

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТА H-MFI В ЖИДКОФАЗНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПРОПЕНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

© 2023 г. С. П. Беденко^{1,*}, А. А. Мукушева^{1,2}, В. В. Малявин¹, К. И. Дементьев¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

² РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

*E-mail: bedenko@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 6 июля 2022 г.

После доработки 16 октября 2022 г.

Принята к печати 1 ноября 2022 г.

Исследована активность катализаторов H-MFI, модифицированных методом «top-down» в жидкофазной Принса реакции между пропеном и формальдегидом. С помощью анализа физико-химических характеристик катализатора показано, что его измельчение приводит к снижению удельной поверхности и изменению соотношения микро- и мезопор в образце. Установлено, что снижение размера зерна приводит к увеличению скорости начального превращения субстрата, а также к снижению диффузионных ограничений, накладываемых на систему. В то же время обработка способствует изменению состава продуктов в сторону увеличения доли побочных. Полученные кинетические кривые проанализированы, предложены уравнения, учитывающие дезактивацию катализатора. Показано, что как скорость реакции, так и скорость дезактивации увеличивается пропорционально дисперсности цеолита, причем дезактивация образца более чувствительна к размеру частиц.

Ключевые слова: Принса реакция, кинетика, пропилен, формальдегид, цеолит H-MFI, размер катализатора

DOI: 10.31857/S0028242123010033, **EDN:** TXBBOF

Бута-1,3-диен относят к наиболее востребованным полупродуктам нефтехимического синтеза, применяемым для получения различных полимерных материалов [1, 2]. В настоящее время его мировое производство оценивается в 14.5 млн т/год, а основным методом получения является пиролиз нефти (около 95% от всего произведенного продукта) [3, 4]. Выход бута-1,3-диена в этом процессе не превышает 5%, что не позволяет в полной мере удовлетворить растущие потребности рынка. Решением проблемы могут стать альтернативные методы целенаправленного (*on purpose*) получения бута-1,3-диена.

К одному из наиболее перспективных альтернативных процессов относят двухстадийную технологию, основанную на Принса реакции [1]. Высокий потенциал процесса обусловлен легкостью его интеграции в схему химического связывания диок-

сида углерода [5]: первичный продукт его переработки – метанол – подвергается конверсии в олефины и формальдегид, в свою очередь, являющиеся сырьем для Принса реакции [6–9]. Таким образом производство бута-1,3-диена может быть основано полностью на нефтяном сырье.

К очевидным недостаткам традиционной технологии получения диенов через Принса реакцию можно отнести применение гомогенных кислотных катализаторов, неуклонно приводящее к коррозии оборудования, образованию большого количества промывных и сточных вод [10]. Кроме того, возможность повторного использования гомогенных катализаторов ограничена. В качестве решения данной проблемы может быть рассмотрено использование цеолитных катализаторов [5]. В ранних работах E. Dumitriu [11–14] показана высокая перспективность использования цеолитов в

проточных реакторах, а в работах [15–19] – применения катализаторов данного типа в трехфазных системах. Сложность контроля селективности процесса в присутствии гетерогенных катализаторов является главным недостатком.

В работе [19] нами были изучены кинетические закономерности конденсации пропена с формальдегидом в присутствии цеолитов H-MFI и H-BEA. Для обоих цеолитов было отмечено сильное влияние диффузии на наблюдаемые кинетические закономерности; значения фактора эффективности были близки к 1.

Для решения проблемы диффузионных ограничений при катализе цеолитами применяют различные подходы: проведение реакции в среде сверхкритических флюидов [20], увеличение доли мезопор различными пост-синтетическими методами (перекристаллизация, десилилирование, деалюминирование) [21–23], использование наноразмерных цеолитов [24, 25]. Последний способ позволяет увеличить доступность активных центров для субстрата в ходе каталитической реакции за счет увеличения внешней поверхности, что было показано для реакции каталитического крекинга в трехфазном реакторе [26]. Более детально перспективы применения данного метода описаны в обзоре [23]. Тем не менее, использование наноразмерных цеолитов, синтезированных методом «top-down» в катализе практически не изучено.

В данной работе исследованы закономерности процесса жидкофазной конденсации пропена с формальдегидом по Принсу, а также исследовано влияние размера частиц катализатора на кинетику реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов был использован цеолит ИК-17-1, производства ОАО «НЗХК» (структурный тип MFI, Si/Al = 15) в аммонийной форме. Для перевода в протонную форму перед экспериментом образцы цеолита прокаливали в токе воздуха при 500°C в течение 12 ч. Размер частиц цеолитных порошков определяли методом динамического светорассеивания (DLS) [26]: 15 мг цеолитного порошка диспергировали в 1.5–2.0 мл *n*-гексадекана (Sigma Aldrich) в присутствии 1% SPAN-80, после чего дисперсию обрабатывали на ультразвуковой

ванне P30H (Elmasonic) в течение 20 мин с частотой 80 кГц и мощностью 100 Вт. Полученную дисперсию анализировали на Zetasizer NanoZS (Malvern) с гелий-неоновым лазером ($\lambda = 633$ нм) для определения размера частиц. Измельчение катализатора осуществляли на шаровой мельнице HDDM-01 (Union Processes) объемом 1400 мл с постоянной загрузкой катализатора и мощностью, используя дистиллированную воду в качестве жидкой фазой. Согласно [23], размельчение в жидкой фазе позволяет получать образцы в высокой дисперсностью при относительно высокой степени кристалличности по сравнению с сухим измельчением. Для получения образцов различного размера варьировали объем (от 190 до 500 см³) и размер бисера (от 0.2 до 5.0 мм), а также время размола (от 1 до 4 ч). По окончании размола из емкости извлекали суспензию цеолита. Полученные образцы отделяли от бисера на ситах, затем высушивали при 120°C в течение 3 ч, затем прокаливали при 550°C в течение 4 ч.

