

Коксоутворення на цеолітних каталізаторах

Л.К. Патрляк, М.В. Охріменко

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

До огляду увійшли останні публікації з дезактивації цеолітних каталізаторів у результаті закоксування та з природи утворюваного коксу. Проаналізовано фактори, що впливають на процес коксування. Перелічено фізичні, фізико-хімічні, хімічні та математичні методи, використовувані для дослідження коксових відкладень. Наведено сучасні погляди на механізм утворення коксу й останні досягнення у вивченні коксових утворень.

При конверсії органічних сполук на твердих кислотних каталізаторах завжди має місце утворення й утримування важких побічних продуктів пористою системою каталізатора та його зовнішньою поверхнею. Формування цих недесорбованих продуктів, узагальнено поіменованих коксом, є найпоширенішою причиною дезактивації каталізаторів у промислових процесах внаслідок блокування активних центрів і пористого простору [1]. Основними карбоній-іонними реакціями вуглеводнів є, як відомо, крекінг, ізомеризація, алкілування, ароматизація та диспропорціонування. Промислові процеси на основі цих реакцій реалізуються сьогодні на кислотних формах цеолітів, які були широко введені у каталітично-технологічну практику з 70-х років минулого століття [2]. Цеоліти використовують як в іонообмінних формах (крекінг, алкілування, диспропорціонування) [3–5], так і в додатково модифікованому металами вигляді (ізомеризація, ароматизація) [6–12]. Каталізатори цеолітної основи характеризуються високою активністю та селективністю: їхні каталітичні властивості залежать не лише від природи кислотних центрів, а й від особливостей пористої структури. Цеоліти демонструють високу термічну стабільність, непогану стійкість до каталітичних отрут [2–5, 13–18].

Однак, незважаючи на низку достоїнств, цеолітні каталізатори, як й інші тверді кислоти, дезактивуються в процесі роботи за рахунок утворення коксових відкладень. Саме коксування є основною та досі нездоланною причиною дезактивації каталізаторів у карбоній-іонних перетвореннях. Утворення коксу йде паралельно з основною реакцією і фактично на тих самих кислотних центрах із залученням до зародження коксу як сировинних вуглеводнів, так і продуктів реакції. Вплив вуглистих відкладень на падіння активності каталізатора є різним для різних реакцій. Якщо за наявності гідруюче-дегідруючого компонента у водневому середовищі дезактивація відбувається порівняно повільно – упродовж днів, місяців, а то й років, то у випадку, наприклад, каталітичного крекінгу каталізатор дезактивується за лічені секунди і потребує частих і порівняно тривалих (~20–30 хв) регенерацій [3, 4]. Окиснення коксу при 700–750 °С і парціальному тиску во-

дяної пари 26,7–40 кПа призводить до значної втрати каталізатором активності. Далеко не кожен матеріал може витримувати такі жорсткі умови регенерації, а тому забезпеченню високої стабільності каталізаторів приділяють так само багато уваги, як і проблемам підвищення їхньої активності та селективності [19–26].

Питання дезактивації каталізаторів внаслідок коксування, вдосконалення методів регенерації, дослідження динаміки відкладення коксу та природи останнього широко досліджуються в усіх провідних каталітичних науково-дослідних центрах світу. Комплексу цих проблем присвячують міжнародні симпозиуми під загальною назвою “Catalyst Deactivation” (1997 – Cancun, Mexico; 1999 – Brugge, Belgium; 2001 – Lexington, KY, USA; 2006 – Berlin, Germany), на яких основну увагу приділяють дезактивації каталізаторів саме внаслідок коксування.

Класифікація коксу та факторів, що визначають його природу

Коксові відкладення на поверхні каталізаторів утворюються переважно в результаті реакцій конденсації й водневого переносу на основі реагентів і продуктів перетворення через відповідні інтермедіати.

Коксоутворення на цеолітах залежить від факторів, спричинених як каталізатором (пористою структурою, кислотністю, наявністю позаграткових частинок тощо), так і природою сировини, продуктів реакції, умовами реалізації процесу [27–31].

Пориста структура. Коксоутворення, будучи формселективним процесом, суттєво залежить від пористої структури цеоліту [27–31], зокрема молекулярно-ситового ефекту, коли каталізатор “регулює” доступ реагентів за розмірами їх молекул до тих чи інших порожнин і, відповідно, кислотних центрів, розташованих в останніх. Такі стеричні затруднення можуть суттєво впливати на перебіг процесу та виникнення відповідних інтермедіатів [32, 33].

При цьому важливим є не тільки розмір основних порожнин і вхідних вікон до них, а й форма порожнин: сферична, як у фожазитів, чи канална, як у морденіту та пентасилу [13, 34]. Пористу систему фожазитів, з точки зору доступності її порожнин для різних молекул, вва-

жають трирозмірною, тоді як у морденіті вона є однорозмірною щодо порівняно громіздких органічних молекул і дворозмірною щодо малих молекул аміаку.

Наявність перетинів каналів, на яких також розташовуються кислотні центри, є визначальною для зародження й поширення коксу. Важливим є і можливе утворення мезопористості за рахунок деалюмінівання цеолітів. Ступінь останнього можна регулювати у досить широких межах, забезпечуючи навіть переміщення молекул органічних речовин у морденіті в усіх трьох просторових вимірах [35].

Природа активних центрів (кислотна, основна, кислотно-основна, металічна і т.п.) суттєво впливає на склад продуктів ущільнення, оскільки визначає реакційні маршрути, які можуть бути каталізовані.

Швидкість перетворення вуглеводнів на кислотних цеолітах залежить передусім від бренстедової кислотності, причому як від концентрації центрів, так і їх сили. Це підтверджують відомі закономірності для реакцій, наприклад, крекінгу кумолу [36], ізомеризації ксилолів [37], диспропорціонування толуолу й етилбензолу [38], крекінгу *n*-гексану [39]. Принциповий вплив кислотності на швидкість закоксування було досліджено на каталізаторах фожазитової [40–43] та морденітової [44] основ.

Сила кислотного центру, що забезпечує перебіг тої чи іншої реакції, визначається природою останньої, зокрема тими активаційними бар'єрами, які мають бути подолані на ключовій стадії реакційного механізму. Оскільки процеси утворення коксу ідуть фактично на тих самих кислотних центрах, що й основна реакція, то інтенсивність зародження й поширення коксу має великий вплив на селективність процесу. Проте звуження кислотного спектра каталізатора може сповільнювати коксування. Найбільш небажаними є центри середньої сили, неспроможні вести основну реакцію, але активні в коксуванні [45–50].

Природа сировини та продуктів реакції. Вплив цього фактора на коксування є мало не визначальним. Зрозуміло, що під час перетворення олефінів полімеризація на кислотних центрах каталізатора буде домінуючою. Так, M. Guisnet і P. Magnoux [1] виділили два типи коксування: первинне – пряме утворення коксу з алкенів, ароматики, циклічних алкенів і особливо циклічних дієнів, вторинне – із продуктів перетворення алканів і нафтенів. Ароматичні вуглеводні без алкільних груп за високих температур можуть переходити у коксові молекули безпосередньо, тоді як найважче конвертують до коксу насичені вуглеводні, які потребують попереднього перегрупування у відповідні інтермедіати [27, 51].

Склад коксу істотно залежить і від кількості утримуваних на каталізаторі продуктів. Чим триваліший час перебування сировини на каталізаторі, тим вищий ступінь конденсації та поліароматичності коксових відкладень [1].

