте, механістичним підходом не вичерпуються всі можливості пояснення впливу молекул коксу на активність і селективність каталізаторів. Продуктивним із цього погляду, на нашу думку, буде розгляд складу коксу, який також може впливати на перебіг реакції.

Різноманітні аспекти дезактивації цеолітних каталізаторів внаслідок коксоутворення, рівно як і природа та властивості утворюваних вуглецевих відкладень, є предметом незгасаючої уваги хімічної науки. А отже метою роботи є вивчення впливу різноманітних аспектів процесу формування коксу на цеолітних каталізаторах, його хімічного складу, властивостей, локалізації в цеолітній структурі на перебіг карбоній-іонних перетворень. Результатом таких досліджень можуть бути вказівки як щодо вдосконалення самих каталізаторів, так і до оптимізації умов реалізації технологічного процесу.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Каталітичні перетворення органічних сполук на кислотних цеолітах неодмінно супроводжуються утворенням та утриманням каталізатором важких побічних вуглецевмісних продуктів. Вуглецеві відкладення на цеолітних каталізаторах досліджували широке коло дослідників [1-24] з метою отримання інформації про їх кількість, склад і локалізацію. Ці продукти, поіменовані коксом, можуть як безпосередньо відкладатися та нашаровуватися на активних центрах поверхні, отруюючи їх, так і блокувати входи до цеолітних пор, відсікаючи таким чином від участі в каталізі основний, внутрішньопористий ресурс каталітичної активності цеоліту. І перший, і друге призводить до дезактивації каталізатора. Коксові відкладення не десорбуються за операційних умов процесу та являють собою суміш низьколетких, бідних воднем компонентів високої молекулярної маси [20].

Бауер та Карге в фундаментальному огляді [22] дають наступне загальне визначення терміну «кокс»: це збіднені воднем порівняно з молекулами коксотворних реагентів вуглецевмісні відкладення, які спричиняють дезактивацію каталізатора. Даний термін автори застосовують до будь-яких вуглеводневих сполук, незалежно від їх природи та молекулярної маси, що локалізовані на зовнішній поверхні чи в глибині мікрокристалів каталізатора та знижують його активність. Таким чином, наведене визначення, на відміну від більш строгого визначення «чорного» коксу, під яким зазвичай мають на увазі важку поліядерну ароматику, відбиває дезактивуючий вплив на каталізатор, в тому числі, парафінових та олефінових відкладень, що утворюються при порівняно м'яких реакційних умовах.

1.1 Кокс на кислотних цеолітних каталізаторах

1.1.1 Хімічна природа коксових відкладень

Як відомо, базовою характеристикою при дослідженні природи будь-яких хімічних сполук є їх елементарний склад. Кокс, отриманий в лабораторних умовах при дезактивації цеолітних каталізаторів чистими вуглеводневими агентами, не вміщує сполук азоту, кисню, сірки чи металів. А тому його елементний склад повністю відбиває величина атомарного співвідношення Н/С.

Для визначення цього співвідношення, а також загального вмісту коксу на дезактивованому зразку, зазвичай застосовують термогравіметричні методи в комбінації зі вловлюванням летких продуктів та їх наступних газово-хроматографічним чи мас-спектрометричним аналізом [25]. В ролі газу-носія, як правило, застосовують кисень, а продукти горіння коксу (CO_2 та H_2O) визначають хроматографічно.

З літературних джерел є добре відомим той факт, що зі зростанням тривалості подачі сировини на шар каталізатора величина співвідношення Н/С для коксу на зразку поступово зменшується [21]. В ряді робіт [26-28] встановлена, що співвідношення Н/С для коксу, який формується на початкових стадіях дезактивації каталізатору є близьким до такого співвідношення у реагентах (на рівні 1,85). Надалі ж ця величина спадає приблизно до одиниці. В ході конверсії метанолу за температури 648 К на Н-ЦВМ в утворюваному коксі спостерігається приблизно таке ж падіння співвідношення Н/С, а на НМОР і HREY із подовженням тривалості дезактивації величина Н/С вуглецевих відкладень зменшується від 1 до 0,5 [29]. Кокс, утворений у крекінзі метанольно-*n*-бутанової суміші на цеоліті Н-ЦВМ при суттєво вищих температурах (близько 953 К), характеризується значно нижчими значеннями співвідношення Н/С – з часом воно спадає від 0,34 до 0,24 [30].

Загалом, термогравіметричні дослідження вмісту коксу та співвідношень Н/С дають підставу виділити два типи коксу:

- багатий воднем кокс, представлений головним чином аліфатичними та алкілароматичними сполуками невисокого ступеня конденсації з величинами $H/C > 1$, який переважно утворюється при порівняно низьких температурах (до 500 K) та;

- та збіднений воднем поліароматичний кокс з величинами $H/C < 0,8$, який утворюється здебільшого при високих температурах (> 500 K) [22].

Для встановлення детального хімічного складу суміші компонентів коксу на дезактивованих каталізаторах Гісне зі співавторами [23, 31] розробили методику, що полягає у відділенні вуглецевих відкладень від цеоліту шляхом розчинення останнього у фторидній кислоті з наступною екстракцією розчинних компонентів коксу дихлорметаном. Склад останніх може бути визначений методами газової хроматографії – мас-спектрометрії (ГХ-МС), високоефективної рідинної хроматографії, інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії), ядерного магнітного резонансу (ЯМР) на ядрах водню тощо [22]. Наголосимо, що таким чином може бути проаналізована лише та частини коксу, яка піддається екстракції органічними розчинниками, – так званий розчинний кокс. Встановлення складу нерозчинного коксу, який в окремих випадках лишається після екстракції дихлорметаном у вигляді дрібних чорних часточок, можливе із застосуванням методів лазерної десорбційно-іонізаційної часово-перемінної мас-спектрометрії (*laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry – LDI-TOF MS*) [32] та матрично-допоміжної лазерної десорбційно-іонізаційної часово-перемінної мас-спектрометрії (*matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry – MALDI-TOF MS*) [33].

Із застосуванням вищехарактеризованої методики Гісне та ін. [18] показали, що розчинний в CH_2Cl_2 кокс представлений різними гомологічними рядами алкілароматичних, поліароматичних та алкілполіароматичних сполук з числом фенільних циклів до чотирьох. Ці сполуки характеризуються досить високими величинами H/C – від 0,63 до 1,33. Найвищим співвідношенням характеризуються пропілбензол (1,33), найнижчим – пірен (0,63) та хризен (0,67). Також була показана присутність в розчинному коксі певної кількості олефінів (співвідношення $H/C - 2$).

Досліджуючи за цією ж методикою кокс, утворений в крекінзі *n*-гептану при 450 °С на цеоліті HMWW, автори роботи [34] розділили розчинні коксові сполуки на п'ять основних сімейств:

- сімейство А – головним чином нафталіни;
- Сімейство В – головним чином фенантрени;
- Сімейство С – пірен, бензфенантрен, циклопентапірен та дибензофенантрен;
- Сімейство D – індопірен, бензопірен, дибензохризен та похідні коронену;
- Сімейство Е – вищі поліароматичні сполуки.

В роботі [32] з цих же методичних позицій було досліджено хімічний склад коксу, утвореного в перетворенні етанолу (623 К, 3 МПа, ступінь закоксування – 13,2 % мас.). За даними газової хроматографії – мас-спектроскопії, розчинний кокс на дезактивованому зразку був представлений алкілароматичними та алкілполіароматичними сполуками з числом фенільних циклів до чотирьох та загальними формулами від C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$) до C_nH_{2n-22} ($n \geq 16$). Дослідження молекулярного складу зовнішньоповерхневого коксу безпосередньо на дезактивованому зразку з використанням методу *LDI-TOF MS* показали, що коксові сполуки в ньому представлені більш конденсованою поліароматикою з числом ароматичних циклів до 8 і загальною формулою від C_nH_{2n-28} ($n \geq 20$) до C_nH_{2n-44} ($n \geq 30$).

Результати ІЧ-спектральних досліджень підтверджують значною мірою поліароматичну природу коксових відкладень: незалежно від типу цеоліту чи природи дезактивуєчого агенту спостерігають неодмінну присутність ароматичних С–Н зв'язків, метиленових груп і ароматичних циклів на всіх досліджуваних зразках [35-39]. Загалом, в залежності від умов дезактивації, методом ІЧ-спектроскопії в складі коксових відкладень фіксують наявність парафінових (смуги поглинання при 1380 і 1460 cm^{-1}), олефінових, поліолефінових та ароматичних (смуги поглинання в околі 1500 та 1600 cm^{-1}) сполук, а також алкілароматики та поліароматики, що характеризуються широкою інтенсивною смугою при хвильових числах дещо нижчих за 1600 cm^{-1} .

Свій внесок в поглинання в даній області можуть забезпечувати також поліолефіни [22, 40–43]. Інтенсивність смуги в області 1600 см^{-1} може слугувати кількісною мірою маси утримуваного каталізатором коксу: сумарне поглинання цієї смуги зростає за лінійним законом із збільшенням маси коксових відкладень [41, 44].

Дані ЯМР на ядрах ^{13}C , одержані під так званим магнічним кутом обертання (МКО) для коксу на різних зразках вказують наявність широкого спектру аліфатичних сполук (значення хімічного зсуву δ в межах $10\text{--}40\text{ ppm}$), олефіно-ароматичних компонентів ($\delta = 125\text{--}145\text{ ppm}$), поліалкільної ароматики ($\delta = 140\text{--}150\text{ ppm}$), лінійних і розгалужених олефінів (δ – біля 150 ppm), сліди кисневих похідних вуглеводнів ($\delta \leq 50\text{ ppm}$), карбокатионів ($\delta = 150\text{--}180, > 200\text{ ppm}$). Загалом, дані МКО ЯМР ^{13}C однозначно засвідчують, що вище певної температури реакції коксові відкладення являють собою сполуки (полі)ароматичної природи незалежно від типу цеоліту і природи реагенту [22].

Серед літературних джерел нерідко зустрічається інформація, яка вказує на «графітоподібну» структуру коксових відкладень на дезактивованих каталізаторах при високих температурах дезактивації та вмістах коксу на зразку. Так, автори [45] при вивченні коксоутворення на цеоліті Y методом ІЧ-спектроскопії відносять згадувану вже широку «коксову» смугу поглинання при 1600 см^{-1} , яка виникає при високих температурах дезактивації, до графітоподібних коксових відкладень. На користь такої трактовки свідчить той факт, що у всіх ІЧ-спектральних *in situ* дослідженнях коксоутворення з подовженням часу дезактивації така смуга зміщується від приблизно 1600 см^{-1} в бік нижчих значень хвильового числа. Це може свідчити про зміну структури основних коксових компонентів [22]. На думку авторів огляду [22], літературні дані, що стосуються утворення «графітоподібних» компонентів коксу більшого чи меншого ступеня ненасиченості, є суперчливими [46-48]. Однак в цьому ж огляді [22] Бауер та Карге допускають, що вуглецеві відкладення, утворені при високих температурах на сильно закоксованих зразках, мають багаточарову графітоподібну структури, яка в спектрах електронного парамагнітного

резонансу (ЕПР) проявляється дуже широкими лініями внаслідок взаємодії з електронами провідності.

У роботах [49-50] було встановлено емпіричний зв'язок між інтенсивністю сигналу ^{29}Si в спектрах МКО ЯМР ^{29}Si та вмістом водню у коксі, що дозволяє вимірювати *in situ* співвідношення Н/С. Для зразків Н-ЦВМ із ступенем закоксування 0,85 та 9,6 % мас. це співвідношення склало 0,9 та 0,5 відповідно. Для зразка з дуже високим (23,6 % мас.) вмістом коксу величину Н/С було встановлено на рівні 0,1, що, на думку авторів, вказує на наявність крупних «графітоподібних» компонентів коксу на цеолітній поверхні.

Після розчинення закоксованого зразка ZSM-5 (7 % масс. коксу, дезактивація за 500 °С в перетворенні 1,3-бутадієну) в NaOH автори [39] спостерігали на мікрознімках TEM (*transition electron microscopy* – просвічуюча електронна мікроскопія) наявність вуглецевих формацій у вигляді «блюдець» розміром до 20 нм. Їх природа, згідно з даними рентгенівської мікродифракції, виявилася близькою до графітового вуглецю.

В роботі [51] повідомляється, що жорстка дезактивація HZSM-5 впродовж 14 днів роботи в процесії конверсії метанолу до вуглеводнів (температура процесу – 623 K) мала своїм наслідком майже виключне утворення коксу у вигляді «графітоподібних» відкладень на зовнішній поверхні каталізатора. На це, на думку авторів, вказує той факт, що після розчинення цеоліту в HF в складі коксу фактично не було виявлено конденсованої ароматики: із загальної вмісту коксових відкладень на зразку у 28 % мас. лише 0,08 % від маси відпрацьованого каталізатора виявилися розчинними в дихлорметані. Також до висновку про «графітоподібну» природу коксу, утвореного в крекінзі індивідуальних алканів (*n*-гексану, метилциклопентану та метилциклогексану) на Н-ЦВМ за 948 K, доходять в роботі [52].

1.1.2 Фактори, що впливають на характер коксоутворення та природу коксових відкладень

Коксові відкладення на поверхні цеолітних катализаторів виникають переважно в результаті реакцій конденсації та водневого переносу за участі як реагентів, так і продуктів перетворення через відповідні інтермедіати.

Характер коксоутворення на кислотних цеолітах залежить від великої кількості факторів, однак провідну роль серед них відіграють температура реакції та пориста структура цеоліту. Ними, головним чином, визначається природа залучених у процес формування коксу реакцій та утримання коксових відкладень катализатором (через конденсацію чи механічне захоплення). Серед інших факторів відмітимо вплив природу сировинних компонентів, проміжних та кінцевих продуктів реакції; кількість та розподілу за силою кислотних центрів катализатора, морфологію та розмір його часточок; час перебування катализатора в реакційній системі під дією дезактивуючих агентів [19-20, 23-24].

Твердо встановлено, що коксоутворення є форм-селективним процесом [15-17, 21, 53-54]. Оскільки основні каталітичні перетворення на цеолітах протікають всередині порожнин або в перетинах каналів, де локалізовані кислотні центри, кокс, очевидно, також утворюється переважно всередині пор. Завдяки молекулярно-ситовому ефекту цеолітної структури, катализатор «регулює» доступ реагентів за габаритами молекул до тих чи інших порожнин, а отже і до кислотних центрів в них розташованих. Лінійні розміри інтермедіатів, через утворення яких йде формування сполук коксу, є співмірними з вільним доступним простором поблизу кислотних центрів. Тому просторові перешкоди неминуче лімітують утворення таких інтермедіатів, стоячи на заваді утворенню більш громіздких коксових молекул, ніж їх може вмістити мікропориста структура цеоліту. При цьому значимість таких перешкод залежить не лише від відносних розмірів інтермедіатів та відповідних порожнин, але й від їх форми [16, 18, 24]. Таким чином, для максимального пригнічення небажаного коксоутворення в тому чи іншому процесі має бути обраний цеоліт з такою

архітектурою мікропор, яка б забезпечувала достатньо вільного простору поблизу кислотних центрів для утворення інтермедіатів та продуктів цільової реакції, але в той же час створювала максимальні просторові перешкоди для утворення коксових інтермедіатів. Саме особливостями пористої структури зумовлена висока стійкість до дезактивації внаслідок коксоутворення середньопористих цеолітів типу ZSM-5 [15, 55]. Така стійкість зумовлена розмірами каналів цеоліту даного типу (прямі – 5,3x5,6 Å, з'єднувальні – 5,1x5,4 Å), які виключають утворення в них висококонденсованих поліароматичних сполук чи «графітоподібного» коксу. Однак свій певний внесок у низьку інтенсивність коксоутворення на цеоліті типу ZSM-5 забезпечує також і низька щільність його кислотних центрів [54].

Вплив пористої структури цеоліту на коксоутворення не обмежується просторовими перешкодами. Також її особливостями (розміри входів у пори, розміри та форма цеолітних порожнин та каналів тощо) визначається швидкість та характер дифузії молекул реагентів та продуктів перетворення, від яких залежить час контакту останніх з активними центрами каталізатору [55]. Очевидно, триваліший контакт сприяє більш глибокому та інтенсивному перетворенню цих молекул до коксу.

Суттєвий вплив на дифузію всередині пористої структури цеоліту справляє також розмір його мікрокристалів. Зі зменшенням розмірів останніх скорочується довжина дифузійного шляху реагентів та продуктів перетворення всередині цеолітних пор, а отже і тривалість їх контакту із кислотними центрами, що позитивно відбивається на стійкості каталізатора до коксоутворення. Серед літературних джерел можна зустріти достатньо прикладів зниження інтенсивності коксоутворення зі зменшенням розмірів цеолітних мікрокристалів [23, 52, 56-60].

Подібний вплив на дифузію справляє також утворення мезопор внаслідок обробки цеолітів розчинами лугів. Його ступінь можна регулювати у досить широких межах. Наприклад, розвитком мезопористості можна досягти переміщення органічних молекул в усіх трьох просторових напрямках у початково одновимірній для них пористій структурі морденіту [60]. Загалом,

мезопористі, або ж, як їх називають, ієрархічні цеоліти, характеризуються довшим часом роботи до дезактивації порівняно зі аналогічними мікропористими зразками [56, 61-63].