Удельную поверхность и объем пор анализировали методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью Belsorp Mini X (Microtrac). Для оценки удельной поверхности использовали метод БЭТ, для оценки объема мезопор – метод *t*-plot, а для мезопор – ВЖН.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили с помощью микроскопа NVision 40 (CarlZeiss) при ускоряющем напряжении 1 кВт. Степень кристалличности *K* оценивали с помощью порошковой рентгеновской дифракции (РФА) на рентгеновском дифрактометре Rotaflex RU-200 (Rigaku) с вращающимся медным анодом ($\lambda = 0.1542$ нм).

Исследования активности проводили в автоклавном реакторе из нержавеющей стали объемом 50 мл при перемешивании 600 об/мин. Кинетические данные получали аналогично [19]. Перед проведением эксперимента в автоклав помещали навеску катализатора (0.25 г), параформа (1.0 г) и 1,4-диоксан в качестве растворителя (оба Acros Organics, extra pure); затем автоклав закрывали, продували инертным газом для удаления воздуха, после чего заполняли необходимым количеством пропилена (6.5 г). Время реакции варьировали в диапазоне 0.25–2.0 ч. Температуру поддерживали постоянно на уровне 150°C. Отбор пробы осуществляли каждый 0.25 ч (15 мин); пробу анализировали с

Таблица 1. Физико-химические характеристики катализатора

$K^a, \%$	Условия			$d, \text{нм}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мезо}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$
	$V_{\text{бисера}}, \text{см}^3$	$d_{\text{бисера}}, \text{мм}$	$t, \text{ч}$						
100.0 ^б	—	—	—	1200	346	303	43	0.14	0.06
99.5	250	0.2	1	450	332	303	42	0.12	0.14
82.0	250	5	4	300	339	303	36	0.08	0.14
75.0	250	0.25	2	200	269	226	43	0.10	0.30
40.0	250	1	2	200	183	120	63	0.05	0.42
26.0	500	1	2	200	151	84	67	0.03	0.40

^a Степень кристалличности катализатора.

^б Исходный цеолит H-MFI.

помощью газового хроматографа Кристалл 2000M (Хроматэк) на капиллярной колонке с фазой SE-54 (50 м, 0.32 мм) и пламенно-ионизационным детектором. Анализ полученных данных проводили с применением программного комплекса Statistica 12 и средств Microsoft Excel с определением материального баланса каждой точки эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики образцов. Для получения образцов с разным размером частиц варьировали параметры обработки образца. Контроль степени кристалличности проводили с помощью РФА, а контроль размера частиц с помощью DLS. Как видно из представленных в табл. 1 данных, уменьшение размера частиц цеолита менее 450 нм приводит к заметному снижению степени кристалличности (K). Поскольку обработка исходного образца обычно вызывает значительные изменения его структурных и поверхностных свойств, исходный цеолит и образцы, полученные после его измельчения, были исследованы с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота.

На рис. 1 показаны изотермы адсорбции–десорбции для образцов: все изотермы относятся к типу I по классификации IUPAC с петлей гистерезиса типа H3 [27]. Данный тип характерен для микропористых материалов, таких как цеолиты и активированные угли. Петля гистерезиса между ветвями адсорбции и десорбции вызвана капиллярной конденсацией адсорбата в мезо- и макропорах, наличие которых в изученных образцах связано с дефектами кристаллической структуры, возникаю-

щих в ходе синтеза, а также может быть связано с капиллярной конденсацией между наноразмерными частицами катализатора. Как видно на рис. 1, снижение степени кристалличности вызывает увеличение петли гистерезиса.

Согласно результатам анализа изотерм, увеличение дисперсности частиц катализатора приводит к снижению удельной поверхности, что согласуется с ранее опубликованными работами [28–31]. Авторы [28] предполагают, что снижение удельной поверхности может быть вызвано блокировкой

