

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 130 стор.; 51 рис.; 8 табл.; 2 додатка.; 88 посилань.

Об'єкт дослідження – процес каталітичної ізомеризації н-гексану.

Предмет дослідження – синтез, дослідження адсорбційних, кислотних та каталітичних властивостей модифікованих паладієм та нікелем цеолітних каталізаторів.

Мета роботи полягає в одержанні каталізаторів ізомеризації на основі синтетичних цеолітів, модифікованих нікелем та паладієм та вивченні фізико-хімічних та каталітичних властивостей синтезованих зразків.

Одержано ряд каталізаторів на основі синтетичних цеолітів типу фожазиту, морденіту й пентасилу. Модифікування цеолітних фаз здійснювали іонним обміном вихідного натрію на протони та нанесенням перехідних металів (паладію, нікелю). Кислотні властивості зразків досліджено методом термопрограмованої десорбції аміаку. Адсорбційні характеристики оцінено за низькотемпературною десорбцією азоту.

Синтезовані зразки досліджено в мікроімпульсній ізомеризації н-гексану. Найкращі характеристики демонструють пентасильні каталізатори, які вміщують 0,5 % мас. паладію або 1,0 % мас. нікелю. Встановлено оберненопропорційну залежність між активністю зразків в ізомерзації та силою кислотних центрів. Показано, що в проточній ізомеризації н-гексану нікельвмісний пентасил характеризується активністю і селективністю на рівні 70 % при температурах на 15 °С нижчих, ніж паладійвмісний.

Запропоновано механізм ізомеризації гексану з постулюванням ключової ролі первинних карбкатіонів на початкових та завершальних стадіях перетворення. Показано перспективність цеолітних каталізаторів модифікованих нікелем як каталізаторів ізомеризації лінійних алканів.

ЦЕОЛІТИ, ФОЖАЗИТ, МОРДЕНІТ, ПЕНТАСИЛ, ВЛАСТИВОСТІ
КИСЛОТНІ, ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦІЙНІ, АЛКАНІВ
ІЗОМЕРИЗАЦІЯ

ABSTRACT

The magister work: 130 pages, 51 figures, 8 tables, 88 references, 2 annexes.

The object of study - the process of catalytic isomerization of n-hexane.

Subject of research - synthesis, research of acid and adsorption properties of the samples modified by palladium and nickel, relationship between isomerization activity of the samples and strength of their acid sites.

The purpose of the work is to obtain the isomerization catalysts based on synthetic zeolites modified by nickel and palladium and study of physical, chemical and catalytic properties of samples synthesized.

A series of catalysts based on synthetic zeolites such as faujasite, mordenite and pentasil have been prepared. Zeolite phase modification has been realized by means of ion exchange of native sodium by proton and metal (palladium, nickel) impregnation. Acid properties has been studied by dint of ammonia thermoprogrammed desorption. Adsorption properties on the basis of data of low-temperature adsorption/desorption of nitrogen have been evaluated.

Samples synthesized have been studied in the micropulse n-hexane isomerization. Pentasil samples with 0,5 wt % of Pd or 1,0 wt % of Ni demonstrate the best characteristics. Inversely proportional dependence between the activity of samples and the strength of acid sites has been established. It is shown that Ni-containing pentasil characterised by activity and selectivity about 70 % at lower on 15 °C temperatures than Pd-containing sample.

The hexane isomerization mechanism with postulation of a key role of the primary carbocations on the starting and final steps of conversion have been proposed. The prospects of zeolite catalysts modified by nickel as catalysts for isomerization of linear alkanes have been shown.

ZEOLITES, FAUJASITE, MORDENITE, PENTASIL, ACID PROPERTIES, ADSORPTION CHARACTERISTICS, ALKANES ISOMERIZATION

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	8
ВСТУП.....	9
1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	11
1.1 Структура і фізико-хімічні властивості цеолітів типу фожазиту, пентасилу та морденіту.....	11
1.2 Фактори, що впливають на активність та селективність каталізаторів.....	15
1.2.1 Кислотність цеолітів та її дослідження	15
1.2.2 Природа обмінного катіону та ступінь іонного обміну.....	18
1.2.3 Ступінь декатіонування.....	19
1.2.4 Алюмосилікатний модуль.....	20
1.2.5 Природа, концентрація та дисперсність металічної компоненти.....	21
1.2.6 Умови активації каталізатора.....	23
1.3 Приготування металовмісних каталізаторів.....	23
1.4 Ізомеризація н-алканів.....	24
2 ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	28
2.1 Вихідні речовини та матеріали.....	28
2.2 Методика синтезу водневих форм синтетичних цеолітів.....	29
2.3 Нанесення перехідних металів.....	29
2.3.1 Введення паладію	29
2.3.2 Введення нікелю	30
2.3.3 Відновлення іонообмінного нікелю.....	30
2.4 Методи дослідження.....	31
2.4.1 Адсорбційний метод.....	31
2.4.1.1 Визначення питомої поверхні.....	32
2.4.1.2 Розподіл пор за величинами їх радіусів.....	32
2.5 Метод термопрограмованої десорбції аміаку.....	34

2.6 Рентгенофлуорисцентний аналіз.....	37
2.7 Дослідження ізомеризації н-гексану в мікроімпульсному режимі....	37
2.8 Проточна установка для дослідження каталітичних властивостей синтезованих зразків у реакції ізомеризації н-гексану	40
3 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ ЗРАЗКІВ.....	44
3.1 Адсорбційні властивості водневих форм цеолітів Y, M та ЦВМ.....	44
3.2 Адсорбційні властивості нікельвмісних зразків НЦВМ.....	47
3.3 Визначення розміру частинок нікелю методом рентгенофлуорисцентного аналізу	56
3.4 Кислотність синтезованих зразків.....	57
4 ІЗОМЕРИЗАЦІЯ НОРМАЛЬНОГО ГЕКСАНУ.....	63
4.1 Pd- та Ni-вмісні зразки у мікроімпульсній ізомеризації н-гексану...	63
4.2 Проточна ізомеризація н-гексану.....	84
4.3 Ізомеризація лінійного гексану на нікельвмісних пентасилах.....	88
5 ОБГОВОРЕННЯ.....	95
5.1 Особливості модифікування водневих форм цеолітів перехідними металами.....	95
5.2 Природа оптимальної кислотного спектру цеолітних каталізаторів в ізомеризації гексану.....	97
5.3 Механізм гідроізомеризації.....	99
5.4 Механізм гідрокрекінгу.....	103
6 СТАРТАП.....	112
6.1 Опис проекту та продукції.....	112
6.2 Партнери та конкуренти	112
6.3 Пропозиція інвестору.....	113
6.4 Команда проекту.....	114
ВИСНОВКИ	115
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	116
ДОДАТОК А.....	125
ДОДАТОК Б.....	128

ПРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

п. к. – початок кипіння

н-гексан, н-алкани, н-парафіни – вуглеводні лінійної структури

і-бутан, і-пентан, і-гексан – ізопарафінові розгалужені вуглеводні

ТПД – термопрограмована десорбція

2-МП – 2-метилпентан

3-МП – 3-метилпентан

2,2-ДМБ – 2,2-диметилбутан

2,3-ДМБ – 2,3-диметилбутан

М – морденіт

Ү – фожазит

ЦВМ – цеоліт високомодульний

НЦВМ – воднева форма цеоліту високомодульного

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – силікатний модуль

ВСТУП

При переробці нафти одержується значна кількість низькооктанових бензинів, використання яких для двигунів внутрішнього згоряння є неекономічним. Тому детонаційну стійкість бензинів підвищують шляхом добавок антидетонаторів (найпоширеніший — тетраетилсвинець) або риформатів. Останні представляють собою концентрати ароматичних вуглеводнів. І те, і друге спричиняє токсичні викиди в атмосферу важких металів та канцерогенних продуктів неповного згоряння ароматики, серед якої найбільш небажаним є бензол. В промислово розвинутих країнах Європи та Америки вміст бензолу в бензинах обмежується 1 % мас., а ароматичних вуглеводнів (25 - 35) % мас. Від заневищення атмосфери, суттєвим джерелом яких є автотранспорт, страждають насамперед великі міста та промислові вузли. Сполуки свинцю до того ж швидко отруюють каталізатори допалювання токсичних викидів, що унеможливило використання каталітичних конверторів на автотранспорті.

З огляду на це найбажанішими високооктановими добавками до бензинів є розгалужені парафінові вуглеводні та ефіри.