Температура реакції відіграє важливу роль у процесі коксування. Так, для високотемпературних (> 350 °C) вуглеводневих перетворень недесорбовані продукти в основному складаються з високополіароматичних сполук, тоді як за низьких температур (< 200 °C) недесорбовані продукти не є поліароматичними [30].

На цеолітах прийнято розрізняти два типи утвореного коксу – низько- та високотемпературний [1, 52].

Низькотемпературний (легкий, м'який) кокс формується переважно за температур до 200 °C, практично він повністю розчинний. Часто його можна видалити безокиснювальною високотемпературною обробкою, наприклад при 600 °C у чистому азоті [53].

Цікаво, що під час крекінгу *n*-гептану на цеоліті HY при 100 °C кокс не утворюється, оскільки просто не починається перетворення сировини [28], тоді як за цієї ж температури спостережено суттєве коксування у випадку 2,2,4-триметилпентану, який крекується до ізобутану та ізобутену. На цеолітах HM та HY при 80 °C не зафіксовано перетворення бензолу і, відповідно, коксування, але ці ж цеоліти з 0,5 % платини дають масову частку вуглецевих відкладень 1 % вже через 2 хв після початку реакції [54]. Такий кокс складається із 2–5 C_6 -нафтових структурних елементів, асоційованих з 1–2 бензолними кільцями, утвореними в результаті каталізованої кислотними центрами співолігомеризації бензолу та циклогексанових молекул.

M. Guisnet зі співавт. [52] наводять різні гомологічні ряди сполук, розшифрованих у легкому, розчинному коксі. Загалом для всіх указаних вуглеводнів атомарні співвідношення водню до вуглецю (H/C) досить високі – від 0,63 до 1,33. Найменшим характеризується пірен – 0,63, далі йде хризен – 0,67, найбільше значення характерне для пропілбензолу – 1,33.

Високотемпературний кокс є частково поліароматичним і певною мірою розчинним в органічних розчинниках (наприклад, CH_2Cl_2), а тому може бути досліджений такими класичними методами, як газова хроматографія та маспектрометрія. Вивчення ж нерозчинної частини коксу спричинює значні затруднення, бо цю його частину можна відділити лише через руйнування каталізатора (цеолітів – у плавиковій кислоті). У цьому випадку використовують інші методи дослідження: елементний аналіз, електронну мікроскопію, ІЧ-спектроскопію тощо, і отримана інформація є значно обмеженою, ніж у випадку розчинного коксу. А втім можна стверджувати, що нерозчинний кокс складається з молекул дуже високого ступеня поліароматичності, що виникають у результаті перетворення розчинного коксу, замкнутого всередині цеолітних мікропор [27]. Так, коксові сполуки, утворені на HY (450 °C) при перетворенні *n*-гептану, метилциклогексану, циклогексану, толуолу [55], належать до трьох основних груп [1]: алкілциклопентапіренів, чи алкілбензофлуоронафтенів (C_nH_{2n-26}); алкілбензопіруленів, або

алкіліндонопіренів (C_nH_{2n-32}), а також алкілкороненів, чи алкілбензоіндопіренів (C_nH_{2n-36}). Усі ці коксові молекули мають розміри, середні між розмірами великих порожнин і вхідних вікон, і тому фактично є заблокованими у великих порожнинах.

Тобто пориста структура цеоліту є основним параметром, який визначає склад високотемпературного коксу. Цей тип коксу є найцікавішим із прикладного погляду, оскільки реальні температури більшості процесів перетворення вуглеводнів є доволі високими. Розмір і форма каналів, порожнин і перетинів каналів визначають форму і максимальний розмір коксових молекул, які заблоковані всередині.

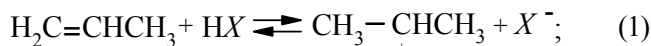
Утворення високотемпературного коксу включає стадії не лише конденсації й перегрупування, а й гідридний перенос. Деякі дослідники [56] на основі ІЧ-спектрального вивчення закоксованих каталізаторів і термопрограмованого їх окиснення [57] стверджують, що крім висококонденсованої поліароматики високотемпературний кокс вміщує графітоподібні структури.

Звільнення каталізатора від високотемпературного коксу можливе лише окисненням за високих температур.

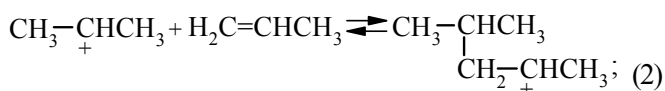
Механізм коксуутворення

Нещодавно [58] запропоновано детальний карбоній-іонний механізм коксуутворення, згідно з яким прекурсорами коксу є олефіни. Їх полімеризація відбувається у три стадії:

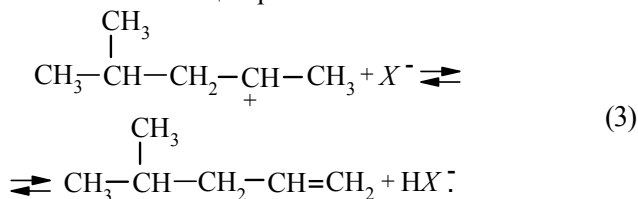
- взаємодія олефіну та бренстедового кислотного центра з утворенням вторинного карбенійового іона, асоційованого з аніонним залишком кислотного центра:



- конденсація карбкатиона стадії (1) з олефіном C_3 до розгалуженого карбенійового іона C_6 :



- реакція карбенійового іона стадії (2) з аніонним залишком бренстедового центра до олефіну та відновлення кислотного центра:

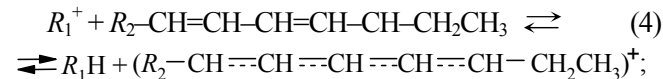


У цій схемі протонування олефіну – стадію (1) – показано у відповідності до правила Марковникова.

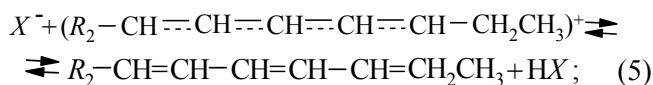
Далі відбуваються нарощування вуглеводневого ланцюга за аналогією зі стадіями (1–3) та дегідрогенізація олефінів до дієнів, оскільки до подальшої циклізації олефінів залучаються саме дієнові структури;

- формування алільного карбкатиона в результаті взаємодії дієнового вуглеводня з первинним карбкати-

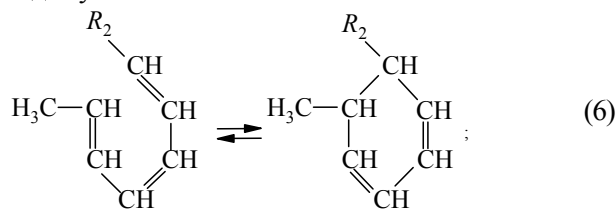
оном:



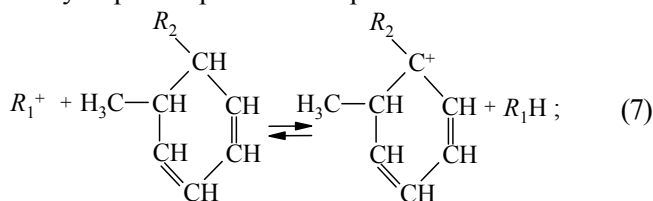
- взаємодія алільного карбкатиона з аніонним залишком бренстедового центра до трієну:



