

УДК 665.656;541.128

*Ю.Г. Волошина, О.П. Пертко, Л.К. Патриляк, А.В. Яковенко***ОСОБЛИВОСТІ ПАЛАДІЙЄВМІСНИХ ЦЕОЛІТІВ ТИПУ MFI ЯК КАТАЛІЗАТОРІВ ІЗОМЕРИЗАЦІЇ ЛІНІЙНИХ АЛКАНІВ****Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, м. Київ, Україна**

Метали платинової групи широко використовують як гідруючо-дегідруючу складову низки каталізаторів нафтоперероблення та нафтохімії, зокрема такого великотоннажного процесу, як ізомеризація лінійних алканів. Основним напрямом вдосконалення процесу одержання таких каталізаторів є їх здешевлення за рахунок оптимізації кількості металічної компоненти. При цьому недостатньо уваги було приділено способу введення активного металу у матрицю-носії, що особливо важливо у випадку цеолітних каталізаторів, для яких, окрім традиційного імпрегнування, можна використати метод іонного обміну. Тому метою даної роботи було порівняння каталітичної ефективності в ізомеризації лінійних алканів Pd-вмісних цеолітів типу MFI, в які метал введено методами імпрегнування з розчину хлориду паладію та іонного обміну з тетрааміаку паладію у кількості 0,5 мас.% у перерахунок на чистий метал. Дослідження текстурних характеристик методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту засвідчили, що питома поверхня зразків та загальний сорбційний об'єм зберігаються практично без змін незалежно від способу введення металічної компоненти. Відчутне зменшення середнього розміру пор спостерігається лише при іонообмінному введенні металу і свідчить про локалізацію паладію переважно в порах цеоліту, що підтверджується методом трансмісійної електронної мікроскопії. Значний вплив на активність зразків має стадія переведення амонійної форми цеоліту у водневу, яка має передувати кінцевій стадії відновлення металу. Найвищий вихід ізомерів гексану 46,5 мас.% за селективності 88,7% зафіксовано на каталізаторі з іонообмінно введеним Pd із найменшими частинками паладію (3–7 нм).

Ключові слова: цеоліт типу MFI, ізомеризація гексану, паладій, іонний обмін, імпрегнування.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-133-6-26-32

Вступ

Благородні метали широко використовують у промисловості як активну компоненту низки каталізаторів. Вони є гідруючо-дегідруючими складовими каталізаторів таких багатотоннажних процесів нафтоперероблення та нафтохімії як риформінг та ізомеризація лінійних алканів [1–4]. В останньому випадку метали входять до складу як низькотемпературних каталізаторів на основі оксиду алюмінію, так і середньотемпературних каталізаторів на основі цеолітів. Наявність благородних металів, дозволяє суттєво зменшити закоксування даних каталізаторів, а

останнє є основною причиною дезактивації цеолітних каталізаторів [5,6]. Робляться спроби замінити метали платинової групи дешевшими аналогами, але поки що подібні дослідження не вийшли за рамки лабораторних [7–9].

Основним напрямком вдосконалення процесу одержання таких каталізаторів є їх здешевлення за рахунок оптимізації кількості металічної компоненти. Так, зокрема, для цеолітних каталізаторів ізомеризації було встановлено, що оптимальна кількість паладію складає 0,5 мас.% [10,11]. Однак досі недостатньо уваги було приділено способу введення активного металу у

матрицю-носії.

Тому метою даної роботи було порівняння каталітичної ефективності в ізомеризації лінійних алканів Pd-вмісних цеолітів типу MFI, в які метал введено методом іонного обміну та імпрегнування.

Експериментальна частина

Каталізатори зі вмістом паладію 0,5 мас.% у перерахунку на чистий метал одержано на основі порошкоподібного цеоліту NaЦВМ типу MFI ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=41$, ТУ 38.102168-85, АТ «Сорбент», РФ). Статична ємність за паровою води згідно з паспортними даними – 0,07 см³/г, гептану – 0,18 см³/г.

Із натрієвої форми цеоліту шляхом іонного обміну (3 год, 85°C) з 3 моль/дм³ розчином нітрату амонію, взятим у п'ятикратному надлишку за об'ємом, одержували амонійну форму. Після закінчення обробки цеоліт відмивали дистильованою водою та сушили на повітрі. Ступінь обміну складав близько 95%. Частина зразка переводили у водневу форму шляхом прожарювання у муфельній печі при 600°C впродовж 3 год.