Технічними представниками розгалужених парафінів є продукти ізомеризації лінійних парафінів (переважно пентану та гексану), що їх вміщують фракції п. к. - 70 °С прямої перегонки нафти. Ізомеризація нормальних парафінів цієї фракції забезпечує до того ж високі пускові якості бензинів. Саме такий шлях облагородження фракції п. к. - 70 °С набув поширення в нафтопереробці економічно розвинутих країн. В промисловості використовують, головним чином, два типи каталізаторів хлорований платиновмісний оксид алюмінію (процес "Пенекс") та платиновмісний цеолітний каталізатор на основі деалюмінованого синтетичного морденіту (процес "Хайзомер").

Серед широко використовуваних ефірів переважають метилтретбутиловий, етилтретбутиловий, діізопропіловий, ізопропілетиловий тощо.

Якщо добавка ефірів має певні обмеження за загальним граничним вмістом кисню в бензині (1,0-2,7) % мас., то розгалужені парафіни можна використовувати без будь-яких обмежень.

Тому розробка сучасних вискооефективних каталізаторів для процесів одержання ізопарафінів як високооктанових добавок до бензинів є надзвичайно актуальним завданням.

Незважаючи на те, що цеолітний каталізатор працює при вищих температурах, він є слабо чутливим до присутності в сировині сірки і води, а також в процесі його використання виключається з циклу роботи екологічно небезпечний хлор, який, до того ж, необхідно поновлювати. Все це дає цеолітвмісному каталізаторові цілий ряд переваг. Окрім того, процес одержання таких каталізаторів відрізняє простота і невелика вартість. Тому синтезу та дослідженням каталізаторів ізомеризації на основі цеолітів приділяється велика увага.

Останнім часом значний інтерес проявляють також до каталізаторів на основі сульфатованого цирконію як альтернативи кородуючим галогенвмісним твердим кислотам, однак до їх недоліків можна віднести високу собівартість. Тому розробка сучасних вітчизняних вискооефективних цеолітних каталізаторів для процесу одержання ізопарафінів як високооктанових добавок до бензинів залишається надзвичайно актуальною для України.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У даному короткому огляді зроблено спробу аналізу основних чинників впливу на активність та селективність каталізаторів ізомеризації паралельно з аналізом можливих варіантів оптимізації кислотних та каталітичних властивостей цеолітних систем, розглянуто нові тенденції у використанні та синтезі біфункціональних каталізаторів. У ролі останніх виступають металовмісні цеоліти, які з одного боку є кислотно-основними, тобто вміщують кислотні центри Бренстеда, а з іншого несуть на своїй поверхні гідруюче-дегідруючі компоненти. Їх кислотні та каталітичні характеристики залежать від ряду факторів, що впливають на обидві складові.

1.1 Структура і фізико-хімічні властивості цеолітів типу фожазиту, пентасилу та морденіту

Цеоліти можна трактувати як неорганічні полімери, що включають аніонну ґратку, складену зв'язаними між собою тетраедрами AlO_4 та SiO_4 зі спільними кисневими атомами.

Різні типи та форми цеолітів мають широкий спектр властивостей стосовно пористості, кислотності, механічної міцності тощо, що дозволяє широко використовувати їх за різноманітним призначенням, насамперед як основи каталізаторів базових процесів переробки нафти, передусім крекінгу, алкілювання, ізомеризації, ароматизації.

Важливим експлуатаційним параметром є термічна стабільність цеолітів, оскільки каталітичні процеси, і особливо окислювальну регенерацію цеолітних каталізаторів, проводять при високих температурах та значних парціальних тисках водяної пари. Співмірність вхідних вікон цеолітних пор з розмірами конвертованих молекул є передумовою високої селективності цеолітних каталізаторів.

Найважливішими типами промислово використовуваних цеолітів є фожазит, пентасил та морденіт. Перший застосовують як основу для одержання сучасного мікросферичного каталізатора крекінгу і перспективного каталізатора алкілування ізобутану бутенами, другий - каталізатора алкілування бензолу легкими олефінами - етиленом та пропіленом, а третій - як основу каталізатора ізомеризації нормальних парафінів. Крім того, завдання ефективнішого використання парафінових вуглеводнів стимулює пошук нових каталізаторів, серед яких особливе місце займають каталізатори ароматизації на основі пентасилів, що їх називають ще цеолітами висококремнеземистими (ЦВК), цеолітами високомодульними (ЦВМ) [1-4] чи ультрасилами. Цеоліти цього структурного типу, які не мають природних аналогів, вперше було синтезовано фірмою «Mobil Oil» на початку 70-х років. Вони отримали скорочену назву ZSM-5, ZSM-11 [1-3]. На відміну від цеоліту Y, який використовують у каталітичному крекінзі і у якому співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ становить (4-10):1, пентасили характеризуються високим вмістом SiO_2 . Мольне співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ у них лежить вельми широким межах - (12-160):1 і вище (до десятків тисяч).

Основу каркасу пентасилів складають п'ятичленні кільця, утворені переважно кремнійкисневими тетраедрами, завдяки малій концентрації алюмінію в них. П'ятичленні кільця об'єднуються в комірки, які групуються у шари. В каркасі пентасилів існує система пор, яка складається з каналів, що взаємно перетинаються під прямим кутом. Пориста структура цеоліту ZSM-5 включає прямі (0.54x0.56 нм) канали еліптичного перетину. В місцях перетину каналів утворюються порожнини, які мають різну форму (рисунок 1.1).

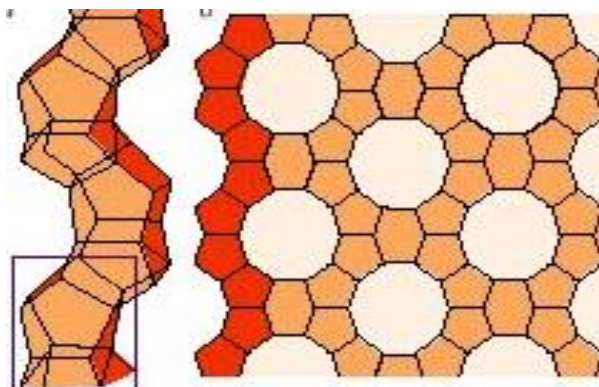


Рисунок 1.1- Структура пентасилу.

Основним структурним будівельним елементом фожазитів є кубооктаедр або содалітова комірка, яка включає 24 іони Si та Al, 36 кисневих аніонів, а геометрично - 8 гексагональних та 6 квадратних площин. Будучи з'єднаними між собою гексагональними призмами, содалітові комірки дають жорстку тривимірну структуру (рисунок 1.2), яка після дегідратації характеризується безперервною системою однакових порожнин загальної площі 500 - 800 м²/г.

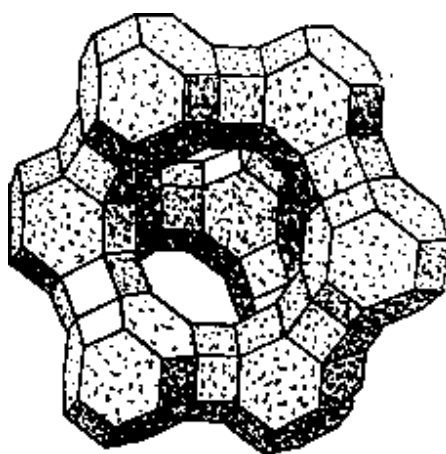


Рисунок 1.2 — Схема кристалічної ґратки фожазиту

Відповідно до своєї будови, пориста структура фожазиту складена системами великих та малих порожнин. Перша включає великі сферичні порожнини, кожна з яких межує з чотирма ідентичними порожнинами, що з'єднані між собою вхідними вікнами діаметром (0,8 - 0,9) нм із 12-членних кілець. Система малих порожнин - це внутрішній простір содалітових комірок та гексагональних призм. Великі порожнини легко сорбують (практично прямокутна ізотерма) вуглеводні C₁₈-C₂₅, в тому числі ароматичні з одним, двома та трьома циклами у молекулі, які представлені у важких газойлях, хоча дуже громіздкі молекули не можуть проникнути навіть у великі порожнини. Система малих порожнин з вхідними 6-членними кільцями діаметром 0,25 нм взагалі недоступна для молекул органічних речовин, але здатна сорбувати воду та аміак. У структурі цеоліту наявні кристалографічно відмінні позиції кисню, позначені цифрами 1-4 на рисунку 1.2. Було виявлено також своєрідну ієрархію локалізації катіонів, зокрема,

катіони натрію в дегідратованому фожазиті типу Y локалізовані переважно в чотирьох позиціях - місцях I, I', II та II' (через U позначено центри содалітових комірок).

