

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ  
Завідувач випускової кафедри  
\_\_\_\_\_ В.Л. Чумак  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 р.

**ДИПЛОМНА РОБОТА  
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР  
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»,  
освітньо-професійної програми "Хімічні технології палива та вуглецевих  
матеріалів"

**Тема: «Ієрархічні нікельвмісні цеоліти, як каталізатори ізомеризації гексану»**

Виконавець: студент ХП-205М Білоконь Я.С.

Керівник: к.х.н., доц. Кустовська А.Д. \_\_\_\_\_

Консультант розділу «Охорона праці»: \_\_\_\_\_ Халмурадов Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього  
середовища»: \_\_\_\_\_ Павлюх Л.І.

Нормоконтролер: \_\_\_\_\_ доц. Столярова Н.В.

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології  
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ В.Л. Чумак

“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на виконання дипломної роботи**

Білоконя Ярослава Сергійовича

1. Тема дипломної роботи: «Ієрархічні нікельвмісні цеоліти, як каталізатори ізомеризації гексану» затверджена Наказом ректора від 19.11.2019 року № 2687/ст.

2. Термін виконання роботи: з 14.10.2019 по 09.02.2020 р.

3. Вихідні дані до роботи: цеоліти MOR, MFI та BEA.

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Огляд літератури по темі. Розділ 2. Експериментально-дослідна частина. Розділ 3. Одержання, морфологія та адсорбційні властивості ієрархічних цеолітів. Розділ 4. Гідроізомеризація гексану. Розділ 5. Охорона навколишнього середовища. Розділ 6. Охорона праці. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: вакуумно-адсорбційна установка УРТМ-200; схема установки з молекулярними ситами; схема установки для відновлення якості відпрацьованої оливи.

### 6. Календарний план – графік

№ п/п.	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	15.10.18 – 28.10.18	
2.	Опрацювання літературних джерел за ієрархічними цеолітами	28.10.18 – 17.11.18	
3.	Синтез цеолітів та перевірки на каталіз	17.11.18 – 02.12.18	
4.	Опрацювання одержаних експериментальних результатів.	02.12.18 – 14.12.18	
5.	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.	14.12.18 – 09.01.19	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	09.01.19 – 10.02.19	

### 7. Консультанти з окремих розділів

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б.)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.т.н., доц. Павлюх Л. І.		
Охорона праці	к.м.н., доц. Халмурадов Б.Д.		

Дата видачі завдання: « 14 » жовтня 2019 р.

Керівник дипломної роботи: \_\_\_\_\_ к.х.н., доц. Кустовська А.Д.

Завдання прийняв до виконання: \_\_\_\_\_ Білоконь Я.С.

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи: «Ієрархічні нікельвмісні цеоліти, як каталізатори ізомеризації гексану» : сторінок 82, рисунків 23, таблиць 2, використаних джерел бібліографічних посилань 76.

ІЄРАРХІЧНІ ЦЕОЛІТИ, ТЕМПЛАТИ, ІЗОМЕРИЗАЦІЯ, КАТАЛІЗ, СЕЛЕКТИВНІСТЬ.

**Мета дипломної роботи:** одержання ефективних каталізаторів гідроізомеризації на базі ієрархічних нікельвмісних цеолітів.

**Об'єкт дослідження:** процес синтезу ієрархічних цеолітів та застосування їх в якості каталізаторів гідроізомеризації гексану.

