

## Термогравіметричне дослідження дезактивованих у перетворенні глюкози нікельвмісних цеолітів

Л.К. Патрляк, В.А. Поважний, С.В. Коновалов, О.П. Пертко, А.В. Яковенко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П.Кухаря НАН України,  
02094 Київ, вул. Мурманська, 1, тел./факс: 044 292-01-39, [lkpg@ukr.net](mailto:lkpg@ukr.net)

Гетерогенно-каталітичне перетворення вуглеводів з метою отримання речовин-платформ на кислотних каталізаторах є важливим сучасним напрямком дослідження. Однак, на сьогодні проблема дезактивації твердих каталізаторів у даних процесах є маловивченою. Метою роботи було термогравіметричне дослідження дезактивованих у дегідратації глюкози нікельвмісних (5 % мас.) водневих форм цеолітів типу Y, ZSM-5 та M. Методом термогравіметрії досліджено особливості перебігу двох процесів – ендотермічного процесу дегідратації та екзотермічного процесу горіння відкладень. Останній на кривих ДТА представлено двома (трьома) екзотермічними максимумами в області температур 325–450 °С. Серед досліджених зразків лише для цеоліту Y спостерігається фазовий перехід без зміни маси в межах 900–1000 °С. Втрата маси зразками за рахунок дегідратації та горіння коксу складає 30, 20 та 15 % для NiHY, NiHM та NiHZSM-5, відповідно, з яких на вуглисті відкладення приходить 18, 10 та 10 % мас. Спостережено близьку швидкість дегідратації та вигорання відкладень у випадку каталізаторів на основі широкопористих цеолітів, а також нижчу швидкість вигорання у випадку середньопористого цеоліту ZSM-5. Знайдена низька енергія активації горіння відкладень, що складає 25–50 кДж/моль, спричинена перебігом низькотемпературного окиснення каталізованого нікельвмісними цеолітами. Встановлено, що основна маса коксових відкладень вигоряє до 450 °С, що свідчить про формування лише прекурсорів коксу, якими, очевидно, виступають гумінові сполуки. Подальших процесів перетворення та ущільнення вони не зазнають.

**Ключові слова:** цеоліти нікельвмісні, термогравіметрія, горіння відкладень, дегідратація, прекурсор коксу.

### Вступ

Зростання ролі гетерогенного каталізу є одним із ключових аспектів поступу у ряді хімічних та нафтохімічних процесів впродовж останніх десятиліть. Однак, твердофазні каталізатори, особливо кислотного типу, в процесі роботи, як правило, зазнають суттєвої дезактивації, викликаній переважно відкладенням коксу та його прекурсорів на активній поверхні зразків [1–5]. Дезактивація за рахунок дії каталітичних отрут та спікання каталізаторів є суттєво менш впливовими чинниками втрати ними активності [1, 2].

Останнім часом все більше уваги дослідниками всього світу приділяється вивченню та впровадженню у промисловість процесів так званої біопереробки (“biorefining”) [6–12], покликаних забезпечити промисловість хімічними речовинами – продуктами конверсії біомаси. Основною проблемою одержання речовин-платформ, зокрема гідроксиметилфурфурулу, із вуглеводів біомаси є розклад цільового продукту на левулінову та мурашину кислоти, а також олігомеризація з утворенням гумінів [7, 13]. Гуміни, будучи полімерними сполуками складної структури та перемінного складу (рис. 1), можуть адсорбуватися на кислотних

центрах каталізаторів чи блокувати входи до пор, призводячи до зменшення їх активності. На сьогодні проблема дезактивації твердих каталізаторів у даних процесах є маловивченою.

Тому **метою** роботи було термогравіметричне дослідження дезактивованих у дегідратації глюкози нікельвмісних цеолітних каталізаторів.