Вельми значну роль в коксоутворенні відіграє кислотність каталізатора, при чому суттєвий вплив справляє як кількість його кислотних центрів, так і їх сила та щільність розташування. Чим вища сила кислотних центрів, тим вища швидкість реакцій і тим нижча швидкість дифузії основних інтермедіатів, і отже швидше коксоутворення. Висока щільність активних центрів також інтенсифікує коксоутворення, що може бути пов'язано із залученням в формування коксу великої кількості бімолекулярних реакцій (наприклад, водневого переносу) [64]. Кокс формується в першу чергу на найсильніших кислотних центрах, викликаючи їх швидку дезактивацію. Оскільки ці центри найактивніші, початковий дезактивуючий ефект коксоутворення є більш вираженим, ніж у тому випадку, якби всі центри були б однакової сили. Із зростанням кількості вуглецевих відкладень на каталізаторі їх дезактивуючий знижується, адже формування коксу має наслідком зниження швидкості не лише цільової реакції, але й реакцій коксоутворення [16]. Щодо впливу кількості кислотних центрів, цілком очевидно, що чим вона більша, тим більша кількість коксу буде утворюватися і тим швидше відбуватиметься закупорка цеолітних пор і, як наслідок дезактивація каталізатору.

Дуже важливу роль у процесі коксоутворення відіграє температура. Загальновідомо, що чим вища температура, тим інтенсивніше утворення вуглецевих відкладень – адже відповідно до рівняння Арреніуса швидкість хімічних реакцій зростає зі зростанням температури.

Залежно від температури утворення прийнято розрізняти два типи коксу на цеолітах – багатий воднем кокс типу I (низькотемпературний, легкий кокс) та збіднений воднем кокс типу II (високотемпературний, важкий кокс) [18, 20, 22].

Кокс типу I виникає за порівняно невисоких реакційних температур (до 250–300 °C), складається з не надто громіздких молекул парафінових, олефінових, нафтонових та алкілароматичних сполук та повністю розчиняється

в органічних розчинниках. Такий кокс значною мірою можна видалити з каталізатора безокиснювальною температурною обробкою, наприклад в потоці азоту при 600 °C [65]. Кокс даного типу виникає переважно в ході реакцій олігомеризації, конденсації та алкілювання за участі сировинних компонентів, проміжних та кінцевих продуктів.

Кокс типу II виникає за більш високих температур (від 300 °C і вище), складається переважно з громіздких поліароматичних молекул, в органічних розчинниках розчиняється частково. Такий кокс виникає в результаті реакцій циклізації, дегідрогенізації, дегідроциклізації, конденсації, крекінгу, водневого переносу. Загальний маршрут утворення високотемпературного коксу включає крекінг сировини до олефінів, їх циклізацію до нафтенів з наступною ароматизацією та конденсацією до поліароматики [66].

Будова молекул, що утворюють високотемпературний кокс, подібна між собою та мало залежить від природи сировинних компонентів. Більшою мірою їх будова визначається характером пористої структури цеоліту [16-17, 20-21, 55]. Нерозчинна частина коксу типу II, згідно з Гісне та Магнусом [16], утворена висококонденсованою поліароматикою і є продуктом перетворення розчинного коксу, іммобілізованого всередині цеолітних порожнин.

Спорідненою за змістом до наведеної диференціації коксу на два типи є запропонована Ченом та Манусом [67] класифікація вуглецевих відкладень на цеолітних каталізаторах на прекурсори коксу та важкий кокс. Під прекурсорами коксу автори мають на увазі ті відкладення, які вилучаються з каталізатора в ході термопрограмованого нагріву дезактивованого зразка до 700 °C в потоці інертного газу. В процесі такої обробки легкі леткі коксові молекули та, меншою мірою, громіздкіші компоненти коксу можуть або зазнавати крекінгу з утворенням дрібніших молекул, здатних десорбуватися зі зразка, або ж в результаті реакцій дегідрогенізації перейти у більш конденсовані вуглецеві відкладення. Коксові відкладення, які при цьому залишаються на каталізаторі Чен та Манус відносять до класу важкого коксу. Очевидно, що після такої обробки останній являє собою не що інше, як кокс типу II, незалежно від температури, при якій він початково був утворений.

Склад коксу вельми істотно залежить від часу перебування каталізатора в реакційній системі під дією дезактивуючого агента. Загалом, як вже зазначалося вище, на початкових етапах дезактивації відбувається швидке нарощування маси коксових відкладень, останні характеризуються високими співвідношенням Н/С, близьким до такого співвідношення у вихідних реагентах. Зі зростанням тривалості подачі реагентів на каталізатор, яке в ряді робіт іменують «старінням» коксу [20-21, 68-69], швидкість накопичення коксових відкладень сильно спадає, а утворені коксові сполуки зазнають глибоких перетворень, в ході яких зростає ступінь їх поліароматичності та зменшується вміст водню в утворюваному коксі [20]. В окремих випадках можна спостерігати ситуацію, коли каталізатор продовжує втрачати активність, хоча нарощування маси вуглецевих на ньому припиняється. Так, в ході конверсії ізопропанолу на HMOR активність каталізатора продовжувала падати й після того моменту, як вміст коксу на ньому стабілізувався на рівні 7 % мас [70]. А в ході каталітичного піролізу поліетилену низької густини на H-ЦВМ каталізатор почав помітно дезактивуватися лише з моменту виходу вмісту коксу на плато (близько 70 мг коксу на 100 мг свіжого каталізатору) після чотирьох реакційних циклів [71].

Хімічний склад сировини та продуктів реакції є вирішальним фактором, який переважно визначає ті шляхи, якими протікатиме утворення вуглецевмісних сполук у конкретному процесі.

Як відомо, необхідною передумовою розгортання процесу коксоутворення є поява на поверхні каталізатору прекурсорів коксу. В огляді [72] Бартолом'ю було запропоновано загальний каробній-йонний механізм коксоутворення на твердих кислотних каталізаторах, згідно з яким прекурсорами коксу можуть виступати ненасичені вуглеводні (олефіни, дієни), бензол, похідні бензолу та поліядерна ароматика.

Початковим етапом коксоутворення, згідно з Бартолом'ю [72], є олігомеризація олефінів на бренстедових кислотних центрах (БКЦ) з нарощуванням довжини вуглеводневого ланцюга та дегідрогенізація олефінів до дієнів, які залучаються до перебігу подальших процесів циклізації з

утворенням моноядерної ароматики. В подальшому відбувається формування поліядерної ароматики в результаті ланцюгового карбоній-йонного процесу. З причини високої стабільності поліароматичних карбокатионів, нарощування їх молекулярної маси з утворенням все більш конденсованих сполук може відбуватися впродовж тривалого часу аж поки не відбудеться обрив ланцюга з відновленням БКЦ. Виходячи з загального визначення коксу як збіднених воднем порівняно з молекулами коксотворних реагентів вуглецевмісних відкладень, що призводять до дезактивації каталізатора [22], даний термін може бути застосовано до всіх проміжних продуктів таких перетворень – як до конденсованої поліароматики, так і до моноароматичних, алкілароматичних, олефінових та нафтових сполук. При цьому залежності від тих чи інших розглянутих вище факторів переважно реалізовуватимуться ті чи інші реакційні маршрути, що ведуть до коксових сполук різних класів, а також істотно варіюватимуться глибини перетворення коксотворних реагентів та утворених інтермедіатів у межах певного маршруту. Очевидно, що при наявності в сировині олефінів домінуватиме олігомеризація останніх на кислотних центрах каталізатора. Ароматичні вуглеводні, що не містять алкільних замісників, за високих температур можуть переходити у коксові молекули безпосередньо. Найважче конвертують до коксу насичені вуглеводні, для яких необхідною є стадія попереднього їх перетворення у відповідні інтермедіати [16, 20, 73].

Гісне П. Магнус [20] виділили два принципово відмінних, з точки зору реалізованого реакційного маршруту, види коксоутворення:

- пряме первинне утворення коксу з ненасичених сполук високої реакційної здатності – алкенів, ароматики, циклоалкенів та особливо – циклічних дієнів;
- непряме вторинне утворення коксу з продуктів перетворення насичених вуглеводнів – парафінів і нафтенів.

Так, у ході каталітичного крекінгу парафінів реалізується переважно маршрут за рахунок перетворення вихідних насичених вуглеводнів до олефінів та подальшим розгортанням процесу коксоутворення відповідно до

механізму Бартолом'ю [72]. Непряме вторинне коксоутворення також має місце, наприклад, в процесах конверсії нижчих спиртів до вуглеводнів.

Інша картина спостерігається у випадку процесу алкілування ізобутану бутенами, коли прекурси коксу (у даному випадку – бутени) знаходяться безпосередньо в реакційній суміші. Певною мірою в ході алкілування, однак, реалізується і маршрут через виникнення олефінів у результаті часткового крекінгу продуктів перетворення. Серед інших прикладів первинного коксоутворення можна назвати процеси алкілування ароматичних вуглеводнів, диспропорціонування моноалкілароматики до бензолу та діалкілароматики тощо.

1.1.3 Локалізація коксових відкладень в цеолітній структурі

Коксові відкладення на поверхні дезактивованих цеолітних каталізаторів слід розглядати як продукт відповідного каталітичного перетворення і як цікавий об'єкт для вивчення в рамках різнобічного дослідження наносистем.

Інформація щодо локалізації коксу може бути отримана на основі порівняння внутрішньокристалічних коефіцієнтів самодифузії ($D_{вн.}$) та ефективних коефіцієнтів дифузії ($D_{ef.}$) у свіжих та дезактивованих цеолітних каталізаторах. Значення $D_{вн.}$ є чутливим лише до вуглецевих відкладень, розташованих усередині цеолітних мікропор, тоді як величина $D_{ef.}$ зазнає впливу з боку як зовнішньоповерхневого, так і внутрішньопористого коксу [22]. Застосовуючи методику ЯМР-спектроскопії на ядрах водню у градієнті імпульсного поля (*PFG NMR – pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance*), Кергер та ін. [74-76] визначали згадані коефіцієнти в свіжому зразку HZSM-5 та зразках HZSM-5, закоксованих у крекінзі мезитилену та *n*-гексану. Показано, що «мезитиленовий» кокс практично не впливає на внутрішньокристалічну самодифузію, що вказує на виключно зовнішньоповерхнєве його утворення через неможливість проникнення молекул мезитилену всередину цеолітних пор. У випадку крекінгу *n*-гексану, спостережено безперервне спадання

значення $D_{вн.}$, а в міру зростання тривалості роботи каталізатора починає спадати і $D_{еф.}$. Зміна співвідношення цих двох коефіцієнтів вказує на формування коксу спочатку всередині каналів (до 1,5 % мас.), а відтак – на зовнішній поверхні мікрокристалів цеоліту. На основі викладених даних в роботі [77] зроблено висновок про локалізацію вуглецевих відкладень, утворених за межами мікропор цеоліту HZSM-5, переважним чином у його міжкристалічному просторі, тобто в транспортних мезопорах.

Окремої уваги з точки зору отримання інформації про локалізацію коксу в структурі дезактивованих цеолітів заслуговує широко використовуваний Гісне зі співавторами та деякими іншими дослідниками [18, 20, 23, 33, 67-68, 78-84] вже згадуваний підхід, що включає розчинення цеолітного каркасу у фторидній кислоті з метою вивільнення коксових відкладень. Так, коксові відкладення, які утворюються за низьких температур дезактивації (низькотемпературний кокс) після розчинення цеолітної матриці у фторидній кислоті повністю розчиняються у CH_2Cl_2 , тоді як у випадку прямої обробки дезактивованих зразків як таких у апараті Сокслета тим же дихлорметаном вилучається лише незначна частина цього ж коксу. Це свідчить про міцне утримування значної частини коксових відкладень всередині пористої структури дезактивованих цеолітів. При цьому, як показано в роботі [84], відмінності у складі між тими частинами низькотемпературного коксу, що піддаються та не піддаються прямій екстракції хлористим метиленом, практично відсутні.

Після вивільнення внутрішньопористого коксу та встановлення складу розчинних в хлористому метилені коксових відкладень відкривається можливість, зіставляючи лінійні розміри цих коксових молекул та розміри відповідних структурних елементів цеолітів, робити висновки щодо їх локалізації в тих чи інших елементах структури. В роботі [16], показано, що основні компоненти розчинного коксу на H₂ER, H-ЦВМ, HMOR та HY з причини їх високої леткості та слабкої основності не можуть перебувати на зовнішній поверхні цеолітних мікрокристалів, а отже, мають локалізуватися у порах цеоліту. Порівняння розмірів коксових молекул з розмірами структурних елементів відповідних цеолітів вказує

на їх локалізацію у великих порожнинах HUSY і HERI, в каналних перетинах Н-ЦВМ; у випадку HMOR молекули розчинного коксу розташовуються всередині каналів, де вони заблоковані молекулами нерозчинних коксових сполук. Щодо коксу, утвореного при вищих глибинах дезактивації, який не розчиняється в хлористому метилені (так званий «важкий» кокс), то його молекули можуть утворюватися за рахунок конденсації розташованих поруч молекул розчинного коксу (за виключенням коксу на HMOR) [16], і принаймні частина з них локалізується у мікропорах цеоліту. Знову ж таки, виходячи з розмірів цих молекул, їх частини виступають поза межі пор, що можна побачити за результатами електронної мікроскопії [72].

Наведені вище висновки, зроблені в роботі [69] щодо локалізації окремих типів коксових молекул в дезактивованому цеоліті HOFF по окремих елементах структури та їх перетікання в ході коксоутворення в напрямку зовнішньої поверхні мікрокристалів, зроблені на основі такого ж порівняння їх розмірів з розмірами цеолітних порожнин.

Застосування методів молекулярного моделювання до молекул, що утримуються пористою структурою цеоліту дозволяє більш наочно представити, яким чином ці молекули розташовуються в її окремих елементах. Наприклад, в огляді [23] запропоновано моделі локалізації ди-, три- та тетраароматичних молекул коксу, утворених при низькому ступені закоксування, в структурі HOFF відповідно до результатів [69] (рисунок 1.1). Як видно з рисунка, гмелінітові комірки здатні повністю вміщувати в себе молекули нафталіну (рисунок 1.1 *а*), тоді як молекули метилфенантрону та метилхризену (рисунок 1.1 *б, в*) можуть локалізуватися в них лише частково, а тому перетікають у процесі свого утворення у великі канали цеоліту.

Розмежування зовнішньоповерхневого та внутрішньопористого коксу адсорбційними методами здійснено в ряді робіт [52, 60, 85-90]. Адсорбційні вимірювання, проведені в роботах [85-86], показали утворення коксу переважно всередині каналів Н-ЦВМ, тоді як автори робіт [87-88] на основі результатів адсорбційних досліджень з використанням аргону та азоту вказують на наявність у дезактивованих зразках HZSM-5 як зовнішньоповерхневих, так і

внутрішньопористих коксових відкладень. Натомість в роботі [60] за допомогою адсорбційних вимірювань з використанням *n*-гексану та 2-метилпентану показано, що кокс утворений в крекінзі *n*-гексану на Н-ЦВМ локалізується на зовнішній поверхні мікрокристалів цеоліту, призводячи до закупорки входів до мікропор. Цією ж групою авторів на основі адсорбційних вимірювань з використанням *n*-гексану зроблено висновок про майже виключну локалізацію на зовнішній поверхні мікрокристалів Н-ЦВМ коксових відкладень, утворених в крекінзі метилциклогексану та метилциклопентану [52]. Дезактивацію каталізатора крекінгу в цій роботі також віднесено на рахунок закупорки входів до внутрішньопористого простору цеоліту.

З використанням адсорбційних методів на закоксованому в алкілуванні зразку НУ виявлено блокування пор вуглецевими відкладеннями [88], тоді як у випадку LaНУ, дезактивованого за практично ідентичних умов, причиною втрати каталітичної активності названо нашарування коксу безпосередньо на активних центрах каталізатора [89]. В роботі [90] на основі порівняння сорбційної здатності *n*-бутану та бензолу у свіжому та дезактивованому НУ зроблено висновок, що коксові відкладення являють собою крупні одиниці порівняно високої густини, зосереджені в сусідніх порожнинах; значна частина внутрішньопористого об'єму залишається при цьому вільною.

Адсорбційні дослідження дезактивованих зразків Н-ЦВМ засвідчують [91], що локалізація коксу на пряму залежить від розмірів молекул коксотворних реагентів, якими визначається можливість їх проникнення всередину цеолітних пор: ізобутан дає кокс всередині каналної структури, толуол – як усередині пор, так і на зовнішній поверхні мікрокристалів, а «мезитиленовий» кокс накопичується тільки на зовнішній поверхні та на входах у канали, що добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу дезактивованих каталізаторів [91-94].