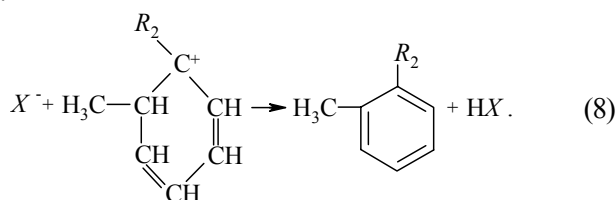
- циклізація утвореного інтермедіату до алкілциклогексадієну:



- утворення третинного карбкатиона:



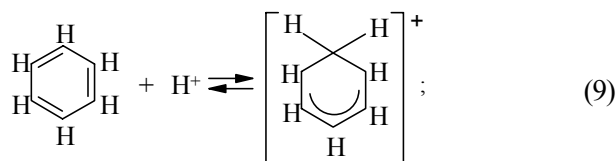
- взаємодія третинного карбкатиона стадії (7) з аніонним залишком бренстедового центра до алкілбензолу:



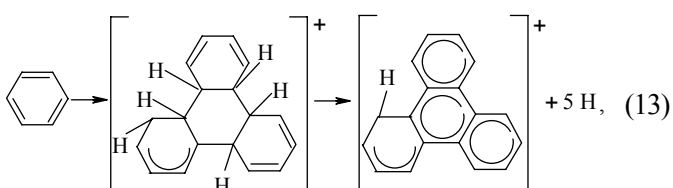
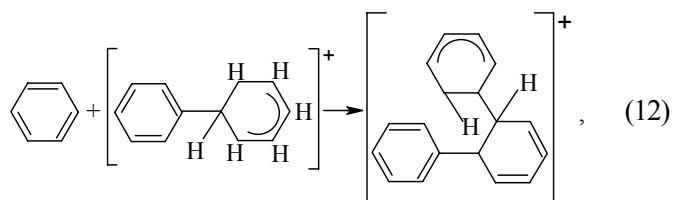
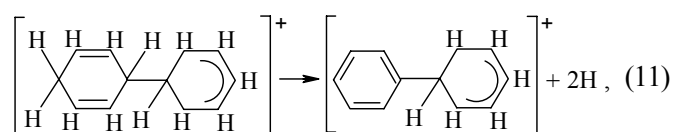
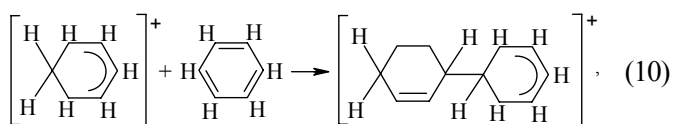
На нашу думку, для трактовки ароматизації олефінів немає жодної потреби вдаватись до дієнів: ароматизуються не лише олефіни, а й парафіни, в тому числі *n*-гексан – до бензолу [59–61] з залученням уявлення про утворення первинного лінійного карбкатиона C_6 , стабілізованого негативно зарядженими позиціями кристалічної ґратки цеоліту [62, 63], та уявлення про глибoku дегідрокіклізацію цього карбкатиона на льюїсовому кислотному центрі до первинного карбкатиона алільного типу, який циклізує в кінцевому підсумку до бензолу.

Утворення поліядерної ароматики з бензолу в огляді [58] подано таким чином:

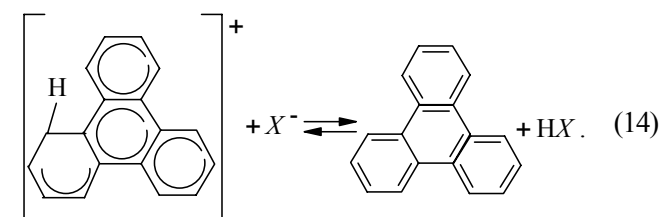
- протонування бензолу:



- конденсація фенільного карбкатиона з бензолом, яка супроводжується виділенням водню



• завершальна реакція карбкатиона стадії (13) з аніонним залишком бренстедового центра:



Коксоутворення на біфункціональних катализаторах

Наявність активних центрів двох типів у складі біфункціональних катализаторів – металу в нульвалентному стані та кислотних центрів – уможлиблює утворення й акумуляцію коксу навколо них обох. Зважається, що коксові прекурсори, початково утворюючись на металічних частинках, у подальшому мігрують до кислотних центрів. Кокс першого типу (багаті на водень полімерні вуглецеві відкладення) вигоряє за низьких температур, другого (аморфний графітоподібний вуглець) – горить за значно вищих температур [64, 65]. Дослідженню доступна, як правило, сумарна кількість коксових відкладень, більшу частину яких складає кокс, локалізований на носії.

J. Barbier зі співавт. [66], а також М.М. Островський і Ю.К. Деманов [67] встановили, що для повної дезактивації катализатора Pt/Al₂O₃ в реакції дегідрування циклогексану достатньо усього масової частки коксу, відкладеного на платині, 0,07–0,2%. Термогравіметричні вимірювання [67–69] вказують на те, що здебільшого кокс акумулюється на носії. Згідно з даними пра-

ці [70], в умовах реакції риформінгу коксові острівки незалежно від концентрації коксу репрезентовані поліароматичними сполуками розміром ~ 2 нм з числом кілець менше 12 і завтовшки 2–3 моношари.

Крім явних відмінностей у закоксуванні та дезактивації нанесеного металу й носія існує значна неоднорідність коксуутворення на самому металі. Більшість дослідників виділяють два різних типи коксових відкладень на благородних металах: смолоподібні конденсовані структури – “полієни”, або “поліарени” [71] та щільний, графітоподібний кокс [64, 72]. “Полімерний” кокс відносно легко гідрується й таким чином видаляється, а графітоподібний практично не взаємодіє з воднем. Тому в першому випадку кокс є “зворотним”, в останньому – “незворотним”. Саме за рахунок наявності “зворотного” коксу відбувається часткова саморегенерація металовмісних катализаторів воднем, що подовжує їхню експлуатацію. Однак наприкінці робочого періоду загальна кількість коксу на катализаторі (переважно завдяки відкладенням на носії) досягає кількох десятків відсотків [64, 69]. За такого рівня закоксування можливе значне або й повне закупорення пор.

Авторами робіт [73, 74] запропоновано моделі, які демонструють взаємозв'язок між активністю нанесеного металу та сумарною концентрацією коксу на катализаторі.

Згідно з грубою моделлю незалежного закоксування металу та носія, падіння активності катализатора спричинюється коксуутворенням на металі, а маса коксу зростає переважно на носії. Ця модель постулює, отже, що основною причиною нелінійності залежності активності катализатора від концентрації коксу є саме біфункціональна природа катализатора, а не структура коксових відкладень.

Комплексна модель [74] усуває недоліки попередньої, яка фактично виключає вплив коксових відкладень на носії на активність катализатора.

На першому, швидкому, етапі утворюється “зворотний” кокс, причому швидкість цього процесу зрівнюється зі швидкістю саморегенерації воднем [64, 75]. На другому, повільному, етапі частина “зворотного” коксу графітізується в “незворотний”. “Графітізація” призводить до зсуву рівноваги між утворенням “полімерного” коксу та саморегенерацією. Для підтримання рівноваги перетворення “полімерного” коксу компенсується еквівалентним його утворенням. Активність змінюється подібно: спочатку – швидка дезактивація, потім – повільне її падіння.

М.М. Островським [74] запропоновано математичне оформлення цієї моделі, що з високою точністю якісно та кількісно описує експеримент. Модель відбиває відмінності швидкостей утворення “полімерного” і “графітоподібного” коксу на металі, дає змогу зв'язати концентрацію різних видів коксу та сумарну їх концентрацію з активністю катализатора в різних реакціях, що йдуть як на металі, так і на носії.

