

УДК 547.534.2:542.973.8

М.В. Охріменко, к. х. н.  
В.В. Іваненко, м.н.с.  
Ю.Г. Волошина, к. х. н.  
Л.К. Патриляк, д. х. н.  
К.І. Патриляк, д. х. н.

## НОВІ ПІДХОДИ ДО ВИВЧЕННЯ ЛОКАЛІЗАЦІЇ ВУГЛИСТИХ ВІДКЛАДЕНЬ НА КИСЛОТНИХ ЦЕОЛІТАХ

Удосконалено метод дискретно-послідовного мікроокиснення коксу в напрямі підвищення його чутливості. Синтезовано два зразки кислотних каталізаторів на основі цеоліту NaX, попередньо модифікованого  $\text{SiCl}_4$  з метою дезактивації зовнішньої поверхні цеолітних кристалів. Відтак зразки дезактивовано в реакції алкілювання ізобутану ізобутеном. Утворений кокс вивчено за допомогою вдосконаленого методу ДПМК. Показано, що вигорання коксу з різним співвідношенням Н/С чергується з горінням чистого вуглецю, на основі чого зроблено висновок про послідовне горіння вуглистих відкладень на зовнішній поверхні цеолітних кристалів, у великих порожнинах, содалітових комірках і гексагональних призмах.

*The discrete-successive coke micro oxidation (DSCMO) method has been improved in the direction of its sensibility increase. Two acid catalysts on the base of NaX zeolite, modified by mint of  $\text{SiCl}_4$  for the purpose of deactivating the outer surface of zeolite crystals, have been synthesized. The samples were deactivated in the reaction of isobutane with isobutene alkylation. The coke formed has been investigated by the use of improved DSCMO method. It has been shown that coke of different H/C ratios burning down alternates with burning of pure carbon, and on these grounds a conclusion has been drawn about the successive burning of carbonaceous deposits on the outer surface of zeolite crystals, in the great cavities, sodalite cells, and finally in the hexagonal prisms.*

### Вступ

Кислотні форми цеолітів є каталізаторами таких провідних процесів нафтопереробки та нафтохімії, як крекінг нафтових фракцій, ізомеризація парафінових вуглеводнів, алкілювання ароматичних вуглеводнів олефінами, диспропорціонування алкілароматичних вуглеводнів до бензолу та диалкілароматики чи вельми перспективних процесів алкілювання ізопарафінів олефінами й ароматизації легких парафінових вуглеводнів. Каталізатори усіх цих процесів, особливо тих, що протікають без водню, дезактивуються в результаті коксоутворення, що змушує включати в технологічні цикли стадію окиснювальної регенерації.

Тривалість міжрегенераційних періодів визначається ступенем блокування активних центрів вуглистими структурами, які формуються в результаті коксоутворення.

Питання формування вуглецевих відкладень, як недесорбованих побічних продуктів під час перетворення органічних речовин на кислотних чи біфункціональних каталізаторах, широко дискутуються у літературі [1–6]. Продукти, названі коксом, складаються із суміші збіднених воднем сполук низької леткості й високої молекулярної маси.

Коксоутворення визначається природою сировинних компонентів і продуктів реакції, умовами реалізації процесу, а також характеристиками каталізатора – пористою структурою, кислотністю, наявністю позаграткових частинок тощо [7].

Загалом швидкість і ступінь закоксування зростає зі збільшенням сили й кількості кислотних центрів.

У разі, якщо кислотна сила й концентрація центрів фіксовані, вміст коксу спадає зі зменшенням розміру пор. Це особливо справедливо для тих типів цеолітів, для яких важливу роль у коксуванні відіграє форм-селективність.

Наприклад, у роботі [8] під час крекінгу нафтових фракцій на ZSM-5 (розмір пор  $0,54 \times 0,56$  нм) зафіксовано коксоутворення на рівні 0,4 % мас., тоді як для Y-фожазиту (діаметр вхідних вікон у великі порожнини 0,72 нм) цей рівень піднявся до 2,2 % мас.

Таким чином, коксоутворення є багатофакторним процесом, а сам кокс – досить невизначеною субстанцією, що ускладнює як вивчення процесу його формування, так і дослідження вже сформованого коксу.