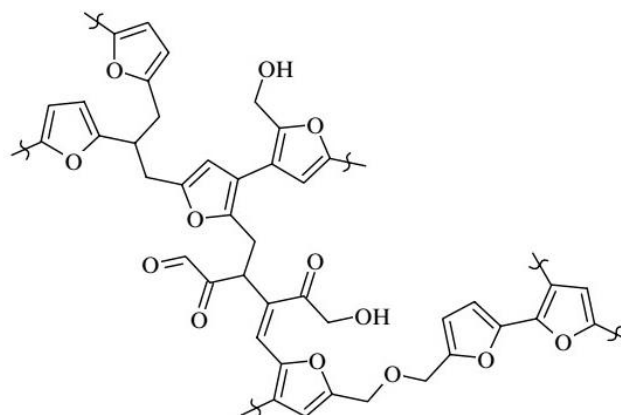


Рис. 1. Фрагмент гумінової структури

### Експериментальна частина

Об'єктами вивчення були дезактивовані в дегідратації глюкози (гідротермальні умови, 4 год, 160 °С) водневі форми цеолітів типу Y, M та ZSM-5 (співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  4, 7, 9 та 41, АТ «Сорбент», Росія) з нанесеним у вигляді оксиду нікелем (5 % мас. в перерахунку на метал) [14]. Всі зразки після проведення реакції мали світло-коричневе забарвлення. Продукти реакції відділяли фільтруванням під вакуумом, вологі каталізатори сушили за кімнатної температури впродовж 72 год.

Термогравіметричні дослідження було проведено на дериватографі Linseis STA 1400. Дезактивовані зразки масою 25 мг попередньо розтирали до порошокподібного стану. Нагрівання здійснювали в атмосфері повітря від 20 до 1000 °С зі швидкістю 10 °С/хв.

Енергії активації розраховували методом неізотермічної кінетики з програмною реалізацією, який дозволяє використовувати дані термогравіметричного дослідження для обчислення кінетичних констант хімічних процесів, що супроводжуються зміною маси [15].

### Результати та їх обговорення

Для дослідження дезактивації твердих, зокрема цеолітних каталізаторів, використовують ряд фізико-хімічних методів [1-5]: ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, термопрограмоване відновлення та термопрограмоване окиснення, дискретно-послідовне окиснення вуглистих відкладень, ДТА/ТГ. Саме метод термогравіметрії як відомий термоаналітичний метод було обрано для дослідження процесу вигорання коксу та його прекурсорів в широкому діапазоні температур від кімнатної до 1000 °С.

При нагріванні зразків на ДТА кривих (рис. 2) спостерігаються два процеси – ендотермічний процес дегідратації та екзотермічний процес горіння коксових відкладень. Останній представлено двома максимумами для NiHY та трьома для NiHM, NiHZSM-5. Температурні максимуми для жожазитового зразка склали 330 та 455 °С, тоді як для морденіту це 330, 425 та 440 °С, а для високомодульного цеоліту ZSM-5 – 340, 385 та 430 °С. Останній максимум є гострим піком для ZSM-5 та морденіту, для якого, крім того, спостерігається роздвоєння.

Процес втрати зразками води характеризується широкою ендотермічною зоною, що відповідає втраті фізично адсорбованої води в цеолітах [16-19]. Вода із пор каталізаторів видаляється в температурному діапазоні від 20 до 200 °С для широкопористих цеолітів (жожазит та морденіт) та від 20 до 250 °С – для ZSM-5. Для NiHY and NiHM характерне рівномірне зменшення маси зразків до 450 °С, що свідчить про близьку швидкість дегідратації та вигорання, тоді як у випадку NiHZSM-5 процес дегідратації є повільнішим за процес горіння.

Цеоліти високомодульні, зокрема їх водневі форми, як відомо, є доволі термостабільними матеріалами [19]. Як видно із ДТА кривих вони не зазнають структурних руйнувань за температур до 1000 °С. Лише для жожазитового зразка спостерігається фазовий перехід без зміни маси в області 900-1000 °С. Gonçalves та ін. [20] методом ДТА також було спостережено зміни у фазовій структурі цеоліту Y у подібному температурному діапазоні (950–1150 °С).