У морденіті основним структурним елементом є кільце, що містить п'ять тетраедрів. Структура морденіту - ланцюжки, побудовані з цих елементів та з'єднанні між собою атомами кисню [5]. У напрямку осі c розташовані пори еліптичного перетину з розмірами $0,67 \times 0,78$ нм, а в напрямку осі a наявні пори меншого перерізу. Останні утворені порожнинами $0,29 \times 0,57$ нм, з'єднаними кільцями діаметром 0,28 нм. Морденіт, завдяки наявності в каркасі великої кількості енергетично стабільних п'ятичленних кілець, характеризується підвищеною термостійкістю. У природному морденіті дифузія молекул у напрямку осі c ускладнена (внаслідок монолітності цеолітвмісної фази). В синтетичних морденітах з широкими порами такі ускладнення відсутні. Перетин структури морденіту показано на рисунку 1.3.

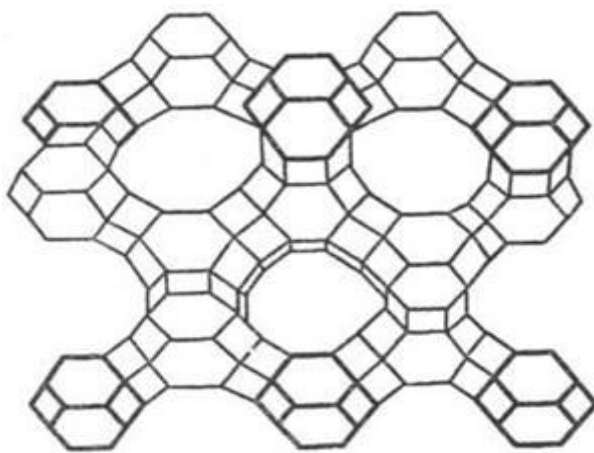


Рисунок 1.3 – Перетин структури морденіту

Внаслідок ізоморфного заміщення атомів Si атомами Al, тривимірний кремнійкисневий каркас цеолітів має надлишковий негативний заряд. Цей заряд може бути скомпенсований катіоном металу, або протоном (в декатіонованих формах цеоліту). Компенсуючий протон взаємодіє з одним із чотирьох атомів кисню в тетраедрі AlO_4^- , утворюючи ізольовані гідроксильні групи місткового типу. Саме ці групи є сильними бренстедовими кислотними

центрами [6 - 8]. Їх кількість відповідає вмісту Al в кристалічній ґратці. Крім ізольованих місткових гідроксилів, цеоліти містять місткові групи OH, які утворюють достатньо міцний водневий зв'язок з атомом кисню, що розташований у ґратці [9]. Квантово-хімічні розрахунки показали, що гідроксили такого типу мають сильніші протонодонорні властивості, ніж ізольовані місткові групи OH. На поверхні цеоліту існують ще так звані силональні або термінальні OH-групи, які не мають кислотних властивостей і не відіграють жодної ролі в каталізі.

Крім бренстедових центрів, цеоліти містять апротонні (льюїсові) кислотні центри, які мають електронно-акцепторні властивості. До них відносить різні координаційно-ненасичені атоми або іони ґратки, що мають вакантну *p*-орбіталь, а також обмінні катіони.

Співвідношення бренстедових та льюїсових центрів залежить від структури цеоліту, складу каркасу, термостабільності гідроксильного покриття і хімічної природи речовин, які використовують для модифікації [10].

1.2 Фактори, що впливають на активність та селективність каталізаторів

Активність та селективність цеолітних каталізаторів залежить від ряду факторів - кислотності, природи обмінного катіону, ступенів іонного обміну та декатіонування, величини алюмосилікатного модуля, кількості, природи та дисперсності дегідруючого металу, від умов активації та регенерації каталізатора.

1.2.1 Кислотність цеолітів та її дослідження

Каталітична активність твердих кислотно-основних каталізаторів зумовлена наявністю на їх поверхні кислотних центрів, і саме тому кислотність є однією з основних характеристик каталізаторів [11].

Обширні дослідження з виявлення кореляції між каталітичною активністю та кислотністю поверхні призвели до певних позитивних результатів. Однак повної ясності у даному питанні немає, оскільки у ряді випадків такі кореляції відсутні. Можна припустити, що в деяких працях враховано не всі вирішальні фактори, що впливають на каталітичну активність, але в той же час існують вагомі підстави, які дозволяють віднести відсутність вказаних кореляцій на рахунок недостатньо коректного визначення кислотних характеристик поверхні каталізатора.

При вивченні поверхневої кислотності цеолітів використовують ряд методів [5,11]. Одним з перших для визначення концентрації кислотних центрів було запропоновано метод титрування водними розчинами лугів в присутності кислотно-лужних індикаторів [11], або з потенціометричною фіксацією точки еквівалентності. Близьким до нього є метод іонною обміну у водному середовищі з наступним титруванням декантованого розчину лугом, запропонований для визначення концентрації лише кислотних центрів Бренстеда. Основний недолік цих методів полягає у тому, що розчинник – вода – є одним з найбільш сильних модифікаторів кислотних властивостей каталізаторів [11]. Подальшим вдосконаленням методу був перехід до титрування в неводних середовищах.

Вимірювання кислотності поверхні твердого тіла (як загального числа кислотних центрів, так і їх розподілу за силою) проводять також методом індикаторного титрування, запропонованим Тамеле. Метод базований на понятті функції кислотності H_0 , введеної Гамметом [5] для розчинів. Для кислотних центрів Бренстеда та Льюїса функція має вигляд [5]:

$$H_0 = pK_a + \lg([B][BH^+]^{-1}), \quad (1.1)$$

$$H_0 = pK_a + \lg([B][AB]^{-1}), \quad (1.2)$$

відповідно, де pK_a - константа рівноваги дисоціації кислоти; $[B]$, $[BH^+]$ та $[AB]$ - концентрації нейтральної основи, її кислотної форми, яка виникає після протонування основи, а також продукту приєднання кислоти Льюїса до

основи через утворення координаційного зв'язку.

Автори, що поширили поняття функції кислотності Гаммета на тверді тіла для використання її в ролі міри сили та концентрації кислотних центрів, виходили з наступних міркувань:

- забарвлення різних за основністю індикаторів, адсорбованих на поверхні твердого тіла, є мірою її кислотної функції;

- якщо забарвлення відповідає кислотній формі індикатора, значення H_0 поверхні дорівнює або є вищим ніж pK_a індикатора Гаммета;

- за допомогою послідовної адсорбції на свіжому зразку індикаторів з різними значеннями pK_a можна якісно визначити характер розподілу кислотності.

Як правило суспензію цеоліту, наприклад у гексані, титрують не безпосередньо розчином того чи іншого індикатора, а все глибше отруюють кислотні центри на різних наважках каталізатора такою сильною основою як бутиламін, а залишкові центри на поверхні наважок відтитровують розчинами різних індикаторів в напрямку від індикатора з найбільшими значеннями - H_0 до індикатора з найменшим значенням цієї функції.

У такий спосіб для кожної наважки каталізатора визначають кількість найсильніших кислотних центрів, коли взято найменшу кількість бутиламіну, та найслабших - коли взято максимальну кількість бутиламіну. Наявність кольору кислотної форми індикатора з певним значенням pK_a означає, що у даній та попередній (попередніх) наважках з меншою кількістю бутиламіну, ніж на даній наважці, сила кислотних центрів рівна або вища за останнє значення pK_a .

Титруванням з індикаторами Гаммета кислотні центри Бренстеда та Льюїса визначають сумарно.

Необхідно відзначити ряд недоліків цього методу;

- кислотність вимірюють за умов, що не відповідають умовам роботи каталізатора в реальному процесі;

- при визначенні кислотності цеолітів великі молекули індикаторів не можуть проникнути в малі цеолітні порожнини, наприклад, содалітові комірки;

- повільне встановлення рівноваги через низькі швидкості дифузії крупних молекул індикаторів;

- бензол, який часто використовують у даному методі, не може не впливати на результат завдяки значній теплоті адсорбції та ін.

Ці недоліки змушують дослідників звертатись до інших методів.

Зокрема, широко використовують метод ІЧ-спектроскопії [5, 11, 12]. Він базується на інтенсивному поглинанні гідроксилами в області (3500-3800) см^{-1} , а при хемосорбції основ Льюїса - в області (1400 - 1700) см^{-1} . Хоча метод є швидше якісним, ніж кількісним, він дозволяє, тим не менше, розрізняти бренстедову та льюїсову кислотність в області валентних коливань гідроксилів (3640 см^{-1} і 3610 см^{-1} , а також 3550 см^{-1} відповідно) [13, 14], і ще надійніше - в області хемосорбованого піридину (1550 см^{-1} і 1450 см^{-1} відповідно) [15].

Надійніші результати з селективного визначення концентрації кислотних центрів Льюїса отримують за допомогою методу ЕПР-спектроскопії з використанням стабільних нітрокисильних радикалів [16].

Останнім часом інтенсивного розвитку набули хроматографічні методи визначення кислотних властивостей твердих каталізаторів. Завдяки цим методам можна виміряти концентрацію та силу кислотних центрів за умов, близьких до умов реального процесу.