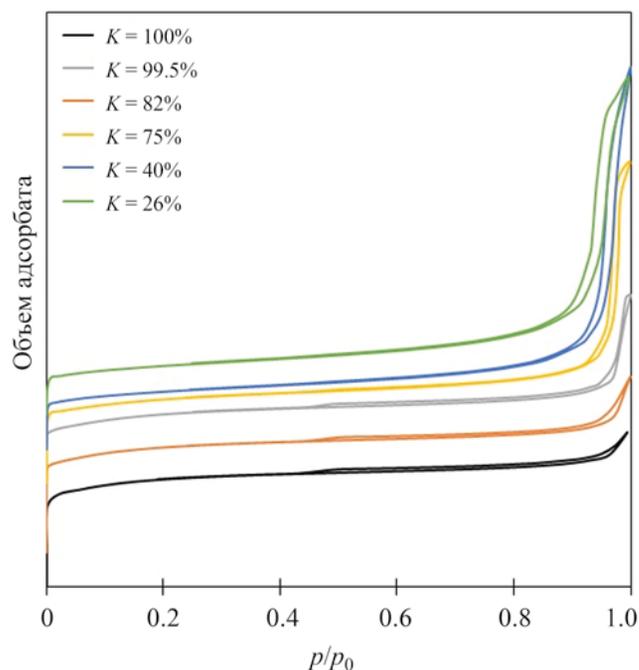


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

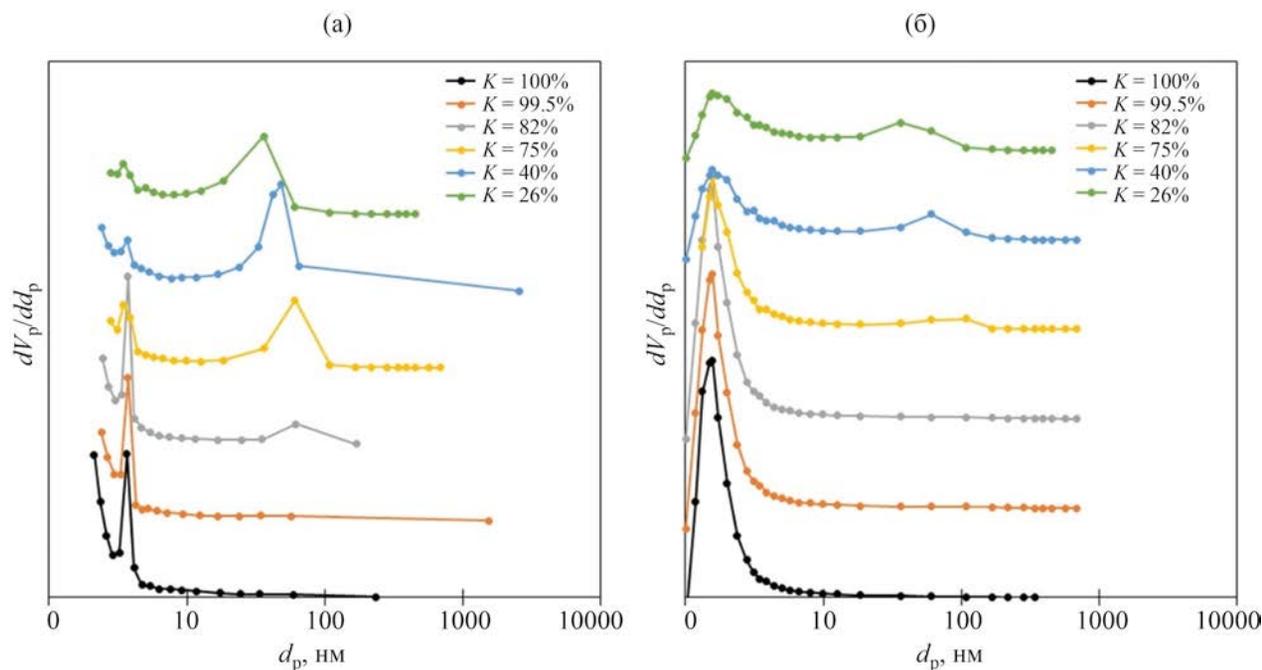


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по размеру, полученные на «ветвях» десорбции (а) и адсорбции (б).

пор микрочастицами, образование которых происходит при измельчении образца. В то же время, аморфная часть, образованная в ходе измельчения, может просто обладать менее развитой поверхностью по сравнению с исходным цеолитом [29]. На наш взгляд, в ходе обработки происходит увеличение доли мезопор, обладающих менее развитой поверхностью ввиду геометрических особенностей (в первую очередь диаметра), что в результате приводит к значительному снижению общей удельной поверхности образцов. На рис. 2а четко прослеживается эволюция пористой структуры образца, происходящая с уменьшением размера зерна. Пик, наблюдаемый у образцов в области 3–4 нм является фантомным, происхождение которого связано в первую очередь с нестабильностью полусферического мениска при десорбции азота из пор диаметром около 4 нм, и, как следствие, резкому закрытию петли гистерезиса при $p/p_0 = 0.45$ [32], что также подтверждается формой пиков на ветви адсорбции (рис. 2б), на которой не наблюдается выраженного пика при данных диаметрах пор. Согласно [33], определение доли мезопор и их распределение следует проводить на ветви десорбции для получения более точных значений. На представленных кривых фантомный пик в этой об-

ласти уменьшается со снижением степени кристалличности и уменьшением размера зерна катализатора. Одновременно с этим, обработка приводит к увеличению доли мезопор, что проявляется за счет возникновения пиков в области 50–150 нм.

На рис. 3 показаны микрофотографии образцов, на которых можно проследить эволюцию поверхности. Так, для исходного образца (рис. 3а) можно четко видеть кристаллическую структуру цеолита MFI; при небольшом измельчении (рис. 3б, в) заметна частичная аморфизация поверхности, которая увеличивается с увеличением времени обработки (рис. 3г, д) и приводит к образованию почти аморфной структуры (рис. 3е).