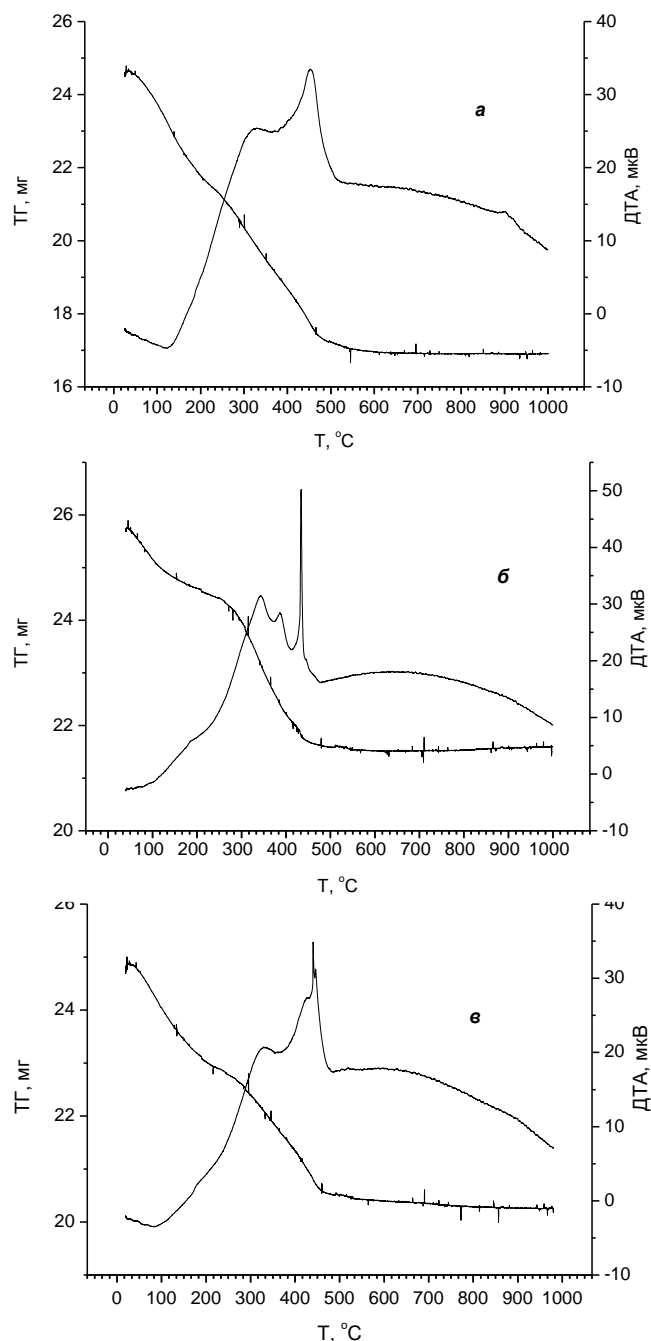


Рис. 2. Криві диференційного термічного аналізу та термогравіметрії зразків цеолітів: а - NiHY, б - NiHZSM-5, в - NiHM

Загалом втрата маси зразками за рахунок дегідратації та горіння відкладень виглядає цілком закономірною (табл. 1). Найбільше вологи втрачає фожазитовий зразок – 12 %, NiHZSM-5 та NiHM втрачають по 6 та 8 % мас. відповідно. Це менше, ніж характерно для чистих цеолітів даних типів, що спричинено частковим заповненням пористого простору вуглистими відкладеннями і, відповідно, меншою сорбційною ємністю.