Можливості адсорбційних методів у вивченні локалізації коксу, однак, не обмежуються розмежуванням його на зовнішньоповерхневий та внутрішньопористий. У випадку коксоутворення на цеолітах, мікропориста структура яких складена різними типами порожнин, застосування адсорбатів з

розмірами молекул, співмірними з розмірами відповідних порожнин, виглядає перспективним для отримання детальної інформації щодо локалізації коксу по окремих елементах структури цеоліту. Проте єдиними на сьогодні відомими нам роботами (слід вважати, з причини громіздкості реалізації таких методів), де вдалося здійснити подібну диференціацію коксу по елементах пористої структури із застосуванням адсорбційних вимірювань, є роботи [95-96]. У згадуваній вже роботі [95] вивчали адсорбцію азоту, *n*-гексану та 3-метилпентану на серії закоксованих на різну глибину зразків цеоліту HOFF (деактивація у крекінзі *n*-гептану, 450 °C). Зниження об'єму доступних для *n*-гексану пор (великі канали та гмелінітові комірки) за практично повного збереження об'єму для 3-метилпентану (великі канали) при низькому вмісті коксу на зразку (< 1 % мас.) свідчить про локалізацію коксу в гмелінітових комірках. При вмісті коксу від 1 до 3,5 % мас. доступ до цеолітних пор обмежується як для *n*-гексану, так для і 3-метилпентану, що свідчить про локалізацію частини коксу у великих каналах. Нарешті, за вищих ступенів закоксування доступ до внутрішньопористого об'єму втрачається для всіх адсорбатів, що спричинено накопиченням коксу на зовнішній поверхні мікрокристалів цеоліту та блокуванням ним входів до цеолітних пор. У роботі [96] адсорбцію CO₂, бензолу та діізопропілбензолу було поєднано з неповним термопрограмованим окисненням коксу на зразку, що дало змогу зробити висновок про горіння коксу спочатку у прямих, а відтак – у зигзагоподібних каналах цеоліту HZSM-5. Наскільки нам відомо, це єдині дані такого роду у практиці цеолітного каталізу.

Як бачимо з розглянутих літературних даних, існуючі на сьогодні методи та їх комбінації (окрім громіздких адсорбційних вимірювань) дозволяють лише розмежовувати кокс на зовнішньоповерхневий та внутрішньопористий. До того ж, у переважній більшості випадків мова йде лише про якісне розмежування, а самі результати нерідко носять неоднозначну трактовку.

1.1.4 Окиснення коксу на дезактивованих каталізаторах

Традиційні окиснювальні методики дослідження дезактивованих каталізаторів засновані на ізотермічному (з витримкою за різних температур впродовж певного часу) чи термопрограмованому окисненні (ТПО) коксових відкладень в потоці газу-окисника із наступним аналізом утворених продуктів. Зазвичай в ролі газу-окисника використовують чистий чи розбавлений інертним носієм кисень [22, 97-108]. Є відомості про застосування в ролі окиснювача коксових відкладень оксиду азоту (I) та озону [109-111], а також вуглекислого газу [102, 112]. Установки ТПО коксу зазвичай комбінують з термогравіметриєю та з методами, що дозволяють визначати якісний та кількісний склад утворених летких продуктів, – газовою хроматографією, мас-спектроскопією, інфрачервоною спектроскопією [22, 103-104, 106, 108, 113]. В деяких варіантах реалізації методики ТПО продукти горіння коксу перетворюють на нікелевому каталізаторі у метан, який безперервно визначають полум'яно-іонізаційним детектором (ПД), що сприяє підвищенню чутливості та точності методу [105-106].

Методи ТПО забезпечують в першу чергу базову інформацію про вуглецеві відкладення на дезактивованих каталізаторах: вміст коксу на зразку та співвідношення Н/С у коксі. Але оскільки випалення коксу в ході ТПО відбувається у вельми широкому температурному інтервалі, а температура його завершення може сягати 1000 К [22], згадані характеристики отримують лише як інтегральні параметри для великої маси коксових відкладень. Особливо це стосується сумарного співвідношення Н/С, яке не відбиває наявності на зразку коксових відкладень різних типів та різної хімічної природи. Присутність порівняно значних кількостей CO_2 і парів води у газі-носії (як правило, гелії) може суттєво спотворювати результати ТПО, що зумовлює необхідність ретельної очистки останнього від згаданих компонентів. Іншим джерелом помилок є наявність адсорбованої в цеолітній структурі води. В процесі температурної підготовки зразка з метою її вилучення можлива часткова

десорбція зі зразка найбільш легких та багатих воднем компонентів коксу, що теж спотворює результати. Деяку помилку в результати ТПО може також вносити певне дегідроксилювання цеоліту з виділенням води, можливе за високих (понад 700 К і вище) температур [22]. Крім згаданих інтегральних параметрів вмісту коксу та співвідношення Н/С, профілі ТПО дають змогу розрізнити коксові відкладення різного хімічної природи, як такі що піддаються окисненню в різних температурних інтервалах [106-108, 114]. З іншого боку, деякі нерівності чи перегини, які нерідко присутні на висхідних вітках ТПО-профілів закоксованих зразків можна розглядати як такі, що відбивають різницю в окисненні зовнішньоповерхневих та внутрішньопористих вуглистих відкладень [108]. Для поділу ТПО-профілів на індивідуальні піки, що відповідають коксу різного складу чи локалізації застосовують розклад кривих за Гаусом. В ході такої процедури, однак, не виключене певне спотворення експериментальних даних.

Характер горіння вуглистих відкладень в цеолітній структурі та температурні межі, в яких воно відбувається, визначаються рядом факторів, серед яких тип пористої структури цеоліту, локалізація (зовнішньоповерхнева чи внутрішньопориста) коксу, кількісний вміст коксових відкладень на катализаторі, їх хімічний склад (зокрема, величина Н/С). Само собою зрозуміло, що чим вищий вміст коксових відкладень, тим важче їх видалити окиснювальною обробкою.

Показано [103], що випалення коксу з дезактивованих цеолітних катализаторів, як і процес коксоутворення, є форм-селективним процесом і головним чином визначається режимом циркуляції кисню в пористій структурі цеолітів. При цьому вплив пористої структури виявився значно суттєвішим фактором, ніж вміст коксу на зразках чи його склад. Зокрема, інтенсивність випалення коксових відкладень із дезактивованих зразків H_Y та HMOR виявилася суттєво вищою, ніж зі зразка H-ЦВМ, незважаючи на менш конденсовану природу коксу на останньому [16]. Автори [103] пояснюють даний факт можливістю вільної циркуляції кисню в просторі заповнених коксовими відкладеннями порожнин H_Y; у випадку ж морденіту, в якому кокс

локалізований переважно біля входів у великі канали [16], молекули кисню можуть потрапляти практично у весь об'єм його пор через вільні від вуглистих відкладень малі канали. Причиною утрудненого випалення коксу на Н-ЦВМ названо обмежений контакт кисню з коксовими сполуками внаслідок того, що молекули O_2 не можуть дифундувати через перетини каналів, заблоковані цими сполуками. Про легше випалювання коксових відкладень із зразка фожазитової структури порівняно зі зразком ZSM-5 повідомляється також в роботі [104]: в умовах ТПО ($\sim 20\%$ O_2 в He, потік 600 мл/год, швидкість нагріву 20 град/хв) горіння коксових відкладень на зрзку НУ починалося за 360 °С, а на зразку Н-ЦВМ – за 420 °С. Закінчення окиснення коксу на обох зразках за цих умов відповідало температурі у 610-620 °С. В цій же роботі показано, що пориста структура визначає не тільки температурні межі, в яких відбувається окиснення коксу, але й склад продуктів окиснення, зокрема співвідношення CO/CO_2 у них. Дане співвідношення для продуктів горіння коксу на зразках дезактивованого Н-ЦВМ (3,4–3,7) виявилось значно вищим, ніж на зразках дезактивованого НУ (1,9–2,0).

Незважаючи на ключову роль пористої структури в характері горіння коксових відкладень, він може помітно відрізнятися і на цеоліті одного типу, що вказує на суттєву роль локалізації коксу та умов дезактивації зразка [96]. Так, у роботі [78] показано, що коксові відкладення на HFER, утворені в ізомеризації *n*-бутену, в умовах ТПО можуть бути повністю видалені при 773K, тоді як іншими авторами [115] за інших умов дезактивації повідомляється про температура повного окиснення у 883K.

Відомо, що характер випалення коксових відкладень великою мірою визначається також і їх складом (головним чином, вмістом водню, тобто співвідношенням H/C). Загалом, багаті на водень компоненти коксу випалюються при нижчих температурах порівняно з бідними воднем відкладеннями. У випадку дезактивованих зразків НУ окиснення коксу може починатися вже за температур на рівні 530 K [103, 107] із вилучення водню з найбагатших ним коксових компонентів і утворенням води та оксигенатних інтермедіатів, які в подальшому розкладаються до CO та CO_2 .

Наявність окисненісних продуктів неповного окиснення коксу (альдегіди, кетони, ангідриди, феноли тощо) було детектовано на частково регеногованих зразках закоксованого НУ [103] та Н-ЦВМ [116]. Зокрема, в роботі [103] із залученням ряду методів (^1H ЯМР, ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії) строго доведено присутність альдегідових, кетонів та фенольних сполук у складі частково окиснених за 673 К коксових відкладень на зразку НУ. Ці сполуки мали суттєво вищу молекулярні маси, ніж вихідні коксові компоненти.

Таким чином значний інтерес як практичний так і теоретичний становить не лише сам процес закоксування а й склад та структура коксових відкладень також їх локалізація, оскільки це допоможе зрозуміти вплив цих факторів і пропонувати засоби для покращення властивостей каталізатора.

1.2 Дезактивація зовнішньої поверхні цеолітних мікрокристалів

Одним із методів удосконалення цеолітних каталізаторів є дезактивації кислотних центрів зовнішньої поверхні мікрокристалів цеоліту, чому присвячено багато робіт. Застосовують отруєння зовнішньоповерхневих кислотних центрів органічними солями амонію, наприклад тетрабутиламонійбромідом [117-118], коли молекули цих солей в силу своїх великих розмірів локалізуються на зовнішній цеолітній поверхні. Але такий спосіб має недоліком термічну нестійкість вищезгаданих катіонів, які можуть розкладатись за умов проведення реакції.

Актуальним є екранування зовнішньоповерхневих ОН-груп в результаті процедур закоксування [119-121], тобто нашарування коксових структур шляхом розкладу таких вуглеводнів, молекули яких за своїми розмірами не можуть проникати всередину пор, або силанізації [119, 122-128] – рідкофазного чи газофазного відкладання органосиланів, органосилоксанів тощо з наступним їх розкладанням до SiO_2 . Застосування таких процедур до цеоліту Н-ЦВМ [119,

123] дозволило знизити вихід небажаних продуктів диспропорціонування при ізомеризації *мета*-ксилолу, причому відмічається більш ефективна дезактивація зовнішньої поверхні коксом. Силанування помітно покращує каталітичні властивості Н-ЦВМ під час гідроконверсії метилциклогексану до C_2 -*n*-алканів [127], а також Мо/Н-ЦВМ у конверсії метану до C_2 - C_6 -ароматики [124-126] і диспропорціонуванні етилбензолу до *пара*-діетилбензолу [128]. В останньому випадку модифікований зразок, крім того, характеризується нижчою, ніж немодифікований, швидкістю дезактивації в реакції.

Не дивлячись на позитивні результати, одержані застосуванням закоксовування або силанування, не можна очікувати дуже високої ефективності обох способів екранування зовнішньоповерхневих кислотних центрів, оскільки під знаком запитання залишається, по-перше, повнота їх блокування, а, по-друге, навіть за умов досягнення такої повноти не можна виключити дії заблокованих центрів через індукційні ефекти крізь блокуючі структури. Разом з тим, описані процедури модифікування приводять, окрім дезактивації зовнішньої поверхні, також до зменшення вхідних отворів до пор цеоліту, що також позитивно впливає на формселективність відповідних реакцій.

Методи відкладання на зовнішній поверхні цеолітних кристалів оксидів інших елементів [129] і модифікування цеолітів фосфорною кислотою, яка приєднується до цеоліту через взаємодію з каркасним киснем, теж мають наслідком часткове обмеження входів до пор. Але таке звуження входів пор відбувається лише після повної дезактивації зовнішньої поверхні цеоліту [130].

Значно радикальнішим способом впливу на властивості зовнішньої поверхні цеолітних кристалів виглядає її дезактивація шляхом деалюмінування, оскільки кислотні центри виникають, як уже говорилося, завдяки наявності в структурі цеолітів алюмокисневих тетраедрів з від'ємним зарядом, який компенсується катіонами або протонами. Тобто, саме алюміній є потенційним носієм кислотності, і його вилучення зі структури цеоліту шляхом селективного деалюмінування зовнішньої поверхні кристалів, означатиме зовнішньоповерхневу дезактивацію цеолітних кристалів. Серед деалюмінуючих

агентів селективними в тому чи іншому ступені виявились щавелева [131], етилендіамінтетраоцтова [132-133] та пікринова [134] кислоти, а також гексафторсилікат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [135-136] і тетрахлорид кремнію SiCl_4 [137-139]. За допомогою двох останніх агентів відбувається ізоморфне заміщення структурних атомів алюмінію на кремній.

Взагалі, ізоморфне заміщення Т-атомів в молекулярних ситах є дуже цікавим, оскільки дозволяє модифікувати кислотні властивості цеолітів та їх просторову селективність. Добре розроблено способи такого заміщення [140] безпосередньо під час синтезу або в ході післясинтезної обробки, включаючи реакції між цеолітом й іншим оксидом у твердому стані.

За літературними даними, зменшення поверхневої кислотності позитивно впливає на селективність і дезактивацію HZSM-5 у конверсії ацетон–*n*-бутанольної суміші до вуглеводнів [137]. Селективно деалюмінований з використанням SiCl_4 HZSM-5 показує вищу формселективність у реакції алкілування 1,2,4-триметилбензолу метанолом порівняно з вихідним HZSM-5 і знижену швидкість дезактивації у реакції крекінгу кумолу [138]. Позитивний з точки зору одержання цільових продуктів вплив вилучення активних центрів зовнішньої поверхні кристалів цеолітів різних типів з участі в ході реакції виявлено для диспропорціонування толуолу до бензолу та *пара*-ксилолу [122, 130, 141-143], алкілування нафталіну й дифенілу пропіленом з метою одержання, відповідно, 2,6-диізопропілнафталіну [144] й 4,4'-дифенілу [145-146], алкілування толуолу метанолом до *пара*-ксилолу [147], ізомеризації ксилолів до *пара*-ксилолу [119, 123, 148], ароматизації легких парафінів [124-126, 149], скелетної ізомеризації 1-бутену на фер'єриті [135, 150]. В останньому випадку позитивний ефект досягається завдяки пригніченню перебігу реакції через бімолекулярний механізм – димеризацію *n*-бутену з наступним крекінгом – на зовнішній поверхні кристалів, і спрямуванню її у внутрішньокристалічний простір, де перетворення відбувається за мономолекулярним механізмом.

Разом з тим, активність зовнішньої поверхні цеолітних кристалів може бути й корисною. Так, у продуктах гідроізомеризації *n*-гексану на модифікованих морденітах [151] та *n*-гексадекану на цеоліті тета-1 [152]

спостерігається симбатна залежність між кількістю екстернальних Н-центрів і вмістом дигрозгалужених ізомерів, що цілком зрозуміло – зовнішня поверхня цеолітних кристалів, на відміну від внутрішньої поверхні цеолітних порожнин молекулярних розмірів, не чинить обмежень при формуванні розгалужених парафінових структур. Але дана реакція виступає, швидше, як виняток із загального правила небажаної зовнішньоповерхневої активності цеолітних катализаторів.

Значне число публікацій, присвячених проблемі дезактивації зовнішньої цеолітної поверхні катализаторів різного призначення, свідчить про актуальність проблеми. Зокрема, недослідженим на цеолітних катализаторах зі знекислотненою поверхнею залишається крекінг вуглеводнів. Якщо у реакціях за участі ароматичних вуглеводнів, зокрема диспропорціонуванні і алкілуванні моноалкілароматики з одержанням *пара*-діалкілароматики, кислотність зовнішньої поверхні, однозначно, відіграє негативну роль, то важливість позбавлення зовнішньоповерхневої кислотності катализаторів крекінгу не є самоочевидною.

Реакція крекінгу є, мабуть, найважливішою серед карбоній-іонних реакцій, оскільки вона лежить в основі провідного процесу нафтопереробки – каталітичного крекінгу. В результаті інтенсивного коксоутворення тривалість роботи циркулюючого в системі реактор-регенератор мікросферичного катализатора крекінгу, активна фаза якого являє собою переважно водневу форму фожазиту (НУ), становить всього 3-4 с при тривалості регенерації 20-30 хв. При цьому слід зауважити, що реакцію реалізують при 500 °С, а регенерацію – при 750 °С, до того ж у присутності водяної пари. Такі умови регенерації найпагубнішим чином впливають на катализатор.

Можна прогнозувати, що селективна дезактивація зовнішньої поверхні цеолітних кристалів позитивно відіб'ється на роботі катализаторів крекінгу. Переведення вуглеводневих перетворень із зовнішньої поверхні цеолітних кристалів у внутрішньокристалічний простір повинно подовжити тривалість роботи катализатора у стадії реакції.