Методи експериментального дослідження коксу та процесу його формування

Сучасне експериментальне вивчення реакцій на твердих каталізаторах намагаються реалізувати у такий спосіб, щоб максимально наблизити вимірювальний вузол того чи іншого інструментального методу безпосередньо до зони реакції. У цьому зв'язку все ширшого розповсюдження набувають так звані методи дослідження зразків *in situ* [76, 77]. Це, наприклад, вивчення процесу коксування методом ІЧ-спектроскопії *in situ* [78]. Такий підхід, на жаль, не завжди вдається належним чином реалізувати через несумісність умов проведення процесу з умовами реалізації того чи іншого методу.

А тому, як правило, спочатку проводять дезактивацію зразка, а сам кокс вивчають окремо після розчинення останнього або й самого каталізатора [79–82] з наступним використанням цілого арсеналу сучасних методів, серед яких слід виділити: зважування за Мак-Беном [83], спеціальної конструкції реактори з мікрозважуванням [84], термогравіметрію [85, 86], прийом додавання спеціальних домішок до індивідуальних вуглеводнів у процесі дезактивації каталізаторів для інтенсифікації чи пригнічення коксування [87], ІЧ-спектроскопію з Фур'є-перетворенням [78, 88], ультрафіолетову Раман-спектроскопію [89], термопрограмоване окиснення коксу [57, 90–93], термопрограмовану гідрогенізацію [57], електронний парамагнітний резонанс [56, 94–96], протонний магнітний резонанс [97, 98], методи молекулярно-силової мікроскопії та мікрокалориметрії [99], спеціальні рентгеноструктурні методи [100], низькотемпературну адсорбцію азоту [81], сканувальну електронну мікроскопію [81], метод випалювання коксу в тліючому розряді [101], кінетичні методи при коксуванні [102], лабораторне моделювання коксування з урахуванням структурних особливостей каталізатора [103], нестационарний режим дезактивації каталізатора [104], машинне моделювання [105], розподіл продуктів перетворення при дезактивації каталізатора [106, 107], вивчення прекурсорів коксу [77, 108], дослідження еволюції коксу при старінні [109], моделювання ліфт-реактора процесу каталітичного крекінгу [110, 111]. При цьому вивчають коксувачу здатність не лише каталізаторів чи активних їхніх компонентів, а й матриць [48, 112, 113].

Спробу суміщення реакції крекінгу з одночасним одержанням уявлень про коксування на каталізаторі вперше зроблено Z. Liu і D. Dadyburjor [83], які запропонували оригінальний імпульсний метод крекінгу кумолу з безперервним зважуванням проби каталізатора для оцінки поточного коксування. Установа дає змогу поєднати крекінг кумолу з паралельним аналізом каталізату та одночасним визначенням маси утримуваного зразком продуктів – коксу чи його прекурсорів. Суміщення цих операцій у межах однієї уста-

новки дає змогу обходитись без відбору проб – небажаної процедури, що завжди є джерелом додаткових похибок і певних технічних незручностей. Незаперечним достоїнством описаної методики є можливість звести баланс досліду, чого не було б без вузла зважування. Однак основним недоліком цієї методики є лише кількісне визначення коксових відкладень. Жодного уявлення про їхню природу отримати при цьому неможливо.

Серед перелічених методів на особливу увагу заслуговують термопрограмовані методи, які широко застосовують для вивчення як самих реакцій [114, 115], так і утвореного коксу. Вони ґрунтуються на дослідженні активності коксу стосовно водню (термопрограмована гідрогенізація – ТРПГ) [57, 90, 116–122] та кисню (термопрограмоване окиснення – ТРПО) [90–93, 116, 117, 119–127]. Були також спроби застосування CO_2 як окислювача коксу [117, 128].

ТРПО є дуже важливим методом вивчення каталізаторів, оскільки дає змогу визначати загальний вміст коксу, середнє співвідношення Н/С у ньому, робити висновки про локалізацію коксу на поверхні каталізатора. Суттєвим недоліком методу є інтегральність одержуваних величин. Рідше кокс характеризують, виходячи з його схильності перетворюватись на метан у середовищі водню.

Утримувані каталізатором неперетворені вуглеводні, прекурсор коксу чи сам кокс горять, як відомо, з великими екзотермічними ефектами. Це робить процес некеровано-автоприскорюваним, а тому для попередження саморозігріву каталізатора при вивченні горіння коксу використовують, як правило, дуже розбавлені потоки кисню [92, 93, 129–135]. Дефіцит кисню веде до неповного поточного згоряння вуглистих відкладень з утворенням оксиду вуглецю(II), який є досить незручним компонентом з погляду аналізу (у суміші з CO_2 та H_2O) і заставляє вдаватись, наприклад, до використання реакційної хроматографії з перетворенням CO , CO_2 та H_2O на вуглеводні [92].

У відділі каталітичного синтезу ІБОНХ НАН України розроблено принципово новий метод [48, 136, 137] кількісного елементного аналізу вуглецевих відкладень на основі дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК) за умов надлишку кисню і недостатнього часу окиснення, що дає можливість поєднувати, здавалось би, несполучувальне: надлишок і дефіцит кисню. Використано імпульсну подачу доз кисню на каталізатор після його дезактивації на бажану глибину – теж в імпульсному режимі. Це дає змогу вельми широко маневрувати експериментальними параметрами: кисень можна подавати на свіжоутворений чи термооброблений за будь-яких температур коксу; можна міняти газове середовище, а сам процес парціального окиснення проводити за різних температур; можна маніпулювати як величиною дози кисню, так і кількістю доз; зміною швидкості газу-носія можна змінювати час перебування

як вуглеводня, так і кисню на шарі каталізатора тощо.

Установка складається з двох хроматографічних систем: основної – з полум'яно-іонізаційним детектором для аналізу продуктів вуглеводневої конверсії при дезактивації каталізатора, наприклад крекінгу, та додаткової – з власною хроматографічною колонкою та детектором за теплопровідністю для визначення продуктів горіння – вуглекислого газу й води. При цьому обидві колонки перебувають в одному й тому ж термостаті хроматографа. Конструкційно передбачено кран для перемикання потоку з режиму крекінгу на режим парціального окиснення вуглецевих відкладень. Техніка аналізу як в одному, так і в іншому режимах іде через виморожування відповідно вуглеводнів і продуктів згоряння рідким азотом у одній і тій самій ловушці з наступним різким її підігрівом портативною піччю для імпульсної подачі на відповідну колонку для розділення й подальшого аналізу на тому чи іншому детекторі. З метою підвищення точності методу запропоновано застосування оригінальної восьмиступінчастої ловушки, охолоджуваної рідким азотом, для очищення газу-носія гелію від домішок води та вуглекислого газу.

Для перетворення CO на CO₂ передбачено пропускати газовий потік над металічною платиною (300 °C). Однак у процесі роботи встановлено, що за описаних умов CO взагалі не утворюється – виключення нагріву печі на реакторі з платиновим каталізатором не веде до жодної зміни вигляду хроматограми.