**Предмет дослідження:** нікельвмісні цеоліти MOR, MFI та BEA.

## **Зміст**

<b>Вступ .....</b>	<b>1</b>
<b>Розділ 1. Огляд літератури по темі .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Методи синтезу та каталітична активність ієрархічних цеолітів .....</b>	<b>5</b>
1.1.1 Ієрархічні цеоліти — ефективні каталізатори процесів за участю об'ємних молекул .....	6
1.1.2 Методи отримання ієрархічних цеолітів .....	6
<b>1.2 Процеси гідроізомеризації .....</b>	<b>5</b>
1.3.1 Каталізатори гідроізомеризації.....	6
<b>1.3 Висновки до розділу .....</b>	<b>5</b>
<b>Розділ 2. Об'єкти, методики та методи дослідження .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Методики синтезу структурно-спрямовуючих агентів .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Методики одержання цеолітів .....</b>	<b>5</b>
<b>2.3 Дослідження фізико-хімічних властивостей одержаних цеолітів .....</b>	<b>5</b>
2.3.1 Гідроізомеризація гексану .....	6
<b>2.4 Висновки до розділу .....</b>	<b>5</b>
<b>Розділ 3. Одержання, морфологія та адсорбційні властивості ієрархічних цеолітів .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1 Структурно-сорбційні властивості .....</b>	<b>5</b>
<b>3.2 Кислотні властивості ієрархічних цеолітів .....</b>	<b>5</b>
<b>3.2 Висновки до розділу .....</b>	<b>5</b>
<b>Розділ 4. Гідроізомеризація гексану .....</b>	<b>4</b>

4.1 Висновки до розділу .....	5
<b>Розділ 5. Охорона навколишнього середовища .....</b>	<b>4</b>
5.1 Негативний вплив гексану на організм людини .....	5
5.2 Симптоми отруєння гексаном .....	5
5.3 Борьба за забрудненням гексаном .....	5
5.4 Висновки до розділу .....	5
<b>Розділ 6. Охорона праці .....</b>	<b>4</b>
6.1 Вступ .....	5
4.2 Аналіз умов праці .....	5
4.2.1. Організація робочого місця.....	6
4.2.2. Мікроклімат виробничих приміщень.....	6
4.2.3. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони .....	6
4.2.4. Освітлення.....	6
4.2.5. Небезпека ураження електричним струмом.....	6
4.2.3. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони .....	6
4.3 Розробка заходів з охорони праці .....	5
4.4 Пожежна безпека .....	5
4.4. Розрахункова частина .....	5
4.5 Висновки до розділу охорона праці .....	5
<b>Висновки .....</b>	<b>4</b>
<b>Список використаних джерел.....</b>	<b>4</b>

## **ВСТУП**

**Актуальність теми.** У даній роботі проводилось дослідження по отриманню розгалужених вуглеводнів шляхом ізомеризації з використанням нікельвмісних ієрархічних каталізаторів. Продукти ізомеризації лінійних або циклічних вуглеводнів мають велике значення для паливної промисловості на сьогоднішній день, адже вони мають підвищене октанове число і можуть використовуватись як присадки для бензинів та дизельного пального. Їх отримання на сьогоднішній день відбувається з різноманітної сировини з використанням цеолітних каталізаторів, проте даний процес має декілька ускладнень, серед яких процес дифузії молекули з реакційної пористої зони цеоліту. За рахунок зміни форми та збільшення об'єму молекули затримуються в мікропористих системах та продовжують реагувати, що на виході дають не бажані продукти. Тому доцільно дослідити ієрархічні каталізатори, для даного процесу, які мають розгалужену систему мезопор.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дослідження було дослідити вплив типу цеолітної структури та морфології цеолітних агломератів ієрархічних нікельвмісних цеолітів на їх кислотні властивості та каталітичну активність в процесі гідроізомеризації н-гексану.

Для виконання поставленої мети потрібно було вирішити наступні задачі:

1. Розробити методику одержання нікельвмісних ієрархічних цеолітів та дослідити їх структуро-сорбційні та кислотні властивості.
2. З'ясувати вплив кислотних властивостей вихідних та нікельвмісних каталізаторів в процесі гідроізомеризації гексану.

**Об'єкти дослідження:** нікельвмісні ієрархічно-пористі цеоліти структурних типів MOR, MFI та BEA

**Предмет дослідження** – визначення впливу цеолітної структури та кислотності різних типів на ізомеризацію н-гексану.

**Методи дослідження:** рентгенофазовий (РФА), хімічний та хроматографічний аналіз, інфрачервона (ІЧ-) спектроскопія, об'єметричний

адсорбційний метод, скануюча (СЕМ) та трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, дослідження кислотних характеристик зразків методом адсорбції молекул-спектральних зондів (піридин, 2,6-ди-*терт*-бутилпіридин (2,6-ДТБП)), термопрограмованої десорбції аміаку, бутила міного титрування з використанням індикаторів Гаммета та потенціометричного титрування.