Изучение активности образцов. Все испытанные образцы катализаторов обладают высокой активностью в реакции конденсации пропена с формальдегидом. Снижение размера частиц приводит к увеличению начальной активности: так активность катализаторов с размером частиц менее 300 нм почти вдвое превышает активность исходного цеолита. Значения начальной скорости реакции и скорости образования продуктов реакции в присутствии образцов с разным размером частиц приведены в табл. 2. В то же время отмечается

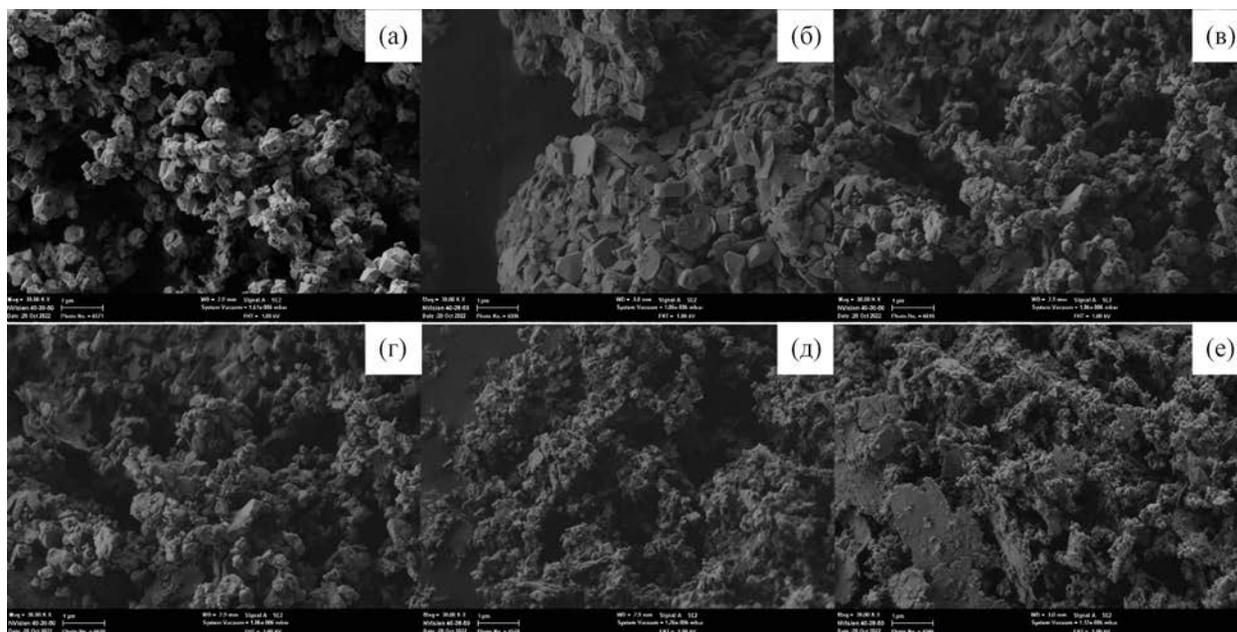


Рис. 3. Микрофотография поверхности образцов: а – $K = 100\%$ (исходный цеолит); б – $K = 99.5\%$; в – $K = 82\%$; г – $K = 75\%$; д – $K = 40\%$; е – $K = 26\%$.

снижение начальной скорости образования 3-бутен-1-ола (ЗБО) и увеличение скорости образования продуктов его дальнейших превращений. Наибольший эффект от снижения размера частиц катализатора наблюдается для скорости образования бута-1,3-диена (БД) и 3,6-дигидро-2Н-пирана (ГП), которая возрастает в 5 и 3 раза соответственно. Очевидно, уменьшение зерна цеолита приводит к облегчению доступа субстрата к активным центрам, что, в свою очередь выражается в увеличе-

нии начальной активности образцов, причем чем меньше размер частиц, тем выше их активность.

Интенсификация образования побочных продуктов, по всей видимости, связана со снижением селективности цеолита за счет увеличения объема мезопор в ходе обработки: как известно, высокая селективность цеолита H-MFI по γ -ненасыщенным спиртам в Принса реакции связана с формоселективностью цеолитов этого типа [5, 15–18, 34].

Таблица 2. Начальные скорости расходования формальдегида и образования продуктов реакции в присутствии H-MFI с разным размером частиц и степенью кристалличности

K^a , %	d , нм	Начальная скорость изменения концентрации $\times 10^2$, моль/л·ч						
		CH ₂ O	ЗБО	<i>n</i> -бутаналь	ГП	4МД	ГПП	БД
100.0 ^б	1200	–18.6	11.6	2.3	1.8	1.0	1.7	1.0
99.5	450	–22.8	8.0	3.4	2.1	1.1	1.8	1.9
82.0	300	–28.8	7.6	4.1	2.8	2.0	2.0	3.1
75.0	200	–29.4	7.0	4.2	3.5	2.1	2.9	4.1
40.0	200	–31.8	5.3	3.4	3.8	2.1	2.6	3.7
26.0	200	–32.4	4.2	2.7	4.6	2.7	2.9	4.8

^a Степень кристалличности катализатора.

^б Исходный цеолит H-MFI; МД – 4-метил-1,3-диоксан; БД – бута-1,3-диен; ГПП – 4-гидрокситетрагидро-2Н-пиран.