Найбільшого поширення набув метод термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку [5, 11, 17 - 19]. При цьому в ролі титранту можна використовувати не тільки аміак, але перевагами останнього є висока термостабільність, оскільки дослід проводять при високих температурах, та малий розмір молекул - тобто він може проникати в дуже малі пори каталізатора. Температура десорбції основи з поверхні каталізатора є мірою сили кислотних центрів.

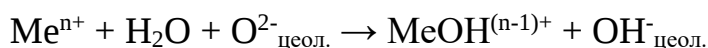
Метод ТПД аміаку дає якісну і кількісну характеристику, але не вказує на природу кислотних центрів, оскільки аміак реагує як з протонними, так і з апротонними центрами.

Таким чином, не існує універсального методу, який забезпечував би одержання повної та надійної інформації про природу, силу та концентрацію

кислотних центрів. Однак використання методу ТПД аміаку для однотипних зразків в поєднанні з іншими методами, наприклад з ІЧ-спектроскопією, дозволяє отримувати достатньо повну інформацію про кислотні властивості твердих каталізаторів.

1.2.2 Природа обмінного катіону та ступінь іонного обміну

На властивості каталізатора значний вплив має природа обмінного катіону [11]. Так, каталізатори на основі одновалентних катіонних форм цеолітів практично неактивні оскільки одновалентні катіони (лужні метали) не можуть брати участь у гідролізі:



Активність каталізаторів різко зростає при використанні полівалентних катіонних та декатіонованих форм цеолітів [11].

Заміна натрію на дво- та тривалентні катіони значною мірою підвищує критичну температуру, при якій відбувається порушення кристалічної структури цеоліту [11]. Встановлено, зокрема, що активність та стабільність каталізатора, одержаного нанесенням платини на цеоліт CaNaY, підвищуються при введенні в склад каталізатора церію або лантану [11].

Важливим є і ступінь іонного обміну. Розподіл катіонів у ґратці цеоліту має складний характер. При іонному обміні полівалентні катіони входять у великі порожнини цеоліту у вигляді аквакомплексів і заміщують гідратовані катіони натрію. Приблизно (70-80)% катіонів натрію, що розташовуються в найбільш доступних місцях цеоліту, обмінюються легко. Подальший обмін потребує значного часу і прискорюється під дією підвищеної температури. Для обміну катіонів натрію у важкодоступних місцях необхідна відповідна термічна обробка, в результаті якої руйнується гідратна оболонка полівалентних катіонів. Зазначається [20], що ріст активності в реакціях кислотного-основного типу спостерігається після певного “порогового” ступеня обміну катіонів натрію, величина якого залежить як від природи катіону, що вводиться, так і від величини силікатного модуля.

1.2.3 Ступінь декатіонування

Рухливість катіонів натрію та значна стабільність цеолітів, особливо висококремнеземних, до дії кислот дозволяє піддавати їх декатіонуванню. З цією метою найчастіше використовують розчини амонійних солей, що забезпечують м'які умови іонною обміну ($\text{pH} \sim 5$). Одержану NH_4 -форму цеоліту при нагріванні вище 300°C переводять в Н-форму, яка при подальшому підвищенні температури дегідроксильється з утворенням апротонних кислотних центрів.

На поверхні цеолітів можливе існування центрів підвищеної кислотності - так званих суперкислотних центрів Бренстеда. Підвищена кислотність таких центрів зумовлена індукційним ефектом взаємодії з сусідніми центрами Льюїса [11].

Деякі дослідники вважають, що за каталітичну активність у більшості реакцій карбоній-іонного типу відповідальні кислотні центри Бренстеда [11], хоча є й такі, що неодмінно вимагають для свого перебігу кислотних центрів Льюїса. Із останніх найяскравіша - алкілування ізобутану бутенами [13, 14, 21]. Центри Льюїса є необхідними також у реакціях ароматизації *n*-парафінів.

1.2.4 Алюмосилікатний модуль

Алюмосилікатний модуль має чи не найсуттєвіший вплив на властивості цеоліту, оскільки від його величини залежить і механічна міцність цеоліту, і кислотність, і стійкість до декатіонування, і, відповідно, активність та селективність каталізатора [11]. Так, збільшення алюмосилікатного модуля морденіту сприяє зростанню активності каталізатора та зниженню температури ізомеризації [23].

Одним з найбільш прийнятних методів одержання цеолітів з підвищеним співвідношенням $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ є деалюмінування [24 - 28]. Відомо п'ять основних способів деалюмінування цеолітів [29], деякі з цих способів досить широко використовують для оптимізації кислотних спектрів

цеолітних каталізаторів. Найчастіше деалюмінівання проводять за допомогою мінеральних кислот [25], термічною обробкою в присутності водяної пари при температурах вище 500°C [27, 28], екстракцією алюмінію етилендіамін-тетраоцтовою кислотою (ЕДТА) та іншими комплексоутворювачами, обробкою цеолітів леткими сполуками кремнію типу SiCl_4 або іншими галогенідами, обробкою цеолітів водними розчинами $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$ [29]. Інколи ці способи застосовують комбіновано. У випадку морденіту можливе деалюмінівання шляхом обробки цеоліту фосгеном [29].

При деалюмініванні відбувається зміна кислотного спектру цеоліту. Так, у роботах [30, 31] зазначено, що при цьому знижується загальна кількість кислотних центрів, але концентрація сильнокислотних центрів зростає.

Для каталізаторів ізомеризації на основі морденітів встановлено оптимальне значення алюмосилікатного модуля, що дорівнює 17-18,8 [24]. Далі збільшення модуля зменшує ізомеризуючу активність та збільшує вихід продуктів крекінгу.

В роботах [29, 32-40] зазначається, що зменшення кількості каркасного алюмінію спричиняє підвищення каталітичної активності в реакціях карбоній-іонного типу, причому при досягненні певного ступеня деалюмінівання (близько 50%) каталітична активність та селективність проходять через максимум [33-35, 40]. В міру зниження концентрації алюмінію зменшується кількість бренстедових кислотних центрів, але збільшується сила тих бренстедових центрів, які зв'язані з атомами алюмінію, що залишились у каркасі. Згідно з ІЧ-спектроскопічними даними, вилучення алюмінію з каркасу цеолітів типу Y та морденіту часто супроводжується появою сильних кислотних центрів [29]. Однак залежність кількості сильних центрів, теплота адсорбції аміаку для яких більша за 120 кДж/моль, від вмісту алюмінію описується кривою з максимумом, причому в міру зростання сили центрів зростає величина співвідношення Si/Al , при якій їх число проходить через максимум [29].

1.2.5 Природа, концентрація та дисперсність металічної компоненти

Нанесені металічні каталізатори широко використовують у хімічній, нафтопереробній та нафтохімічній промисловості [41]. Їх застосовують у багатьох найважливіших процесах: синтезі аміаку, конверсії вуглеводнів з водяною парою до синтез-газу, гідрокрекінзі, гідродеалкілуванні, ізомерізації, гідроізомеризації, конверсії легких алканів до ароматики, окисленні та інших процесах. Властивості таких каталізаторів істотно залежать від стану та дисперсності металічної компоненти [42-43]. Тому цеоліти, з їх здатністю до іонного обміну за високої обмінної ємності, з наявністю кристалічної структури з однорідними порами молекулярних розмірів були використані для отримання каталізаторів, що вміщують високодисперговані метали та характеризуються молекулярно-ситовою селективністю. Кислотні цеолітні каталізатори, як носії кластерів металів (моно- чи мультиметалічних), працюють як біфункціональні каталізатори. Для посилення каталітичних властивостей цеоліти модифікують катіонами або оксидами таких елементів як Cu, Zn, Cd, рідкоземельні елементи, Al, Ga, In, Sn, V, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Pd, Pt.

Останнім часом багато підприємств хімічної промисловості стали відходити від традиційних недешевих каталізаторів з введеними благородними, легкоплавкими та леткими металами на економічно вигідніші цеолітні каталізатори, модифіковані порівняно дешевими металами. Це, наприклад, цинк, кобальт, цирконій і, зокрема, нікель. Монофункціональний металцеолітний нікельовий каталізатор використовують у реакціях гідрування ненасичених вуглеводнів, наприклад ацетилену, бензолу, в реакціях дегідрування нормальних парафінів, в гідродеалкілуванні. Ефективний цей каталізатор також у процесі отримання ізопрену, конверсії н-гексану з водяною парою, при гідрогенолізі етану та н-гексану. Як поліфункціональний, нікельвмісний каталізатор використовують у реакції гідродимеризації бензолу [20].