Цей метод, характеризуючись високою прецизійністю, несе одночасно дуже привабливі специфічні можливості:

- зведення балансу за крекованою речовиною;
- різке скорочення часу закоксування зразка до часток секунди, якщо обмежитись, наприклад, одним-двома імпульсами вуглеводня; виходячи з того, що кокс утворюється протягом перших часток секунди (згідно з роботами [110, 111], – менше 0,15 с), методика дає змогу простежити за найважчою для експериментального дослідження стадією зародження коксу з вивченням його кількості та природи;
- дає змогу тонко вивчати динаміку накопичення коксу та відслідковувати його якісні зміни;
- за умов надлишку кисню та дефіциту часу його перебування на каталізаторі є можливість звести процес окиснення майже до ізотермічного режиму; відсутність CO в продуктах окиснення значно спрощує їх аналіз безпосередньо в потоці газу-носія з застосуванням детектора за теплопровідністю;
- дає змогу одержувати динаміку окиснення та зміни співвідношення N/C у процесі горіння коксу, а не відповідні інтегральні величини; наявність такої динаміки дає змогу робити висновки як про хімічну природу утворених коксових відкладень, так і їх локалізацію на поверхні каталізатора.

У режимах дезактивації каталізатора й окиснення коксу дуже важливою є теплова характеристика шару з

погляду можливого відхилення фактичної його температури від заданої та грубо вимірюваної, інтегральної температури реактора в зоні каталізатора з використанням термопар чи термометра опору. Відхилення в кожному з режимів можуть носити протилежний характер. Так, під час крекінгу дози кумолу має місце поглинання теплоти, величину якого можна розрахувати через енергію C–C-зв'язків і яке спричинює деяке зниження температури шару каталізатора. Можна стверджувати, що цей ендоефект не призведе до помітного охолодження шару, оскільки на досить велику за масою молекулу кумолу розривається в середньому лише один C–C-зв'язок. Тим більше, що крекінг супроводжується реакціями конденсації олефінів, тобто коксоутворенням, а ці реакції, навпаки, є екзотермічними. Зовсім інше – тепловий удар, що його зазнає шар каталізатора в результаті часткового окиснення коксу, особливо окиснення в першому імпульсі подачі кисню.

Авторами методики [48] було оцінено тепловий удар для цеолітного каталізатора за умови максимального вмісту водню у коксі. Він становив ~ 56 °C. Така величина показує, що навіть за найнесприятливіших умов (збагачений воднем кокс, велика доза кисню в імпульсі) температура шару каталізатора може піднятися максимально і лише короткочасно на кілька десятків градусів. На каталітичних властивостях зразка таке короткочасне підвищення температури навряд чи може позначитись, оскільки час перебування дози кисню на шарі становить ~ 0,8 с. За такий період часу не лише каталізатор, а й делікатніша субстанція – кокс – навряд чи зможуть помітно відчувати цей короткочасний перегрів.

Останні досягнення у дослідженні коксових відкладень

Дослідженням процесу коксоутворення і природи коксових відкладень, як згадувалося, присвячено значні зусилля науковців усього світу [1, 27–44, 51–57, 79–86].

Докладне вивчення коксових відкладень на ультрастабільному цеоліті Y, утворених у результаті крекінгу бензолу в середовищі гелію та водню при 1,0 і 5,0 МПа в температурному діапазоні 500–800 °C з використанням низькотемпературної (–196 °C) адсорбції азоту та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), було проведено у праці [81]. Дослідження здійснювали як безпосередньо на закоксованих зразках, так і після розчинення цеоліту в суміші HF і HCl. Було знайдено, що мікропористість зразка особливо інтенсивно падає зі збільшенням температури реакції в разі реалізації процесу у гелії. Результати СЕМ свіжого цеоліту та закоксованих зразків вказують на подібність зовнішнього вигляду зразків, що викликано концентрацією коксових відкладень у мікропорах, тоді як на зовнішній поверхні коксоутворення є незначним.

Хімічний аналіз вивільненого коксу показав, що його

го склад істотно залежить від температури реакції. Чим температура вища, тим нижче співвідношення Н/С. Кокс, утворений при 500 °С у середовищі гелію, має Н/С = 0,52, що може відповідати 6–7-конденсованим бензольним кільцям. Тоді як кокс, сформований за вищих температур, є ще більш конденсованим.

Подібні тенденції характерні й для інших систем. Наприклад, методами ЯМР-, ЕПР-, ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного аналізу та ТРПО [56] було встановлено, що коксові відкладення, утворені на Н-галосилікаті в процесі ароматизації пропану за низьких (до 400 °С) температур, розчинні у CH_2Cl_2 , тоді як кокс, отриманий при 550 °С і вище, – абсолютно нерозчинний. Перший складається переважно із заміщених піренів і може бути легко видалений термічною десорбцією, тоді як другий є сильно поліароматичним за природою і має графітоподібний характер. Каталізатор може бути звільнений від такого коксу лише високотемпературною окиснювальною обробкою.

Разом з тим слід відзначити, що коксоутворення не завжди є небажаним процесом. Так, відомо, що для підвищення селективності процесів ізомеризації ксилолу та диспропорціонування толуолу на HZSM-5 використовують часткову дезактивацію каталізатора, у тому числі й через закоксування [138–145]. Ф. Вауер зі співав. [138] таке попереднє закоксування провели з використанням метанолу як прекурсора коксу з подальшою обробкою пропаном. ЕПР-дослідження зразків із масовою часткою коксу за термогравіметричним аналізом 0,3 і 19,2 % показали наявність поліароматичних вуглецевих відкладень, причому зразок нижчого ступеня закоксування вміщує вуглецеві відкладення з високим Н/С, тоді як на каталізаторі з вищим вмістом коксу розглядається утворення багаточарового, графітоподібного важкого коксу. На основі комплексних досліджень із застосуванням низки фізико-хімічних методів (ЯМР-, ЕПР-, ІЧ-спектроскопія, ТРПО) дійшли висновку, що в результаті додаткової обробки пропаном утворений з метанолу внутрішньокристалічний аліфатичний (м'який) кокс видаляється, тоді як зовнішньопверхневий (важкий) кокс залишається практично без змін. У такий спосіб вдається досягти селективної дезактивації кислотних центрів зовнішньої поверхні.

Дезактивація екстернальних центрів у реакціях диспропорціонування ароматики [140, 141] відбувається при безпосередній обробці перетворюваним ароматичним субстратом протягом тривалого (десятки або й сотні годин) часу у водневому середовищі з молекулярним співвідношенням водень : субстрат не більше 0,7 за температури, на 55–100 °С вищій за температуру диспропорціонування. Вміст коксу доводять до 15–25 % маси цеоліту [141], і це дає змогу істотно підвищити селективність за *n*-ксиліолом при диспропорціонуванні толуолу. Процес знайшов промислове втілення [139].

Багато праць присвячено дослідженню коксоутво-

рення на промислових зразках каталізатора крекінгу [57, 92, 93, 146, 147]. При цьому вивчають вплив природи сировини (гексен-1, циклогексан, октен-1) [92, 93] на процес дезактивації, а також вплив нікелю і ванадію, що, як правило, містяться у реальній сировині каталітичного крекінгу, на характер окиснення коксу під час регенерації каталізатора [146, 147].

Детальне дослідження рівноважного каталізатора крекінгу, забрудненого нікелем і ванадієм, з використанням стандартної сировини каталітичного крекінгу було здійснено у праці [57]. Методом ТРПО ідентифіковано чотири типи коксу: перший – це, по суті, десорбований з каталізатора вуглеводні; другий – пов'язують з відкладеннями на металі; третій – з коксом, утвореним на кислотних центрах; останній – це графітоподібний кокс. Встановлено, що вуглецеві відкладення, сформовані з гексану як коксуючого агента, демонструють лише три типи коксу, за винятком останнього. Слід зазначити, що найбільшим є внесок коксу третього типу, тобто локалізованого на кислотних центрах. Ці дослідження показали, що кокс починає окиснюватись при 200 °С, максимуму процес горіння досягає близько 500 °С, а до 650 °С він практично весь вигоріє.