Блокування активних центрів на внутрішній поверхні цеолітної структури може бути як безпосереднім, так і опосередкованим – з причини закупорювання входів до цеолітних порожнин

коксом, утвореним на зовнішній поверхні цеолітних мікрокристалів. Останнє найбільш небажане, оскільки невикористаним може залишатись великий ресурс активності каталізатора.

Тому вивчення процесу утворення коксу, природи коксових відкладень, розроблення та удосконалення методів якісного й кількісного оцінювання коксування, можливості його мінімізації, а також мінімізації частоти й тривалості регенерацій є актуальними питаннями.

Оцінювання коксу переважно обмежується визначенням його кількості та загального елементного складу. Лише нечисленні дослідження присвячено більш детальному вивченню коксу, включаючи визначення співвідношення Н/С та конструювання коксових молекул на цій основі [9–11].

Якщо функціонування каталізатора нетривале, утворені коксові молекули видаляються з активної поверхні навіть простим обробленням органічними розчинниками (розчинний кокс), тоді як тривала його робота має наслідком високий вміст коксу, який майже не розчиняється. Такі вуглисті відкладення можна відділити від зразка лише його розчиненням, наприклад, у фтористоводневої кислоти чи суміші фтористоводневої та соляної кислот.

Для вивчення розчинного коксу застосовують до кількох десятків фізичних, фізико-хімічних і хімічних методів [1; 7; 12–21].

Той чи інший метод сам по собі чи певна комбінація методів дають уявлення про різні аспекти коксування, однак використання всього сучасного експериментального арсеналу зазвичай недоступне в межах однієї лабораторії чи навіть цілої науково-дослідної установи, та й повний аналіз коксу становив би процедуру вкрай громіздку, дорого й вельми тривалу у часі, що ставить під сумнів доцільність такого всебічного дослідження.

Але навіть використовуючи такі методи не можна відповісти на питання, наприклад, щодо локалізації коксу в окремих елементах цеолітної структури, а дають підставу лише розмірковувати з цього приводу. Щодо нерозчинної частини коксу, то для її оцінювання придатна дуже обмежена кількість методів, наприклад, термопрограмоване окиснення [22–26].

З нашої точки зору, найперспективнішим є метод дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК) [27–29], який зводиться до того, що на закоксований зразок подають окремі дози кисню, визначаючи кількості  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ , із яких розраховують масу вуглецю і водню, утворювані після кожної дози.

У результаті отримують динаміку випалювання коксу та динаміку зміни Н/С залежно від поданого числа доз кисню, тобто визначають масу і характер коксу, випаленого кожною дозою. ДПМК можна віднести до числа методів дослідження коксу *in situ*, які лише починають розвиватись [13; 30–32].

### Постановка завдання

Певні труднощі під час застосування методу ДПМК пов'язані з чистотою товарного гелію, який використовують як газ-носіє. Йдеться передусім про мікроконцентрації кисню в гелії, оскільки питання глибокого доочищення гелію від  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$  було вирішено з використанням спеціальної 8-ступінчастого вловлювача [33]. Високотемпературна підготовка зразка до роботи в кисневмісному гелійовому потоці веде до передчасного неконтрольованого окиснення коксу дезактивованого зразка, спотворюючи результати експерименту.

У зв'язку з цим товарний гелій перед його надходженням у реактор з дезактивованим зразком вимагає додаткового очищення від кисню, тобто сам метод вимагає певного вдосконалення.

Однією з перспективних реакцій, які чекають на промислове втілення на кислотних цеолітах, є, як уже згадувалось, алкілування ізобутану бутенами. Нині цей процес широко реалізований з використанням висококонцентрованих сірчаної та фтористоводневої кислот як каталізаторів для отримання високооктанового компонента бензину (алкілату) з одночасною утилізацією бутан-бутенової фракції – побічного продукту каталітичного крекінгу.

Сучасне річне виробництво алкілату перевищує 80 млн т, однак існуючим процесам притаманні надзвичайно серйозні екологічні проблеми, у зв'язку з чим докладаються зусилля для заміни цих рідких каталізаторів твердими.