Для всіх зразків у процесі горіння втрачається більша маса, ніж при дегідратації, хоча абсолютна кількість переважає у випадку фожазиту. NiHY характеризується 30 % падінням маси, тоді як для NiHM та NiHZSM-5 – це 20 та 15 %, відповідно. Фактично вдвічі вищим є і вміст коксових відкладень на фожазиті (18 % мас.), коли з NiHM та NiHZSM-5 було випалено близько 10 % мас. Очевидно, широкопористий фожазит, що вміщує найбільшу кількість кислотних центрів через найнижчий алюмосилікатний модуль, найбільш схильний до накопичення у великих порожнинах гумінів – як коксових прекурсорів. Цікаво, що для усіх трьох зразків основна маса коксу вигоряє до 450 °C, але повністю горіння припиняється при 550 °C у випадку мен-

шої кількості коксу та при 600 °C - при його більшому вмісті на фожазиті.

Дані температури горіння є доволі низькими. В табл. 2 приведено результати кінетичних розрахунків. Найнижчою є енергія активації дегідратації, що склала 15-20 кДж/моль. Доволі низькими значеннями  $E_a$  (25-50 кДж/моль) характеризується і горіння в інтервалах температур 220-360 °C та 360-425 °C, що може бути спричинено перебігом низькотемпературного каталізованого нікельвмісними цеолітами окиснення. Так, відомо, зокрема, що глибоке окиснення CO на Ni-Al-катализаторах реалізується з незначними  $E_a$  (30-50 кДж/моль) при низьких температурах [21]. Скоріше за все в першу чергу окиснюються кисневмісні фрагменти гумінових молекул. Окиснення ж залишкових вуглеводневих структур, очевидно, вимагає вищих температур та вищих  $E_a$  до 115-130 кДж/моль. Однак, останні все ж нижчі за  $E_a$  горіння класичного важкого коксу, які складають 160-200 кДж/моль [22].

Таблиця 1. Втрата маси дезактивованими зразками

№ пп	Зразок	Дегідратація, мг	Горіння, мг	Загальна втрата, мг
1	NiHY	3,1	4,5	7,6
2	NiHM	1,9	2,9	4,8
3	NiHZSM-5	1,4	2,8	4,2

Таблиця 2. Параметри процесу горіння на відпрацьованих катализаторах

Параметри	Температурний інтервал, °C			
	120-220	220-360	360-425	425-490
NiHY				
$T_{max}$ , °C	190	330	-	455
$E_a$ , кДж/моль	15	25	45	120
Втрата маси, %	7,3	9,1	4,3	4,1
NiHZSM				
$T_{max}$ , °C	185	340	385	430
$E_a$ , кДж/моль	20	35	50	115
Втрата маси, %	1,8	6,5	2,9	1,6
NiHM				
$T_{max}$ , °C	180	330	425	440
$E_a$ , кДж/моль	15	30	40	130
Втрата маси, %	3,5	4,7	3,3	1,8

Кокс на досліджених зразках можна уподібнити «легкому» вуглеводневому коксу за класифікацією Guisnet M. та Magnoux P. [2], оскільки «важкий», збіднений воднем кокс, як відомо, горить за температур вище 550-650 °С [23, 24]. Природа вуглистих відкладень, що утворюються при конверсії карбогідратів, потребує більш детальних подальших досліджень, однак, «легкість» такого коксу забезпечується, очевидно, не лише воднем, але й високим вмістом кисню у його структурі. Це свідчить, що класичні коксові відкладення в даному процесі не були утворені, тобто відбувається лише зародження прекурсорів коксу - гумінових сполук, які подальших процесів перетворення та ущільнення не зазнають.

Гумінові сполуки останнім часом все частіше розглядають не лише як побічні продукти реакцій перетворення біоресурсів, але й як потенційну сировину для одержання конструкційних матеріалів та пористих гумінових пін [25, 26], які на цеолітах можуть бути отримані шляхом розчинення алюмосилікатної основи, тобто фактично «жорстким» темплатним синтезом.

### Висновки

1. Встановлено вищу схильність фожазиту до дезактивації в перетворенні глюкози порівняно з більш високомодульними морденітом та ZSM-5, що, очевидно, спричиняється не лише широкими порами даного цеоліту, але й найбільшою кількістю кислотних центрів. Кількість утворених відкладень на ньому вдвічі вища.