ТРПГ є менш придатним методом вивчення коксу. На математично розкладених спектрах спостерігали лише три піки, які автори відносять до перших трьох піків ТРПО-спектрів. Високотемпературний пік, пов'язаний з графітоподібним коксом, не спостерігали. Це пояснюється тим, що графітизований кокс є більш реакційноздатним у кисні, ніж у водні, тобто гідрогенізація графіту потребує вищих температур, ніж ті, що були забезпечені у експерименті (865 °С).

З використанням методу ДПМК вперше було вивчено коксуючі властивості низки кислотних каталізаторів на основі цеолітів різних типів (фожазиту, морденіту, пентасилу) з використанням субстратів, які моделюють основні класи нафтових вуглеводнів: кумолу, *n*-гексану, суміші гексанів і циклогексану [49, 136, 137, 148–152].

При дезактивації каталізатора за м'яких умов коксоутворення на своїй початковій стадії має коливальний характер, що сповільнює процес дезактивації [148, 149]. Спостережений факт вказує шляхи подовження міжрегенераційного строку служби каталізатора: коливальність дезактивації засвідчує, що субстрат і кокс певний час конкурують за активну поверхню каталізатора. Завдання технології – максимально подовжити цей період конкуренції, оскільки втрата субстратом здатності протидіяти наступаючому коксу веде до утворення останнього за експоненціальною залежністю з дуже швидко прогресуючою дезактивацією каталізатора.

Виявлено аномально високу коксуючу здатність цеоліту НЦВМ по відношенню до циклогексану. Показано, що вуглисті відкладення, утворені на НМ під час крекінгу суміші гексанів, ущільнюються до графітопо-

дібних структур, тоді як при крекінзі циклогексану на НЦВМ і НМ формуються переважно ланцюжкові поліфенільні структури, а LaNaY дає щільний кокс типу антрациту [152].

Досліджено диференціальне окиснення вуглих вуглих відкладень на дезактивованих зразках. Виявлено коливальність процесу окиснення та коливальність динаміки зміни співвідношення Н/С у випалюваному коксі, що пов'язано з різною реакційною здатністю багатого та бідного воднем коксу, а також особливостями пористої структури каталізаторів [152].

На основі величин Н/С дійшли висновку, що на різних каталізаторах з використанням дезактивуючих агентів різної природи формується кокс чотирьох типів [136]: бензолний, чи фенільний з Н/С, близьким до одиниці; поліфенільний, коли Н/С = 0,6–0,8; щільний кокс типу антрациту зі співвідношенням Н/С = 0,2–0,3 та практично безводневий, графітоподібний кокс.

Таким чином, поруч з незаперечним прогресом у дослідженні коксоутворення на цеолітах із застосуванням десятків методів все ще залишається багато дискусійних питань, що потребують подальшого дослідження, зокрема, щодо вивчення впливу пористої структури та сили кислотності цеолітів, з одного боку, та природи перетворюваної сировини – з іншого, на процес формування та природу коксу.

Висновки

1. Коксоутворення є основним фактором, який спричинює дезактивацію цеолітних каталізаторів кислотної природи в результаті блокування активних центрів і заповнення пористої структури цеоліту.

2. Для вивчення процесу утворення коксу, хімічного складу останнього та процесу окиснення використовують десятки фізичних, хімічних, фізико-хімічних і математичних методів дослідження, які передбачають, як правило, попереднє відділення коксу від каталізатора, що має цілу низку недоліків.

3. Останнім часом на основі хроматографічної техніки запропоновано високопрецизійний метод дискретно-последовного мікроокиснення коксу (ДПМК), який дає змогу дезактивувати цеолітні каталізатори на будь-яку, в тому числі дуже малу глибину, а також вивчати *in situ* динаміку поступового окиснення коксу з одночасним визначенням поточної кількості CO₂ та H₂O без утворення СО серед продуктів окиснення.

4. З використанням методу ДПМК вивчено дезактивацію кислотних цеолітів типу фожазиту, морденіту й пентасилу, в результаті чого встановлено утворення коксу чотирьох типів: бензолного чи фенільного (Н/С~1), поліфенільного (Н/С = 0,6–0,8), щільного коксу типу антрациту (Н/С = 0,2–0,3) і практично безводневого графітоподібного коксу.

5. Застосування гнучкого і високопрецизійного методу ДПМК уявляється вельми перспективним для дослідження коксоутворення на цеолітних каталізаторах.

1. Guisnet M., Magnoux P., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **212** (1/2), 83.

2. Venuto P.V., Habib E.T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1978, **18** (1), 1.

3. Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П., Зиновьев В.Р. и др., *Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах*, Под ред. С.Н. Хаджиева, Москва, Химия, 1982.

4. Войцеховский Б.В., Корма А., *Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика*, Москва, Химия, 1990.

5. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., *Катализаторы процессов глубокой переработки нефти*, Москва, Химия, 1992.

6. Егизаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я., *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*, Минск, Наука и техника, 1989.

7. Ali A.-G.A., Ali L.A., Aboul-Fotouh S.M., Aboul-Gheit A.K., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **215** (1/2), 161.

8. Sander B., Thelen M., Kraushaar-Czarnetzki B., *Catal. Today*, 2002, **75** (1/4), 119.

9. Dorado F., Romero R., Canizares P., *Appl. Catal. A: General*, 2002, **236** (1/2), 235.

10. Gianetto G., Monque R., Galiasso R., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1994, **36** (2), 271.

11. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **174** (1/2), 187.

12. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65** (2/4), 129.

13. Брек Д., *Цеолитовые молекулярные сита: структура, химия, использование*, Москва, Химия, 1976.

14. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н., *Синтетические цеолиты*, Москва, Химия, 1981.

15. Рабо Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т. 1.

16. Рабо Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т. 2.

17. Corma A., *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 559.

18. Якобс П., *Карбонийонная активность цеолитов*, Москва, Химия, 1983.

19. *Fluid Cracking Catalysts*, Ed. by M.L. Ocelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker Inc., 1997.

20. Roelofsen J.W. *AKZO Catalytic Symposium, Fluid Catalytic Cracking*, Amersfoort (Netherlands), 1991, 235.

21. Бобонич Ф.М. *Химия, физика и технология поверхности*, 1997, (2), 32.

22. Hayward C.-M., Winkler W.S., *Hydrocarbon Process*, 1990, **69** (2), 55.

23. Fajula F., Kubicek N., Vaudry F. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **175** (1/2), 159.

24. Chu P., *Pat.*, 4845063 USA, Publ. 04.07.89.

25. Патриляк Л.К., Ліхнівський Р.В., Кукушкіна А.В. та ін., *Укр. хім. журн.*, 2000, **66** (1/2), 100.

26. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Manza I.A. et al., *Book Abs. 4th Eur. Cong. on Catalysis (EuropaCat-IV)*, Rimini (Italy), 1999, 122.