**Практичне значення одержаних результатів.** Одержані в роботі нікельвмісні ієрархічні цеоліти структурних типів BEA, MOR та MFI можуть знайти застосування як ефективні каталізатори гідрування ненасичених вуглеводнів, дебензилювання етерів та гідроізомеризації об'ємних алканів.

**Особистий внесок здобувача.** Основний обсяг експериментальної роботи, обробка та аналіз отриманих результатів виконані особисто здобувачем. Постановка роботи, обговорення результатів дослідження і формулювання висновків роботи проводились спільно дипломним та науковим керівником А.Д. Кустовською та к.х.н. О.В. Швецем. Адсорбційні дослідження проведені спільно з П.С. Яремовим, тестування каталітичної активності ієрархічних цеолітів в процесі гідроізомеризації гексану – спільно з к.х.н Ю.Г. Волошиною та (Інститут біоорганічної та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України). Мікрофотографії цеолітних матеріалів одержано спільно з к.х.н. М.О.Скориком (ТОВ «Наномедтех», Київ). Дослідження кислотних властивостей методами термопрограмованої десорбції аміаку проведено разом з Є.В. Сенчило, а потенціометричного титрування – разом з О.І. Лозовицькою.



## Розділ 1. Огляд літератури по темі

Цеоліти – алюмосилікати синтетичного чи природного походження. Для них характерно висока термічна стійкість, вузький розподіл мікропор за розміром та існування іонів кремнію та алюмінію лише у тетраедричному стані. Їх застосовують в різних процесах хімічної, нафтохімічної[1, 2] промисловості, процесах тонкого органічного синтезу[1, 2], як сорбенти та гетерогенні каталізатори.

На сучасний стан речей цеолітами також називають елементсилікатні матеріали, в кристалічну ґратку яких можуть бути введені інші елементи, такі як Ti, Sn, Zr, V, Ge, Ga та ін.. Для них характерна тривимірна структура, яка утворена тетраедрами  $TO_4$ , де Т – каркасоутворюючий елемент, які з'єднуються вершинами[2].

За класифікацією ІЮПАК цеоліти в залежності від розміру мікропор поділяються на екстраширокопористі ( $> 7,5 \text{ \AA}$ ), широкопористі ( $6 - 7,5 \text{ \AA}$ ), середньопористі ( $4 - 6 \text{ \AA}$ ) та вузькопористі (діаметр мікропор до  $4 \text{ \AA}$ ).

Властивості цеолітів суттєво залежать від хімічної природи поверхні. Один з найважливіших способів модифікування хімічної природи поверхні цеоліту це ізоморфне заміщення кремнію на інші елементи (зокрема Ti, Sn, Zr, V та ін.).

В роботі [3] сформульовані основні правила ізоморфного заміщення в цеолітах:

- Ступінь ізоморфного заміщення суттєво залежить від співвідношення радіусів атомів, які взаємно заміщуються. При збільшенні різниці у радіусах між атомами, що заміщуються, зменшується енергетична вигода такого процесу. Тому важливою умовою є доволі близькі радіуси кремнію та атома, який має його ізоморфно заміщувати. Умовою такого процесу є  $\Delta r/R \leq 0,15$ , де  $\Delta r$  різниця радіусів, між атомами, що взаємно заміщують один одного.

- Для ізоморфного заміщення атоми мають бути близькими за електронегативністю. Збільшення різниці потенціалів іонізації суттєво звужує межі ізоморфного заміщення.