Для одержання імпрегнованих паладієм каталізаторів I і II дегідратовані впродовж 2 год за 380°C зразки цеоліту в амонійній і водневій формі відповідно просочували розрахованою кількістю розчину PdCl₂ в HCl (0,5 моль/дм³), після чого сушили 20 год за 20°C. При цьому вважали, що весь поданий паладій залишається на зразку.

Введення паладію іонним обміном здійснювали наступним чином. Спочатку одержували розчин хлориду тетрааміаку паладію [Pd(NH₃)₄]Cl₂ зі вмістом металу 2 мг/мл.

Для цього розчиняли розраховану кількість хлориду паладію в 0,1 моль/дм³ HCl з одержанням тетрахлорпаладієвої кислоти:



До неї по краплинах при постійному перемішуванні додавали 25% розчин аміаку до утворення рожевого осаду солі Вокелена при рН 9–10:



Потім нагрівали до розчинення осаду і утворення хлориду тетрааміаку паладію:



На другому етапі зразок цеоліту в амонійній формі суспендували у дистильованій воді (співвідношення тверда/рідка фаза 1:5) із додаванням невеликої кількості 25% розчину аміаку до рН 9–10. Після цього до суспензії з безперервним перемішуванням прикапували розраховану кількість розчину хлориду тетрааміаку паладію, одержаної на попередньому етапі.

Суспензію витримували при кімнатній температурі 24 год з періодичним перемішуванням. Після обміну цеоліт відмивали дистильованою водою до нейтрального рН та відсутності іонів Cl⁻ і висушували на повітрі. Контроль входження паладію здійснювали комплексонометрично, використовуючи зворотне титрування Трилону Б сульфатом цинку при рН 10±1 у присутності еріохрому чорного Т. Так одержували зразок 2, від якого відбирали дві порції, які переводили у водневу форму: одну – відразу з одержанням зразка 2Н, іншу – після відновлення паладію до нуль-валентного стану у проточному реакторі в потоці водню (20 см³/хв) за 380°C впродовж 6 год (зразок 2RH). Відновлення металу на решті каталізаторів перед одержанням адсорбційних характеристик і мікрофотографій здійснювали аналогічно, а перед каталітичними дослідженнями – за тих же умов безпосередньо в мікрореакторі установки ізомеризації.

Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту вимірювали на сорбтометрі Quantachrome Autosorb NOVA 1200e[®] після попередньої дегідратації зразків за 380°C (2 год) у муфельній печі та вакуумування *in situ* за 250°C впродовж 1 год. Для розрахунку характеристик пористої структури використовували стандартне програмне забезпечення NOVWin[™].

За допомогою багатоточкового методу BET із одержаних ізотерм було розраховано питому площу поверхні (S^{BET}), t-методом – площу зовнішньої поверхні (S^{t}) і об'єм мікропор ($V^{\text{t}}_{\text{micro}}$). Розраховували також поверхню мікропор як різницю між поверхнею за BET та зовнішньою поверхнею ($S^{\text{t}}_{\text{micro}} = S^{\text{BET}} - S^{\text{t}}$). За об'ємом адсорбованого азоту при $p/p_s > 0,991$ визначали сумарний об'єм пор V_s . Розраховували також середній розмір пор $R = 2V_s / \Sigma S^{\text{BET}}$, припускаючи, що пори мають циліндричну форму. Для встановлення розподілу пор за радіусами використовували теорію DFT.

Методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) оцінювали розмір частинок металічного паладію (мікроскоп JEOL JEM-1230). Зразки перед дослідженням суспендували у водно-етанольному розчині за допомогою ультрат-

звукової бані впродовж 15–20 хв.

Каталітичні властивості одержаних зразків вивчали у модельній реакції гідроізомеризації лінійного гексану в мікроімпульсному режимі в інтервалі температур від 200 до 350°C. Для цього використано каталітичну установку на базі дообладнаного мікрореактором хроматографа ЦВЕТ 104. Дозування лінійного гексану здійснювали у потік газу-носія – водню за допомогою мікрошприца (1 мкл). Детально методику описано в [9,12].