Найприйнятнішими видаються каталізатори на основі фожазиту, зокрема цеоліту типу X загальної формули  $\text{HLaCaNaX}$  [34].

Недоліком цих зразків є порівняно низька тривалість їх безрегенеративної роботи – вона не виходить за межі декількох десятків годин навіть за ідеальних умов проведення процесу: співвідношення ізобутан/бутени на шарі каталізатора 1000 і вище.

Недостатня тривалість роботи зумовлена інтенсивним коксуванням у результаті олігомеризації бутенів на кислотних центрах каталізатора.

При цьому кокс утворюється не лише всередині цеолітних порожнин, поверхня яких становить 500–800 м<sup>2</sup>/г, але й на зовнішній поверхні цеолітних кристалів (до 10 м<sup>2</sup>/г) через абсолютну доступність зовнішньоповерхневих центрів для молекул бутенів, що призводить до згаданого вище обмеження активного ресурсу каталізатора. А тому важливо було б отримати каталізатор, позбавлений кислотних центрів на зовнішній поверхні мікрочастин. Мета може бути досягнута видаленням зовнішньоповерхневих атомів алюмінію як потенційних носіїв цеолітної кислотності. Модифікування спрямоване на досягнення цієї мети.

Найефективнішим виглядає деалюмінівання через ізоморфне заміщення алюмінію на кремній з використанням хлориду кремнію. З цих позицій є цікавою дезактивація модифікованих таким чином зразків у реакції алкілування з наступним вивченням утвореного на них коксу методом ДПМК для можливого розмежування зовнішньоповерхневого та внутрішньопорожнинного коксу. Досі ніхто не ставив за мету досягти такого розрізнення, тому що немає експериментальних методів, які дали б змогу це зробити.

У зв'язку зі сказаним метою роботи є вдосконалення методу ДПМК щодо підвищення його чутливості, а також вивчення особливостей мікроокиснення коксу, утворюваного в реакції алкілування ізобутану ізобутином з використанням полікатион-декатіонованої форми цеоліту типу X, модифікованого хлоридом кремнію як деалюмініуючим агентом.

### Експериментальна частина

Для додаткового видалення кисню з товарного гелію O<sub>2</sub> переводили в CO<sub>2</sub>. Для цього у гелійову лінію перед згаданим 8-ступінчастим вловлювачем вмонтували скляний адсорбер з активованим вугіллям (вугілля деревне для хроматографічних колонок, Shimadzu, Японія, фракція 0,35–0,45 мм), поміщений у піч. Останню нагрівали до 500 °С, забезпечуючи конверсію O<sub>2</sub> до CO<sub>2</sub>.

Вуглекислий газ уловлювали у вловлювачі, які фактично слугували для очищення гелію від води, вуглекислого газу та кисню. При цьому встановлено, що концентрацію кисню в гелії вдається зменшити у 10 разів. Як вихідний матеріал для отримання каталізаторів алкілування використовували порошкоподібний цеоліт NaX (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,3) виробництва АТ "Сорбент" (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38.102168-85.

Статична місткість за парами води – 0,30 см<sup>3</sup>/г, бензолу – 0,29 см<sup>3</sup>/г. Цей цеоліт модифікували кальцієм азотнокислим чотириводним, ч.д.а., лантаном азотнокислим шестиводним, ч.д.а., амонієм азотнокислим, ч.д.а., хлоридом кремнію, ч.д.а, хлоридом натрію, х.ч.

Цеоліт NaX (фракція 2–3 мм, приблизно 10 г) прожарювали при температурі 380 °С впродовж 2 год, охолоджували в ексикаторі, додавали розраховану за вологомісткістю цеоліту кількість (8 мл) насиченого розчину NaCl і залишали на повітрі до повного випаровування рідини.

Масовий вміст NaCl становив 19,15 %. Далі цеоліт знову прожарювали при температурі 380 °С протягом 2 год, після чого його загерметизували у спеціальному титановому автоклаві разом із SiCl<sub>4</sub> (кожен – у своїй пробірці).