Цікавим є дослідження ізомеризації н-нонану на нікель- та

платиновмісних цеолітах типу HZSM, H-морденіті та H- β [43]. Дослідники замінили платиновий каталізатор на нікельовий. Зразок на основі цеоліту H- β показав вищу селективність, але вищою активністю відрізнявся нікельовий зразок, основою якого був цеоліт типу HZSM.

Ізомеризуюча активність, селективність та стабільність цеолітних каталізаторів значною мірою залежить від природи, концентрації та дисперсності металічної компоненти.

Декатіоновані та полівалентні катіонні форми цеолітів проявляють активність і без дегідруючої компоненти. Так, високу активність має воднева форма морденіту [44]. Але на поверхні каталізатора, що не має дегідруючої компоненти, відбувається інтенсивне коксоутворення, в результаті чого активність падає. Для збільшення активності, стабільності та тривалості міжрегенераційної роботи каталізатора вводять метали платинової групи, насамперед платину або паладій [11, 45, 46]. За необхідну кількість вважається (0,1-1) % металічної компоненти в розрахунку на повітряно суху основу. Маються відомості, що введення паладію підвищує стійкість каталізатора до отруйної дії сполук сірки [45]. Pt або Pd вводять методом просочування або іонного обміну. Зазначається [46], що введення Pt або Pd іонним обміном дозволяє отримати дещо більшу активність: вихід ізопентану збільшується з підвищенням концентрації платини до 0,5% і за однакових умов активність Pd-каталізатора вища за Pt-каталізатора. Іонний обмін є більш прийнятним, оскільки дозволяє не тільки вводити контрольовану кількість металу в цеоліт, але й рівномірно розподіляти його по катіонних позиціях, що забезпечує високу дисперсність дегідруючої компоненти. Останнє дуже важливо, оскільки при агломерації металу в порах каталізатора відбувається зменшення поверхні та активності останнього.

1.2.6 Умови активації каталізатора

Активність металцеолітних каталізаторів значною мірою залежить від

умов попередньої термічної обробки та відновлення. Основним завданням при цьому є досягання високої дисперсності металу, що забезпечується спеціальною організацією процесу сушки каталізатора та відновлення металу [11].

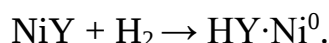
При одержанні металовмісних каталізаторів важливим є розподіл частинок металу за розмірами, його дисперсність, взаємодія металу з кислотними центрами цеоліту, які вивчають методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, електронної мікроскопії, рентгенівського флуоресцентного аналізу [20].

Каталізатор, відновлений без попереднього прожарювання, проявляє невисоку активність [11]. При цьому відбувається інтенсивна агрегація платини з утворенням кристалічної фази на поверхні цеоліту, наявність якої підтверджена рентгенографічно. Зразки, які попередньо прожарювали, мали вищу активність. Подальшого підвищення активності досягнуто шляхом оптимізації швидкості підйому температури прожарювання та відновлення. Найкращі результати одержано при ступінчастому підйомі температури з витримкою по 3 години при 150 °C, 300 °C та 400 °C.

1.3 Приготування металовмісних каталізаторів

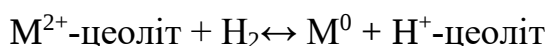
Для введення у порожнини або нанесення на поверхню кристалів цеолітів каталітично активних компонентів використовують методи іонного обміну, просочування, співосадження, адсорбції з газової фази, внесення сполук у процесі синтезу (кристалізації) цеолітів, адсорбцію парів металів та інші. Оскільки пори цеолітів характеризуються молекулярними розмірами, вони вміщують обмежену кількість молекул, яка залежить від природи сполуки та умов її введення, а тому навіть не вдаючись до іонного обміну можна одержувати більш дисперсний розподіл активних агентів, ніж у випадку широкопористих матеріалів. Великі можливості в цьому відношенні відкриває здатність цеолітів до обміну катіонів, який може проходити як у водному середовищі, так і у твердій фазі [47]. Цю властивість часто використовують для приготування металовмісних каталізаторів.

Відновлюючи катіони лужними металами, воднем, оксидом вуглецю (II), формальдегідом, гідрaziном, гідроксиламіном та іншими відновниками, отримуючи так званий заряджений металом цеоліт [48]. Наприклад, при обробці цеоліту, який вміщує іони Ni^{2+} або комплексні катіони нікелю, воднем при підвищеній температурі (іони Ni^{2+} відновлюються воднем при температурах, вищих за $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) одержують цеоліт з металевим нікелем:



У даному випадку іони натрію спочатку обмінюють на катіони двохвалентного нікелю із розчину відповідної нікельової солі, в результаті чого утворюється нікельова форма цеоліту. Останню, після дегідратації, обробляють воднем при $(200 - 350)^{\circ}\text{C}$, при цьому нікель відновлюється до металічного стану та утворюється воднева форма цеоліту [6].

Чим нижча температура відновлення, тим менший розмір частинок металів, які утворюються з іонообмінних цеолітів. При невисоких температурах відновлення окислювально-відновна реакція в системі іде зворотно.



Оскільки при відновленні цеолітів воднем утворюються заряджені металом водневі (декатіоновані) модифікації, велике значення для збереження кристалічної будови каталізаторів мають склад катіонів металу та температура відновлення.

1.4 Ізомеризація н-алканів

Загальноприйнято, що реакція ізомеризації нормальних парафінів вимагає біфункціональних каталізаторів з кислотними центрами, для яких pK_a , на рівні $-10 \dots -12$ та гідруюче-дегідруючої компонентою. В ролі останньої широко використовують платину та паладій. Кислотою компонентою може бути активний оксид алюмінію оброблений соляною чи фтористоводневою кислотами [11, 49], цеоліти [50 – 52] чи суперкислоти на основі цирконію [53,

54 – 57]. Вміст Pt чи Pd стараються мінімізувати шляхом введення інших модифікуючих елементів таких як Ir, Rh, Re, U [49], причому промотування ними фторованого 0,35%Pt/Al₂O₃ призводить до паралельного перебігу гідроізомеризації з утворенням ізоалканів, гідрокрекінгу з утворенням метану, етану та пропану, а також гідроциклізації з утворенням метилциклопентану та бензолу. Знайдено наступний ряд селективності зразків в гідроізомеризації - PtU > PtRe > PtIr > PtRh; в гідрокрекінзі - PtRh > PtU > PtIr > PtRe та гідроциклізації - PtRe > PtIr > PtU > PtRh.

В ролі цеолітної компоненти традиційно використовують морденіт [11, 51, 52], але, за деякими роботами, морденіт та ZSM-5 є близькими за кислотністю [58], тому останній також почали пробувати в ізомеризації [50].

Значну увагу дослідники приділяють вивченню впливу структурного типу цеоліту на селективність у гідроізомеризації парафінів [59, 60]. Автори [60] досліджували декатіоновані цеоліти ZSM-5, ZSM-12, β , L, SAPO-5, SAPO-11, SAPO-31 в ізомеризації *n*-гексадекану. Результати свідчать, що для каталізаторів з переважанням кислотної функції (таблиця 1.1) - ZSM-5 та β – вміст *n*-C₄-C₉- та *i*-C₄-C₉-парафінів у кінцевій реакційній суміші значно перевищує вміст *n*-C₁₀-C₁₅- та *i*-C₁₀-C₁₅-парафінів відповідно. Для цих же зразків спостерігається дуже низький (0,2 - 0,5 % мас.) вміст *i*-C₁₆ у продуктах реакції. Цей вміст практично не збільшується з ростом гідруючої функції що говорить про значне переважання ролі кислотної функції у вказаних каталізаторах, яка визначає високу селективність в реакціях крекінгу в випадку каталізаторів на основі цеоліту β , а також в реакціях ароматизації для каталізаторів на базі цеоліту ZSM-5.

Для каталізаторів на основі цеолітів L, SZM-12 та SAPO спостерігається приблизно однакове співвідношення C₄-C₉ та C₁₀-C₁₅ у реакційній суміші (таблиця 1.1). Вміст *i*-C₁₆, в продуктах реакції змінюється в діапазоні (5-4) % мас. та збільшується з ростом гідруючої функції, а для каталізаторів на основі SAPO їх вміст приблизноно відповідає вмісту *i*-C₄-C₁₅. Це говорить про те, що у цеолітах L, ZSM-12 та SAPO кислотна функція не є переважаючою та оптимальною для перебігу гідроізомеризації *n*-парафінів.