Результати та обговорення

Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту Pd-вмісними каталізаторами (рис. 1) відносяться до IV типу за класифікацією IUPAC [14]. Вони є типовими для мікро-

пористих цеолітних каталізаторів [15], оскільки демонструють значне поглинання азоту за низьких значень p/p_s та мають невеликі петлі гістерезису на ділянці $p/p_s > 0,4$.

Розраховані за ізотермами характеристики пористої структури каталізаторів (таблиця) свідчать про те, що введення паладію в каталізатори відбувається без помітної втрати мікропористості і з несуттєвим (до 8%) зменшенням загальної питомої поверхні за БЕТ. Практично незмінним залишається і загальний об'єм пор незалежно від способу введення металічної компоненти.

Зразки не містять помітної кількості мезопор (рис. 2), проте спостерігається збільшення їх питомого вмісту та відчутне зменшення раді-

Параметри пористої структури Pd-вмісних цеолітних каталізаторів

| Зразок | S^{BET} , м ² /г | S^t , м ² /г | S^t_{micro} , м ² /г | V_{Σ} , см ³ /г | V^t_{micro} , см ³ /г | V_{micro}/V_{Σ} , % | R^{DFT} , нм | R , нм |
|--------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------|----------|
| HMFI | 371 | 14,5 | 356 | 0,18 | 0,15 | 83 | 0,97 | 1,0 |
| 1 | 343 | 12,9 | 331 | 0,18 | 0,14 | 80 | 0,89 | 1,0 |
| 1H | 345 | 15,6 | 329 | 0,19 | 0,15 | 76 | 0,97 | 1,1 |
| 2 | 350 | 12,9 | 337 | 0,18 | 0,15 | 83 | 0,77 | 1,0 |
| 2H | 349 | 21,9 | 327 | 0,20 | 0,16 | 79 | 0,89 | 1,1 |
| 2RH | 345 | 16,6 | 328 | 0,19 | 0,15 | 76 | 0,84 | 1,1 |

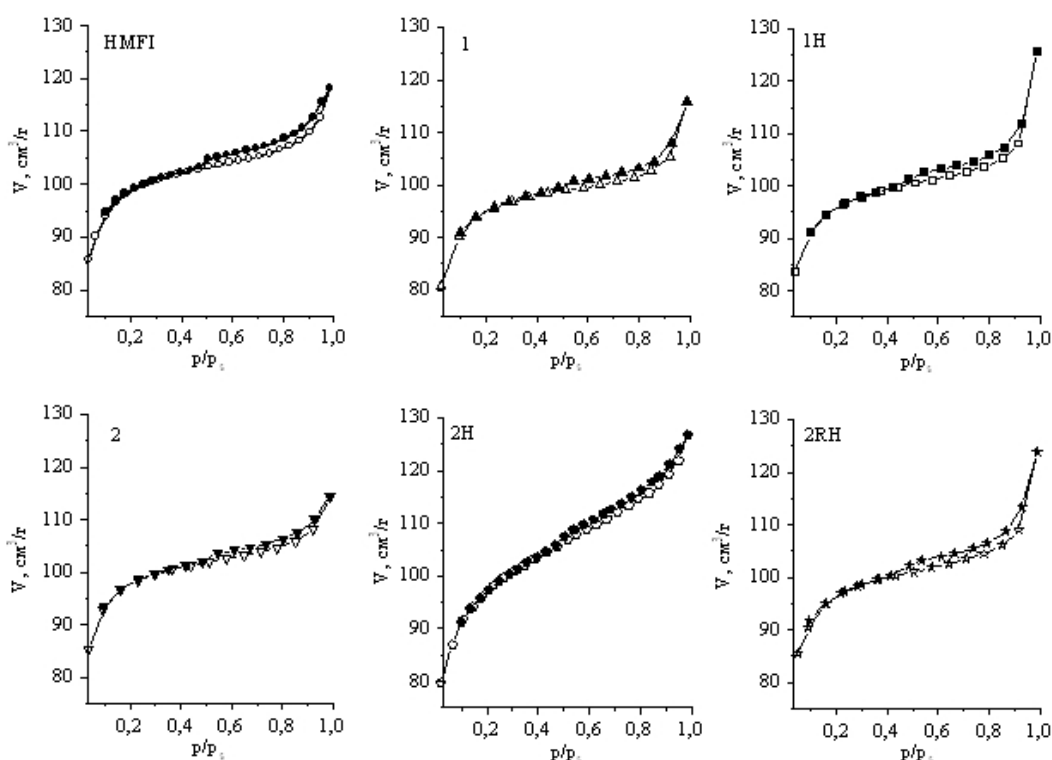


Рис. 1. Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту на Pd-вмісних каталізаторах різного способу введення металу