Автоклав витримували при кімнатній температурі протягом 24 год, відтак температуру підвищували ступінчасто зі швидкістю 1,5 °С/хв – спочатку до 100 °С, а потім до 250 °С з витриманням при кожній з цих температур упродовж 1 год.

Після закінчення силіціювання зразок відмивали дистильованою водою до повного вимивання іонів Cl<sup>-</sup> і розпочинали серію іонних обмінів, яка включала три обміни нативних катіонів Na<sup>+</sup> на іони Ca<sup>2+</sup> за кімнатної температури, два обміни на Ca<sup>2+</sup> за 85 °С і два обміни на La<sup>3+</sup> за кімнатної температури.

Обміни проводили у 0,5 М розчинах відповідних солей за співвідношення Т/Р = 1:2,5.

Кожний іонний обмін супроводжувався відмиванням дистильованою водою. Отриману таким чином LaCaNa-форму цеоліту прожарювали за температури 380 °С протягом 2 год, охолоджували у повітрі і піддавали додатковому короткочасному (10 хв) декатіонуванню 3 М розчином NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (співвідношення Т/Р = 1:2,5) при 85 °С. Зразок знову відмивали дистильованою водою і висушували на повітрі. У результаті отримали зразок 1.

Каталізатор 2 синтезували за аналогією з попереднім зразком, але без стадії просочування розчином NaCl.

Згідно з аналізом фільтратів на кальцій, лантан і натрій, загальні формули зразків 1 і 2 після всіх процедур були такими: 60H30La9CaNaX і 53H38La8CaNaX.

Попереднє введення NaCl перед обробкою SiCl<sub>4</sub> під час отримання зразка 1 мало на меті обмежити процес ізоморфного заміщення лише зовнішньою поверхнею кристалів завдяки заповненню внутрішньої сорбційної ємності хлоридом натрію.

Каталітичні дослідження проводили з використанням високочистого ізобутану (99,90 %, Zhejiang Chem-Tech Group Co., Ltd, Китай) та ізобутену (99,76 %, домішки ізобутану та *n*-бутану).

Алкілування ізобутану ізобутеном проводили в проточно-циркуляційній системі [7] за температури 60 °С (0,85 МПа), швидкість подачі реакційної суміші (зі співвідношенням ізобутан: ізобутен в межах 7...9) у розрахунку на ізобутен становила 0,2 год<sup>-1</sup>.

Співвідношення цих компонентів на вході в шар каталізатора за рахунок циркуляції ізобутану було у межах 2000. Реакцію вели до проскоку ізобутену на рівні 1 %. Рідкі та газоподібні продукти аналізували хроматографічно.

Метод ДПМК зводиться [29] до подачі доз (імпульсів) кисню з 15-хвилинними інтервалами на підготований продуванням доочищеним від кисню гелієм за температури 500 °С дезактивований зразок з початковою масою 100 мг (розмір зерна – 0,063–0,1 мм, діаметр шару – 6 мм, його товщина – 5±1 мм) з уловлюванням (–196 °С) реакційних CO<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>O в U-подібному вловлювачі з нержавіючої сталі та наступним хроматографічним кількісним їх визначенням.

### Результати та їх обговорення

На рисунку наведено динаміку мікроокиснення коксу (*a*, *b*) й динаміку зміни співвідношення Н/С (*в*, *г*) залежно від кількості імпульсів кисню для зразків 1 (час роботи до дезактивації 175 год) і 2 (час роботи до дезактивації 71 год).

Залежності *a* більш-менш плавні, з окремими відхиленнями, які свідчать про появу час від часу періодів сповільнення та прискорення окиснення коксу.

Цікавішими є залежності *в*, *г*.

По-перше, вони зигзагоподібні, що, з нашої точки зору, спричинено малими дозами (1 см<sup>3</sup>) кисню, які подаються на окиснення: у загальному випадку кисень кожної наступної дози не надходить до тих коксових ділянок, які піддавались окисненню попередньою дозою, тобто кисень кожної дози окиснює кокс з певним своїм співвідношенням Н/С.

Усереднення могло б виникнути за неперервної подачі кисню чи кисневмісного газу на шар каталізатора великої висоти, якщо сформовано фронт горіння.