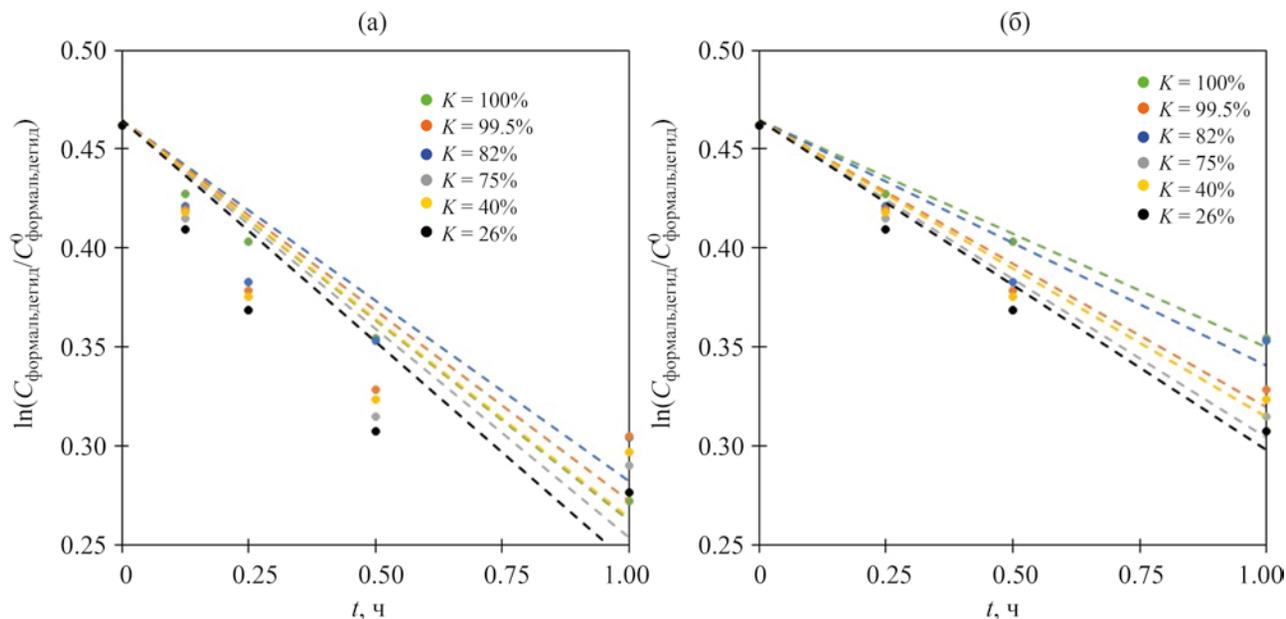


Рис. 4. Зависимость концентрации формальдегида в логарифмических координатах от времени реакции в присутствии H-MFI с разной степенью кристалличности и размером частиц для всего диапазона времени (а) и начального периода реакции (б).

На рис. 4 показаны полученные кинетические кривые реакции в присутствии цеолитов в линейных и полулогарифмических координатах. Ранее нами было показано, что в присутствии H-MFI реакция описывается уравнением псевдо-нулевого порядка, что по всей видимости вызвано сильными диффузионными ограничениями в системе [19]. Кинетические кривые для полученных образцов с высокой дисперсностью, изученных в настоящей работе, неудовлетворительно описываются уравнениями 0-го и 1-го порядка (рис. 4а). При этом можно отметить, что начальный период реакции (0–60 мин) вполне может быть описан кинетическим уравнением 1-го порядка (рис. 4б).

Вероятно, уменьшение размера частиц катализатора вызывает частичное снятие диффузионных ограничений, за счет чего реакция переходит в кинетическую область. Вместе с тем, отклонение кинетической кривой в области времени реакции 60–120 мин от аппроксимации уравнением 1-го порядка в сторону меньших конверсий может объясняться дезактивацией катализатора. Феномен быстрой дезактивации цеолитов в Принса реакции известен как для проточных, так и трехфазных систем [11–19, 21].

Различные кинетические модели дезактивации катализаторов подробно описаны В.В. Wojciechowski в работе [35]. Наиболее часто используются модели дезактивации 1-го (уравнение (1)) и 2-го (уравнение (2)) порядка, использование которых совместно с кинетическим уравнением 1-го порядка (уравнение 3) приводит к следующим уравнениям (4) и (5):

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \theta, \quad (1)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \theta^2, \quad (2)$$

$$\frac{dc}{dt} = -k\theta(t)c, \quad (3)$$

$$\frac{dc}{dt} = -k(1 - e^{-k_d t})c, \quad (4)$$

$$\frac{dc}{dt} = -k \frac{1}{(1 + k_d t)} c, \quad (5)$$

где θ – доля доступных активных центров, k_d – константа дезактивации, c – концентрация формальдегида, k – константа скорости реакции.

Таблица 3. Значения констант расходования формальдегида и дезактивации катализатора в присутствии H-MFI с разным размером частиц и степенью кристалличности при 150°C и начальной концентрации формальдегида 1.587 моль

K^a , %	d , нм	$n = 1$			$n = 2$		
		k/k_d	k , ч ⁻¹	$k_d \times 10$, ч ⁻¹	k/k_d	k , ч ⁻¹	$k_d \times 10$, л·моль ⁻¹ ·ч ⁻¹
100.0 ^b	1200	24.48	7.64±1.53	3.12±0.62	18.19	7.89±1.58	4.34±0.87
99.5	450	10.64	11.21±2.24	10.54±2.11	4.94	14.21±2.84	28.75±5.75
82.0	300	10.25	13.92±2.78	13.57±2.71	4.49	17.93±3.59	39.95±7.99
75.0	200	10.84	14.22±2.84	13.12±2.62	3.73	18.07±3.61	37.23±7.45
40.0	200	11.22	15.53±3.11	13.84±2.77	4.88	20.09±4.02	41.19±8.24
26.0	200	12.20	15.71±3.14	12.88±2.58	5.45	20.06±4.00	36.83±7.37

^a Степень кристалличности катализатора.