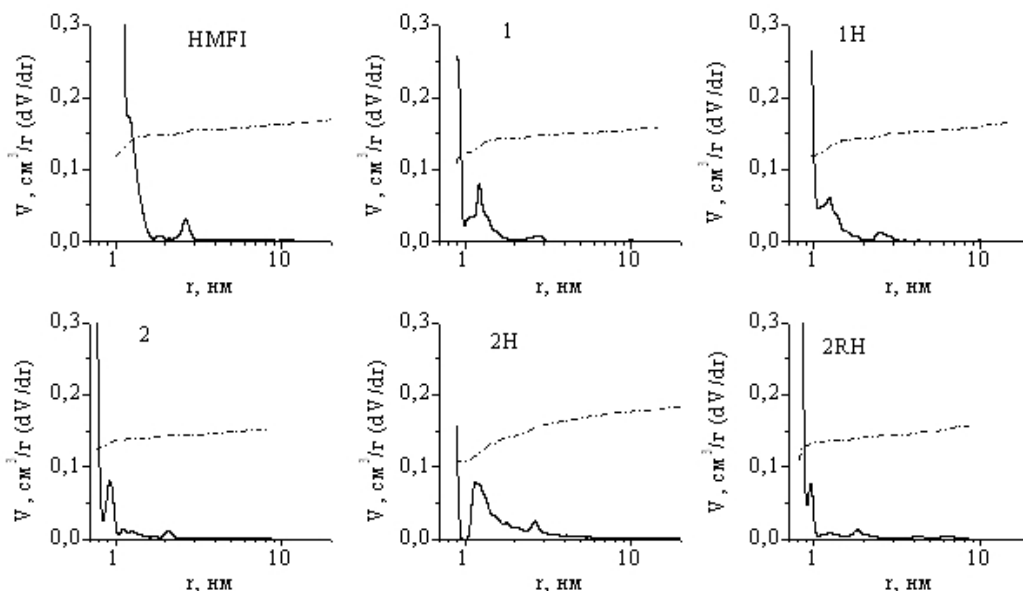


Рис. 2. Розподіл пор за радіусами (за DFT) для Pd-вмісних каталізаторів; кумулятивний об'єм пор наведено пунктиром

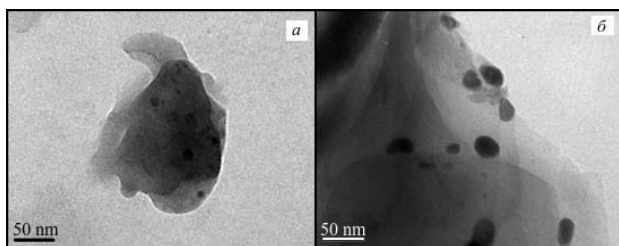


Рис. 3. TEM-зображення каталізаторів 1 (а) і 1H (б) з Pd, нанесеним імпрегуванням

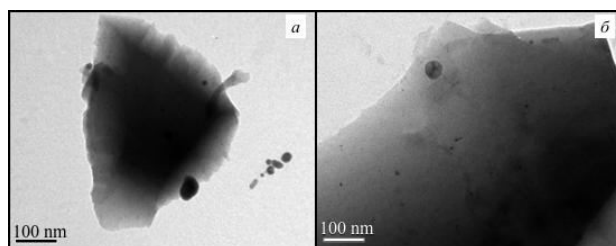


Рис. 4. TEM-зображення каталізаторів 2 (а) і 2H (б) з Pd, введеним іонним обміном

усу пор за DFT для зразків іонообмінного введення металу порівняно зі зразками просочування (рис. 2, табл. 1). Останнє, очевидно, є свідченням того, що паладій іонообмінного введення зосереджується в порах цеоліту, тоді як при імпрегуванні він затримується переважно на зовнішній поверхні мікрочастинки. Збільшення радіусу пор за DFT для каталізаторів у водневій формі порівняно з амонійною пов'язане, перш за все, з утворенням протонів на місці катіонів амонію. Однак для зразка 2RH, який для переведення у водневу форму прожарювали вже у відновленому стані, таке зростання менш відчутне як у випадку зразка 2H, оскільки не виключається вихід паладію із мікропор і агрегації його на поверхні при кінцевому прожарюванні. При цьому аміак, що вивільняється, може сприяти даному процесу.