## **1.1 Методи синтезу та каталітична активність ієрархічних цеолітів**

### **1.1.1 Ієрархічні цеоліти — ефективні каталізатори процесів за участю об'ємних молекул**

Традиційні цеоліти є ефективними каталізаторами процесів за участю «невеликих» молекул [4, 5]. На сьогоднішній день важливим завданням є отримання молекул зі значною кількістю функціональних груп, так званих «об'ємних» молекул. Часто вихід цільового продукту складає близько 50%, за рахунок того що синтез відбувається в 5 і більше стадій, хоч вихід на проміжних стадіях може становити 90%.

Каталітична активність традиційних цеолітів суттєво падає зі збільшенням розміру молекули субстрату[4, 5]. Це пов'язано з т.зв. молекулярно-ситовим ефектом в цеолітах. Більшість кислотних центрів Льюїса та Бренстеда в «традиційних» цеолітах знаходиться всередині мікропор[4-6] ). Суттєвому зниженню каталітичної активності, що пов'язане з розміром субстрату, виділено три основні причини:

- Реакція проходить лише на зовнішній поверхні цеоліту, і не задіяні внутрішні кислотні центри, якщо розмір молекули більший або спів розмірний з розміром мікропор цеоліту. Зовнішня поверхня «традиційних» цеолітів складає в середньому лише 5% від загальної, і співвідношення задіяних активних центрів до тих, що приймають участь в реакції дуже мала. Прикладом даного явища може служити зниження каталітичної активності TS-1 при окисленні перекисом водню циклогексену в порівнянні з 1-гексеном [7].

- Ускладнене виведення продукту, якщо розмір його молекули більший за розмір пор. Каталітично-активні центри дезактивуються в наслідок накопичення продукту[8].

- Продукт не вводиться з реакційної зони за рахунок дифузійних обмежень та сильної адсорбції продуктів чи вихідних речовин[4, 5]. Вданому випадку продукт продовжує вступати в різноманітні реакції з утворенням поліконденсованих молекул, що призводить до закоксованості та зниженню каталітичної активності.

Зважаючи на вищесказане, важливим етапом в розробці ефективних каталізаторів є створення цеолітів з високою доступністю каталітично-активних центрів[4, 5, 9]. Такі цеоліти мають варіативність в назві, залежно від літератури: «ієрархічні», «ієрархічно-пористі», або «мікро-мезопористі» цеолітні матеріали.

Під поняттям «ієрархічні» мають на увазі цеоліти, що містять декілька різних рівнів пор, що упорядковано існують в матеріалі [10]. Такі матеріали мають також мезопори чи макропори, які виконують «транспортну» функцію, полегшуючи дифузію молекул до, або від активних центрів. Є два варіанти ієрархічних цеолітів. У першому випадку кожен рівень (більші за розміром пори) розділяється на ряд різних чи однакових за розміром пор наступного рівня (менших за розміром). У другому випадку система складається з різних за розміром пор, які взаємно перетинаються[9].

### **1.1.2 Методи отримання ієрархічних цеолітів**

Ієрархічні цеоліти одержують двома шляхами: пост-синтетичною обробкою «традиційних» цеолітів, або прямий гідротермальний синтез[11]. При використанні методів пост-синтетичної обробки відбувається утворення дефектних мезопор шляхом часткового видалення алюмінію (деалюмінівання) чи кремнію з кристалічної ґратки цеоліту [4, 5, 9-12], що дозволило синтезувати ієрархічні цеоліти структурних типів MOR [10], USY [11], FER [13]. Цеоліти синтезовані даним способом мають меншу питому поверхню у порівнянні з іншими методами, проте їх можна отримати з відносно дешевої сировини[4, 5] [10].