2. Спостережено співмірну швидкість дегідратації та вигорання відкладень у випадку каталізаторів на основі широкопористих цеолітів Y та M, а також нижчу швидкість вигорання у випадку середньопористого цеоліту ZSM-5.

3. Окиснення відкладень у температурному діапазоні 220-425 °С перебігає з низькою  $E_a=25-50$  кДж/моль, що може свідчити про реалізацію низькотемпературного каталітичного процесу.

4. Низькі температури окиснення коксових відкладень (до 450 °С) свідчать про утворення насичених воднем та киснем структур, що не зазнали значних вторинних перетворень.

### Подяки

Автори висловлюють щиро вдячність к.т.н., доценту А.Л. Концевому (Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського") за надання програми з обрахунку кінетичних параметрів за даними неізотермічної термогравиметрії. Публікація містить результати досліджень, проведених за грантом НФД України за конкурсним проектом 2020.01/0042.

### Література

1. Bartholomew C.H. Mechanism of catalyst deactivation. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 212. P. 17-60.
2. Guisnet M., Magnoux P. Organic chemistry of coke formation. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 212. P. 83-96
3. Argyle M.D., Bartholomew C.H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts*. 2015. V. 5, 145-269.
4. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Pertko O.P., Konovalov S.V., Okhrimenko M.V., Voloshyna Yu.G. *Current Catalysis*. 2016. V. 5. P. 108-115.
5. Patrylak L.K., Pertko O.P. Peculiarities of activity renovation of zeolite catalysts coked in hexane cracking. *Chem. Chem. Technol.* 2018. V. 12, No. 4. P. 538-542.
6. Esteban J., Yustos P., Ladero M. Catalytic Processes from Biomass-Derived Hexoses and Pentoses: A Recent Literature Overview. *Catalysts*. 2018. V. 8. P. 637-678.
7. Chernyshev V.M., Kravchenko O.A., Ananikov V.P. Conversion of plant biomass to furan derivatives and sustainable access to the new generation of polymers, functional materials and fuels. *Russ. Chem. Rev.* 2017. V. 86 (5). P. 357-387.
8. Прудіус С.В., Вислогузова Н.М., Брей В.В. Конверсія D-фруктози в етиллактат на SnO<sub>2</sub>-вмісних каталізаторах. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2019. Т. 10. № 1. С. 67-74.
9. Шаранда М.С., Левицька С.І., Прудіус С.В., Милін А.М., Брей В.В. Дослідження гідрогенлізу глюкози на Cu-оксидах. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2018. Т. 9, № 2. С. 134-144.
10. Кухар В.П. Біоресурси – потенціальна сировина для промислового органічного синтезу. *Каталіз і нафтехімія*. 2007. № 15. С. 1-15.
11. Левицька С.І. Дослідження ізомеризації глюкози у фруктозу на MgO-ZrO<sub>2</sub> каталізаторі в проточному режимі. *Каталіз і нафтехімія*. 2017. №26. С. 46-52.
12. Молодий Д.В., Мельничук О.В., Поважний В.А. Кислотно-основні нанокаталізатори гідролізу компонентів біомаси у водному середовищі. *Каталіз і нафтехімія*. 2018. №27. С. 54-63.
13. Wrigstedt P., Keskiäli J., Leskelä M., Repo T. The Role of Salts and Brønsted Acids in Lewis Acid-Catalyzed Aqueous-Phase Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemCatChem*. 2015. V. 7. P. 501-597.
14. Patrylak L., Pertko O., Povazhnyi V., Yakovenko A., Konovalov S. Glucose conversion over nickel-containing zeolites in aqueous medium. Book of Abstracts of Intern Conf. "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020)". Lviv, 26-29 August, 2020, P. 387.
15. Астрелин И.М., Концевой А.Л., Манчук Н.М., Костенко А.В. Синтез фторгидроксикарбонат апатитов и расчет кинетических параметров их термолиза.