Мікрофотографії TEM показують, що каталізатори 1 і 1H, в які паладій вводили імпрегуванням, містять на зовнішній поверхні крупні частинки паладію розміром близько 10 і 40 нм,

відповідно (рис. 3). На зразках 2 і 2H іонообмінного введення паладію густо розташовані утворення малого розміру (3–7 нм) проглядаються ніби у глибині мікрочастинки (рис. 4). На зразку 2RH, що зазнав термічного оброблення після відновлення металу, зафіксовано також велику кількість, але доволі крупних (20–55 нм), частинок (рис. 5).

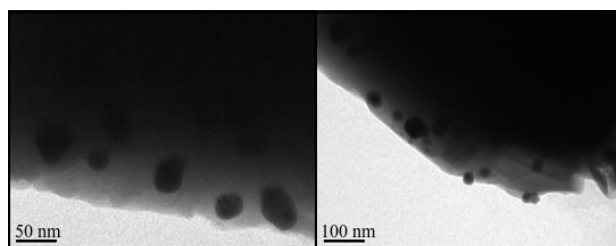


Рис. 5. TEM-зображення каталізатора 2RH

З урахуванням даних трансмісійної електронної мікроскопії і результатів адсорбційного

дослідження, можна стверджувати, що паладій, введений іонообмінно до цеоліту MFI, під час відновлення значною мірою залишається локалізованим всередині пористої структури цеоліту у вигляді малих частинок. Прожарювання іонообмінного зразка після відновлення паладію спричиняє вихід значної кількості металу на зовнішню поверхню та значну агломерацію його частинок. Для паладію, введеного імпрегнуванням, характерним є переважно зовнішньоповерхнєве розташування його агломератів середнього розміру.

Рисунок 6 ілюструє результати каталітичних випробувань синтезованих зразків в ізомеризації лінійного гексану. Його перетворення йде переважно у напрямку ізомеризації, вихід продуктів крекінгу, принаймні до 300°C, не перевищує 5 мас.%. Найменш активними є каталізатори в амонійній формі, при цьому зразок 2 із іонообмінно введеним паладієм програє зразку 1 із паладієм, введеним просочуванням, як за

активністю, так і за селективністю. Переведення зразків у водневу форму робить каталізатори зіставними за цими параметрами, значно покращуючи їх ефективність в ізомеризації. Для зразка 1 це відбувається здебільшого за рахунок підвищення активності, а для зразка 2 зростає як активність, так і селективність за ізомерами гексану, найбільш відчутно – у випадку зразка іонообмінного введення 2H, в якому паладій у нуль-валентному стані не піддавали нагріванню. Максимальний вихід ізомерів на цьому каталізаторі становить близько 47% (за селективності ~90%), що на 9% вище, ніж на зразках 1H і 2RH.

Отже, амонійна форма Pd-вмісного цеоліту MFI, незалежно від способу введення металу, є менш активною в ізомеризації лінійного гексану порівняно із водневою, що, очевидно, свідчить про нестачу у ній кислотної складової активності. Застосування іонного обміну для введення паладію має переваги перед просочуванням, оскільки забезпечує тісніше розташу-