1.3 Пара-селективне диспропорціонування толуолу

Перетворення ароматичних вуглеводнів є важливою складовою промислової нафтохімії, де цеоліти є широко використовуваними каталізаторами [153-154]. Численні роботи були присвячені цій темі [155-160]. Що стосується перетворень ароматичних вуглеводнів, важко собі уявити цей важливий промисловий сегмент без використання цеолітів в якості каталізаторів. Основні переваги використання цеолітних каталізаторів включають в себе: високі активність та селективність, низькі температури реакцій, екологічна безпечність.

В першому десятилітті 21-го століття спостерігався значний прогрес в розробці нових цеолітів або цеолітвмістних матеріалів [161-162], які тісно пов'язані з перетвореннями ароматичних вуглеводнів. Це пов'язано з тим, що перетворення ароматичних вуглеводнів є не тільки промислово важливим, але часто використовують в модельних реакціях для характеристики системи каналів цеоліту і його архітектури [160].

Попит на бензол, толуол і ксилоли в 2012 році, був оцінений в, 42,5, 29,0 і 35,0 млн.тон/рік відповідно, що свідчить про затребуваність ароматичних вуглеводнів на світовому ринку [163].

Є різні маршрути отримання ксилолів: через диспропорціонування толуолу або його алкілування з метанолом, трансалкілювання толуолу та триметилбензолу. Каталізатори, що використовуються в цих реакціях, в основному, цеоліти різних структурних типів і властивостей [160]. Основною метою більшості досліджень було вивчення властивостей каталізатора і умов реакції, що дозволяють селективне отримання *пара*-ксилолу в ароматичних продуктах C₈ (етилбензол, *м*-ксилол, *о*-ксилол і *п*-ксилол), тобто, відхиляючись від хімічно рівноважних виходів. *п*-Ксилол є найбільш важливим ізомером ксилолів, який використовують для виробництва терефталевої кислоти або диметилтерефталату, які далі використовуються для приготування поліефірних волокон, смол, плівки та пластифікаторів [157,163-165]. *о*-Ксилол

використовується в основному для виробництва фталевого ангідриду в полімерній промисловості. Найбільш поширеним шляхом отримання ізомерів ксилолу є каталітичний риформінг який забезпечив більше 70% світового виробництва ксилолів в 2011 році, далі 17% трансалкілювання, 7% диспропорціонування толуолу, і 4% екстракція з піролізного бензину. У таблиці 1.1 представлені дані світового попиту і основних видів використання трьох ізомерів ксилолу.

Диспропорціонування є промисловим процесом перетворення толуолу на суміш ксилолов і бензолу. Процес може бути неселективним (отримуючи рівноважну суміш ксилолів) або селективним (з підвищеною селективністю по відношенню до *пара*-кисилолу). Більшість досліджень по неселективному диспропорціонування толуолу проводилися на цеолітах MFI, MWW і MOR в той час як дослідження селективного проводилися головним чином на модифікованих цеолітах MFI [166-167]. Хоча рівноважна суміш ксилолів містить приблизно 24% *n*-кисилолу, 54% *m*-кисилолу та 22% *o*-кисилолу в діапазоні температур від 250-450°C, на модифікованих цеолітах MFI може бути досягнуто *пара*-селективність вище 90%. При 30% конверсії толуолу, селективне диспропорціонування дає 41 % мас. *n*-кисилолу, 46 % мас. бензолу і менше 2 % мас. легких побічних продуктів за один цикл [166-168].

1.3.1 Цеоліти типу MFI та їх структура

Основу кристалічної решітки цеолітів типу MFI (пентасили) складають структурні елементи, які складаються з п'ятичленних кілець (рисунок 1.2). З огляду на низький вміст Al [169], ці п'ятичленні кільця утворені, в основному, кремнекисневими тетраедрами. Ланцюжки з таких елементів об'єднані в шари, причому кожен ланцюжок в шарі є дзеркальним відображенням сусіднього.

При формуванні кристалічної решітки пентасилів утворюється система

пересічених під прямим кутом прямих та синусоїдальних каналів [171-173], місця перетинів яких мають форму 10-ти членних кілець. Прямі канали мають в перетині форму майже правильного кола (5,4 X 5,6 Å), перетин синусоїдальних каналів має форму еліпса (5,1 X 5,5 Å).

Пентасили, максимальний діаметр пор яких становить – 5,8 Å, мають яскраво вираженими молекулярно-ситові властивостями. При цьому вони можуть сорбувати молекули, кінетичний діаметр яких перевищує діаметр їх каналів на 1 Å [171].

Молекулярно-ситові властивості пентасилів впливають на їх каталітичні властивості [174]. Цей вплив проявляється в так званих форм-селективних (shape - selective) каталітичних реакціях [175-177] щодо продуктів або сполук в перехідному стані. З пор цеоліту можуть дифундувати тільки утворені там сполуки, розмір молекул яких це дозволяє, сполуки розміри молекул яких не дозволяють їм дифундувати або зазнають перетворень що дозволять зменшити їх розмір, або дезактивують каталізатор блокуючи пори.

Дані по адсорбції вуглеводнів на пентасилах дозволили припустити, що переміщення молекул в порах регулюється структурою каналів цеоліту. Спостережені закономірності перетворення вуглеводнів відповідають механізму «дифузійної» селективності: селективність реакції залежить від константи її швидкості, швидкості дифузії продуктів і реагентів, а також розмірів кристалів цеолітів [178]. Механізм «дифузійної» селективності типовий для цеолітних структур з системою пересічених нееквівалентних каналів. Такий механізм спостерігається, наприклад, при перетворенні *n*-гексану та метанолу [179-180], а також диспропорціонуванні толуолу [178] на цеолітах типу MFI.

Вплив пористої структури пентасилів на їх молекулярно-ситові та каталітичні властивості проявляється також у високій стійкості цеолітів цього типу до коксоутворення. Мабуть, розміри каналів і відсутність великих порожнин несприяють утворенню всередині кристалів молекул типу поліконденсованих ароматичних сполук, які не можуть дифундувати з пор і служать одним з прекурсорів коксу, що дезактивує каталізатор [181].

1.3.2 Закоксування як засіб покращення *пара*-селективності

Кислотні центри на зовнішній поверхні і входах в пори цеолітів зменшують параселективність в диспропорціонуванні толуолу. Для того, щоб підвищити селективність до *n*-ксилолу і обмежити його вторинну ізомеризацію, застосовують різні способи дезактивації зовнішньої поверхні кристалів цеоліту. Вони включають в себе осадження в рідині або з парової фази діоксиду кремнію, селективне деалюмінвання зовнішньої поверхні, модифікування оксидами металів [166], а також селективне закоксування [182-184]. Визначення кількості і сили кислотних центрів MFI показали, що тільки кислотні центри з кислотною силою $H_0 \leq +2.27$ можуть бути пов'язані з каталітичною активністю в диспропорціонуванні толуолу, проте, реакційна здатність не має лінійної залежності від концентрації кислотних центрів в диспропорціонуванні толуолу [185-186].

Зовнішня поверхня і входи в пори зразків MFI були модифіковані шляхом хімічного осадження з рідини (chemical liquid deposition CLD), використовуючи тетраетоксисилан (ТЕОС) [187]. Багаторазове нанесення SiO_2 здійснено з метою звуження пор і входів в них, також щоб дезактивувати зовнішньоповерхневі кислотні центри для підвищення *пара*-селективності. Модифікований таким чином каталізатор показав селективність *n*-ксилолу 91,1% при конверсії 25,6% [188-189]. Аналіз SEM (scanning electron microscope) підтвердив утворення шару аморфного діоксиду кремнію на зовнішній поверхні кристалів цеоліту MFI. Збільшення кількості нанесеного ТЕОС (0,1 або 0,3 мл/г каталізатора) та повторення CLD процедури помітно поліпшує селективність *n*-ксилолу. Загальна концентрація кислотних центрів модифікованого цеоліту MFI поступово падає зі збільшенням кількості застосованого силексану, однак, розподіл сили кислотних центрів залишався практично не змінився в порівнянні з вихідним MFI.

Авторами [190] були оцінені переваги та недоліки мезопористого MFI в диспропорціонуванні толуолу при порівнянні звичайного і двох мезопористих

цеолітів типу MFI, що відрізнялися за обсягом мезопор, але мали близькі співвідношення Si/Al. Не було виявлено суттєвих відмінностей серед трьох зразків, як для типу і концентрації кислотних центрів Бренстеда і Льюїса, а також їх розташування в каналах цеоліту або на зовнішній поверхні цеолітних кристалів. Конверсія толуолу зростала зі збільшенням обсягу мезопор досліджених зразків, а селективність по відношенню до ксилолів збільшувалась за рахунок більш короткого часу контакту. Однак при цьому, *пара*-селективності знизилася, це свідчать про те, що дифузійні шляхи певної довжини необхідні, щоб збільшити *пара*-селективності, що не виконується в мезопористих цеолітах MFI.

Селективне закоксування зовнішньоповерхневих кислотних центрів ZSM-5 призвело до зростання *пара*-селективності в реакції диспропорціонування толуолу і етилбензолу.[191-192] Автори [193] порівняли ефективність модифікування поверхні Н-ЦВМ шляхом попереднього закоксування і сіланізації. Попередньо закоксований Н-ЦВМ показав вищу *форм*-селективність в реакції ізомеризації ксилолів, тобто зниження виходу небажаного толуолу і триметилбензолу.

Аналогічно диспропорціонуванню і метилуванню толуолу, багато спробів було випробувано, для покращення *пара*-селективності ізомеризації ксилолів [194-197]. Так за рахунок дезактивації зовнішньоповерхневих кислотних центрів попереднім закоксуванням цеоліту ZSM-5 1,3,5-триметилбензолом [198] підвищено селективності каталізатора щодо продуктів реакцій ізомеризації та диспропорціонування *м*-ксилолу по відношенню до вихідного ZSM-5. Співвідношення *п*-/*о*-ксилол продуктів перетворення виявилось теж більшим на закоксованому зразку, оскільки закоксування пригнічує вторинні перетворення утвореного *п*-ксилолу. Представлені результати узгоджуються з кінетичною моделлю перетворення *м*-ксилолу, так як уявна енергія активації утворення *п*-ксилолу на закоксованому каталізаторі знизилася на 32%, *о*-ксилолу збільшилася на 40%, а уявна енергія активації реакції диспропорціонування збільшилася на 75% в порівнянні з свіжим каталізатором. Однак попередня закоксування створює додаткові дифузійні перешкоди що

негативно вплинуло на конверсію *m*-ксилолу. Також Guisnet і ін. [199] припускають що високому виходу ізобутену в реакції скелетної ізомеризації *n*-бутену на цеоліті HFER сприяє присутністю коксу.

Sejka і Wichterlová [200] зазначають, що вплив коксування цеоліту на *para*-селективність в реакції етилування етилбензолу був аналогічний тому, який спостерігається для ксилолів. Кокс був сформований переважно на зовнішніх ділянках поверхні, що призводить до звуження отворів пор і підвищення *para*-селективності. Точно так же, Бауер та ін. [201] виявили, що, з точки зору дезактивації зовнішньоповерхневої кислотності зразки MFI, модифіковані попереднім закоксуванням володіли поліпшеною форм-селективністю в ході ізомеризації ксилолов, в порівнянні з такими ж, отриманими з допомогою одного циклу осадження кремнезему.

Аналогічно інших досліджень *para*-селективних реакцій, Чен і ін. [202] вважають визначальними в зміні конверсії та селективності дифузійні обмеження і дезактивація зовнішньоповерхневих активних центрів. Автори відзначили зростання селективності по відношенню до *para*-диетлбензолу в реакції диспропорціонування етилбензолу по мірі закоксування цеоліту MFI з модифікованою Si поверхнею.

Вплив попереднього закоксування ще не повністю вивчений, так наприклад після дослідження реакції етилування толуолу Сейка і співавт. [203] повідомили, що попереднього закоксування каталізатора не має позитивного впливу на його *para*-селективність. Основна причина цих розбіжностей може бути в різних умовах реакції, що використовуються різними авторами. Однак погодженість досягнуто в ролі кислотних центрів в MFI, Чжен і ін. [204] відзначили, що зменшення числа сильних кислотних центрів Бренстеда пригнічує вторинну ізомеризацію утвореного *para*-даетилбензолу в реакції алкілування етилбензолу і приводить до підвищення *para*-селективності каталізатора. Тому детальне розуміння природи, розташування і утворення вуглецевих відкладень має вирішальне значення для подальшого вдосконалення селективності закоксуванням.

1.4 Дезактивація каталізаторів алкілювання толуолу метанолом в бічний ланцюг

Стирол є надзвичайно важливим мономером для виробництва цілого ряду полімерних матеріалів. В результаті його співполімеризації з бутадієном одержують синтетичний каучук. Широко використовують полістирол, пінопласт, чи спінений полістирол, модифіковані стиролом поліефіри, стирольні пластики. Стирол входить до складу напалму. Зростає використання стиролу для одержання високостирольних дивінілових латексів для фарб. Отже, виробництво стиролу і продуктів із нього становить важливу частину світової економіки.

Більшу частину стиролу (близько 85 %) в промисловості отримують дегідруванням етилбензолу з використанням оксидних залізо-хромових каталізаторів з добавкою карбонату калію. Технологія виробництва є двостадійною. На першій стадії бензол алкілюють етиленом з одержанням етилбензолу, який на другій стадії дегідрують до стиролу. Через високу вартість сировинних компонентів і високі експлуатаційні затрати – останнє стосується переважно другої стадії – собівартість продукowanego таким способом стиролу є вельми високою. Інший промисловий спосіб, яким отримують решту 15 %, полягає в дегідратації метилфенілкарбінолу за участі протонних або апротонних кислот [205-206].

Проте, науково-технічний прогрес не обмежується вдосконаленням існуючих каталізаторів чи розширенням сфер їх застосування. Завдання полягає у розробці та промислового освоєнні нових каталізаторів і використанні їх в альтернативних, екологічніших процесах, з менш дефіцитною сировиною. Так, розробляються альтернативні способи отримання стиролу: каталітична циклодимеризація бутадієну на нікелевих каталізаторах; окислювальне перетворення толуолу до стильбену (діарилетилену); метатезис стильбену з етиленом, виділення стиролу з рідких продуктів піролізу. На сьогодні жоден із цих процесів у промисловому масштабі не реалізований.

Нарешті, стирол може бути отриманий одностадійно із застосуванням значно дешевших сировинних компонентів взаємодією толуолу з метанолом на основних каталізаторах, у тому числі – цеолітах. Реакція реалізується за значно м'якших умов. Однак стан розробки такої одностадійної технології також поки що не дає їй змоги конкурувати із традиційним процесом.

Алкілювання толуолу метанолом до стиролу, окрім практичного, становить і значний теоретичний інтерес. Цікавими є різні аспекти цієї реакції: розподіл продуктів, маршрути їх утворення, природа і будова активного центра, характеристики кислотності й основності каталізаторів, способи підвищення їх активності та селективності, механізм коксоутворення та вплив коксу на перебіг реакції тощо. І по кожному із цих напрямків на сьогодні залишається низка питань, на які досі немає однозначної відповіді.

Алкілювання толуолу метанолом, реалізоване на цеоліті типу X, модифікованому сполуками металів, залежно від способу модифікування і природи модифікатора, може відбуватись як в ароматичне кільце, так і в метильну групу [207-209].

Висока селективність алкілювання бічного ланцюга притаманна лише цеолітам з обмінними катіонами низького електростатичного потенціалу (Rb^+ , Cs^+) і низьким співвідношенням Si/Al [210]. За наявності катіонів високого електростатичного потенціалу (Li^+ , Na^+) [210], а також на висококремнеземних цеолітах (ZSM-5) з лужними обмінними катіонами [211] реакція алкілювання відбувається переважно в ароматичне кільце. Так, за наведеними в монографії [212] даними для K-, Rb- та Cs-форм цеоліту X, на цеоліті $0,6RbNaX$ досягнуто найвищої концентрації стиролу у рідких продуктах конверсії (44,9 %) при їх виході на пропущений метанол 12,3 %, що дає абсолютний вихід даного продукту 5,52 %. Відповідні значення для етилбензолу складають 47,2 та 5,81 %. Побічними рідкими продуктами конверсії знайдено ксилоли, а також вуглеводні C_{9+} , утворення яких в подальшому може спричиняти дезактивацію каталізатора.

В роботі [213] показано перевагу низьких температур реакції, оскільки тоді спостерігається вища селективність за стиролом. Проте, підвищення

температури є небажаним не тільки з огляду на зниження селективності застиролом. На думку авторів, це веде до дезактивації каталізатора через незначну руйнацію структури цеоліту при переході невеликої кількості каркасних атомів алюмінію у позакаркасний стан, а також через утворення коксу. В ролі останнього можуть виступати бідентатно зв'язані з поверхнею цеоліту форміати, які утворюються, зокрема, на імпрегнованому гідроксидом цезію зразку вже починаючи з 200 °С, є стабільними навіть при високих температурах і приводять до швидкої дезактивації каталізатора [214]. Хоча загалом, питанням дезактивації основних каталізаторів метилування толуолу присвячено зовсім мало робіт.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано на основі цеолітів типу MFI та FAU каталізатори крекінгу олефінів і алкілування толуолу метанолом з активною і з дезактивованою зовнішньою поверхнею цеолітних мікрочисталів, і каталізатори диспропорціонування толуолу, модифіковані закоксуванням *in situ*.