Таблиця 1.1 – Співвідношення між парафінами C₄-C₉ та C₁₀-C₁₅ у продуктах реакції

Каталізатор		<i>n</i> -C ₄ -C ₉ / <i>n</i> -C ₁₀ -C ₁₅	<i>i</i> -C ₄ -C ₉ / <i>i</i> -C ₁₀ -C ₁₅
№	Цеоліт		
3	ZSM-5	32,4	5,4
7	β	87,1	51,1
12	β	24,8	5,4
20	L	1,2	0,6
21	ZSM-12	0,9	0,6
17	SAPO-11	0,9	0,4

Екстремальну залежність вмісту *i*-C₁₆-парафінів у продуктах від кристалографічного розміру каналів алюмосилікатів та силікоалюмофосфатів Лопаткін зі співавторами [60] пояснюють на основі існуючих в літературі уявлень про механізм гідроізомеризації на бренстедових кислотних центрах [61]. Згідно з цими уявленнями, стадія ізомеризації олефіну проходить на бренстедовому кислотному центрі через циклічний перехідний комплекс, який може розпадатись з утворенням *i*-олефіну або двох коротших молекул олефіну та парафіну, тобто може мати місце реакція крекінгу. Утворення полірозгалужених ізопарафінів розглядається як результат декількох послідовних стадій ізомеризації олефіну, і, зі збільшенням числа цих стадій зростає відповідно ймовірність перебігу реакції крекінгу.

Таким чином, співвідношення продуктів гідроізомеризації та гідрокрекінгу визначається не тільки співвідношенням кислотної та гідруючої функцій, але і розміром каналів базового цеоліту. Максимізувати вихід ізомерів *n*-гексадекану можна підбором структурного типу базового алюмосилікату чи силікоалюмофосфату, оскільки залежність вмісту *i*-парафінів від кристалографічного розміру каналів базового цеоліту носить екстремальний характер з максимумом при (0,62 - 0,63) нм, що відповідає кінетичному діаметру монорозгалужених парафінів.

Т.В. Васіною зі співавторами [59] було досліджено вплив пористої структури цеолітів (ЦВМ, β, La-β) та модифікуючих добавок (Fe, Ga) на

активність та селективність платиновмісних цеолітних каталізаторів в ізомеризації *n*-пентану та *n*-гексану.

Знайдено, що максимальний вихід ізопентану на Pt/НЦВМ та Pt-Fe/НЦВМ складає 62,2 % мас. та 58,3 % мас. при селективності 95,7 % та 89,7 % відповідно. Pt/НЦВМ проявляє найбільшу активність в ізомеризації *n*-пентану при (240 - 250) °С, Pt-Fe/НЦВМ - при (280 - 290)°С. При ізомеризації *n*-гексану на Pt/НЦВМ в інтервалі температур (220 - 300)°С вихід ізогексанів проходить через максимум при (260 - 270)°С та досягає (55,4 - 55,7) % мас. Селективність ізомеризації при (220-260)°С перевищує 80 % і різко знижується при подальшому підвищенні температури. При температурах, вищих ніж 260 °С, значно зростає роль побічних процесів крекінгу та диспропорціонування, в результаті яких утворюються переважно насичені вуглеводні C₃-C₅.

Спостережено, що на всіх каталізаторах на основі цеоліту НЦВМ основними продуктами ізомеризації гексану є 2- та 3-метилпентани. Дизаміщені ізомери - 2,2- та 2,3-диметилбутани - на цеолітах типу ЦВМ практично не утворюються. Автори [59] пов'язують це з особливостями молекулярно-ситових властивостей цеоліту ЦВМ, розмір пор якого складає 0,53×0,56 та 0,51×0,55 нм, що затруднює утворення та дифузії сильно розгалужених молекул у порах цеоліту. Враховуючи, що величини активності платиновмісних каталізаторів на основі цеолітів НЦВМ та H-β в ізомеризації *n*-пентану близькі, робиться висновок, що молекулярно-ситовий ефект починає проявлятися при ізомеризації нормальних алканів з числом атомів вуглецю більше п'яти.

Нетрадиційні підходи до процесу ізомеризації нормального бутану реалізовано в [62] на сульфатованому оксиді цирконію, які полягають у проведенні процесу за суперкритичних умов. В порівнянні зі звичними газофазними умовами при цьому суттєво підвищується стабільність каталізатора та продуктивність за ізобутаном.

Дискусійним залишається механізм ізомеризації. Погляди на нього змінюються від класичних уявлень про попередню дегідрогенізацію *n*-парафінів, подальше протонування утворених олефінів, скелетну

ізомеризацію карбкатионів та завершальну гідрогенізацію ненасичених розгалужених інтермедіатів, до сучасних уявлень про суперкислотний механізм активації парафінових молекул.

ВИСНОВКИ

1. Приготовано каталізатори ізомеризації н-парафінів на основі водневих форм синтетичних цеолітів типу фожазиту (Y), морденіту (M) та пентасилу (CBM), модифікованих паладієм та нікелем.
2. Досліджено пористі характеристики синтезованих основ каталізаторів та нікельвмісних пентасилів.
3. Методом термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку вивчено кислотні властивості синтезованих зразків. Встановлено, що паладій та нікель дещо зсовують кислотний спектр каталізаторів у бік слабких центрів.
4. Синтезовані зразки протестовано в мікроімпульсній ізомеризації н-гексану. Знайдено, що найкращі характеристики демонструють пентасильні каталізатори, які вміщують 0,5 % мас. паладію або 1,0 % мас. нікелю.
5. Окремі зразки протестовано у ізомеризації н-гексану за проточних умов. Показано, що нікельвмісний пентасил (2,5 %) характеризується активністю і селективністю на рівні 70 % при температурах на 15 °C нижчих, ніж паладійвмісний.
6. Встановлено оберненопропорційний зв'язок між кислотністю та активністю синтезованих зразків у реакції ізомеризації н-гексану. Аномалію трактовано через незадіяність сильних кислотних центрів у перетворенні гексану з причини недоступності цих центрів для реагуючих молекул.
7. Методом рентгенофазного аналізу оцінено розмір частинок нікелю нанесеного на водневу форму пентасилу просочуванням, який склав 20-30 нм.
8. Запропановано механізм гідроізомеризації та гідрокрекінгу н-гексану з постулюванням ключової ролі первинних карбокатионів на початкових та завершальних стадіях перетворення.
9. Каталізатори пентасильної основи, модифіковані паладієм та нікелем, заслуговують на подальше вивчення як перспективні каталізатори ізомеризації н-парафінів.

10. Зроблено стартап проект для пошуку інвесторів та створення власного виробництва пентасильних каталізаторів ізомеризації.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Пат. 3702886 США, МКИ С 01 b 33/28. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same / Argauer Robert J., Landolt George R. (США); Mob. Oil Co.-№ 675430; Заявл. 10.10.69; Опубл. 14.11.72; Кл. 423-328. – 14с.
2. Пат. 3709979 США, МКИ С 01 b 33/38. Crystalline zeolite ZSM-11 / Chu Poshen (США); Mob. Oil Co.-№ 794320; Заявл. 23.04.70; Опубл. 09.01.73; Кл. 423-328. – 12с.
3. Csicsery S.M. Shape-selective catalysis in zeolites // Zeolites. – 1984.- V.4.-№3. – P.202-213.
4. Новые высококремнеземистые цеолиты и их применение в нефтепереработке / Под ред. Пигузовой Л.И. Сер. – Перераб. нефти. – М.: ЦНИИТЭННефтехим. – 1977. – 51с.
5. Якобс П. Карбонийиновая активность цеолитов. – М.: Химия, 1983. – 141с.
6. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1976. – 581с.
7. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1995. – 341с.
8. Казанский В.Б. Теория бренстедовской кислотности кристаллических и аморфных алюмосиликатов: кластерные квантохимические модели и ИК-спектры // Кинетика и катализ. – 1982. – Т.23, № 6. С.1334-1348.
9. Медин А.С., Боровков В.Ю., Казанский В.Б. О возможности трансформации алкоксильных группировок в цеолитах H-ZSM в льюисовские кислотніе центрі // Кинетика и катализ. 1988. – Т29. - С.1518.
10. Химия цеолитов и катализ на цеолитах: В 2 т. / Дж.В. Смит, Є.М. Фланиген, Дж. Уорд, К.В. Мак-Даниель, П.К. Майер / Под ред. Дж. Рабо. Пер. С англ. – М.: Мир. – 1980. – Т.1. – 506 с.

11. Егiazаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я. Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов. – Мн.: Наука и техника, 1989. – 310 с.
12. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – М.:Наука, 1972. – 459 с.
13. О природе активности цеолитов в реакции алкилирования изопарафинов олефинами / К.И.Патриляк, В.А.Бортышевский, И.Н.Цуприк, В.С.Гутыря, В.Л.Байбурский // ДАН СССР.- 1985.- Т.283. №2.-С. 384-387.
14. Патриляк К.И., Цуприк И.Н., Бортышевский В.А., Байбурский В.Л. О роли обменных катионов в формировании активных центров цеолитных катализаторов алкилирования изопарафинов олефинами // Материалы Третьей Всесоюзной конференции «Применение цеолитов в катализе». М.: АН СССР.- 1985.- С.7-9.
15. Уорд Дж. Исследование поверхности и реакционной способности цеолитов методом ИК-спектроскопии // Химия цеолитов и катализ на цеолитах: Под ред. Рабо Дж. Т. 1. Пер. с англ.-М.: Мир. 1980.-С. 147-346.
16. Патриляк Л.К., Тарануха О.М. Про ідентифікацію льюїсових кислотних центрів на цеолітах методом електронного парамагнітного резонансу // Доповіді НАН України. – 1999. - №6.-С.163-165.
17. Бремер Г., Штайнберг К.Х. Основі предвидения каталитического действия // Тр. IV Междунар. Конгр. По катализу. М.: Наука, 1970.-Т. 2.- С.339-344.
18. Niwa M., Katada N. Measurement of Acid Property of Zeolites by Temperature Programmed Desorption of Ammonia // Catal. Surv. Jpn.- 1997,- V. 1, №2.- P. 215-226.
19. Miyamoto Y., Katada N., Niwa M. Acidity of β Zeolite with Different Si/Al Ration as Measured by Temperature Programmed Desorption of Ammonia // Micropor. Mesopor. Mater.-2000.- V.40, №1-3.-P.271-281.
20. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Металлосодержание цеолиты в катализе. – М.: Наука, 1976. – 85с.

21. О механизме реакции алкилирования изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах / А. В. Лавренов, Ф. П. Финевич, В.Л. Кирилов и др. // Нефтехимия. 2003.- Т.43, №5.- С. 361-365.

22. Patrylak K.I., Manza I.A., Urusova N.P., Zub. Yu.L. On the Possibility of Linear Hexane to Benzene Direct Dehydrocyclization over Superacid Catalyst // Preprints.- 1997.- V. 42, N 4.-P. 773-776

23. Гохман Б.Х., Городцкая И.В., Каганова Э.М. // Каталитические свойства цеолитов: Сб. материалов I Всесоюз. Конф. «Применение цеолитов в катализе». – Новосибирск, 1976.- С. 143-151.

24. Деалюминированные мордениты и их каталитические свойства / Л.И. Пигузова, Е.Н. Прокофьева, М.М. Дубинин и др. // Кинетика и катализ.- 1969.- Т. 10, №2.- С. 315-321.

25. Влияние кислотной обработки на каталитическую активность палладиевой формы природного морденита в реакции гидро-изомеризации n-гексана / Ф.М. Васина, И.А. Манза, К.И. Патриляк и др. // Минералогический журнал. – 1995.- Т. 17, №4- С. 85.

26. Guisnet M., Foushe V., Btloum M. / Isomerization of n-Hexane on Platinum Dealuminated Mordenite Catalysts. I. Influence of the Silicon to Aluminium Ratio of the Zeolite // Appl. Catal.-1991.- V.71, №2.-P.283-293.

27. Patrylak L. Chemisorption and the Distribution of Acid Y Zeolite Cumene Cracking Products // Adsorption Science and Technology.- 2000.-Vol. 18, №5.-P. 399-408.

28. Розподіл продуктів крекінгу кумолу та термо- та термопарооброблених цеолітвмісних каталізаторів / Л.К. Патриляк, О.М. Тарануха, К.І. Патриляк и др. // Катализ и нефтехимия. – 2001.- №7.- С. 9-12.

29. Клячко А.Л., Мишина И.В. / Регулирование каталитических, кислотных и структурных свойств цеолитов путем изменения состава каркаса // Нефтехимия. – 1990.- Т.30. – С. 339-360.

30. Тхоанг Хо Ши, Топчиева К.В. Кислотные и каталитические свойства цеолитов // Докл. АН СССР.-1973 Т. 211, №4.-С.870-873.

31. Адсорбция аммиака dealюминированными морденитами / А.Д. Рухадзе, Г.И. Капустин, Т.Р. Бруева и др. // Кинетика и катализ.-1981.- Т.22, №2.-С.474-485.

32. Vicker G. B., Yacullo L.N., Ziemiak J.J. The Unfluence of Framework Composition and Non Framework Aluminium on the Acidity of High Silica Proton-Exchanged, Framework Zeolites // Abstr. Papers, 194th ACS Nat. Meet. New Orleans, Aug. 30-Sept. 4, 1987.-Washington (DC).- P. 778.

33. Изучение динамики dealюминирования решетки цеолитов LaHY под действием водяного пара методом ИК-спектроскопии / Х.С.-У. Насуханов, С.Э. Спиридонов, О.В. Крюков, С.Н. Хаджиев // Кинетика и катализ.- 1993.- Т.34. – С. 141-146.

34. Спиридонова Н.Л., Спиридонов С.Э., Хаджиев С.Н. Каталитические свойства цеолитов типа Y, модифицированных водяным паром // Кинетика и катализ. – 1989.- Т.30. – С. 243-246.

35. Состав, кислотность и каталитическая активность высококремнеземных фожазитов / И.В.Мишин, А. Л.Клячко, Т.Р.Бруева и др. // Кинетика и катализ. – 1993.- Т.34.-С.565-571.

36. Мишин В.В., Байер Г.К. Регулирование кислотных и каталитических свойств фожазитов путем термического dealюминирования // Кинетика и катализ. – 1997.- Т.38. – С. 477-480.

37. A Study of Dealuminzted Faujasites / A.I.Biaglow, D.J. Parillo, G.T. Kokotailo, B.J. Gorte// J. Catal.- 1994. Vol. 148.- P.213-233.

38. Effect of Streaming on the Defect Structure and Acid Catalysis of Protonated Zeolites / B.A. Beyerlin, C. Choi-Teng, J.B.Hall, B.J.Huggins, G.J.Ray // Top. Catal. – 1997.- Vol. 4.- P. 27-42.

39. Исаев С.А., Васина Т.В., Брагин О.В. Алкилирование бензола пропаном на цеолитсодержащих составах пентасил-окись алюминия и dealюминированных пентасилах // Изв. Акад. Наук, сер. Хим. – 1992.- Т. 12.- С. 2708-2712.

40. Acidic and Hydrophobic Properties of Mordenite and ZSM-5 as a Function of Silicon/Aluminium Ratio / K.Segawa, M. Sakaguchi, S. Nakata, S. Asaoka // Nippon Kagaku Kaishi.- 1989.- N 3.- P 528-534(Ch.).

41. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. – М.: Мир. -1973.

42. Вейсц П. Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. М - .: Мир. – 1965.

43. Kinger G., Vinek H. n-Nonane hydroconversion on Ni and Pt containing HMF1, HMOR and HBEA // Applied Catalysis A, General. – 2001. – Vol. 218(1-2). – pp. 139-150.

44. Реакции изомеризации и гидрирования углеводородов на цеолитных катализаторах / Х.М. Миначев, В.И. Гаранин, В.В. Харламов, Т.А. Исаков // Кинетика и катализ. - 1972.- Т. XIII, №5.-С. 1101-1112.

45. Кругликов В.Я., Гончарова Н.В., Коновальчиков О.Д. // Поверхностные свойства цеолитов: Сб. материалов I Всесоюз. Конф. «Применение цеолитов в катализе». – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР.- 1976. – С. 74-75.

46. Афанасьев А.И. Изучение реакции изомеризации н-пентана на гранулированных (без связующих веществ) цеолитах типа Y, содержащих металлы платиновой группы // Автореф. Дис. Канд. Техн. Наук. – Грозный.- 1969.- 22 с.

47. Priprava Ni-ZSM-5 zeolitov ionovo-vymennou reakcion v tuhej faze / A.Smieskova, M.Uhlikova, A.Vlkakova, B.Wichterlova, S.Beran, Z.Kubelkova, J.Novakova // Ropa a uhlie. – 1988. – 30, №11.- С.653-658.

48. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Приготовление, активация и регенирация цеолитных катализаторов. – М.: ЦНИИТНефтехим. – 1971.

49. Hydroisomerization, Hydrocracking and Dehydrocyclization of n-Pentane and n-Hexane Using Mono- and Bimetallic Catalysts Promoted with Fluorine / A.-G.A. Ali, L.A. Ali, S.M.Aboul-Fotouh, A.K. Aboul-Gheit // Appl. Catal A[^] General.- 2001.- Vol. 215, N 1-2.- P. 161-173.

50. Dorado F., Romero R., Canizares P. Hydroisomerization of n-Butane over Pd/HZSM-5 and Pd/ β with and without Binder // Appl. Catal A: General.- 2002.- Vol. 236.- P. 235-243.

51. Ukrainian Mordenite-Clinoptilolite Rocks as Base for Linear Hexane Isomerization Catalyst K.I. Patrylak, F.M. Bobonych, Yu.G., etc. // Appl. Catal. A: General.- 1998.- V. 174. № 1-2,- P. 187.