27. Guisnet M., Magnoux P., *Appl. Catal.*, 1989, **54** (1), 1.
28. Guisnet M., Magnoux P., *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity*, Dordrecht, Kluwer, 1992, 437.
29. Karge H.G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **58**, 531.
30. Guisnet M., Magnoux P., *Ibid.*, 1994, **88**, 53.
31. Bibby D.M., Howe R.F., McLellen G.D., *Appl. Catal. A: General*, 1992, **93** (1), 1.
32. Weisz P.B., Frilette V.J., Maatman R.W. et al., *J. Catal.*, 1962, **1** (1), 307.
33. Csicsery S.M., *Ibid.*, 1971, **23** (1), 124.
34. Atlas of zeolite structure types, *Zeolites*, 1992, **12** (5), 200.
35. Gnep N.S., Roger Ph., Cartraud P. et al., *C. r. Acad. sci.*, 1989, **309** (18), 1743.
36. Jacobs P.A., Leeman H.E., Uytterhoeven J.B., *J. Catal.*, 1974, **33** (1), 17.
37. Ward J.W., Hansford R.C. *Ibid.*, 1969, **13** (2), 154.
38. Karge H.G., Hatada K., Zhang Y. et al., *Zeolites*, 1983, **3** (1), 13.
39. Ward J. W., *J. Catal.*, 1968, **10** (1), 34.
40. Moljord K., Magnoux P., Guisnet M., *Appl. Catal. A: General*, 1995, **122** (1), 21.
41. Wang Q.L., Giannetto G., Guisnet M., *J. Catal.*, 1991, **130** (2), 471.
42. Ino T., Al-Khataff S., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **142** (1), 5.
43. Rajagopalan K., Peters A. W., *J. Catal.*, 1987, **106** (2), 410.
44. Karge H.G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **58**, 531.
45. Яковенко А.В., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2001.
46. Патриляк Л.К., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2001.
47. Бартош П.И., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2001.
48. Ліхнівський Р.В., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2001.
49. Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Ліхнівський Р.В., *Катализ и нефтехимия*, 2005, (13), 27.
50. Филиппова О.Н., Мирский Я.В., Александрова И.Л., *Всесоюз. конф. "Преобразования углеводородов на кислотно-основных гетерогенных катализаторах"*, Грозный, 1977, 131.
51. Gallezot P., Leclercq C., Guisnet M. et al., *J. Catal.*, 1988, **117** (1), 100.
52. Guisnet M., Magnoux P., Martin D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 1.
53. Choudhary V.R., Kinage A.K., Devadas P. et al., *J. Catal.*, 1997, **166** (2), 380.
54. Fouche V., Magnoux P., Guisnet M., *Appl. Catal.*, 1990, **58** (1), 189.
55. Magnoux P., Machado F., Guisnet M., *Proc. 10th Int. Cong. Catal.*, Budapest (Hungary), 1993, 435.
56. Choudhary V.R., Sivadinarayana C., Devadas P. et al., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 1998, **21** (3), 91.
57. Bayraktar O., Kugler E.L., *Appl. Catal. A: General*, 2002, **233** (1/2), 197.
58. Bartholomew C.H., *Ibid*, 2001, **212** (1/2), 17.
59. Patrylak K.I., Manza I.A., Urusova N.P. et al., *Preprints. Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.*, 1997, **42** (4), 773.
60. Патриляк К.И., Манза І.А., Зуб Ю.Л., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка", Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 227.
61. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Манза И.А. и др., *Нефтехимия*, 2001, **41** (6), 417.
62. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, **39** (3), 172.
63. Патриляк Л.К., Манза И.А., Выпирайленко В.И. *Там же*, 2003, **39** (4), 255.
64. Biswas J., Gray P.O., Do D.D., *Appl. Catal.*, 1987, **32** (1), 249.
65. Barbier J., *Catalyst Deactivation*, Amsterdam, Elsevier, 1987, 1.
66. Barbier J., Marecot P., Martin N. et al., *Catalyst Deactivation*, Amsterdam, Elsevier, 1980, 53.
67. Островский Н.М., Деманов Ю.К., *Химия и технология топлив и масел*, 1991, (2), 35.
68. Frank J.-P., Martino G.P., *Chem. Ind.*, 1985, **20**, 205.
69. Parera J.M., Figoli N.S., Trassano E.M. et al., *Appl. Catal.*, 1983, **5** (1), 33.
70. Cabrol R.A., Oberlin A., *J. Catal.*, 1984, **89** (2), 256.
71. Sarkany A., Lieske H., Szilagyi T. et al., *Proc. 8th Int. Congr. on Catalysis*, Berlin (Germany), 1984, **2**, 613.
72. Боронин А.Н., Бухтияров В.И., Квон Р. и др., *Изв. СО АН СССР, Сер. химия*, 1990, (2), 75.
73. Реутова О.А., Островский Н.М., *Изв. вузов: Сер. химия и хим. технология*, 1993, **36** (7), 64.
74. Островский Н.М., *Кинетика и катализ*, 2001, **42** (3), 364.
75. Biswas J., Bickle G.M., Gray P.G. et al., *Proc. 4th Int. Symp. Catalyst Deactivation*, Antwerpen (Belgium), 1987, 553.
76. Thomas J.M., *Program and Abstracts (CD) 6th Eur. Congr. on Catalysis EuropaCat-VI*, Innsbruck (Austria), 2003, PL 1.
77. Chen S., Manos G., *J. Catal.*, 2004, **226** (2), 343.
78. Karge H.G., Niessen W., Bludau H., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **146** (2), 339.
79. Галич П.Н., Голубченко И.Т., Гутьря А.А. и др., *Нефтехимия*, 1962, **2** (2), 193.
80. Dominiconi T., Bonardet J.-L., Springuel-Huet M.-A. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 647.
81. Radwan A.M., Kyotani T., Tomita A., *Appl. Catal. A: General*, 2000, **192** (1), 43.
82. Magnoux P., Guisnet M., Mignard S. et al., *J. Catal.*, 1989, **117** (2), 495.
83. Liu Z., Dadyburjor D.B., *Ibid.*, 1992, **134** (2), 583.
84. Holmen A., Chen D., Rebo H.P. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **137** (1), 11.