2. Опановано методи дискретно-послідовного випалення коксу, мікрокаталітичного крекінгу олефінів та диспропорціонування толуолу, проточного алкілування толуолу метанолом, методику хроматографічного аналізу рідких продуктів алкілування. Синтезовані зразки каталізаторів протестовано у вищеназваних реакціях.

3. Зроблено висновок, що при дезактивації цеоліту H-ЦВМ в процесі реакції крекінгу 1-гептену кокс зароджується всередині пористої структури, але в міру його накопичення починає затримуватися і на зовнішній поверхні мікрочисталів.

4. Встановлено позитивний вплив позбавлення каталізаторів активних центрів зовнішньої поверхні на тривалість їх роботи в реакціях крекінгу 1-пентену і метилування толуолу. Ефект пояснено обмеженням зовнішньоповерхневого закоксування.

5. Зроблено висновок, що запорукою ефективною селективації коксом каталізаторів *пара*-диспропорціонування толуолу є застосування в ролі коксотворних агентів вуглеводнів, модифікуючих переважно внутрішній об'єм і вхідні отвори пор. Меншу роль відіграє дезактивація кислотних центрів зовнішньої поверхні цеолітних мікрочисталів.

6. Висунуто припущення, що в реакції диспропорціонування толуолу при закоксуванні вище певного рівня кокс починає виступати співкаталізатором, чим сприяє перебігу реакції.

7. За допомогою прецизійних методів дослідження було визначено, що менш інтенсивне закоксування відбувалося на модифікованому зразку. Результати, одержані дериватографічним методом, вказують на менш

інтенсивне відкладання коксу на модифікованому каталізаторів порівнянні з немодифікованим, 8,8 % і 11,2 % відповідно. За результатами низькотемпературної адсорбції частка мікропор знижується лише на 33 % для модифікованого зразка.

8. Проведено оптимізацію процесу закоксування каталізаторів диспропорціонування толуолу. Складено математичну модель в поліноміальній формі за допомогою математико-статистичної обробки експериментальних даних. Адекватність рівняння регресії проаналізовано за отриманими значеннями відносного відхилення. Встановлено, що розрахункові значення *пара*-селективності відрізняються від експериментальних в межах 5%, тоді як ці показники для ступеня конверсії толуолу відрізняються значною мірою (до ~16%). Результати пояснено складним нелінійним характером залежності конверсії від параметрів процесу (температури та об'єму поданого закоксовувача).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. American Chemical Society Report. Technology Vision 2020. – December 1996.
2. What is Catalysis or Catalysis, So what? From the website of the North American Catalysis Society. – Режим доступу: <http://nacatsoc.org/above/what-is-catalysis/>.
3. Fechte I. The past, present and future of heterogeneous catalysis / I. Fechte, Y. Wang, J.C. Vedrine // Catal. Today. – 2012. – V. 189. – P. 2–27.
4. Catalyst Deactivation : Proc. 8th Int. Symp. Brugge, Belgium, October 10-13, 1999 / Eds: B. Delmon, G.F. Froment. – Amsterdam : Elsevier, 1999. – 496 p.
5. Catalyst Deactivation : Proc. 9th Int. Symp. Lexington, USA, October 7–10, 2001 / Eds: J.J. Spivey, G.W. Roberts, B.H. Davis. – Amsterdam : Elsevier, 2001. – 523 p.
6. Bartholomev C.H. Mechanism of catalyst deactivation / C.H. Bartholomev // Appl. Catal. A: Gen. – 2001. – V. 212. – P. 17–60.
7. Moulijn J.A. Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? / J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn // Appl. Catal. A: Gen. – 2001. – V. 212. – P. 3–16.
8. Cejka J., Zilkova N., Wichterlova B. et al., Zeolites, 1996, 17, 265–271
9. Fang L.Y., Liu S.B., Wang I., J. Catal., 1999, 185, 33–42.
10. Bauer F., Chen W.H., Zhao Q. et al., Micropor. and Mesopor. Mater., 2001, 47, 67–77.
11. Bauer F., Chen W.-H., Ernst H. et al., Micropor. and Mesopor. Mater., 2004, 72 (1–3), 81–89.
12. Bauer F., Chen W.H., Bilz E. et al., J. Catal., 2007, 251, 258–270.
13. Guisnet M., Magnoux P., Martin D., Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, 111, 1–19.
14. Corma A., Chem. Rev., 1995, 95, 559–614.
15. Bibby D.M. Coke formation in high-silica zeolites / Bibby D.M., Howe R.F., McLellan G.D. // Appl. Catal. A: Gen. – 1992. – V. 93. – P. 1–34.
16. Guisnet M. Coking and deactivation of zeolites. Influence of the pore structure / M. Guisnet, P. Magnoux // Appl. Catal. – 1989. – V. 54. – P. 1–27.
17. Guisnet M. Fundamental description of deactivation and regeneration of acid zeolites / M. Guisnet, P. Magnoux // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1994. – V. 88. – P. 53–68.
18. Guisnet M. Roles of acidity and pore structure in the deactivation of zeolites by carbonaceous deposits / M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1997. – V. 111. – P. 1–19.
19. Deactivation and testing of hydrocarbon-processing catalyst / Eds. P. O'Connor, T. Takatsuka, G.L. Woolery. – Washington, DC : ACS, 1996. – 454 p.
20. Guisnet M. Organic chemistry of coke formation / M. Guisnet, P. Magnoux // Appl. Catal. A: Gen. – 2001. – V. 212. – P. 83–96.
21. Karge H.G. Coke formation on zeolites / H.G. Karge // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2009. – V. 137. – P. 707–746.

22. Bauer F. Characterization of Coke on Zeolites / F. Bauer, H.G. Karge // Characterization II. Molecular Sieves – Science and Technology / Eds. H.G. Karge, J. Weitkamp. – Berlin : Springer, 2007. – P. 249–364.
23. Guisnet M. Prevention of zeolite deactivation by coking / M. Guisnet, L. Costa, F.R. Ribeiro // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2009. – V. 305. – P. 69–83.
24. Guisnet M. Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts / M. Guisnet, F.R. Ribeiro; Ed. G.J. Hutchings. – Singapore: World Scientific Publishing, 2011. – 350 p.
25. Bestimmung der Menge und des H/C-Verhältnisses von Koksablagerungen auf Zeolith-Katalysatoren / Darmstadt H., Karge H.G., Łaniecki M. [et al.] // Chemie Ingenieur Technik. – 1991. – V. 63. – P. 742–744.
26. Groten W.A. Coke and deactivation I. Stoichiometry of coke formation in the catalytic reactions of n-hexene on USHY / W.A. Groten, B.W. Wojciechowski // J. Catal. – 1990. – V. 122. P. 362–373.
27. Neuber M., Ernst S., Geerts H. Carbonaceous Deposits Formed on Zeolites HY, HZSM-20 and H-Beta During the Conversion of Polynuclear Aromatics / M. Neuber, S. Ernst, H. Geerts // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1987. – V. 34. – P. 567–568.
28. Blackmond D.G. In situ Fourier transform infrared spectroscopy study of HY cracking catalysts: Coke formation and the nature of the active sites / D.G. Blackmond, J.G. Goodwin // J. Catal. – 1982. – V. 78. – P. 34–43.
29. Schulz H. Coke Forming Reactions During Methanol Conversion on Zeolite Catalysts / H. Schulz, Z. Siwei, W. Baumgartner // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1987. – V. 34. – P. 479–492.
30. Martin A. Effect of reaction time on the H/C-ratio of coke formed during CMHC on H- β zeolite catalysts / A. Martin, B. Parlitz // React. Kinet. Catal. Lett. – 1993. – V. 51. – P. 245–251.
31. Magnoux P. New technique for the characterization of carbonaceous compounds responsible for zeolite deactivation / P. Magnoux, C. Roger, M. Guisnet // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1987. – V. 34. – P. 317–330.
32. Deactivation pathways in zeolite-catalyzed isobutane/butene alkylation / A. Feller, J.O. Barth, A. Guzman, I. Zuazo et al. // J. Catal. – 2003. – V. 220. – P. 192–206.
33. Growth mechanism of coke on HBEA zeolite ethanol transformation / L. Pinard, S. Hamieh, C. Canaff [et. al.] // J. Catal. – 2013. – V. 299. – P. 284–297.
34. Multitechnique determination of the location of coke formed during n-heptane cracking on a H-MWW zeolite / E. Besset, D. Meloni, D. Martin [et al.] // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1999. – V. 126. – P. 171–178.
35. Marcilla A. Effect of regeneration temperature and time on the activity of HUSY and HZSM5 zeolites during the catalytic pyrolysis of polyethylene / A. Marcilla, M.I. Beltrán, R. Navarro // J. Anal. Appl. Pyr. – 2005. – V. 74. – P. 361–369.
36. Barbier J. Deactivation of reforming catalysts by coking - A Review / J. Barbier // Appl. Catal. – 1986. – V. 23. – P. 225–243.

37. Schraut A. Composition and Structure of Active Coke in the Oxydehydrogenation of Ethylbenzene / A. Schraut, G. Emig, H. G. Sockel // *Appl. Catal.* – 1987. – V. 29. – P. 311–326.
38. Temperature effects on deactivation rate and on nature of coke formed from propene over mordenites / C. A. Henriques, J. Afonso, C. Magnoux // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – V. 105. – P. 933–940.
39. Mechanism of coking and regeneration of catalysts containing ZSM-5 zeolite / Stepanov V.G., Paukshtis E.A, Chesnokov V.V. [et al.] // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2000. – V. 130. – P. 2696–2974.
40. Coke Formation through the reaction of ethene over hydrogen mordenite. III. IR and ¹³C-NMR studies / Lange J.-P., Gutsze A., Allgeier J. [et al.] // *Appl. Catal.* – 1988. – V. 45. – P. 345–356.
41. In Situ IR Study of the Nature and Mobility of Sorbed Species on H-FER during But-1-ene Isomerization / F.C. Meunier, L. Domokos, K. Seshan [et al.] // *J. Catal.* – 2002. – V. 211. – P. 366–378.
42. Koksbiildung in. ZTS-5 Katalyzatoren / F. Bauer, V. Kanazirev, L. Vlaev // *Chem. Techn.* – 1989. – V. 41. – P. 297–301.
43. In-situ FTIR investigation of coke formation on USY zeolite / Li Ch., Chen Y.-W., Yang Sh.-J [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 1994. – V. 81. – P. 465–468.
44. Fetting F. Quantitative determination of coke deposition on zeolite catalysts by Infrared Spectroscopy / F. Fetting, E. Gallei, P. Kredel // *Ger. Chem. Eng.* – 1984. – V. 7. – P. 32–38.
45. Infrared spectroscopic investigations relating to coke formation on zeolites : I. Adsorption of hexene-1 and n-hexane on zeolites of type Y / D. Eisenbach, E. Gallei // *J. Catal.* – 1979. – V. 56. – P. 377–389.
46. Eberly P.E.J. High-temperature infrared spectroscopy of olefins adsorbed on faujasites / P.E.J. Eberly // *J. Phys. Chem.* – 1967. – V. 71. – P. 1717–1722.
47. Effect of heat treatment on the character of coke deposited on H-IQBM and HY zeolites in acetone conversion / J. Nováková, L. Kubelková, V. Bosacek [et al.] // *Zeolites.* – 1991. – V. 11. – P. 135–141.
48. Meinhold R.H. ¹³C CP MAS n.m.r. study of coke formation on H-IQBM / R.H. Meinhold, D.M. Bibby // *Zeolites.* – 1990. – V. 10. – P. 121–130.
49. Meinhold R.H. ²⁷Al and ²⁹Si n.m.r. studies of H-IQBM: Part 1. The effect of sorbed molecules / R.H. Meinhold, D.M. Bibby // *Zeolites.* – 1990. – V. 10. – P. 74–84.
50. Meinhold R.H. ²⁷Al and ²⁹Si n.m.r. studies of H-IQBM: Part 2. The effect of coke formation / R.H. Meinhold, D.M. Bibby // *Zeolites.* – 1990. – V. 10. – P. 146–150.
51. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species / Bjørge M., Svelle S., Joensen F. [et al.] // *J. Catal.* – 2007. – V. 249. – P. 195–207.
52. Factors affecting coke formation on H-ZSM-5 in naphtha cracking / Javida R., Urata K., Furukawa S. // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2015. – V. 491. – P. 100–105.

53. Rollmann L.D. Systematics on Shape Selectivity in Common Zeolites / L.D. Rollmann// J. Catal. – 1977. – V. 47. – P. 113–121.
54. Guisnet M. Composition of the carbonaceous compounds responsible for zeolite deactivation. Modes of formation / M. Guisnet, P. Magnoux // Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity / Eds. E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache [et. al.] – Leuven: Kluwer Academic Publishers, 1992. – P. 437–456.
55. Bibby D.M. Effects of Coke Formation and Removal on the Acidity of ZSM-5 / D.M. Bibby, G.D. McLellan, R.F. Howe // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1987. – V. 34. – P. 651–658.
56. On the remarkable resistance to coke formation of nanometer-sized and hierarchical MFI zeolites during ethanol to hydrocarbons transformation / L. Lakkis, F. Ngoye, C. Canaff [et al.] // J. Catal. – 2015. – V. 328. – P. 165–172.
57. Ducarme V. ZSM-5 and ZSM-11 zeolites: Influence of morphological and chemical parameters on catalytic selectivity and deactivation / Ducarme V., Vedrine J. C. // Appl. Catal. – 1985. – V. 17. – P. 175–184.
58. Facile control of crystallite size of ZSM-5 catalyst for cracking of hexane / H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai [et al.] // Micropor. Mesopor. Mat. – 2011. – V. 145. – P. 165–171.
59. SAPO-34 and ZSM-5 nanocrystals' size effects on their catalysis of methanol-to-olefin reactions / H.-G. Janga, H.-K. Minb, J. K. Leeb [et al.] // Appl. Catal. A: Gen. – 2012. – V. 437–438. – P. 120–130.
60. Urata K. Location of coke on H-ZSM-5 zeolite formed in the cracking of *n*-hexane / K. Urata, S. Furukawa, T. Komatsu // Appl. Catal. A: Gen. – 2014. – V. 475. – P. 335–340.
61. Creation of mesopores in monodimensional zeolites. A way of improving their catalytic stability / N.S. Gnep, Ph. Roger, P. Cartaud [et al.] // C. R. Acad. Sci. – 1989. – V. 309. – P. 1743–1747.
62. Kim. J. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process / J. Kim, M. Choi, R. Ryoo // J. Catal. – 2010. – V. 269. – P. 219–228.
63. Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions / J. Lia, X. Lia, G. Zhoua [et al.] // Appl. Catal. A: Gen. – 2014. – V. 470. – P. 115–122.
64. Guisnet M. Model reactions for characterizing the acidity of solid catalysts / M. Guisnet // Acc. Chem. Res. – 1990. – V. 23. – P. 392–398.
65. Influence of low and high temperature coking of H-GaMFI propane aromatization catalyst on its surface and catalytic properties / Choudhary V.R., Kinage A.K., Devadas P. // J. Catal. – 1997. – V. 166. – P. 380–383.
66. Paweewan B. Coking during ethene conversion on ultrastable zeolite Y / B. Paweewan, P. J. Barrie, L. F. Gladden // Appl. Catal. A: Gen. – 1998. – V. 167. – P. 353–362.