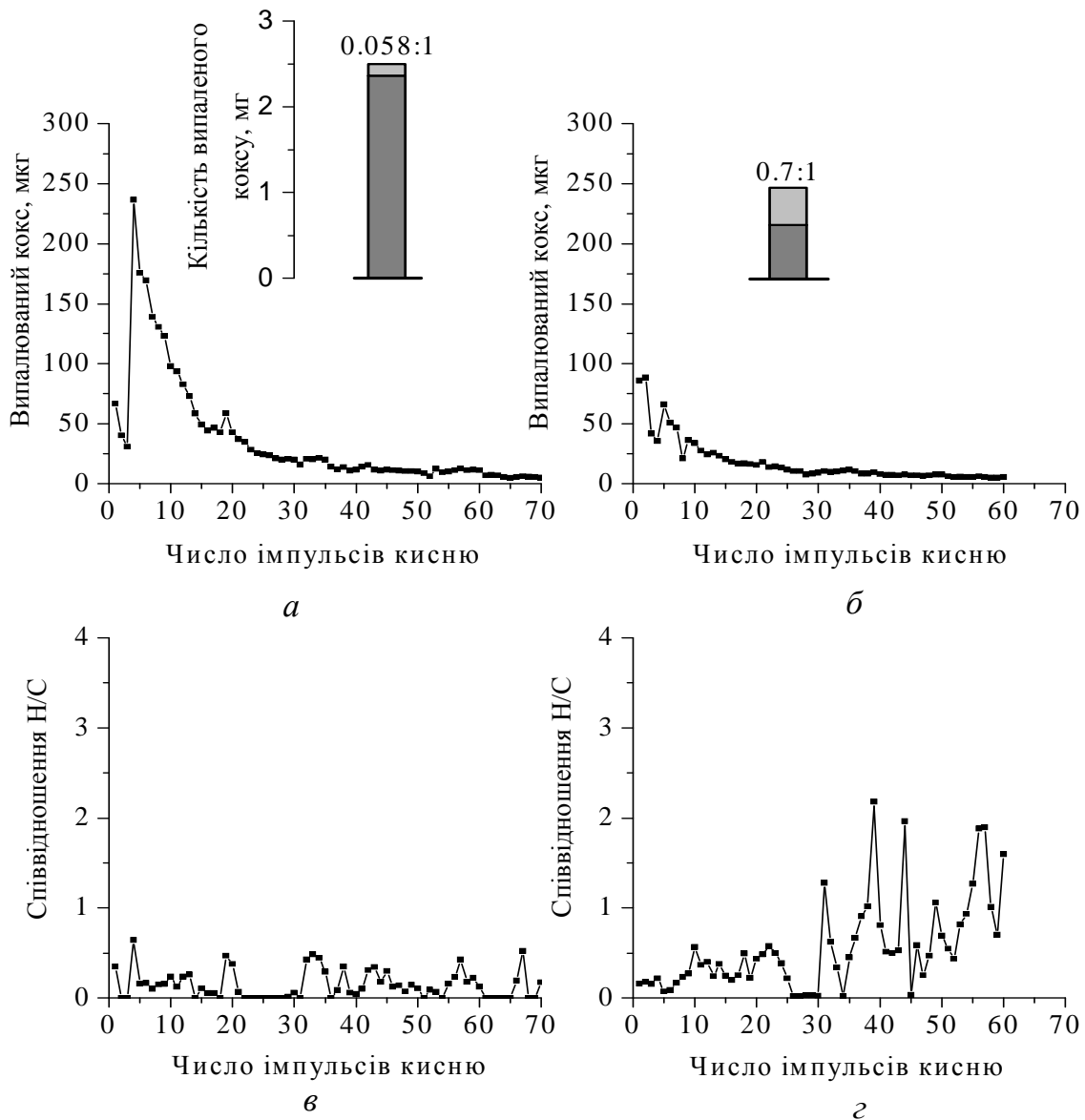
По-друге, обидва зразки для певних груп кисневих доз демонструють падіння значення Н/С до нуля, що означає горіння графітоподібного коксу чи елементарного вуглецю – і це, мабуть, найцікавіше. Аналізуючи ці “занулення”, не слід випускати з уваги статистичний характер отриманих закономірностей, тобто горіння коксу від наступного імпульсу кисню не є продовженням горіння від попереднього імпульсу – воно може йти на різних зернах каталізатора і на різних глибинах для окремих зерен. Виключення останніх з аналізу дає можливість розширити діапазони кількості кисневих доз, для яких характерні нульові значення Н/С.