^b Исходный цеолит H-MFI; k_d – константа дезактивации, c – концентрация формальдегида, k – константа скорости реакции.

Физический смысл уравнения (1) состоит в потере активности одного активного центра (КЦ) в акте дезактивации, а уравнения (2) – в потере активности двух центров. На рис. 5 показан статистический анализ полученных аппроксимаций с помощью уравнений (4) и (5). Параметры кинетической модели показаны в табл. 3. Уравнение (4) дает более точное описание экспериментальных данных, чем уравнение (5). Снижение размера частиц приводит

к увеличению значения констант скорости реакции и дезактивации катализатора: в случае уравнения (4) константа скорости реакции увеличивается более чем в 2 раза, а константа дезактивации – более чем в 4; для уравнения (5) прирост константы скорости реакции составляет 3 раза, а константы дезактивации – почти на порядок.

Наблюдаемый прирост констант скорости реакции и дезактивации свидетельствуют о том, что

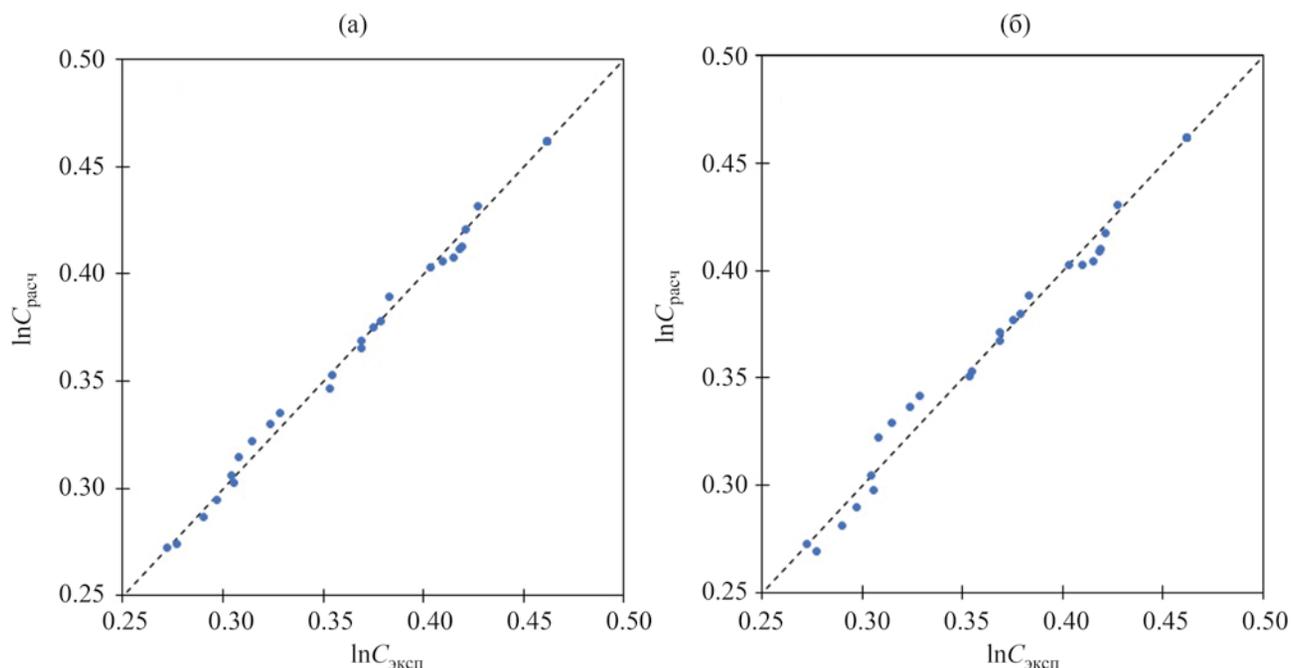


Рис. 5. Зависимость расчетной конверсии от экспериментальной для уравнений (4) (а) и (5) (б).

в присутствии цеолитов с размером частиц менее 450 нм реакция переходит из диффузионно-лимитированной в кинетическую область. Для частиц размером менее 200 нм не наблюдается значительного изменения скорости реакции со снижением кристалличности, что подтверждает факт изменения области протекания реакции. Ранее было установлено, что в присутствии неизмельченного цеолита порядок реакции является псевдо-нулевым, а энергия активации составляет 26.1 ± 0.6 кДж/моль [19], что характерно для процессов, протекающих в диффузионной области. Данные для измельченных образцов, полученные в работе, хорошо описываются начальный период реакции уравнением первого порядка, а при учете составляющей дезактивации дают точное описание во всем диапазоне времен пребывания. В данной работе не проводилось определение энергии активации, однако полученный порядок по формальдегиду позволяет сделать вывод о переходе реакции в кинетическую область. С увеличением дисперсности катализатора происходит снижение степени кристалличности и величины удельной поверхности, а также увеличение доли мезопор, что в совокупности снижает диффузионные ограничения и облегчает доступ субстрата к активным центрам. В то же время с ростом активности происходит увеличение скорости дезактивации и падение селективности катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован подход «top-down» с целью увеличения активности катализатора в жидкофазной Принса реакции между пропеном и формальдегидом. Увеличение дисперсности катализатора в результате его мокрого размола приводит к снижению степени кристалличности, удельной поверхности образца и доли микропор, что сопряжено с возрастанием доли мезопор в образцах. Начальная активность полученных образцов с размером частиц менее 300 нм возрастает более чем в 1.5 раза с -0.186 моль/л·ч для исходного образца вплоть до -0.324 моль/л·ч для катализатора со степенью кристалличности 26% и размером частиц 200 нм. В то же время уменьшение размера зерна приводит к снижению селективности катализатора по 3-бутен-1-олу и увеличению скорости образования продуктов его дальнейшего превращения. Кинетические кривые в присутствии образцов с высо-