Розшарування шаруватих синтетичних чи природних матеріалів – один із важливих пост-синтетичних підходів для одержання ієрархічних цеолітів [4, 5, 12-16], що використовується для синтезу цеоліту ITQ[4, 5, 14, 16], чи ITQ-6[4, 5, 13, 15]. Процедура включає «розсування» або свелінг шарів розчином ПАВ з подальшою обробкою ультразвуком (при цьому відбувається розупорядкування шарів цеоліту) та видаленням темплату. Збереження цеолітної структури досягається піларуванням шаруватих прекурсорів. Прекурсор цеоліту обробляють тетраетоксисиланом, а утворені при його гідролізі аморфні стовпчики (пілари) перешкоджають спіканню цеолітних шарів при прожарюванні. Застосування даного методу дозволяє отримати цеоліти зі значеннями поверхні до 700 м<sup>2</sup>/г, проте кількість відомих на сьогоднішній день шаруватих цеолітів природного та синтетичного походження незначна. Однак, у випадку ITQ-2, особливість будови цеоліту, а саме, синусоїдальної системи каналів, навіть за відносно високих значень зовнішньої поверхні, велика частка каталітичних центрів не доступна для реакції [17].

Запропоновано новий метод одержання ієрархічних цеолітів, який об'єднує описані вище. Він полягає у отриманні шаруватих матеріалів при дегермануванні цеоліту UTL з його подальшим піларуванням чи розшаруванням [18]. UTL не є шаруватим, проте видалення германію з D4R-фрагментів відбувається у межах елементарних комірок таким чином, що утворюються силікатні шари цеоліту IPC-1P [19]. Для запобігання спікання цеолітних шарів проводять піларування утворених шарів, після чого темплат видаляють з цеолітного зразка.

Більша частина «прямих» методів синтезу ієрархічних цеолітів вимагає використання спеціально синтезованих темплатів, які поділяють на 2 групи – «жорсткі» та «м'які». Прикладом «жорстких» темплатів є вуглецеві матеріали, (зокрема, вуглецеві нанотрубки [18]). Кристалізація цеолітів відбувається у їх порожнинах та на зовнішній поверхні таких темплатів.

«М'які» темплати - органічні молекули, основною властивістю яких є здатність у водному розчині утворення міцел та самоорганізації, а ріст цеолітного кристалу відбувається у просторі, обмеженому гідрофільною частиною міцели. Додатковою перевагою м'яких темплатів є можливість додатково сприяти утворенню певної цеолітної фази (структуро-спрямовуюча роль). [18-21] (біфункціональні темплати або Gemini-ПАР ). До даної групи темплатів можна віднести органосилани, ЦТА<sup>+</sup> та полімери (наприклад, полівініловий спирт).

Використання «м'яких» є перспективним методом отримання ієрархічних цеолітних матеріалів [ 22, 23]. Синтез таких темплатів є дешевшим в порівнянні з вуглецевими нанотрубками, для окремих цеолітних зразків значення зовнішньої поверхні досягає значень 630 м<sup>2</sup>/г, а об'єму мезопор – 1,5 см<sup>3</sup>/г [4, 5, 24] .

Органічні полічетвертинні солі (Gemini-ПАР) містять гідрофобні ділянки (алкільні ланцюги, що містять більше 8 атомів вуглецю) та гідрофільні (2 та більше четвертинних атомів Нітрогену, що з'єднані між собою алкільними ланцюгами ( довжиною 4 – 6 атомів вуглецю)) [4, 5, 8, 19, 24, 25]. Кристалізація цеоліту відбувається на гідрофільних ділянках, які виконують структуро-спрямовуючу (темплатуючу) роль[4, 5, 26]. Гідрофобні фрагменти, зазвичай в типовому Gemini-ПАВ наявні один чи два, рідше 3 [27], обмежують ріст кристалу в одному чи декількох кристалографічних напрямках.

Використання як структуро-спрямовуючого агенту органічної речовини зі структурою C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (C<sub>22-6-6</sub>) дозволило отримати цеоліти зі структурою MFI та морфологією наношарів товщиною 2 нм (що є близьким до розміру елементарної комірки цеоліту), які характеризуються високою термічною стійкістю [28]. Висока зовнішня поверхня та доступність кислотних центрів дозволяє проявляти високу каталітичну активність для реакцій молекул з кінетичним радіусом більше 1нм, хоча концентрація кислотних центрів в таких матеріалах менша в порівнянні з мікропористими

ізоструктурними аналогами. Також перевагою є те, що дезактивація при високотемпературних процесах відбувається повільніше [29].