Зосередимося на нульових значеннях Н/С на середніх і завершальних етапах мікроокиснення. Для зразка 1 тут спостерігаємо (з урахуванням обумовленого скорочення імпульсів, що випадають) два найбільш виражені падіння: на 14–31 та 61–70 імпульсах подачі кисню. З нашої точки зору, такі падіння значень Н/С до нуля є своєрідними мітками, які характеризують перехід окиснення коксу з одних елементів цеолітної структури в інші. Можна припустити, зокрема, що до 14-го імпульсу кокс окиснюється у великих порожнинах (після його окиснення на зовнішній поверхні цеолітних кристалів як найдоступніший для молекул кисню). Далі, до імпульсу 31, відбувається “розпечатка” закупорених графітоподібним коксом входів у содалітові комірки. Після цього, у діапазоні імпульсів 32–60, відбувається окиснення коксу в содалітових комірках. Нарешті, в інтервалі імпульсів 61–70 розпечатуються входи у гексагональні призми з наступним горінням коксу (швидше за все – елементарного вуглецю) у гексагональних призмах.

Окремо слід звернути увагу на яскраво виражений мінімум для імпульсу 3 на закономірності *a* зразка 1. Можна припустити, що ділянка залежності до цього мінімуму характеризує окиснення коксу на зовнішній поверхні цеолітних кристалів.

Причину утворення графітоподібних відкладень на входах у відповідні структурні елементи цеоліту можна вбачати в локалізації компенсуючих катіонів, а отже, й активних центрів саме в цих позиціях [35].

Обидві закономірності для зразка 2 є менш виразними через очевидне неселективне ізоморфне заміщення алюмінію на зовнішній поверхні цеолітних кристалів. Але й на них загалом проступають ці ж особливості. Зокрема, ми схильні думати, що горіння зовнішньоповерхневого коксу на цьому зразку має місце до другого падіння на імпульсі 9.



Динаміка мікроокиснення коксу (а, б) та зміни співвідношення Н/С (в, г):

зовнішньоповерхневий кокс  
 внутрішньоповерхневий кокс

Падіння на закономірностях а, б для обох зразків дали можливість нам розрахувати співвідношення внутрішньоповерхневого коксу до зовнішньоповерхневого. Воно становить 0,058:1 та 0,7:1 для зразків 1 і 2 відповідно. При цьому кількість коксу на першому зразку більша у 2,5 рази.

Нарешті, звернемо увагу на тривалість роботи кожного зі зразків до дезактивації залежно від співвідношення цих двох різновидностей коксу. Зразок 1 з низьким умістом зовнішньоповерхневого коксу дезактивується значно повільніше, хоча загальна маса коксу на ньому набагато більша, ніж на неселективно знекислотненому

зразку. Зразок 2 з великою часткою зовнішньоповерхневого коксу дезактивується швидко.

Це означає, що у випадку неселективного знекислотнення зразка кокс поширюється із зовнішньої поверхні у пори, закупорюючи входи до них і блокуючи невикористану активність каталізатора, а тому зразок дезактивується швидко. Навпаки, у випадку зразка із селективно знекислотненою зовнішньою поверхнею, кокс зароджується й утворюється всередині цілітної структури, дає можливість реалізуватись усій сукупності активних центрів – і лише потім витікає на зовнішню, неактивну поверхню.

Отже, дослідження коксоутворення на зразках різного приготування у реакції алкілування ізобутану ізобутеном показало, що тривалість роботи каталізатора зростає зі зменшенням частки зовнішньоповерхневого коксу від сімдесяти однієї до ста сімдесяти п'яти годин.