67. Chen S. Study of coke and coke precursors during catalytic cracking of n-hexane and 1-hexene over ultrastable Y zeolite / Chen, S., Manos G. // Catal. Lett. – 2004. – V. 96. – P. 195–200.
68. Magnoux P. Coking, aging, and regeneration of zeolites: X. Nature of coke formed on H-erionite during n-heptane cracking, mode of deactivation / P. Magnoux, M. Guisnet // Zeolites. – 1989. – V. 9. – P. 329–335.
69. Coking, aging, and regeneration of zeolites: VIII. Nature of coke formed on hydrogen offretite during n-heptane cracking: Mode of formation / P. Magnoux, M. Guisnet, S. Mignard [et al.] // J. Catal. – 1989. – V. 117. – P. 495–502.
70. Gomm S. In situ observation of coke deposition on zeolite catalysts using a tapered element oscillating microbalance / S. Gomm, R. Gläser, J. Weitkamp // Chem. Eng. Tech. – 2002. – V. 25. – P. 962–966.
71. Marcilla A. Study of the deactivation process of HZSM5 zeolite during polyethylene pyrolysis / A. Marcilla, M.I. Beltrán, R. Navarro // Appl. Catal. A: Gen. – 2007. – V. 333. – P. 57–66.
72. Bartholomew C.H. Mechanism of catalyst deactivation / C.H. Bartholomew // Appl. Catal. A: Gen. – 2001. – V. 212. – P. 17–60.
73. Coking, aging, and regeneration of zeolites: VII. Electron microscopy and EELS studies of external coke deposits on USHY, H-OFF, and H-ZSM-5 zeolites / P. Gallezot, C. Leclercq, M. Guisnet [et al.] // J. Catal. – 1988. – V. 114. – P. 100–111.
74. NMR investigations on molecular transport in ZSM-5 type zeolites containing structural defects / J. Kärger, M. Hunger, D. Freuder [et al.] // Catal. Today. – 1988. – V. 3. – P. 493–499.
75. Diffusion, cracking and coking on H-IQBM of various morphologies / J. Völter, J. Caro, M. Bülow [et al.] // Appl. Catal. – 1988. – V. 42. – P. 15–27.
76. Coke Deposition on H-IQBM type Zeolites / M. Bülow, J. Caro, J. Völter [et al.] // Stud. Sufr. Sci. Catal. – 1987. – V. 34. – P. 343–354.
77. Völter J. Some problems of activity, selectivity and diffusivity in H-ZSM-5 catalysts / J. Völter, G. Lietz, U. Kürschner // Catal. Today. – 1988. – V. 3. – P. 407–414.
78. Skeletal Isomerization of n-Butenes: II. Composition, Mode of Formation, and Influence of Coke Deposits on the Reaction Mechanism / P. Andy, N.S. Gnep, M. Guisnet [et al.] // J. Catal. – 1998. – V. 173. – P. 322–332.
79. Coking, aging, and regeneration of zeolites XIII. Composition of the carbonaceous compounds responsible for the deactivation of a USHY zeolite during toluene disproportionation / P. Magnoux, C. Canaff, F. Machado [et al.] // J. Catal. – 1992. – V. 134. – P. 286–298.
80. Magnoux P. Mechanism of Coke Formation During the Transformation of Propene, Toluene and Propene-Toluene Mixture on H-IQBM / P. Magnoux, F. Machado, M. Guisnet // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1993. – V. 75. – P. 435–447.

81. Moljord K. Coking, aging and regeneration of zeolites XV. Influence of the composition of HY zeolites on the mode of formation of coke from propene at 450 °C / K. Moljord, P. Magnoux, M. Guisnet // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1995. – V. 122. – P. 21–32.
82. Origin of the positive effect of coke deposits on the skeletal isomerization of n-butene over H-FER zeolite / M. Guisnet, P. Andy, N.S. Gnep [et al.] // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1995. – V. 16. – P. 1685.
83. Mechanisms of the skeletal isomerization of n-butene over a HFER zeolite. Influence of coke deposits / M. Guisnet, P. Andy, N.S. Gnep [et al.] // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – V. 105. – P. 1365–1372.
84. Alkylation of Isobutane with 2-Butene over a HFAU Zeolite. Composition of Coke and Deactivating Effect / J. Pater, F. Cardona, C. Canaff [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – V. 38. – P. 3822–3829.
85. Bibby D.M. Sorption studies of coke deposited on ZSM-5 / D.M. Bibby, C.G. Pope // *J. Catal.* – 1989. – V. 116. – P. 407–414.
86. Koksbiildung in ZSM-5-Katalysatoren / F. Bauer, V. Kanazirev, L. Vlaev. [et al.] // *Chem. Techn.* – 1989. – V. 41. – P. 297–304.
87. Studies of coke distribution in high-silica ZSM zeolites / L.G. Okkel, V. Yu. Gavrilov, V.B. Felenov [et al.] // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1986. – V. 30. – P. 269–274.
88. Soni H.S. Location of coke in ZSM-5 and HY zeolite catalysts used in ethylation reaction from micropore size distribution analysis / H.S. Soni, V. Samuel, A.V. Ramaswamy // *Indian J. Chem. Sect. A.* – 1994. – V. 33. – P. 844–846.
89. Pradhan A.R. Isopropylation of benzene over large-pore zeolites: Activity and deactivation studies / A.R. Pradhan, B.S. Rao // *J. Catal.* – 1991. – V. 132. – P. 79–84.
90. Lechert H. On the spatial demand of coke deposits in zeolites / H. Lechert, W.D. Basler, M. Jia // *Catal. Today.* – 1988. – V. 3. – P. 25–30.
91. Adsorption, acid and catalytic changes induced in ZSM-5 by coking with different hydrocarbons / M.A. Uguina, D.P. Serrano, R. van Grieken [et al.] // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1993. – V. 99. – P. 97–113.
92. Bibby D.M. Coke formation in zeolite ZSM-5 / D.M. Bibby, N.B. Milestone, J.E. Patterson [et al.] // *J. Catal.* – 1986. – V. 97. – P. 493–502.
93. Alvarez A.G. Structural changes on deactivation of ZSM-5. A study by X-ray powder diffraction / A.G. Alvarez, H. Viturro, R.D. Bonetto // *Mater. Chem. Phys.* – 1992. – V. 32. – P. 135–140.
94. SiO₂/Al₂O₃ ratios of ZSM-5 crystals measured by electron microprobe and X-ray diffraction / S.S. Pollack, R.J. Gormeley, E.L. Wetzel [et al.] // *Zeolites.* – 1984. – V. 4. – P. 181–187.
95. Coking, aging, and regeneration of zeolites : IX. Location of coke formed on hydrogen offretite during n-heptane cracking: Mode of deactivation / S. Mignard, P. Cartraud, P. Magnoux [et al.] // *J. Catal.* – 1989. – V. 117. – P. 503–511.

96. Hashimoto K. Kinetics of combustion of carbonaceous deposits on H-IQBM zeolites / K. Hashimoto, T. Masuda, T. Mori // *Chem. Eng. Sci.* – 1988. – V.43. – P. 2275–2280.
97. Querini C.A. Coke Characterization by temperature-programmed techniques / C.A. Querini, S.C. Fang // *Catal. Today.* – 1997. – V. 37. – P. 277–283.
98. Le Min C. Kinetics of coke combustion during temperature-programmed oxidation of deactivated cracking catalysts / C. Le Min, T.C. Brown // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – V. 111. P. 383–390.
99. Li C. Kinetic of CO and CO₂ evolution during the temperature-programmed oxidation of coke deposited on cracking catalysts / C. Li, T.C. Brown // *J. Catal.* – 1998. – V. 178. – P. 275–283.
100. Li C. Temperature-programmed oxidation of coke deposited by 1-octane on cracking catalysts / *Energy&Fuels.* – 1999. – V. 13. – P. 888–894.
101. Duprez D. Regeneration of nickel catalyst deactivated by Filamentous Carbon / D. Duprez, K. Falidi, J. Barbier // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1997. – V. 36. – P. 3180–3187.
102. Characterization of carbon deposits on alumina supported cobalt and nickel by temperature programmed gasification with O₂, CO₂ and H₂ / J. van Doorn, Verheul R.C.S., Singoredjo [et. al] // *Fuel.* – 1986. – V. 65. – P. 1383–1387.
103. Magnoux P. Coking, Ageing and regeneration of zeolites VI. Comparison of the rates of coke oxidation on HY, H-mordenite and H-IQBM / P. Magnoux, M. Guisnet // *Appl. Catal.* – 1988. – V. 38. – P. 341–352.
104. Nováková J. A comment on the oxidation of coke deposited on zeolites / J. Nováková, Z. Dolejšek // *Zeolites.* – 1990. – V. 10. – P. 189–192.
105. Fung S.C. A highly sensitive detection method for temperature programmed oxidation of coke deposits: Methanation of CO₂ in the presence of O₂ / S.C. Fung, C.A. Querini // *J. Catal.* – 1992. – V. 138. – P. 240–254.
106. Skeletal isomerization of 1-butene on ferrierite: deactivation and regeneration conditions / Z.R. Finelli, C.A. Querini, N.S. Figoli [et al.] // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1999. – V. 187. – P. 115–125.
107. Moljord K. Coking, aging and regeneration of zeolites: XVI. Influence of the composition of HY zeolites on the removal of coke through oxidative treatment / K. Moljord, P. Magnoux, M. Guisnet // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1995. – V. 121. – P. 245–259.
108. Bayraktar O. Characterization of coke on equilibrium fluid catalytic cracking catalysts by temperature-programmed oxidation / O. Bayraktar, E.L. Kugler // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2002. – V. 233. – P. 197–213.
109. FT-IR study of coked HY zeolite regeneration using oxygen or ozone / L. Mariey, J. Lamotte, T. Chevreau [et al.] // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1996. – V. 59. – P. 241–246.
110. Nitrous oxide reactivation of a zeolite Y catalyst for hydrocarbon cracking / R.G. Copperthwaite, G. Foulds, T. Themistocleous [et al.] // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1987. – V. 9. – P. 748–749.

111. Ivanov D.P. Deactivation by coking and regeneration of zeolite catalysts for benzene-to-phenol oxidation / D.P. Ivanov, V.I. Sobolev, G.I. Panov // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2003. – V. 241. – P. 113–121.
112. Liu Z. Analysis of coupled deactivation effects: interaction of sodium and coke in cracking over zeolites / Z. Liu, D.B. Dadyburjor // *Catal. Today.* – 1997. – V. 37. – P. 249–253.
113. TG-FTIR and isotopic studies on coke formation during the MTG process / Bauer F., Geidel E., Geyer W. [et al.] // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 1999. – V. 29. – P. 109–115.
114. Tungsten promoted ammonium and potassium ferrierite: deactivation during the skeletal isomerization of linear butenes / Z.R. Finelli, C.A., N.S. Querini [et al.] // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2001. – V. 216. – P. 91–101.
115. Coke Formation and Its Effects on Shape Selective Adsorptive and Catalytic Properties of Ferrierite / W.-Q. Xu, Y.-G. Yin, S.L. Suib [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 758–765.
116. Characterisation of carbonaceous residues on the pentasil zeolite ZSM-5 following reactivation: a solid state ^{13}C n.m.r. spectroscopic study / Carlton L., Copperthwaite R.G., Hutchings G.J. [et al.] // *Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1986. – P. 1008–1009.
117. О роли экстерналих кислотных центров Pd-содержащих цеолитных катализаторов в изомеризации гексана / К.И. Патриляк, Ф.М. Бобонич, И.Н. Цуприк, В.В. Бобик, Н.Н. Левчук, В.Н. Соломаха // *Нефтехимия.* – 2003. – 43, №6. – С. 425–433.
118. Бобик В.В., Бобонич Ф.М. Эффект увеличения гидроконверсии н-гексана при отравлении экстерналих кислотных центров катализатора PdH-ЦБМ // *Теор. эксперим. химия.* – 2004. – 40, №3. – С. 176–180.
119. Bauer F., Bilz E., Freyer A. C-14 studies in xylene isomerization on modified H-ЦБМ // *Appl. Catal., A* – 2005. – 289, №1-2. – P. 2-9.
120. Kinetics of toluene disproportionation over fresh and coked H-mordenite / T.-Ch. Tsai, W.-H. Chen, Ch.Sh. Lai, Sh.-B. Liu, I. Wang, Ch.S. Ku // *Catalysis Today.* – 2004. – 97, №4. – P. 297–302.
121. Laforge S., Martin D., Guisnet M. m-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite. 2. Method for determining the catalytic role of the three different pore systems // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2004. – 67, №2-3. – P. 235–244.
122. On the enhanced selectivity of H-ЦБМ modified by chemical liquid deposition / S. Zheng, H.R. Heydenrych, H.P. Röger, A. Jentys, J.A. Lercher // *Top. Catal.* – 2003. – 22, №1-2. – P. 101–106.
123. Selectivity improvement in xylene isomerization / F. Bauer, W.-H. Chen, H. Ernst, Sh.-J. Huang, A. Freyer, Sh.-B. Liu // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2004. – 72, №1-3. – P. 81–89.
124. Study on Mo/H-ЦБМ catalysts modified by bulky aminoalkyl-substituted silyl compounds for the selective methane-to-benzene (MTB) reaction / S. Kikuchi, R. Kojima, H. Ma, J. Bai, M. Ichikawa // *J. Catal.* – 2006. – 242, №2. – P. 349–356.

125. Methane dehydroaromatization over Mo/H- β BM catalysts in the absence of oxygen: effects of silanation in H- β BM zeolite / H. Liu, Y. Li, W. Shen, X. Bao, Y. Xu // *Catalysis Today*. – 2004. – 93-95. – P. 65-73.
126. Ding W., Meitzner G.D., Iglesia E. The effects of silanation of external acid sites on the structure and catalytic behavior of Mo/H-ZSM-5 // *J. Catal.* – 2002. – 206, №1. – P. 14-22.
127. Hydroconversion of methylcyclohexane on TEOS-modified H-ZSM-5 zeolite catalysts: production of a high-quality synthetic steamcracker feedstock / Ch. Berger, A. Raichle, R.A. Rakoczy, Y. Traa, J. Weitkamp // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2003. – 59, №1. – P. 1-12.
128. Shape-selective disproportionation of ethylbenzene to para-diethylbenzene over ZSM-5 modified by chemical liquid deposition and MgO / Zh. Zhu, Q. Chen, Z. Xie, W. Yang, D. Kong, C. Li // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – 248, № 1-2. – P. 152-158.
129. Shape-selective alkylation and related reactions of mononuclear aromatic hydrocarbons over H-ZSM-5 zeolites modified with lanthanum and cerium oxides / Y. Sugi, Y. Kubota, K. Komura N., Sugiyama, M. Hayashi, J.-H. Kim, G. Seo // *Appl. Catal., A*. – 2006. – 299. – P. 157-166.
130. Zheng Sh., Jentys A., Lercher J.A. On the enhanced para-selectivity of H- β BM modified by antimony oxide // *J. Catal.* – 2003. – 219, №2. – P. 310-319.
131. Mériaudeau P., Tuel A., Vu T.T.H. On the localization of tetrahedral aluminum in MCM-22 zeolite // *Catal. Lett.* – 1999. – 61, №1-2. – P. 89-92.
132. Surface analysis of dealuminated Y zeolites by ESCA / J.Z. Shyu, E.T. Skopinski, J.G. Goodwin, Jr., A. Sayari // *Applications of Surface Science*. – 1985. – 21, №1-4. – P. 297-303.
133. Surface composition of dealuminated Y zeolites studied by X-ray photoelectron spectroscopy / Th. Gross, U. Lohse, G. Engelhardt, K.-H. Richter, V. Patzelová // *Zeolites*. – 1984. – 4, №1. – P. 25-29.
134. Бобик В.В., Волошина Ю.Г., Бобонич Ф.М. Влияние содержания экстерналичных кислотных центров в катализаторе PdH- β BM на его активность и селективность в реакции гидроизомеризации н-гексана // *Теор. exper. химия*. – 2004. – 40, №5. – С. 307-311.
135. Cañizares P., Carrero A. Dealumination of ferrierite by ammonium hexafluorosilicate treatment: characterization and testing in the skeletal isomerization of n-butene // *Appl. Catal., A*. – 2003. – 248, №1-2. – P. 227-237.
136. Adsorption of n-pentane and iso-octane for the evaluation of the porosity of dealuminated BEA zeolites / M.M.L. Ribeiro Carrott, P.A. Russo, C. Carvalhal, P.J.M. Carrott, J.P. Marques, J.M. Lopes, I. Gener, M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2005. – 81, №1-3. – P. 259-267.
137. de Lucas A., Cañizares P., Durán A. Improving deactivation behaviour of H- β BM catalysts // *Appl. Catal.* – 2001. – 206, №1. – P. 87-93.