*Журнал неорганич. химии.* 1989. Т. 34, № 10. С. 2587-2592.

16. Afzal M., Yasmeen G., Saleem M., Butt P.K., Khattak A.K., Afzal J. TG and DTA Study of the Thermal Dehydration of Metal-exchanged Zeolite-4A Samples. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2000. V. 62. P. 721-727.

17. Mansouri N., Rikhtegar N., Panahi H.A., Atabi F., Shahraki B.K. Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite – clinoptilolite – as a sorbent. *Env. Protec. Eng.* 2013. V. 39. P. 149-152.

18. Василечко В., Гришук Г., Рубай Г., Каличак Я., Ломницька Я. Закарпатський кліноптилоліт як сорбент для вилучення слідових кількостей кобальту (II) методом твердофазової екстракції. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна.* 2017. Випуск 58. Ч. 1. С. 198-208.

19. Мільович С.С. Кліноптилоліт сокирницького родовища: модифікація, властивості, оптимізація параметрів, практичне використання: дис. ... канд. хім. наук, за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. Ужгородський національний університет. Ужгород, 2020.

20. Gonçalves M.L.A., Vieira M.D., Mota D.A.P., Cerqueira W.V. Differential thermal analysis of a zeolite Y crystalline structure in a catalyst. *J. Thermal. Anal. Calorimetry* 2010. V. 101 (3). P. 965–971

21. Середа Б.П., Белоконь К.В., Белоконь Ю.О., Кругляк І.В. Модель механізму каталітичних реакцій глибокого окислення оксиду вуглецю *Математичне моделювання.* 2018. Т. 38, №1. С. 62-68.

22. Пертко О.П. Модифікування зовнішньої поверхні цеолітів як фактор впливу на дезактивацію основного каталізатора та селективність у перетвореннях вуглеводнів. Дисертація на здобуття наук. ступ. к.х.н. за спец. 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія/ ІБОНХ ім. В.П.Кухаря НАН України, Київ, 2020.

23. Henriques C.A., Santos J.O.J., Polato C.M.S., Murta Valle M.L., Aguiar E.F.S., Monteiro J.L.F. A study on the deactivation of USY zeolites with different rare earth contents. *Braz. J. Chem. Eng.* 1998. 15(2).

24. Yamaguchi A., Jin D., Ikeda T., Sato K., Hiyoshi N., Hanaoka T., Mizukami F., Shirai M. Deactivation of ZSM-5 zeolite during catalytic steam cracking of n-hexane. *Fuel Processing Technology.* 2014. V. 126. P. 343-349.

25. Sangregorio A., Guigo N., van der Waal J.C., Sbirrazzuoli N. All 'green' composites comprising flax fibres and humins' resins. *Composites Science and Technology.* 2019. V. 171. P. 70-77.

26. Tosi P., van Klink G.P., Celzard A., Fierro V., Vincent L., de Jong E., Mija A. Auto-Crosslinked Rigid Foams Derived from Biorefinery Byproducts. *ChemSusChem.* 2018. V. 11. P. 2797-2809.

## References

1. Bartholomew C.H. Mechanism of catalyst deactivation. *Appl. Catal. A.: Gen.* 2001. V. 212. P. 17-60

2. Guisnet M., Magnoux P. Organic chemistry of coke formation. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 212. P. 83-96.

3. Argyle M.D., Bartholomew C.H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts.* 2015. V. 5, 145-269.

4. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Pertko O.P., Konovalov S.V., Okhrimenko M.V., Voloshyna Yu.G. *Current Catalysis.*, 2016. V. 5. P. 108-115.

5. Patrylak L.K., Pertko O.P. Peculiarities of activity renovation of zeolite catalysts coked in hexane cracking. *Chem. Chem. Technol.* 2018. V. 12, No. 4. P. 538-542.