кой дисперсностью плохо описываются простыми кинетическими уравнениями, в то время как уравнения, учитывающие дезактивацию, позволяют получить точное описание для наблюдаемых результатов. Наиболее точно экспериментальные данные описывает уравнение, предполагающее потерю 1 центра за акт дезактивации. Отмечено, что с увеличением дисперсности образца происходит увеличение константы скорости реакции примерно в 2 раза и дезактивации, более чем в 4 раза.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90112.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН». Авторы работы выражают благодарность сотрудникам ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН к.ф.-м.н. И.С. Левину за помощь в исследовании образцов методом РФА и к.х.н. А.А. Садовникову за помощь в исследовании образцов методом СЭМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

К.И. Дементьев является зам. гл. редактора журнала «Нефтехимия». Другие авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Беденко Станислав Павлович, инженер-исследователь, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8926-0818>

Мукушева Ания Адевиятовна, старший лаборант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0026-5637>

Малявин Владислав Витальевич, старший лаборант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7234-7949>

Дементьев Константин Игоревич, заведующий сектором, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. 696 с.
2. Dahlmann M., Grub J. Butadiene. Weinheim: Wiley-VCH. 2011. 24 p.
3. Production capacity of butadiene worldwide in 2018 and 2025 [Electronic resource] <https://www.statista.com/statistics/1067436/global-butadiene-production-capacity/> (дата обращения 7.12.2021).
4. White W.C. Butadiene production process overview // Chem. Biol. Interact. 2007. V. 166. № 1–3. P. 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2007.01.009>
5. Беденко С.П., Дементьев К.И., Третьяков В.Ф., Максимов А.Л. Реакция Принса на гетерогенных катализаторах (Обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 433–441. <https://doi.org/10.31857/S0028242120040024> [Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F., Maksimov A.L. The Prins reaction over heterogeneous catalysts (a Review) // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 7. P. 723–730. <https://doi.org/10.1134/S0965544120070026>].
6. Cavani F., Albonetti S., Basile F., Gandini A. Chemicals and fuels from bio-based building blocks. Weinheim: Wiley-VCH. 2016. 758 p.
7. Zacharopoulou V., Lemonidou A.A. Olefins from biomass intermediates: A review // Catalysts. 2018. V. 8. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.3390/catal8010002>
8. Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г. Механизм реакции синтеза олефинов из метанола и диметилового эфира на цеолитных катализаторах (обзор) // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 4. С. 243–269. <https://doi.org/10.7868/S0028242114040054> [Khadzhiev S.N., Magomedova M.V., Peresyapkina E.G. Mechanism of olefin synthesis from methanol and dimethyl ether over zeolite catalysts: A review // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 4. P. 245–269. <https://doi.org/10.1134/S0965544114040057>].
9. Meunier N., Chauvy R., Mouhoubi S., Thomas D., De Weireld G. Alternative production of methanol from industrial CO₂ // Renew. Energy. Elsevier Ltd. 2020. V. 146. P. 1192–1203. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.010>.
10. Sheldon R.A., Arends I., Hanefeld U. Green chemistry and catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 448 p.
11. Dumitriu E., Gongescu D., Hulea V. Contribution to the study of isobutene condensation with formaldehyde catalyzed by zeolites // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. V. 78. P. 669–676.
12. Dumitriu E., Hulea V., Hulea T., Chelaru C., Kaliaguine S. Selective synthesis of isoprene by Prins condensation using molecular sieves // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 1997–2004.
13. Dumitriu E., Trong On D., Kaliaguine S. Isoprene by Prins condensation over acidic molecular sieves // J. Catal. 1997. V. 170. № 1. P. 150–160. <http://doi.org/10.1006/jcat.1997.1745>
14. Dumitriu E., Hulea V., Fecete I., Catrinescu C., Auroux A., Lacaze J.-F., Guimon C. Prins condensation of isobutylene and formaldehyde over Fe-silicates of MFI structure // Appl. Catal. A Gen. 1999. V. 181. № 1. P. 15–28. [http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00366-4](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00366-4)
15. Vasiliadou E.S., Gould N.S., Lobo R.F. Zeolite-catalyzed formaldehyde-propylene Prins condensation // ChemCatChem. 2017. V. 9. № 23. P. 4417–4425. <http://doi.org/10.1002/cctc.201701315>
16. Vasiliadou E.S., Li S., Caratzoulas S., Lobo R.F. Formaldehyde-isobutene Prins condensation over MFI-type zeolites // Catal. Sci. Technol. Royal Soc. of Chemistry. 2018. V. 8. № 22. P. 5794–5806. <http://doi.org/10.1039/C8CY01667D>
17. Bedenko S.P., Kozhevnikov A.A., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F., Maksimov A.L. The Prins condensation between *i*-butene and formaldehyde over modified BEA and MFI zeolites in liquid phase // Catal. Commun. 2020. V. 138. I. 105965. <http://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.105965>
18. Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F. Deactivation of zeolite catalysts in the Prins reaction between propene and formaldehyde in the liquid phase // Catalysts. 2021. V. 11. № 10. 1181. <http://doi.org/10.3390/catal11101181>
19. Беденко С.П., Дементьев К.И., Третьяков В.Ф. Кинетика жидкофазной конденсации пропилена с формальдегидом в присутствии цеолитов H-MFI и H-BEA // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 5. С. 678–690. <http://doi.org/10.31857/S0028242122050070> [Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F. Kinetics of liquid-phase condensation of propylene with formaldehyde over H-MFI and H-BEA zeolites // Petrol. Chemistry. 2022. V. 62. № 7. P. 768–778. <http://doi.org/10.1134/S0965544122050073>].
20. Eckert C.A., Knutson B.L., Debenedetti P.G. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing // Nature. 1996. V. 383. № 6598. P. 313–318. <http://doi.org/10.1038/383313a0>
21. Bohács K., Kristály F., Mucsi G. The influence of mechanical activation on the nanostructure of zeolite // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 19. P. 13779–13789. <http://doi.org/10.1007/s10853-018-2502-2>
22. Ivanova I.I., Knyazeva E.E. Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: Synthesis, characterization and catalytic applications // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 9. P. 3671–3688. <http://doi.org/10.1039/c2cs35341e>