138. Namba S., Inaka A., Yashima T. Effect of selective removal of aluminium from external surfaces of H-IQBM zeolite on shape selectivity // *Zeolites*. – 1986. – 6, №2. – P. 107-110.
139. Anderson J.R., Chang Y.-F., Hughes A.E. Surface deacidification of ZSM5 by SiCl₄ treatment: Assessment of surface specificity by methylene blue adsorption // *Catal. Lett.* – 1989. – 2, №5. – P. 279-285.
140. Vedrine J.C. Isomorphous Substitution in Zeolitic Frameworks Procedures and Characterization // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1991. – 69. – P. 25-42.
141. Tsai T.-Ch., Liu Sh.-B., Wang I. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts // *Appl. Catal., A*. – 1999. – 181. – P. 355-398.
142. Park S.-H., Rhee H.-K. Catalytic properties of zeolites MCM-22 and NU-87 in disproportionation of toluene // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2003. – 78, №1. – P. 81-89.
143. Ren X., Liang J., Wang J. H-MCM-22 zeolitic catalysts modified by chemical liquid deposition for shape-selective disproportionation of toluene // *J. Porous Mater.* – 2006. – 13, №3. P. 353-357.
144. Tseng I.-M., Wu J.-F., Chen Yu.-W. Isopropylation of naphthalene over modified-mordenite zeolites // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1998. – 63, №2. – P. 359-364.
145. Deactivation of external acid sites of H-mordenite by silica-modification in the isopropylation of biphenyl / M. Hayashi, Sh. Tawada, Yo. Kubota, Yo. Sugi, J.H. Kim // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2004. – 83, №2. – P. 329-335.
146. Zeolite Catalyzed Alkylation of Biphenyl. Where Does Shape-Selective Catalysis Occur? / Yo. Sugi, Yo. Kubota, T.-aki Hanaoka, T. Matsuzaki // *Catalysis Surveys from Japan*. – 2001. – 5, №1. – P. 43-56.
147. Improved selectivity in the toluene alkylation reaction through understanding and optimizing the process variables / J.P. Breen, R. Burch, M. Kulkarni, D. McLaughlin, P.J. Collier, S.E. Golunski // *Appl. Catal., A*. – 2007. – 316, №1. – P. 53-60.
148. Dealumination of the outer surface of MFI zeolites by ammonium hexafluorosilicate / J.M. Silva, M.F. Ribeiro, F. Ramôa Ribeiro, N.S. Gnep, M. Guisnet, E. Benazzi // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1995 – 54, №1. – P. 209-215.
149. Molchanov V.V. Relation between hydro-dehydrogenating and acid functions of zeolite catalysts and their effectiveness in aromatization of light paraffins // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2005. – 84, №2. – P. 367-373.
150. Kwak B.S., Sung J. Skeletal isomerization of 1-butene over surface modified ferrierite catalysts // *Catal. Lett.* – 1998. – 53, №1-2. – P. 125-129.
151. Бобик В.В., Бобонич Ф.М., Белокопытов Ю.В. Влияние экстеральной кислотности катализаторов морденитовой основы на содержание 2,2-диметилбутана в продуктах гидроизомеризации н-гексана // *Теор. эксп. химия*. – 2003. – 39, №6. – С. 352-356.
152. Sastre G., Chica A., Corma A. On the Mechanism of Alkane Isomerization (Isodewaxing) with Unidirectional 10-Member Ring Zeolites. A Molecular Dynamics and Catalytic Study // *J. Catal.* – 2000. – 195, №2. – P. 227-236.

153. Franck, H.G.; Stadelhofer, J.W. *Industrial Aromatic Chemistry*, Springer: Berlin, 1988.
154. Cejka, J.; van Bekkum, H.; Corma, A.; Schüth, F. (Eds.), *Introduction to Zeolite Science and Practise*, Stud. Surf. Sci. Catal.; 3rd ed.; vol. 168 Elsevier: Amsterdam, 2007.
155. Perego, C.; Ingallina, P. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes, *Catal. Today* 2002, 73, 3–22.
156. Perego, C.; Ingallina, P. Combining alkylation and transalkylation for alkylaromatic production, *Green Chem.* 2004, 6, 274–279.
157. Vermeiren, W.; Gilson, J.-P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry, *Top. Catal.* 2009, 52, 1131–1161.
158. Martinez, C.; Corma, A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes, *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 1558–1580.
159. Bellussi, G.; Carati, A.; Rizzo, C.; Millini, R. New trends in the synthesis of crystalline microporous materials, *Catal. Sci. Technol.* 2012, 3, 833–857.
160. Cejka, J.; Wichterlová, B. Acid-catalyzed synthesis of mono- and dialkylbenzenes over zeolites: Active sites, zeolite topology, and reaction mechanisms, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2002, 44, 375–421.
161. Cejka, J.; Centi, G.; Perez-Pariente, J.; Roth, W.J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems, *Catal. Today* 2012, 179, 2–15.
162. Roth, W.J.; Nachtigall, P.; Morris, R.E.; Cejka, J. Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives, *Chem. Rev.* 114, 2014, 4807–4837.
163. Lidback, A. IHS Aromatics Update, Presented at the PEMEX Petrochemicals Forum, Mexico City, 2012.
164. Alario, F.; Giusnet, M. In: *Zeolites for Cleaner Technologies*, Guisnet, M.; Gilson, J. P., Eds., Imperial College Press, London, 2002, pp. 189–207.
165. Perego, C.; Pollesel, P. Advances in aromatics processing using zeolite catalysts. In: *Advances in Nanoporous materials*, Ernst, S., Ed., 2009, 1, 97–149.
166. Al-Khattaf, S.; Ali, M.A.; Cejka, J. Recent development in transformations of aromatic hydrocarbons over zeolites. In: *Zeolites and Catalysis Synthesis, Reactions and Applications*, Cejka, J.; Corma, A.; Zones, S.; Eds., Wiley-VCH, Weinheim, 2010, P. 623–648.
167. Fechet, I.; Wang, Y.; Védrine, J.C. The past, present and future of heterogeneous catalysis, *Catal. Today*, 2012, 189, 2–27.
168. Das, J.; Halgeri, A. Design and development of zeolite-based catalytic processes for aromatics production, *Catal. Surv. Asia* 2003, 7, 3–9.
169. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. - М.: Мир, 1976. - 782 с.
170. Lai Z, Tsapatsis M and Nicolich J P 2004 Siliceous ZSM-5 membranes by secondary growth of b-oriented seed layers *Adv. Funct. Mater.* 14 716–29.
171. Derouane E.G. Reply to comments on "molecular traffic control" in zeolite ZSM-5 / E.G. Derouane, Z. Gabelica // *J.Catal.* – 1981. - V.70. - №1. - P.238 239.

172. Lone K.G. Study of stability and selectivity of catalytic action of ZSM-5 type zeolites in methanol transformation / K.G. Lone // J.Catal. - 1984. - V.85.- №1. - P.287 -294.
173. Wei J.A. Mathematical theory of enhanced paraxylene selectivity in molecular sieve catalysts / J.A. Wei // J.Catal. - 1982. - V. 76. - № 3. - P.433 – 439.
174. The comparison of cracking activity product selectivity and steam stability of ZSM-to other cracking catalysts / W. Ikai et al. // J. Catal. - 1979. - V.60 .- №1. - P. 140 –147.
175. Yashima T., Yoshimura A., Namba S. Shape-selectivity of modified H-mordenites in adsorption and cracing of paraffins / T. Yashima, A. Yoshimura ,// In: Proc. 5th Intern.Conf. on Zeolites. - Naples, - 1980. - P.705
176. Dolle H.J. Sorption and catalytic reaction in pentasil zeolites. Influence of preparation and crystal size on equilibria and kinetics / H.J. Dolle, J. Herring, L. Riekert // J. Catal.- 1981. - V.71 - №1. - P. 27 – 40.
177. Kinetic Modeling using the Single-Event Methodology: Application to the Isomerization of Light Paraffins / K. Surla et al. // Oil & Gas Science and Technology -Revue Energies nouvelles. - 2011.-Vol.66.- №3. P. 343-365.
178. Reduction of Single Event Kinetic Models by Rigorous Relumping: Application to Catalytic Reforming/H.Cochegrue et al.//Oil & Gas Science and Technology – Revue Energies nouvelles. - 2011.-Vol.66.-№3.P.367 -397.
179. Single Event Kinetic Modelling without Explicit Generation of Large Networks: Application to Hydrocracking of Long Paraffins / D. Guillaume et al. // Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles. - 2011. - Vol.66. - №3. – P. 399 - 422.
180. Rollmann L.D. Sistematics of shape selectivity in common zeolite / L.D. Rollmann// J.Catal. - 1977. - V. 47. - №1. - P.113-121.
181. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакции / С.Л. Киперман. - М.: Наука, 1964. - 607с.
182. W.O. Haag, D.H. Olson, US Patent No. 4 117 026 (1978), to Mobil Oil Corporation.
183. J. Cejka, N. Zilkova, B. Wichterlova, G. Eder Mirth, J.A. Lercher, Zeolites 17 (1996) 265–271.
184. F. Bauer, W.H. Chen, Q. Zhao, A. Freyer, S.B. Liu, Microporous Mesoporous Mater. 47 (2001) 67–77.
185. Wang, K.; Wang, X.; Li, G. A study on acid sites related to activity of nanoscale ZSM-5 in toluene disproportionation, Catal. Commun. 2007, 8, 324–328.
186. Wang, K.; Wang, X.; Li, G. Quantitatively study acid strength distribution on nanoscale ZSM-5, Microporous Mesoporous Mater. 2006, 94, 325–329.
187. Zheng, S.; Heydenrych, H.R.; Roeger, H.P.; Jentys, A.; Lercher, J.A. On the enhanced selectivity of H-IBM modified by chemical liquid deposition, Top. Catal, 2003, 22, 101–106.
188. Teng, H.; Wang, J.; Ren, X.; Chen, D. Disproportionation of toluene by modified ZSM-5 zeolite catalysts with high shape-selectivity prepared using chemical liquid deposition with tetraethyl orthosilicate, Chin. J. Chem. Eng. 2011, 19, 292–298.

189. Zhu, Z.; Xie, Z.; Chen, Q.; Kong, D.; Li, W.; Yang, W.; Li, C. Chemical liquid deposition with polysiloxane of ZSM-5 and its effect on acidity and catalytic properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 2007, 101, 169–175.
190. [70] Musilová, Z.; Žilková, N.; Park, S.E.; Cejka, J. Aromatic transformations over mesoporous ZSM-5: Advantages and disadvantages, *Top. Catal.* 2010, 53, 1457–1469.
191. Fang, L.-Y.; Liu, S.-B.; Wang, I. J. *Catal.* 1999, 185, 33.
192. Jong, S.J.; Pradhan, A.; Wu, J.F.; Tsai, T.C.; Liu, S.B. *J. Catal.* 1998, 174, 210.
193. F. Bauer. Surface modification of nano-sized H- α BM and HFER by pre-coking and silanization / F. Bauer, W.H. Chen, E. Bilz et al. // *Journal of Catalysis* 251 (2007) 258–270.
194. U. Kurschner, B. Parltitz, E. Schreier, et al., *Appl. Catal. A: Gen.* 30 (1987) 159.
195. J.C. Vedrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Ducarme, H. Hoser, S. Zhou, J.
196. H. Vinek, G. Rumpelmayr, J.A. Lercher, *J. Catal.* 115 (1989) 291.
197. Y. Li, H. Yu, *Appl. Catal. A: Gen.* 142 (1996) 123. *Catal.* 73 (1982) 147.
198. Al-Khattaf, S. Enhancing p-xylene selectivity during m-xylene transformation using mildly pre-coke ZSM-5 catalyst, *Chem. Eng. Proc.* 2007, 46, 964–974.
199. M. Guisnet, *J. Mol. Catal. A* 182 (2002) 367–382.
200. Cejka, J.; Wichterlová, B. Acid-catalyzed synthesis of mono- and dialkyl benzenes over zeolites: Active sites, zeolite topology, and reaction mechanisms, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2002, 44, 375–421.
201. Bauer, F.; Chen, W. H.; Bilz, E.; Freyer, A.; Sauerland, V.; Liu, S. B. Surface modification of nano-sized H- α BM and HFER by pre-coking and silanization, *J. Catal.* 2007, 251, 258–270.
202. Chen, W-H.; Tsai, T-C.; Jong, S-J.; Zhao, Q.; Tsai, C-T.; Wang, I.; Lee, H-K.; Liu, S-B. Effects of surface modification on coking, deactivation and para-selectivity of H-ZSM-5 zeolites during ethylbenzene disproportionation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 2002, 181, 41–55.
203. Cejka, J.; Žilková, N.; Wichterlová, B.; Eder-Mirth, G.; Lercher, J.A. Decisive role of transport rate of products for zeolite paraselectivity: Effect of coke deposition and external surface silylation on activity and selectivity of H- α BM in alkylation of toluene, *Zeolites*, 1996, 17, 265–271.
204. Zheng, X.; Li, Q.; Fu, J. Alkylation of ethylbenzene with ethanol over zeolite- β , *Beijing Fuzhuang Xueyuan Xuebao, Ziran Kexueban* 2006, 26, 59–66.
205. Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия. Пер. с англ. З.П. Свитанько. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.:ОЛИМП-БИЗНЕС, 2005. – 481 с.
206. Новые процессы органического синтеза / Б.Р. Серебряков, Р.М. Масагутов, В.Г. Правдин и др.; Под ред. С.П. Черных. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
207. Side-chain alkylation of toluene with methanol on Cs-exchanged NaY zeolites: effect of Cs loading / A. Borgna, S.I. Magni, J. Sepulveda et al. // *Catal. Lett.* – 2005. – 102, №1-2. – P. 15-21.

208. Sivasankar N., Vasudevan S. Alkylation of toluene by methanol over alkali exchanged zeolite-X: side chain versus ring alkylation // J. Ind. Institute of Science. – 2010. – 90, №2. – P. 231-243.
209. Alkylation of toluene with methanol: The effect of K exchange degree on the direction to ring or side-chain alkylation / Lanlan Song, Zhenrong Lia, Ruizhen Zhang, Liangfu Zhao, Wen Li // Catal. Commun. – 2012. – 19. – P. 90–95.
210. Palomares A. E., Eder-Mirth G., Lercher J. A. Selective Alkylation of Toluene over Basic Zeolites: An in Situ Infrared Spectroscopic Investigation // J. Catal. – 1997. – 168. – P. 442–449.
211. Alkylation of toluene with methanol over alkali exchanged ZSM-5 / H. Vinek, M. Derewinski, G. Mirth, J.A. Lercher // Appl. Catal. – 1991. – 68, № 1. – P. 277-284.
212. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А. Алкилирование на цеолитах. – Киев: Наукова думка, 1991. – 176 с.
213. Catalytic performance of X molecular sieve modified by alkali metal ions for the side-chain alkylation of toluene with methanol / J.Jiang, G.Lu, C.Miao, X.Wu, W.Wu, Q.Sun // Microporous Mesoporous Mater. – 2013. – 167. – P. 213–220.
214. Hunger M., Schenk U., Weitkamp J. Mechanistic studies of the side-chain alkylation of toluene with methanol on basic zeolites Y by multi-nuclear NMR spectroscopy // J. Mol. Catal. A: Chem. – 1998. – 134. – P. 97-109.
215. Крешков А. П. Основы аналитической химии: у 3 кн. Кн. 2: Теоретические основы. Количественный анализ: учеб. для студ. высш. учеб. завед. химико-технологических специальностей / А. П. Крешков. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
216. Atlas of Zeolite Structures, [WWW документ], <http://www.iza-structure.org/>
217. Bauer F., Karge H.G., Mol. Sieves., 2007, 5, 249–364.
218. Guisnet M., J. Mol. Catal. A: Chem., 2002, 182–183, 367–382.
219. Комп'ютерний практикум з дисципліни «Методологія наукових досліджень» для студентів напряму 6.051301 професійного спрямування 8.05130101 ХТФ / А.Л. Концевой, І.М. Астрелін, С.А. Концевой - НТУУ «КПІ», 2011.– 116 с.
220. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. - М.: Высшая школа, 1978. - 319 с.
221. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – 60, № 2. – P. 309-319.
222. Lippens B.C., de Boer J.H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method // J. Catal. – 1965. – 4, №3. – P. 319-323.
223. Evans R., Marconi U.M.B., Tarazona P.J. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 – 1986. – 82, № 10. – P. 1763-1787.
224. Cañizares P., Carrero A. Dealumination of ferrierite by ammonium hexafluorosilicate treatment: characterization and testing in the skeletal isomerization of n-butene // Appl. Catal., A. – 2003. – 248, №1-2. – P. 227-237.

225. Han S. Selective removal of Surface Acidity in ZSM-5 Zeolite Using $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ Treatment / S. Han, D.S. Shihabi, C.D. Chang // J. Catal. – 2000. – V. 186. – P. 375-378.

ДОДАТОК А

Оптимізація процесу закоксування (таблиці А.1-А.8) за моделлю другого порядку у середовищі MS Excel (параметри процесу: x_1 – температура, T °C; x_2 - об'єм поданого закоксовувача, V мкл), при яких *пара*-селективність (n -S) та конверсія толуолу ($X_{\text{тол.}}$) будуть максимальними.