6. Esteban J., Yustos P., Ladero M. Catalytic Processes from Biomass-Derived Hexoses and Pentoses: A Recent Literature Overview. *Catalysts.* 2018. V. 8. P. 637-678.

7. Chernyshev V.M., Kravchenko O.A., Ananikov V.P. Conversion of plant biomass to furan derivatives and sustainable access to the new generation of polymers, functional materials and fuels. *Russ. Chem. Rev.* 2017. V. 86 (5). P. 357-387.

8. Prudius S.V., Visloguzova V.N., Brei V.V. Konwersija D-fruktozy v etyllactat na SnO<sub>2</sub>-vmisnyh katalizatorah. *Khimia, fizyka ta tekhnologia poverkhni.* 2019. T. 10. № 1. С. 67-74. [in Ukrainian]

9. Sharanda M.E., Levytska S.I., Prudius S.V., Mylin A.M., Brei V.V. Doslidzennja hidrogenolizy glukozy na Cu-oksydah. *Khimia, fizyka ta tekhnologia poverkhni.* 2018. V. 9, № 2. P. 134-144. [in Ukrainian]

10. Kukhar V.P. Bioesyrsy – potentsialna syrovyna dlia promyslovogo organichnogo synthezu. *Kataliz i neftekhimia.* 2007. N 15. P.1-15. [in Ukrainian].

11. Levytska S.I. Doslidzhennia isomeryzatsii gliukozy u fruktozu na MgO-ZrO<sub>2</sub> katalizatori v protochnomu rezhymi. *Kataliz i neftekhimia.* 2017. №26. P. 46-52. [in Ukrainian].

12. Molodyi D.V., Melnychuk O.V., Povazhnyi V.A. Kyslotno-osnovni nanokatalizatory hydrolizu komponentiv biomasy u vodnomu seredovustchi. *Kataliz i neftekhimia.* 2018. N 27. P.54-63. [in Ukrainian].

13. Wrigstedt P., Keskiaväli J., Leskelä M., Repo T. The Role of Salts and Brønsted Acids in Lewis Acid-Catalyzed Aqueous-Phase Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemCatChem.* 2015. V. 7. P. 501-597.

14. Patrylak L., Pertko O., Povazhnyi V., Yakovenko A., Konovalov S. Glucose conversion over nickel-containing zeolites in aqueous medium. Book of Abstracts of Intern Conf. "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020)". Lviv, 26-29 August, 2020, P. 387.

15. Astrelin I.M., Koncevoj A.L., Manchuk N.M., Kostenko A.B. Sintez ftorgidrosidkarbonat apatitov i raschet kineticheskikh parametrov ih termoliza. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1989,34 (10). P. 2587-2592 [in Russian].