Залежно від потреб та способу подальшого модифікування можливе отримання впорядкованих [4, 5] та неупорядкованих [4, 5] наночарів цеоліту MFI. Піларування проводять за потреби надання стабільності шару від спікання, з одержанням впорядкованих наночаруватих матеріалів [4, 5, 19, 30]. Після видалення темплату одержують впорядковані наночаруваті «етажерки». Ультразвукова обробка цеолітів призводить до розупорядкування цеолітних наночарів, при прожарюванні яких утворюються цеоліти з хаотично впорядкованими один по відношенню до іншого [4, 5, 8].

Окрім ССА  $C_{22-6-6}$  чи  $C_{16}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$  ( $C_{16-6-6}$ ),  $C_{18}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$  ( $C_{18-6-6}$ ) [4, 5, 8, 19, 29], що переважно використовують для одержання цеолітів MFI з морфологією наночарів, подібні матеріали були синтезовані при використанні ряду інших структурно-спрямовуючих агентів [4, 5, 30, 31]. При цьому, використовувались ССА як з різною кількістю четвертинних атомів Нітрогену [30], так і різною довжиною гідрофобного «хвоста» (14 – 22 атоми вуглецю [4, 5, 30, 32]). Особливістю таких сполук є наявність в їх структурі виключно алкільних ланцюгів. Окрім алкільних, ряд темплатів, які містили діазобіциклооктанові [33] чи 1,3-ди-N-метилпіперидинопропанові [4, 5, 34] фрагменти в структурі молекули ССА, в певному діапазоні концентрацій сприяли утворенню наночарів цеоліту MFI. Окрім наночарів, були одержані й наногубки цеоліту MFI [4, 5, 35, 36]. Синтез наногубок проводили в слаболужному середовищі з використанням як затравок зерен «звичайного» алюмосилікатного цеоліту MFI.

Одержано цеоліти структурного типу MOR [4, 5, 34] з алюмосилікатних середовищ за великих концентрацій алюмінію у реакційній суміші. Кристалізація цеолітів MOR з морфологією наночарів або наностержнів залежить від структури гідрофільної частини ССА. ССА, що містили 2 четвертинних атоми азоту використовуються при одержанні наночарів.

Формування наношарів MOR, як і в MFI [4, 5, 31] відбувається за рахунок «проникання» молекули в цеолітний каркас. Рісту кристалу та формування частинок у формі стержнів досяглось за рахунок збільшення довжини гідрофільної частини темплату, а також кількості четвертинних атомів нітрогену, а локалізація CCA відбувається виключно на зовнішній поверхні кристалу цеоліту.

Такі цеоліти як CHA[4, 5] [31], FAU [4, 5, 31], MTW [4, 5, 37]; MRE [4, 5, 37, 38] , BEA[4, 5, 39] [37-40] синтезуються з використанням різноманітних CCA. При цьому для синтезу цеолітів MTW, MRE, BEA зазвичай використовуються полічетвертинні солі, гідрофільна частина яких містить фрагменти п,п'-ксилідену та 1,3-ди-(4-N-метилпіперидино)-пропану[4, 5] [37-40]. При використанні вказаної групи CCA, збільшення концентрації  $Al^{3+}$  в PC, сприяє формуванню однієї з трьох цеолітних структур: MRE  $\rightarrow$  MTW  $\rightarrow$  BEA [4, 5] [37]. Структура темплату, в першу чергу довжина та заряд гідрофільної частини, суттєво впливають на морфологію одержаних частинок, зокрема при використанні CCA, які містять 4, 6 або 8 четвертинних атомів Нітрогену утворюють цеолітні матеріали, які представляють собою наночастинки розміром 15 – 20 нм, агломеровані у вигляді губок, а використання двохзарядних CCA для синтезу цеоліту BEA, як і у випадку MOR сприяють кристалізації цеолітних наношарів [4, 5, 41].