23. Кузнецов П.С., Дементьев К.И., Паланкоев Т.А., Калмыкова Д.С., Малявин В.В., Сагарадзе А.Д., Максимов А.Л. Синтез высокоактивных наноцеолитов с использованием методов механического размола, перекристаллизации и деалюминирования // Наногетерогенный катализ. 2021. Т. 6. № 1. С. 3–16. <http://doi.org/10.1134/S2414215821010068> [Kuznetsov P.S., Dementiev K.I., Palankoev T.A., Kalmykova D.S., Malyavin V.V., Sagaradze A.D., Maximov A.L. Synthesis of highly active nanozeolites using methods of mechanical milling, recrystallization, and dealumination (A review) // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. № 6. P. 649–662. <http://doi.org/10.1134/S0965544121050182>].
24. Родионова Л.И., Князева Е.Е., Коннов С.В., Иванова И.И. Перспективы применения наноразмерных цеолитов в нефтехимии: синтез и каталитические свойства (Обзор) // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 333–349. <http://doi.org/10.1134/S0028242119030134> [Rodionova L.I., Knyazeva E.E., Konnov S.V., Ivanova I.I. Application of nanosized zeolites in petroleum chemistry: synthesis and catalytic properties (Review) // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 4. P. 455–470. <http://doi.org/10.1134/S0965544119040133>].
25. Palčić A., Catizzone E. Application of nanosized zeolites in methanol conversion processes: A short review // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2021. V. 27. P. 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100393>
26. Дементьев К.И., Паланкоев Т.А., Кузнецов П.С., Абрамова Д.С., Ромазанова Д.А., Махин Д.Ю., Максимов А.Л. Влияние размерного фактора на активность цеолитов в реакции жидкофазного крекинга углеводородов // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 1. С. 34–43. <http://doi.org/10.31857/S0028242120010062> [Dement'ev K.I., Palankoev T.A., Kuznetsov P.S., Abramova D.S., Romazanova D.A., Makhin D.Yu., Maksimov A.L. Effect of size factor on the activity of zeolites in the liquid-phase cracking of hydrocarbons // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 1. P. 30–38. <http://doi.org/10.1134/S0965544120010065>].
27. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069. <http://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
28. Akçay K., Sirkecioğlu A., Tatlier M., Savaşçı Ö.T., Erdem-Şenatalar A. Wet ball milling of zeolite HY // Powder Technol. 2004. V. 142. № 2–3. P. 121–128. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.03.012>
29. Wakihara T., Sato K., Inagaki S., Tatami J., Komeya K., Meguro T., Kubota Y. Fabrication of fine zeolite with improved catalytic properties by bead milling and alkali treatment // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2. № 10. P. 2715–2718. <http://doi.org/10.1021/am100642w>
30. Wakihara T., Ichikawa R., Tatami J., Endo A., Yoshida K., Sasaki Y., Komeya K., Meguro T. Bead-milling and postmilling recrystallization: An organic template-free methodology for the production of nano-zeolites // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. № 4. P. 955–958. <http://doi.org/10.1021/cg2001656>
31. Saepurahman H.R. Insight into ball milling for size reduction and nanoparticles production of H-Y zeolite // Mater. Chem. Phys. Elsevier, 2018. V. 220. № 7. P. 322–330. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.080>
32. Groen J.C., Peffer L.A.A., Pérez-Ramírez J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis // Microporous Mesoporous Mater. 2003. V. 60. № 1–3. P. 1–17. [http://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00339-1](http://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00339-1)
33. Groen J.C., Pérez-Ramírez J. Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis // Appl. Catal. A: Gen. 2004. Vol. 268. P. 121–125.
34. Smit B., Maesen T.L.M. Towards a molecular understanding of shape selectivity // Nature. 2008. V. 451. № 7179. P. 671–678. <http://doi.org/10.1038/nature06552>
35. Wojciechowski B.W. The Kinetic foundations and the practical application of the time on stream theory of catalyst decay // Catal. Rev. 1974. V. 9. № 1. P. 79–113.