Отже, метод ДПМК є високоефективним засобом визначення загального вмісту коксу в дезактивованих зразках і хімічного складу коксових відкладень, унікальним високоінформативним методом визначення співвідношення між зовнішньоповерхневим і внутрішньопорожнинним коксом, методом локалізації коксу всередині окремих елементів цеолітної структури. Крім того, виявлено закономірність, згідно з якою чим менше утворюється зовнішньоповерхневого коксу, тим повніше випрацьовується активний ресурс каталізатора, оскільки входи у пори залишаються незаблокованими.

#### Література

1. *Guisnet M., Magnoux P.* Organic chemistry of coke formation // *Appl. Catal., A.* – 2001. – 212, N 1–2. – P. 83–96.
2. *Simulation of coke and metal deposition in catalyst pellets using a non-steady state fixed bed reactor model / B.M.Vogelaar, R.J.Berger, B.Bezemer et al.* // *Chem. Eng. Sci.* – 2006. – 61, N 22. – P. 7463–7478.
3. *Hydrogenative regeneration of a Pt/La-Y zeolite catalyst deactivation in the isobutane/n-butene alkylation / R.Klingmann, R.Josl, Y.Traa, R.Glasser, J.Weitkamp* // *Appl. Catal., A.* – 2005. – 281, N 1–2. – P. 215–223.
4. *Effect of variations in acidic properties of HZSM-5 on the coking behavior and reaction stability in butene aromatization / Y.Song, H.Li, Z.Guo et al.* // *Appl. Catal., A.* – 2005. – 292. – P. 162–170.
5. *Tsai T.-Ch.* Reactivation of acidic sites in mordenite used in toluene disproportionation // *Appl. Catal., A.* – 2006. – 301, N 2. – P. 292–298.
6. *Kinetic of toluene disproportionation over fresh and coked H-mordenite / T.-Ch.Tsai, W.-H.Chen, C.S.Lai et al.* // *Catalysis Today.* – 2004. – 97, N 4. – P. 297–302.
7. *Guisnet M., Magnoux P.* Coking and deactivation of zeolites. Influence of the pore structure // *Appl. Catal.* – 1989. – 54, N 1. – P. 1–27.
8. *Naccache C.* Deactivation of acid catalysts // *Deactivation and poisoning of catalysts.* – Marcel Dekker, New York, 1985. – P. 185–203.
9. *De Lucas A., Canizares P., Duran A.* Coke formation, location, nature and regeneration on dealuminated HZSM-5 type zeolites // *Appl. Catal., A.* – 1997. – 156. – P. 299–317.
10. *Moljord K., Magnoux P., Guisnet M.* 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 // *Appl. Catal., A.* – 1995. – 122, N 1. – P. 21–32.
11. *Magnoux P., Cerqueira H.S., Guisnet M.* Evolution of coke composition during ageing under nitrogen // *Appl. Catal., A.* – 2002. – 235, N 1–2. – P. 93–99.
12. *Guisnet M., Magnoux P., Martin D.* Roles of Acidity and Pore Structure in the Deactivation of Zeolites by Carbonaceous Deposits // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – 111. – P. 1–19.
13. *Karge H.G., Niessen W., Bludau H.* In-situ FTIR measurements of diffusion in coking zeolite catalysts // *Appl. Catal.* – 1996. – 146, N 2. – P. 339–349.
14. *Ring opening of decalin over zeolites. I. Activity and selectivity of proton-form zeolites / D.Kubika, N.Kumar, P.Mäki-Arvela et al.* // *J. Catal.* – 2004. – 222, N 1. – P. 65–79.
15. *Li C., Stair P.C.* Ultraviolet Raman spectroscopy characterization of coke formation in zeolites // *Catal. Today.* – 1997. – 33, N 1–3. – P. 353–360.
16. *Characterization of coke on H-gallosilicate (MFI) propane aromatization catalyst. Influence of coking conditions on nature and removal of coke / V.R.Choudhary, C.Sivadinarayana, P.Devadas et al.* // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1998. – 21, N 3. – P. 91–101.
17. *Sunee S., Piyasan P.* A new approach of coke characterization on metal and support for Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by combination of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/SiO<sub>2</sub> // *Catalysis Today.* – 2004. – 93–95. – P. 723–727.
18. *Lukyanov D.B., Vazhnova T.* Kinetics of Light Alkene Transformations over Fresh and Deactivating HZSM-5 Catalyst // *Program and Abstracts (CD) 6th Eur. Cong. on Catalysis EuropaCat-VI, Innsbruck (Austria).* – 2003. – B. 3. – P. 171.
19. *Study of the deactivation of an HY zeolite pellet using <sup>129</sup>Xe NMR spectroscopy and <sup>1</sup>H NMR imaging / T.Domeniconi, J.-L.Bonardet, M.-A.Springuel-Huet, J.Fraissard, J.-M.Dereppe* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – 111. – P. 647–654.
20. *Gladden L.F., Cheah K.Y., Alexander P.* Investigation of coking phenomena in zeolite HY using deuterium NMR // *Appl. Catal., A.* – 1997. – 148, N 2. – P. 387–403.
21. *Direct and Indirect Observation of Coke Deposits on HZSM-5 by <sup>1</sup>H NMR Imaging / N.-K.Bär, F.Bauer, D.M. Ruthven, B.J.Balcom* // *J. Catal.* – 2002. – 208, N 1. – P. 224–228.
22. *Bayraktar O., Kugler E.L.* Characterization of coke on equilibrium fluid catalytic cracking catalysts by temperature-programmed oxidation // *Appl. Catal., A.* – 2002. – 233, N 1–2. – P. 197–213.
23. *Querini C.A., Fung S.C.* Coke characterization by temperature-programmed techniques // *Catalysis Today.* – 1997. – 37, N 3. – P. 277–283.