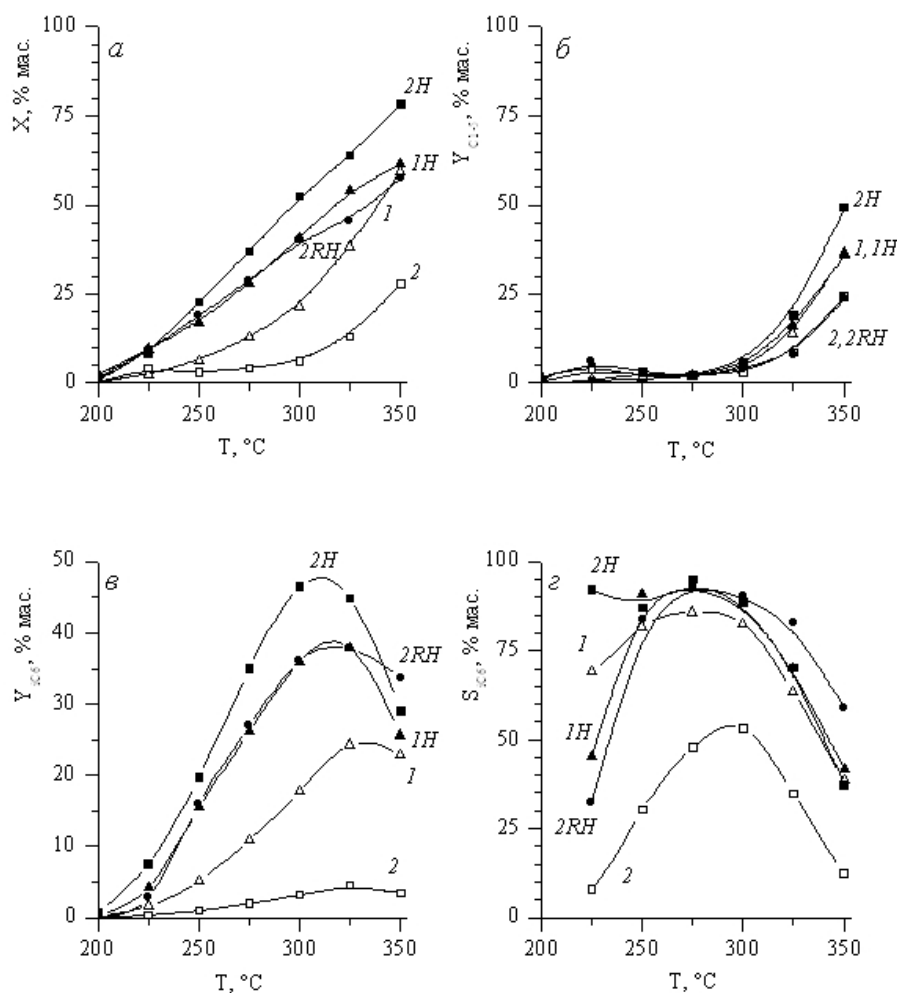


Рис. 6. Конверсія *n*-гексану X (а), вихід продуктів крекінгу $Y_{C_{1-5}}$ (б), вихід ізомерів гексану Y_{C_6} (в) та селективність за ізогексанами S_{C_6} (г) для синтезованих каталізаторів

вання гідруючо-дегідруючих і кислотних центрів для зразків у водневій формі. Під дією високих температур після відновлення металу катализатор знижує активність, що може бути наслідком виходу паладію на зовнішню поверхню зі значною агломерацією його частинок. Як і у випадку нікельвмісних цеолітних катализаторів, для яких зразки з меншим розміром частинок нікелю (8–9 нм) [9] показали найкращу активність в ізомеризації лінійного гексану, паладієвмісні катализатори також демонструють вищу ефективність, якщо вони містять менші за розміром частинки металічної компоненти. Введення паладію іонним обміном дозволяє отримати найменші видимі у мікроскоп частинки металу (3–7 нм), що дозволяє допустити також їх наявність у мікропорах цеоліту.

Висновки

Дослідження текстурних характеристик методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту засвідчили, що питома поверхня зразків та загальний сорбційний об'єм зберігаються практично без змін незалежно від способу введення металічної компоненти. При іонообмінному введенні металу спостерігається зменшення середнього розміру пор, що свідчить про локалізацію паладію переважно в порах цеоліту. Показано, що в результаті модифікування зразків металом збільшується питома частка мезопор.

Найвищий вихід ізомерів гексану 46,5 мас.% за селективності 88,7% демонструє катализатор з 0,5 мас.% іонообмінно введеного Pd, який перед відновленням металу було прожарено для переводу амонійної форми цеоліту у водневу і який містить найменші за розміром частинки паладію (3–7 нм).

Подяки

Автори висловлюють вдячність с.н.с., к.х.н. Поважному В.А. та н.с. Мельничуку О.В. за дослідження зразків методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту.