85. Silva A.O.S., Souza M.J.B., Aquino J.M.F.B. et al., *J. Termal. Anal. Calorimetry*, 2004, **75** (2), 699.
86. Chen S., Manos G., *Catal. Lett.*, 2004, **96** (3/4), 195.
87. Hughes R., Koon C.L., Yu D. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **144** (1/2), 269.
88. Kubika D., Kumar N., Mäki-Arvela P. et al., *J. Catal.*, 2004, **222** (1), 65.
89. Li C., Stair P.C., *Catal. Today*, 1997, **33** (1/3), 353.
90. Querini C.A., Fung S.C., *Ibid.*, 1997, **37** (3), 277.
91. Le Minh C., Li C., Brown T.C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 383.
92. Li C., Le Minh C., Brown T.C., *J. Catal.*, 1998, **178** (1), 275.
93. Li C., Brown T.C., *Energy and Fuels*, 1999, **13** (4), 888.
94. Sunee S., Piyasan P., *Catal. Today*, 2004, **93/95**, 723.
95. Lukyanov D.B., Vazhnova T., *Program and Abstracts (CD) 6th Eur. Congr. on Catalysis EuropaCat-VI*, Innsbruck (Austria), 2003, B3. 171.
96. Meinhold R.H., Bibby D.M., *Zeolites*, 1990, **10** (2), 121.
97. Gladden L.F., Cheah K.Y., Alexander P., *Appl. Catal. A: General*, 1997, **148** (2), 387.
98. Bär N.-K., Bauer F., Ruthven D.M. et al., *J. Catal.*, 2002, **208** (1), 224.
99. Occelli M.L., Olivier J.P., Auroux A., *Ibid.*, 2002, **209** (2), 385.
100. Shimada H., Imamura M., Matsubayashi N. et al., *Topics Catal.*, 2000, **10** (3/4), 265.
101. Khan M.A., Al-Jalal A.A., *Appl. Catal. A: General*, 2004, **272** (1/2), 141.
102. Pinheiro C.I.C., Lemos F., Ribeiro F.R., *Reac. Kinet. and Catal. Lett.*, 2000, **69** (1), 39.
103. Muhammad O.H.J., Kam E.K.T., *Catal. Today*, 1997, **38** (1), 85.
104. Andersson B., Larsson M., Henriksson N., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **166** (1), 9.
105. Guo X., Liu Z., Zhong B., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 1998, **23** (3/4), 203.
106. Michalakos P.M., Robinson R.C., Tang Y., *Catal. Today*, 1998, **46** (1), 13.
107. Brillis A.A., Manos G., *Catal. Lett.*, 2003, **91** (3/4), 185.
108. Bjørgen M., Olsbye U., Kolboe S., *J. Catal.*, 2003, **215** (1), 30.
109. Magnoux P., Cerqueira H.S., Guisnet M., *Appl. Catal. A: General*, 2002, **235** (1/2), 93.
110. Den Hollander M.A., Makkee M., Moulijn J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 295.
111. Den Hollander M.A., Makkee M., Moulijn J.A., *Catal. Today*, 1998, **46** (1), 27.
112. Gamero M.P., Maldonado M.C., Morenno M.J.C. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 375.
113. Alerasool S., Doolin P.K., Hoffman J.F., *Fluid Cracking Catalysts*, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997, 99.
114. Брей В.В., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, **39** (1), 60.
115. Брей В.В., Шистка Д.В., Гребенюк А.Г., *Там же*, 2004, **40** (3), 186.
116. Duprez D., Fadili K., Barbier J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36** (8), 3180.
117. Van Doom J., Verheul R.C.S., Singoredjo L. et al., *Fuel*, 1986, **65** (10), 1383.
118. Figueiredo J.L., *Ibid.*, 1986, **65** (10), 1377.
119. Goula M.A., Lemonidou A.A., Efstathiou A.M., *J. Catal.*, 1996, **161** (2), 626.
120. Baker R.T., Metcalfe I.S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34** (5), 1558.
121. Teixeira S.V.L.S., Frety R., Schmal M., *Ibid.*, 1994, **33** (7), 1692.
122. Wrammerfors A., Anderson B., *J. Catal.*, 1994, **147** (1), 82.
123. Oh E.S., Park Y.C., Lee I.C. et al., *Ibid.*, 1997, **172** (2), 314.
124. Larsson M., Jansson J., Asplund S., *Ibid.*, 1998, **178** (1), 49.
125. Grau J.M., Parera J.M., *Appl. Catal.*, 1991, **70** (1), 9.
126. Barbier J., Churin E., Marecot P., *J. Catal.*, 1990, **126** (1), 228.
127. Chen D., Moljord K., Fuglerud T. et al., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 1999, **29** (1/2), 191.
128. Liu Z., Dadyburjor D.B., *Catal. Today*, 1997, **37** (3), 249.
129. Гапоненко О.И., Патриляк К.И., Назарок В.И. та ін., *Доп. АН УРСР, Сер. Б.*, 1970, (10), 931.
130. Гапоненко О.И., Патриляк К.И., Назарок В.И. та ін., *Там само*, 1970, (11), 1002.
131. Гапоненко О.И., Назарок В.И., Патриляк К.И., *Там само*, 1972, (2), 151.
132. Назарок В.И., Гапоненко О.И., Шмелев А.С. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1975, (1), 11.
133. Гапоненко О.И., Назарок В.И., Патриляк К.И. и др., *Хим. технология*, 1975, (5), 45.
134. Назарок В.И., Гапоненко О.И., Патриляк К.И. и др., *Теорет. основы хим. технологи*, 1977, **11** (2), 199.
135. Манза И.А., Цупрык И.Н., Бортышевский В.А. и др., *Журн. прикл. хим.*, 1986, **59** (6), 1365.
136. Охріменко М.В., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2005.
137. Patrylak L., Okhrimenko M., Manza I. et al., *Program and Abstracts (CD) 6th Eur. Congr. on Catalysis EuropaCat-VI*, Innsbruck (Austria), 2003, A2. 107.
138. Bauer F., Chen W.-H., Zhao Q. et al., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 2001, **47** (1), 67.
139. Gorra F., Breckenridge L.L., Guy W.M., Sailor R.A., *Oil and Gas J.*, 1992, **90** (41), 60.
140. Haag W.O., Olson D.H., Pat., 4117026 USA, Publ. 26.09.78.
141. Haag W.O., Olson D.H., Pat., 4097543 USA,

Publ. 27.06.78.

142. Kaeding W.W., Young L.B., Chu C.-C., *J. Catal.*, 1984, **89** (2), 267.

143. Young L.B., Butter S.A., Kaeding W.W., *Ibid.*, 1982, **76** (2) 418.

144. Chen W.H., Jong S.J., Pradhan A. et al., *J. Chin. Chem. Soc.*, 1996, **43**, 305.

145. Tsai T.-C., Liu S.B., Wang I., *Appl. Catal. A: General*, 1999, **181** (2), 355.

146. Doolin P.K., Hoffman J.F., Mitchell M.M.Jr., *Appl. Catal.*, 1991, **71** (2), 233.

147. Dimitriadis V.D., Lappas A.A., Vasalos L.A., *Fuel*, 1998, **77** (12), 1377.

148. Патриляк К.І., Охріменко М.В., Патриляк Л.К. та ін., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 13.

149. Охріменко М.В., Патриляк Л.К., Ліхнівський Р.В., *Тези доп. всеукраїн. конф. молодих вчених з акту-*

альних питань хімії, Київ, 2003, 103.

150. Patrylak K., Patrylak L., Okhrimenko M. et al., *Program and Proc. VII Pol.-Ukr. Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application"*, Lublin (Poland), 2003, 170.

151. Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Ліхнівський Р.В., Іваненко В.В., *Тези III наук.-техн. конф. "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості"*, Львів, 2004, 249.

152. Patrylak L., Okhrimenko M., Taranookha O. et al., *Program and Proc. IX Pol.-Ukr. Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application"*, Sandomierz – Wólka Milanowska (Poland), 2005, 223.

Надійшла до редакції 12.11.2003 р.

Коксообразование на цеолитных катализаторах

Л.К. Патриляк, М.В. Охрименко

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Обзор включает последние публикации по дезактивации цеолитных катализаторов вследствие закоксования и по природе образующегося кокса. Проанализированы факторы, влияющие на процесс коксообразования. Перечислены физические, физико-химические, химические и математические методы, используемые для исследования коксовых отложений. Приведены современные взгляды на механизм образования кокса и последние достижения в изучении коксовых образований.

Coke formation over zeolite catalysts

L.K. Patrylak, M.V. Okhrimenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The review includes the latest publications on deactivation of zeolite catalysts due to coking and on the nature of coke having formed. Factors influencing the deactivation process have been analyzed. Physical, physicochemical, chemical and mathematical methods applied in investigation of coke deposits were enumerated. Modern views on the coke formation mechanism as well as the last achievements in studying coke deposits were covered.