Таблиця А.1 – Аналіз *пара*-селективності, закоксовувач – гептен-1

x_1 T, °C	x_2 закок	x_1^2	x_2^2	$x_1 \cdot x_2$	n -S, %	n -S, %роз	похибка, %
400	100	160000	10000	40000	34,9	34,00345	2,5689103
400	150	160000	22500	60000	35,39	36,23644	2,3917632
400	300	160000	90000	120000	42,96	42,93763	0,0520661
400	400	160000	160000	160000	47,64	47,40693	0,4892384
450	100	202500	10000	45000	33,04	32,42071	1,8743627
450	150	202500	22500	67500	32,6	34,25278	5,0698647
450	300	202500	90000	135000	39,42	39,75118	0,8401199
450	400	202500	160000	180000	42,95	43,41861	1,0910617
475	100	225625	10000	47500	33,3	32,09008	3,6333953
475	150	225625	22500	71250	32,74	33,72168	2,9984117
475	300	225625	90000	142500	40,27	38,61869	4,1006076
475	400	225625	160000	190000	42,45	41,88519	1,330526
500	100	250000	10000	50000	31,64	32,06661	1,3483161
500	150	250000	22500	75000	33,3	33,49774	0,5938234
500	300	250000	90000	150000	38,75	37,79335	2,4687627
500	400	250000	160000	200000	39,41	40,65893	3,1690725
						середня	2,1262689
	b12	b22	b11	b2	b1	b0	
	-0,00016	7,34463E-08	0,000245727	0,10879023	-0,22449	80,01652	

Таблиця А.2 – Аналіз конверсії толуолу, закоксовувач – гептен-1

x_1 T, °C	x_2 закок	x_1^2	x_2^2	$x_1 \cdot x_2$	$X_{\text{толуолу}}$	$X_{\text{толуолу}}$, %	похибка, %
400	100	160000	10000	40000	2,59	4,06606318	56,990856
400	150	160000	22500	60000	7,78	5,658071162	27,27415
400	300	160000	90000	120000	6,28	7,035790024	12,034873
400	400	160000	160000	160000	5,23	5,122348362	2,0583487
450	100	202500	10000	45000	6,32	8,125252312	28,564119
450	150	202500	22500	67500	12,56	9,790654329	22,048931
450	300	202500	90000	135000	10,09	11,38855529	12,869725
450	400	202500	160000	180000	9,97	9,621901701	3,4914574
475	100	225625	10000	47500	9,13	10,74479006	17,686638
475	150	225625	22500	71250	14,73	12,44688909	15,499735
475	300	225625	90000	142500	12,39	14,15488111	14,2444
475	400	225625	160000	190000	13,54	12,46162155	7,9643903
500	100	250000	10000	50000	12,78	13,75762326	7,6496343
500	150	250000	22500	75000	17,72	15,49641931	12,548424
500	300	250000	90000	150000	15,26	17,31450238	13,463318
500	400	250000	160000	200000	16,51	15,69463686	4,9386017
						середня	15,899312
	b12	b22	b11	b2	b1	b0	
	2,93576E-05	-0,000113277	0,000314636	0,048416	-0,18919	24,51823162	

Таблиця А.3 – Аналіз *пара*-селективності, закоксувач – *трет*-бутилбензол

x1	x2	x1^2	x2^2	x1*x2			
T, °C	закокс				п-S, %	п-S, %роз	похибка,%
400	50	160000	2500	20000	29,24	28,67783	1,92262
400	100	160000	10000	40000	28,13	29,33223	4,2738345
400	200	160000	40000	80000	30,54	30,82103	0,9201874
400	300	160000	90000	120000	32,93	32,5498	1,1545553
400	400	160000	160000	160000	34,67	34,51857	0,4367788
450	50	202500	2500	22500	29,62	29,34189	0,9389267
450	100	202500	10000	45000	30,49	29,68526	2,6393497
450	200	202500	40000	90000	32,35	30,552	5,5579748
450	300	202500	90000	135000	32,37	31,65871	2,1973675
450	400	202500	160000	180000	31,75	33,00541	3,9540576
475	50	225625	2500	23750	28,31	29,79801	5,2561385
475	100	225625	10000	47500	29,45	29,98587	1,8195908
475	200	225625	40000	95000	30,13	30,54157	1,3659841
475	300	225625	90000	142500	30,87	31,33726	1,513627
475	400	225625	160000	190000	32,16	32,37293	0,6620846
500	50	250000	2500	25000	32,41	30,33686	6,3965968
500	100	250000	10000	50000	29,23	30,3692	3,8973794
500	200	250000	40000	100000	29,49	30,61387	3,8110347
500	300	250000	90000	150000	31,74	31,09853	2,0210195
500	400	250000	160000	200000	32,54	31,82317	2,2029292
						середня	2,4359044
	b12	b22	b11	b2	b1	b0	
	-0,000124	1,19992E-05	6,61818E-05	0,06105321	-0,03675	32,19538	

Таблиця А.4 – Аналіз конверсії толуолу, закоксовувач – *трет*-бутилбензол

x1	x2	x1^2	x2^2	x1*x2			
T, °C	закокс				Хтолуолу	Хтолуолу, %	похибка, %
400	50	160000	2500	20000	1,43	1,309495656	8,4268772
400	100	160000	10000	40000	1,34	2,254685135	68,260085
400	200	160000	40000	80000	4,9	3,552727655	27,495354
400	300	160000	90000	120000	3,61	4,060988255	12,492749
400	400	160000	160000	160000	3,94	3,779466936	4,0744433
450	50	202500	2500	22500	3,97	3,813914091	3,931635
450	100	202500	10000	45000	3,84	4,882626219	27,151724
450	200	202500	40000	90000	7,72	6,427714034	16,739456
450	300	202500	90000	135000	5,78	7,18301993	24,273701
450	400	202500	160000	180000	6,57	7,148543907	8,8058433
475	50	225625	2500	23750	6,95	6,132896036	11,756892
475	100	225625	10000	47500	6,76	7,263369488	7,4462942
475	200	225625	40000	95000	9,86	8,931979951	9,411968
475	300	225625	90000	142500	9,72	9,810808495	0,9342438
475	400	225625	160000	190000	10,85	9,899855121	8,7570957
500	50	250000	2500	25000	8,99	9,163059799	1,9250256
500	100	250000	10000	50000	10,15	10,35529457	2,0226066
500	200	250000	40000	100000	12,55	12,14742769	3,2077475
500	300	250000	90000	150000	11,93	13,14977888	10,224467
500	400	250000	160000	200000	13,77	13,36234815	2,9604346
						середня	12,355687
	b12	b22	b11	b2	b1	b0	
	4,94091E-05	-3,94891E-05	0,000568945	0,005064	-0,43599	83,52987622	

Таблиця А.5 – Аналіз *пара*-селективності, закоксовувач – гексан

x1	x2	x1^2	x2^2	x1*x2			
T, °C	закокс				п-S, %	п-S, %розр	похибка, %
400	14	160000	196	5600	29,2	28,78156939	1,4329815
400	200	160000	40000	80000	31,81	30,83528685	3,0641721
400	346	160000	119716	138400	27,76	28,96678012	4,3471906
450	14	202500	196	6300	26,27	27,96202623	6,4409068
450	200	202500	40000	90000	29,37	30,01688372	2,2025323
450	346	202500	119716	155700	29,37	28,14927187	4,1563777
475	14	225625	196	6650	28,44	27,6918001	2,6308013
475	200	225625	40000	95000	29,33	29,74722762	1,4225285
475	346	225625	119716	164350	29,04	27,88006319	3,9942728
500	14	250000	196	7000	28,04	27,51460428	1,8737365
500	200	250000	40000	100000	29,66	29,57060181	0,3014099
500	346	250000	119716	173000	26,53	27,70388482	4,4247449
						середня	3,0243046
	b12	b22	b11	b2	b1	b0	
	1,22585E-07	-7,18057E-05	7,44242E-05	0,026359	-0,07965	48,37932803	

Таблиця А.6 – Аналіз конверсії толуолу, закоксовувач – гексан

x1	x2	x1^2	x2^2	x1*x2			
T, °C	закок				Хтолуолу, %	Хтолуолу, %розр	похибка, %
400	14	160000	196	5600	1,48	1,274300309	13,89862778
400	200	160000	40000	80000	4,59	4,329715315	5,670690308
400	346	160000	119716	138400	6,6	7,156438922	8,430892753
450	14	202500	196	6300	4,49	4,918440775	9,542110803
450	200	202500	40000	90000	7,7	7,731264665	0,406034605
450	346	202500	119716	155700	11,37	10,36756729	8,816470646
475	14	225625	196	6650	7,05	7,88982919	11,91247078
475	200	225625	40000	95000	11,59	10,58135752	8,702696106
475	346	225625	119716	164350	12,23	13,12244965	7,297217108
500	14	250000	196	7000	12,69	11,62742973	8,373288211
500	200	250000	40000	100000	12,96	14,1976625	9,549864963
500	346	250000	119716	173000	17,09	16,64354414	2,6123807
						середня	7,934395397
	b12	b22	b11	b2	b1	b0	
	-2,60851E-05	8,83783E-06	0,000613	0,02497	-0,447776242	82,1044141	

Таблиця А.7 – Аналіз пара-селективності, закоксовувач – мета-ксилол

x1	x2	x1^2	x2^2	x1*x2			
T, °C	закок				п-S, %	п-S, %розр	похибка, %
400	50	160000	2500	20000	27,91	28,16341	0,9079498
400	100	160000	10000	40000	28,18	27,70631	1,6809555
400	200	160000	40000	80000	26,89	27,1721	1,0490988
450	50	202500	2500	22500	27,39	27,86186	1,7227464
450	100	202500	10000	45000	28,49	27,65774	2,9212433
450	200	202500	40000	90000	27,64	27,62949	0,0380142
475	50	225625	2500	23750	27,96	27,54836	1,4722508
475	100	225625	10000	47500	26,23	27,47073	4,7301793
475	200	225625	40000	95000	28,03	27,69546	1,1935044
500	50	250000	2500	25000	27,44	27,12637	1,1429581
500	100	250000	10000	50000	27,11	27,17523	0,2406102
500	200	250000	40000	100000	27,59	27,65294	0,2281396
						середня	1,4439709
	b12	b22	b11	b2	b1	b0	
	0,000101	2,53333E-05	-8,6788E-05	-0,0534188	0,062679	17,56158	

Таблиця А.8 – Аналіз конверсії толуолу, закоксовувач – *мета*-ксилол

x1	x2	x1^2	x2^2	x1*x2			
T, °C	закокс				Хтолуолу	Хтолуолу, %	похибка, %
400	50	160000	196	5600	2,51	2,671869033	6,4489655
400	100	160000	40000	80000	3,24	2,459960106	24,075305
400	200	160000	119716	138400	5,24	4,209287843	19,670079
450	50	202500	196	6300	5,43	5,325006791	1,9335766
450	100	202500	40000	90000	6,21	5,156239387	16,96877
450	200	202500	119716	155700	7,89	6,905567123	12,476969
475	50	225625	196	6650	8,18	8,152691886	0,33384
475	100	225625	40000	95000	8,61	7,983924482	7,2714927
475	200	225625	119716	164350	10,86	9,733252218	10,37521
500	50	250000	196	7000	12,15	11,96674062	1,5083077
500	100	250000	40000	100000	12,15	11,79797321	2,8973398
500	200	250000	119716	173000	15,27	13,54730095	11,281592
						середня	9,603454
	b12	b22	b11	b2	b1	b0	
	7,70384E-06	0,019322801	0,000789091	-15,3859	-0,6168	888,6011397	

ДОДАТОК Б

Physical Chemistry

Фізична хімія

КОКСОУТВОРЕННЯ У КРЕКІНЗІ ГЕПТЕНУ

Пертко О. П.¹, Патриляк Л. К.¹, Ганзюк О. В.²

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

²Національний технічний університет України «КПІ ім. І. Сікорського»
o.pertko@gmail.com

Швидка дезактивація каталізаторів за рахунок коксоутворення надзвичайно сильно впливає на умови роботи кислотно-основних каталізаторів, особливо це актуально для каталізатора крекінгу, який вимагає постійних регенерацій. При каталітичному розщепленні нафтових фракцій важча вуглеводнева сировина крекується на більш низькомолекулярні продукти, серед яких обов'язковими складовими виступають олефіни. Останні, будучи високо реакційноздатними, особливо сильно сприяють зародженню та подальшому розростанню вуглистих відкладень, що дезактивують кислотні центри каталізатора.

Тому метою роботи була оцінка особливостей утворення коксу на цеоліті типу пентасилу при перетворенні *n*-гептену-1.

Водневу форму цеоліту високомодульного ($\text{Si/Al} = 20,5$, АТ «Сорбент», РФ) одержували шляхом трикратного іонного обміну з використанням нітрату амонію та наступного прожарювання за 500 °С.

Для встановлення особливостей утворюваного *n*-гептену-1 коксу було здійснено закоксування цеоліту 3-ма (зразок 1) та 7-ма (зразок 2) послідовними імпульсами вуглеводню (по 2 мкл кожен) при 500 °С. Конверсія гептену при цьому становила 75–80 %. Утворені вуглисті відкладення випалювали шляхом подачі імпульсів кисню (1 мл) за 500 °С з хроматографічним аналізом продуктів згоряння після кожного імпульсу кисню.

Встановлено, що кількість коксу, випаленого після подачі 7-ми імпульсів вуглеводню, в 1,5 рази більша за кількість коксу, утвореного після подачі 3-х імпульсів (202 та 330 мкг на 0,1 г зразка відповідно). Для зразка 1 співвідношення Н/С складає в середньому 0,4, тоді як для зразка 2 воно принаймні вдвічі більше. Це може бути спричинено тим, що гептен, будучи вельми реакційноздатною сполукою, спочатку значною мірою крекується з утворенням продуктів, які насичуються воднем за рахунок збіднення ним коксу. Подальша ж подача олефіну сприяє розростанню утворених коксових молекул шляхом алкілювання останніх, і як результат $(\text{H/C})_{\text{сер}}$ зростає.

Криві випалювання коксу мають характерні сплески та уповільнення горіння, за якими можна говорити про локалізацію коксу на зовнішній поверхні і всередині цеолітної структури. На зразку 1 із зовнішньої поверхні випалено 14 мкг коксу, тоді як на зразку 2 кількість такого коксу складає 89 мкг.

Одержані результати дають можливість зробити висновок, що при дезактивації олефіном цеоліту типу НЦВМ кокс зароджується всередині пористої структури, але в міру його накопичення починає затримуватися і на зовнішній поверхні.

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТОЛУОЛУ ДО ПАРА-КСИЛОЛУ

О.В. Ганзюк¹, А.Л. Концевой¹

О.П. Пертко², Ю.Г. Волошина², А.В. Яковенко², Л.К. Патріляк²

Національний технічний університет України «Київський

Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського»¹

03056, Київ, пр-т Перемоги, 37, корпус №4

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії Національної академії наук України²

02094, м. Київ, вул. Мурманська, 1

oksaganazyuk@mail.ru

Прогрес провідних процесів нафтопереробки та нафтохімії ґрунтується на застосуванні твердих кислотних каталізаторів, у тому числі – цеолітичних. Їх роль за останні десятиліття неухильно зростає. При цьому одночасно вирішуються як економічні, так і екологічні проблеми, оскільки такий перехід веде до зменшення промислових відходів. Прикладом безпечного для довкілля процесу є алкілювання ароматичних вуглеводнів на твердих кислотних каталізаторах. Цеолітні каталізатори є перспективними для багатьох процесів. На них реалізується виробництво таких речовин, як бензол, толуол та ксилоли. Продуктивність за цими компонентами, зазвичай, визначається термодинамічними факторами, тому толуол, який має найнижчий ринковий попит, є завжди у надлишку, тоді як вищим попитом користуються дефіцитні бензол і ксилоли. У зв'язку з цим економічно вигідним є перетворення толуолу до більш вартісної ароматики, наприклад, в процесах транс-алкілювання, диспропорціонування тощо.

Зазвичай продукувана суміш ксилолів містить ізомери у співвідношенні, близькому до термодинамічно рівноважного (24:53:23 для п-, м- і о-ізомерів, відповідно), однак, серед трьох ізомерів ксилолу п-ізомер має найбільший попит з боку промисловості, його використовують для виробництва чистого терефталату та полієфіру. Тому питання пошуку ефективних каталізаторів одержання п-ксилолу є надзвичайно актуальним.

Одним із способів підвищення п-селективності цеолітичних каталізаторів диспропорціонування толуолу є дезактивація зовнішньої поверхні кристалів цеоліту коксовими відкладами з метою видалення неселективних кислотних центрів. Метою роботи є пошук оптимальних умов такої модифікації.

Каталізатори одержували на основі водневої форми цеоліту високомодульного (ПЦВМ) закоксуванням агентами різної природи – н-гексаном, третбутилбензолом і 1-гептеном. Зразки тестували в реакції диспропорціонування толуолу до бензолу та ксилолів в мікроімпульсному режимі.

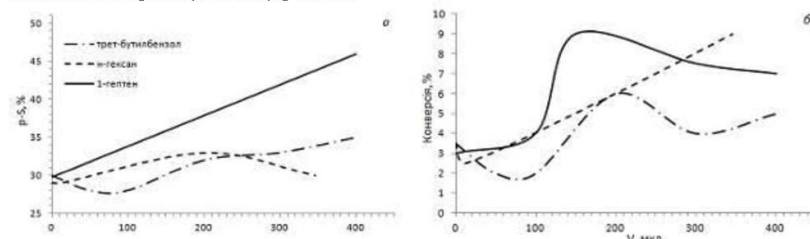


Рисунок 1. Параметри диспропорціонування толуолу (425 °C) на НЦВМ в залежності від кількості коксувального агента: а – п-селективність, б – конверсія

III Міжнародна науково-практична конференція
«ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ: НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО»
23-25 листопада 2016 року м.Шостка

За результатами проведеного експерименту (рисунок 1), найперспективнішим із випробуваних коксуваторів виглядає 1-гептен. При закоксуванні каталізатора цим вуглеводнем спостерігається лінійне підвищення п-селективності диспропорціонування в міру збільшення кількості поданого на каталізатор коксувального агента (рисунок, а), а після подачі певної кількості (100 мкл) – відбувається також різке зростання активності зразка в перетворенні толуолу (рисунок, б) з виходом її на максимум і подальшим незначним зниженням. І конверсія, і п-селективність для 1-гептену в усьому дослідженому діапазоні переважають ці параметри для інших модифікаторів.