52. Linear Hexane Isomerization over the Natural Zeolite Based Catalysts Depending on the Zeolite Phase Composition / K.I. Patrylak, F.M. Bobonych, Yu.G., etc. // Catalysis Today.- 2001.- V.65.-P.129.

53. Sander B., Thelen M., Kraushaar-Czarnetzki B. Non-corrosive and Chlorine-Free Isomerization Process under Supercritical Conditions // Catal. Today.- 2002.- Vol. 75.- P. 119-124.

54. Hua W., Sommer J. Alumina-doped Pt/ WO_x / ZrO_2 Catalysts for n-Heptane Isomerization // Appl. Catal. A:General.- 2002.- Vol. 232.-P. 129-135.

55. WO_x / ZrO_2 Catalysts Part 1. Preparation, Bulk and Surface Characterization / M.Valigi, D.Gazoli, I.Pettiti, etc. // Appl. Catal.A: General.- 2002.- Vol.231.-P. 159-172.

56. WO_x / ZrO_2 Catalysts Part 2. Isimerization of n-Butane / M.Valigi, D.Gazoli, I.Pettiti, etc. // Appl. Catal.A: General.- 2002.- Vol.231.-P. 173-172.

57. Superacid WO_x / ZrO_2 Catalysts for Isomerization of Linear Hexane and for Nitration of Benzene / V.V.Brei, O.V.Melezhyk, K.I.Patrylak, etc. // Studies in Surface Science and Catalysis.-2002.-Vol. 143.- P. 387-396.

58. Jaumain D,m Su B.-L. Monitoring the Bronsted Acidity of Zeolites by Means of In Situ FT-IR and Catalytic Testing Using Chloromethane as Probe Molecules // Catal. Today.- 2002.- Vol. 73.- P. 187-196.

59. Изомеризация н-пентана и н-гексана на модифицированных цеолитах / Т.В. Васина О.В. Маслбойщикова, Е.Г. Хелковская-Сергеева, и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2000.- № 11.-С. 1866-1869.

60. Лопаткин С.В., Ионе К.Г. Гидроизомеризация н-гексадекана на бифункциональных катализаторах с цеолитами различной структуры // Нефтехимия.- 2002.- Т.42, №3. – С. 214-221.

61. Weitkamp J., Jacobs P.A., Martens J.A. Isomerization and hydrocracking of C₉ through C₁₆ n-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite // Appl. Catal. – 1983.- V. *, N1.- P. 123-141.

62. Sander B., Thelen M., Kraushaar-Czarnetzki B. Non-corrosive and Chlorine- Free Isomerization Process under Supercritical Conditions // Cat. Today. – 2002. – V. 75.- P. 119-124.

63. Dorado F., Romero R., Canizares P. Hydroisomerization of n-Butane over Pd/HZSM-5 and Pd/β with and without Binder // Appl. Catal A: General.- 2002.- Vol. 236.- P. 235-243.

65. Catalytic Isomerization and Cracking of Hexane over H-BEA // M.Pusparatu, Y. Kubota, Y. Nishimura, Y. Sugi // 6th European Congress on Catalysis (Europacat-VI). Conference Programme and Abstracts. Innsbruck, Austria, 31 Aug.-4 Sep. 2003.

66. Keller., Di-Gregorio F., Garin F. Influence of the preparation and of MO₃ content on alkane isomerization over MO₃/Zr₂ and Pt-MO₃/Zr₂ (M = W, Mo) catalysts. Correlation with XPS analysis // 6th European Congress on Catalysis (Europacat-VI). Conference Programme and Abstracts. Innsbruck, Austria, 31 Aug.-4 Sep. 2003.

67. n-Butane Isomerization over Ga-doped Sulphated Zirconia System / M. Signoretto, F. Pinna, F. Somma, etc. // 6th European Congress on Catalysis (Europacat-VI). Conference Programme and Abstracts. Innsbruck, Austria, 31 Aug.-4 Sep. 2003.

68. Supercritical n-butane isomerization on solid acid catalysts / V.I.Bogdan, T.A.Klimenko, L.M.Kustov, V.B.Kazansky // Appl. Catal/ A:Gen.- 2004.- V. 267, N 1-2.- P. 175-179.

69. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - Пер. с англ.- М: Мир, 1984.

70. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications.- San Diego: Academic Press, 1999.

71. Umansky B.S., Hall W.K. A Spectrophotometric Study of the Acidity of Some Solid Acids // J. Catal.- 1990.- V. 124.- P. 97-108.

72. Integrated NMR and Ab Initio Study of Acetonitrile in Zeolites: A Reactive Complex Model of Zeolite Acidity / J.F. Haw, M.B. Hall, A.E. Alvarado-Swaigood, E.J. Munson, Z.Lin, L.W.Beck, T.Howard // J. Amer. Chem. Soc. – 1994.- v. 116.- P. 7308-7318.

73. О механизме селективной ароматизации гексана до бензола на цеолитных катализаторах / К.И. Патриляк, Л.К. Патриляк, И.А. Манза, О.М. Тарануха // Нефтехимия. – 2001.- Т. 41. - С. 417-429.

74. Linear Hexane Isomerization over the Natural Zeolite Based Catalysts Depending on the Zeolite Phase Composition / K.I. Patrylak, F.M. Bobonich, Yu.G. Voloshyna, M.M. Levchuk, M. Solomakha, L.K. Patrylak, I.A. Manza, O.M. Taranookha // Catal. Today.- 2001.- V. 65.- P. 129-135.

75. Иванов А.В., Кустов Л.М. Твердые суперкислоты на основе оксида циркония: природа активных центров и изомеризация алканов // Рос. хим. журн. - 2000.- Т. 44. – С. 21-52.

76. Ukrainian Mordenite-Clinoptilolite Rocks as a Base for Linear Hexane Isomerization Catalyst / K.I. Patrylak, F.M. Bobonich, Yu.G. Voloshyna, M.M. Levchuk, V.G. Il'in, O.M. Yakovenko, I.A. Manza, I.M. Tsupryk// Appl. Catal. A: General.- 1998.- V. 174.- P. 187-198.

77. Изомеризация гексана на катализаторах с природной морденит-клиноптилолитовой основой различного фазового состава / К.И. Патриляк, Ф.М. Бобонич, Ю.Г. Волошина, Н.Н.Левчук, В.Н.Соломаха, А.Н.Яковенко, И.А.Манза, И.Н.Цуприк // Журн. прикл. химии. - 1999.- Т. 72.- С. 1836-1841.

78. Гидроизомеризация *n*-гексана на палладий- и цирконийсодержащих модифицированных морденит-клиноптилолитовых породах / К.И.Патриляк,

Ф.М.Бобонич, Л.К.Патриляк, Ю.Г.Волошина, Н.Н.Левчук, В.Н. Соломаха, И.Н. Цупрык // Катализ и нефтехимия.- 2000.- №4.- С. 10-15.

79. King G., Vinek H. *n*-Nonane hydroconversion on Ni and Pt containing HMF1, HMOR and HBEA // Appl. Catal. A: General.- 2001. – V. 218.- P.139-150.

80. Kissin Y.V. Chemical mechanisms of catalytic cracking over solid acidic catalysts: alkanes and alkenes // Catal. Rev. Sci. Eng.- 2001.- V. 43, N 1-2.- P. 85-146.

81. Liu Z., Dadyburjor D.B. Activity, selectivity, and deactivation of high-sodium HY zeolite // J. Catal. – 1992.- V.134.- P. 583-593.

82. Исследование механизма изомеризации гексана с использованием микроимпульсного режима // Л.К. Патриляк, И.А. Манза, В.И. Выпирайленко, А.С.Коровицына, Р.В.Лихневский / Теорет. эксперим. химия. - 2003.- Т. 39, № 4.- С. 255-259.

83. Bolton A.P., Lanewala M.A. A mechanism for the isomerization of the hexanes using zeolite catalysts // J. Catal. – 1970.- V. 18.- P. 1-11.

84. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo K.J. // Am. Chem Soc.- 1973.- V. 95.- P. 4960.

85. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo V.K. Electrophilic Reactions at Single Bonds. III. Hydrogen-Deuterium Exchange and Protolysis (Deuterolysis) of Alkanes with Superacids. The Mechanism of Acid-Catalyzed Hydrocarbon Transformation Reactions Involving the σ Electron Pair Donor Ability of Single Bonds (Shared Electron Pairs) via Three-Center Bond Formation // J. Am. Chem Soc.- 1971.- V. 93.- P. 1251-1256.

86. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity.- London, New York: Academic Press., 1967.

87. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учебное пособие для вузов, 4-е издание. – М.: Изд-во Национального исследовательского технологического университета „МИСиС“, 2002. – 359 с.

88. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Заводск.лаборат.-1994.Т.60,-N1.-С.28.