24. *Le Minh C., Li C., Brown T.C.* Kinetics of coke combustion during temperature-programmed oxidation of deactivated cracking catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – 111. – P. 383–390.
25. *Li C., Le Minh C., Brown T.C.* Kinetics of CO and CO<sub>2</sub> evolution during the temperature-programmed oxidation of coke deposited on cracking catalysts // *J. Catal.* – 1998. – 178, N 1. – P. 275–283.
26. *Li C., Brown T.C.* Temperature-programmed oxidation of coke deposited by 1-octane on cracking catalysts // *Energy & Fuels.* – 1999. – 13, N 4. – P. 888–894.
27. Динаміка коксоутворення за невеликих ступенів заповнення активної поверхні коксом / К.І. Патриляк, М.В. Охріменко, Патриляк Л.К. та ін. // *Катализ и нефтехимия.* – 2003. – № 11. – С. 13–15.
28. *Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Ліхньовський Р.В.* Коксоутворення у крекінзі кумолу на кислотних цеолітах різних типів // *Катализ и нефтехимия.* – 2005. – № 13. – С. 16–19.
29. *Охріменко М.В.* Дезактивація цеолітів у карбоній-іонних реакціях перетворення вуглеводнів, характер і динаміка окислення утворюваного коксу // *Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.13.* – К., 2005. – 196 с.
30. *Thomas J.M.* In situ Studies of Heterogeneous Catalysts: Why and How // Program and Abstracts (CD) 6th Eur. Cong. on Catalysis EuropaCat-VI, Innsbruck (Austria). – 2003. – PL 1.
31. *Chen S., Manos G.* In situ thermogravimetric study of coke formation during catalytic cracking of normal hexane and 1-hexene over ultrastable Y zeolite // *J. Catal.* – 2004. – 226, N 2. – P. 343–350.
32. *In situ MRI studies of catalyst deactivation and coke characterization in a trickle-bed reactor // Z.Huang, C.P.Dunckey, A.J.Sederman et al. // Book of Abstracts of EuropaCat-VIII, Turku/Abo (Finland).* – 2007. – P. 18–80.
33. *Пат. № 33736, Україна, МПК<sup>7</sup> В 01 D 53/00.* Лабораторний уловлювач для очистки стиснутих газів / Л.К. Патриляк, М.В. Охріменко, В.В. Іваненко та ін. – № U 2008 02569 ; заяв. 28.02.08 ; опубл. 10.07.08, Бюл. № 13.
34. *Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортъшевский В.А.* Алкилирование на цеолитах. – К.: Наук. думка, 1991. – 176 с.
35. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.

Стаття надійшла редакції 11.12.08.