Публікація містить результати досліджень, здійснених за грантом Президента України за конкурсним проектом Ф84/147-2019.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Primo A., Garcia H.* Zeolites as catalysts in oil refining // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol.43. – P.7548-7561.
2. *Dhar A., Vekariya R.L., Bhadja P.* n-Alkane isomerization by catalysis – a method of industrial importance: an overview // *Cogent Chem.* – 2018. – Vol.4. – Article No. 1514686.
3. *Hydroisomerization of n-pentane over Pt/mordenite catalyst: effect of feed composition and process conditions.* / Bayati B., Ejtemaei M., Aghdam N.Ch., Babaluo A.A., Haghghi M., Sharafi A. // *Iranian J. Oil Gas Sci. Technol.* – 2016. – Vol.5. – P.84-99.
4. *Synthesis, characterization and isomerization performance of micro/mesoporous materials based on H-ZSM-22 zeolite* / Liu S., Ren J., Zhang H., Lv E., Yang Y., Li Y.-W. // *J. Catal.* – 2016. – Vol.335. – P.11-23.
5. *Argyle M.D., Bartholomew C.H.* Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review // *Catalysts.* – 2015. – Vol.5. – P.145-269.
6. *Patrylak L., Pertko O.* Peculiarities of activity renovation of zeolite catalysts coked in hexane cracking // *Chem. Chem. Technol.* – 2018. – Vol.12. – P.538-542.
7. *Kinger G., Vinek H.* n-Nonane hydroconversion on Ni and Pt containing HMFI, HMOR and HBEA // *Appl. Catal. A.* – 2001. – Vol.218. – P.139-149.
8. *N-hexane isomerization on Ni-Pt/catalysts supported on mordenite* / Martins G.S.V., dos Santos E.R.F., Rodrigues M.G.F., Pecchi G., Yoshioka C.M.N., Cardoso D. // *Mod. Res. Catal.* – 2013. – Vol.2. – P.119-126.
9. *Linear hexane isomerization over Ni-containing pentasils* / Patrylak L.K., Krylova M.M., Pertko O.P., Voloshyna Yu.G. // *J. Porous Mater.* – 2019. – Vol.26. – P.861-868.
10. *Linear hexane isomerization over the natural zeolite based catalysts depending on the zeolite phase composition* / Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G., Levchuk M.M., Solomakha V.M., Patrylak L.K., Manza I.A., Taranookha O.M. // *Catal. Today.* – 2001. – Vol.65. – P.129-135.
11. *n-Hexane isomerization on Pt/HMOR: effect of platinum content* / Sousa B.V., Brito K.D., Alves J.N., Rodrigues M.F., Yoshioka C.N., Cardoso D. // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2011. – Vol.102. – P.473-485.
12. *Study of the mechanism of hexane isomerization under micropulse conditions* / Patrylak L.K., Manza I.A., Vypirailenko V.I., Korovitsyna A.S., Likhnevskii R.V. // *Theor. Exp. Chem.* – 2003. – Vol.39. – P.263-267.
13. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность и пористость. Пер. с англ., 2-е изд. – М.: Мир, 1984.
14. *Rouquerol F., Rouquerol J., Lewellyn P.* Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. – San Diego: Academic Press. – 2012.
15. *Adsorption properties of zeolite-containing microspheres and FCC catalysts based on Ukrainian kaolin* / Patrylak L., Likhnyovskiy R., Vypiraylenko V., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Patrylak K. // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2001. – Vol.19. – P.525-540.

Надійшла до редакції 24.02.2020

PECULIARITIES OF PALLADIUM-CONTAINING MFI-TYPE ZEOLITES AS CATALYSTS OF ISOMERIZATION OF LINEAR ALKANES

Yu.G. Voloshyna, O.P. Pertko, L.K. Patrylak, A.V. Yakovenko*
V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: lkpg@ukr.net