16. Afzal M., Yasmeen G., Saleem M., Butt P.K., Dehydration of Metal-exchanged Zeolite-4A Samples. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2000. V. 62. P. 721-727.
17. Mansouri N., Rikhtegar N., Panahi H.A., Atabi F., Shahraki B.K. Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite – clinoptilolite – as a sorbent. *Env. Protec. Eng.* 2013. V. 39. P. 149-152.
18. Vasylechko V., Hrustchuk H., Rubai H., Kalychak I., Lomnytska I. Zakarpatskyi klynoptylolit yak sorbent dlia vyluchennia slidovyh kilkostei kobaltu (II) metodom tver-dofazovoi ekstraktsii. *Visnyk Lvivskogo universytetu. Ser. Himichna.* Vyp. 58, N 1, P. 198-208. [in Ukrainian].
19. Miliovych S.S. *Klynoptylolit sokyrnytskogo rodovystcha: modyfikatsia, vlastyvosti, optymizatsia parametriv, praktychne vykorystannia:* dys. kand. chim. nauk, za spetsialnistiu 02.00.01 – neorganichna khimia. Uzgirodskyi natsionalnyi universytet. Uzhgorod, 2020. [in Ukrainian].
20. Gonçalves M.L.A., Vieira M.D., Mota D.A.P., Cerqueira W.V. Differential thermal analysis of a zeolite Y crystalline structure in a catalyst. *J. Thermal. Anal. Calorimetry.* 2010. V. 101 (3). P. 965-971
21. Sereda B.P., Belokon K.V., Bolikon Iu.O., Kruglajk I.V. Model mekhanizmu katalitychnukh reaktsii glybokogo okysnennja oksydu vygletsiu. *Mathematychni modeliuвання.* 2018. T. 38, N1. P. 62-68. [in Ukrainian]
22. Pertko O.P. *Modification of zeolite external surface as a factor influencing the deactivation of a basic cata-*
- Khattak A.K., Afzal J. TG and DTA Study of the Thermal *lyst and the selectivity in hydrocarbon conversions.* – Qualifying scientific work as a manuscript. Thesis for a candidate's degree (PhD) in chemical science on speciality 02.00.13 "Petrochemistry and coal chemistry". –V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2020 [in Ukrainian].
23. Henriques C.A., Santos J.O.J., Polato C.M.S., Murta Valle M.L., Aguiar E.F.S., Monteiro J.L.F. A study on the deactivation of USY zeolites with different rare earth contents. *Braz. J. Chem. Eng.* 1998. 15(2).
24. Yamaguchi A., Jin D., Ikeda T., Sato K., Hiyoshi N., Hanaoka T., Mizukami F., Shirai M. Deactivation of ZSM-5 zeolite during catalytic steam cracking of n-hexane. *Fuel Processing Technology.* 2014. V. 126. P. 343-349.
25. Sangregorio, A., Guigo, N., van der Waal, J.C., Sbirrazzuoli, N. All 'green' composites comprising flax fibres and humins' resins. *Composites Science and Technology.* 2019. V. 171. P. 70-77.
26. Tosi P., van Klink G.P., Celzard A., Fierro V., Vincent L., de Jong E., Mija A. Auto-Crosslinked Rigid Foams Derived from Biorefinery Byproducts. *ChemSus-Chem.* 2018. V. 11. P. 2797-2809.

Надійшла до редакції 19.10.2020 р.

## Thermogravimetric study of nickel-containing zeolites deactivated in glucose conversion

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine, Ukraine, 02094 Kyiv, 1 Murmanska Str., tel./fax: 044 292-01-39  
[lkpg@ukr.net](mailto:lkpg@ukr.net)

Heterogeneous catalytic conversion of carbohydrates in order to obtain platform - substances over acid catalysts is an important modern area of research. However, today the problem of deactivation of solid catalysts in these processes is poorly understood. The aim of the work was thermogravimetric study of nickel-containing (5% wt.) hydrogen forms of zeolites Y, ZSM-5 and M deactivated in glucose dehydration. The peculiarities of two processes, including endothermic process of dehydration and the exothermic process of carbonaceous deposits combustion, were investigated by the method of thermogravimetry. The latter on the DTA curves is represented by two (three) exothermic maxima in the temperature range of 325-450 °C. Among the studied samples only for zeolite Y there is a phase transition without mass change in the range of 900-1000 °C. The mass loss of the samples due to dehydration and combustion of coke is 30, 20 and 15% for NiHY, NiHM and NiHZSM-5, respectively, of which carbonaceous deposits account for 18, 10 and 10% of the mass. A similar rate of dehydration and burnout of deposits was observed in the case of catalysts based on wide-porous zeolites, as well as a lower rate of burnout in the case of medium-porous zeolite ZSM-5. The calculated activation energy of deposition combustion, which is 25-50 kJ/mol, is caused by the proceeding of low-temperature oxidation catalyzed by nickel-containing zeolites. It was found that the bulk of coke deposits burns up to 450 °C, which indicates the formation of only coke precursors, which, apparently, are humin compounds. They do not undergo further processes of transformation and compaction.

**Key words:** nickel-containing zeolites, thermogravimetry, combustion of deposits, dehydration, coke precursors.