Platinum group metals are widely used as a hydrogenating-dehydrogenating component of a number of petroleum refining and petrochemical catalysts, in particular for isomerization of linear alkanes. The main direction in improving the preparation of these catalysts is to reduce their cost by optimizing the metal component amount. However, insufficient attention was paid to the method of introduction of an active metal into the carrier; at the same time, this issue is especially important in case of zeolite catalysts, for which ion exchange can be used in addition to traditional impregnation. Therefore, the purpose of this work was to compare the catalytic efficiencies of Pd-containing MFI zeolites in which metal was introduced by two methods: impregnation from a solution of palladium chloride and ion exchange from tetraamminepalladium(II) chloride in the amount of 0.5 wt.% in terms of pure metal. Study of texture characteristics by nitrogen low-temperature adsorption/desorption technique showed that the specific surface area of samples and the total sorption volume remained practically unchanged, regardless of the procedure of metal component introduction. A significant decrease in average pore size was observed only in case of ion-exchange metal introduction; this indicated the localization of palladium mainly in zeolite pores, which was confirmed by transmission electron microscopy. The stage of transformation from ammonium form to hydrogen one strongly affects the activity of samples, this stage should precede the final stage of metal recovery. The highest yield of hexane isomers of about 46.5 wt.% with the selectivity of 88.7% was observed over a catalyst with Pd introduced by ion-exchange method with the smallest palladium particles (3–7 nm).

Keywords: MFI zeolite; hexane isomerization; palladium; ion exchange; impregnation.

REFERENCES

1. Primo A., Garcia H. Zeolites as catalysts in oil refining. *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, pp. 7548-7561.
2. Dhar A., Vekariya R.L., Bhadja P. n-Alkane isomerization by catalysis – a method of industrial importance: an overview. *Cogent Chemistry*, 2018, vol. 4, article no. 1514686.
3. Bayati B., Ejtemaei M., Aghdam N.Ch., Babaluo A.A., Haghghi M., Sharafi A. Hydroisomerization of n-pentane over Pt/mordenite catalyst: effect of feed composition and process conditions. *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, 2016, vol. 5, pp. 84-99.
4. Liu S., Ren J., Zhang H., Lv E., Yang Y., Li Y.-W. Synthesis, characterization and isomerization performance of micro/mesoporous materials based on H-ZSM-22 zeolite. *Journal of Catalysis*, 2016, vol. 335, pp. 11-23.
5. Argyle M.D., Bartholomew C.H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review. *Catalysts*, 2015, vol. 5, pp. 145-269.
6. Patrylak L., Pertko O. Peculiarities of activity renovation of zeolite catalysts coked in hexane cracking. *Chemistry & Chemical Technology*, 2018, vol. 12, pp. 538-542.
7. Kinger G., Vinek H. n-Nonane hydroconversion on Ni and Pt containing HMFI, HMOR and HBEA. *Applied Catalysis A: General*, 2001, vol. 218, pp. 139-149.
8. Martins G.S.V., dos Santos E.R.F., Rodrigues M.G.F., Pecchi G., Yoshioka C.M.N., Cardoso D. N-hexane isomerization on Ni-Pt/catalysts supported on mordenite. *Modern Research in Catalysis*, 2013, vol. 2, pp. 119-126.
9. Patrylak L.K., Krylova M.M., Pertko O.P., Voloshyna Yu.G. Linear hexane isomerization over Ni-containing pentasils. *Journal of Porous Materials*, 2019, vol. 26, pp. 861-868.
10. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G., Levchuk M.M., Solomakha V.M., Patrylak L.K., Manza I.A., Taranoookha O.M. Linear hexane isomerization over the natural zeolite based catalysts depending on the zeolite phase composition. *Catalysis Today*, 2001, vol. 65, pp. 129-135.
11. Sousa B.V., Brito K.D., Alves J.N., Rodrigues M.F., Yoshioka C.N., Cardoso D. n-Hexane isomerization on Pt/HMOR: effect of platinum content. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2011, vol. 102, pp. 473-485.
12. Patrylak L.K., Manza I.A., Vypirailenko V.I., Korovitsyna A.S., Likhnevskii R.V. Study of the mechanism of hexane isomerization under micropulse conditions. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2003, vol. 39, pp. 263-267.
13. Greg S. Sing K., *Adsorpsiya, udel'naya poverkhnost' i poristost'* [Adsorption, specific surface and porosity]. Mir Publishers, Moscow, 1984. (in Russian).
14. Rouquerol F., Rouquerol J., Lowell P., *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*. Academic Press, San Diego, 2012.
15. Patrylak L., Likhnyovskiy R., Vypiraylenko V., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Patrylak K. Adsorption properties of zeolite-containing microspheres and FCC catalysts based on Ukrainian kaolin. *Adsorption Science & Technology*, 2001, vol. 19, pp. 525-540.