«Ієрархічні» цеоліти характеризуються співрозмірною, так і меншою за «звичайні» ізоструктурні аналоги каталітичною активністю в процесах за участю молекул з кінетичним діаметром менше 1 нм, хоча в процесах за участю великих молекул конверсія значно більша. Наприклад, порівняння каталітичної активності ієрархічних та «звичайних» аналогів цеоліту TS-1 в процесі окиснення 1-гексену вказує на перевагу останніх. Однак, каталітична активність «неієрархічного» аналога суттєво зменшується при збільшенні розміру субстрату, наприклад, у випадку циклогексену [4, 5, 7, 41-46], і, особливо, циклооктену [7], (для циклооктену не перевищує 1%). У випадку

«ієрархічного» цеоліту MFI значення конверсії для вказаних субстратів менші, в порівнянні з 1-гексеном, однак, суттєво вищі в порівнянні з «неієрархічним» аналогом.

Окрім того, для ієрархічних цеолітів характерна висока стабільність в високотемпературних процесах. Наприклад, у процесі перетворенні метанолу в вуглеводні зменшення конверсії метанолу до 70% для ієрархічного цеоліту дезактивація спостерігається після 17 – 20 днів безперервної роботи [8], в той час як, «об'ємний» цеоліт дезактивується після 5 днів безперервної роботи каталізатора, досягаючи вказаних значень конверсії метанолу

### **1.3 Процеси гідроізомеризації.**

Ізомеризація лінійних вуглеводнів – один з методів підвищення октанового числа, і відповідно якості бензину [47]. Даний процес призводить до перетворення лінійних вуглеводнів в розгалужені, що у двигунах внутрішнього згорання призводять до утворення вторинних та третинних радикалів, що є більш стійкими до детонування.

Широкого розповсюдження набув процес гідроізомеризації лінійних вуглеводнів [48]. Особливістю даного процесу є його проведення у атмосфері відновника (водню), що забезпечує як відновлення утворених в процесі реакції вуглеводній, так і забезпечити повне чи часткове відновлення оксигенвмісних та ароматичних сполук. Одним з подібних процесів є перетворення бензолу в метилциклопентан [49, 50], при якому відбувається відновлення бензолу до циклогексану та його подальша гідроізомеризація [51].

#### **1.3.1 Каталізатори гідроізомеризації**

Каталізатори, необхідні для даного процесу, можуть відрізнитися за складом із системами, необхідними для реакції гідроізомеризації, слід зазначити, що їх активність визначає вихід n-алканів. Деякі, що містять кислотні центри Бренстеда, можуть бути додатково використані для процесів



відновлення[52, 53]. Процес гідроізомеризації використовують для перетворення прямих алканів у відповідні ізомери. Ця реакція збільшує октанове число (тобто індекс стиснення) кінцевого продукту. Беручи до уваги достатню кількість сировини циклогексану, як проміжного продукту нафтопереробки, можна констатувати, що бензин високого класу можна отримувати шляхом додаткової вторинної переробки. Деталі про представлено метод гідроізомеризації для алканів.

Вуглеводні бензину та дизельного палива є ключовими продуктами, які зазвичай утворюються в процесі модернізації. Ці вуглеводні в основному є прямими ланцюгами алканів і тому мають низьке октанове число (антидетонаційний показник). Процес гідроізомеризації перетворює їх у відповідні ізомери з кращими паливними властивостями. Наприклад, октанове число n-октану становить 15, але збільшується до 109,6 і 100 після гідроізомеризації до 2,2,3-триметилпентан і 2,2,4-триметилпентан. Аналогічно, n-гексан має октанове число 26, але його можна підвищити до 93.4 після процесу гідроізомеризації[54]. Іншим важливим питанням є те, що метод ізомеризації виключає додавання тетраетилсвинцю, оксигенатів та ароматичних речовин, які після згоряння в автомобільних двигунах виробляють канцерогенні забруднювачі[55-57].

Цеолітні каталізатори - це матеріали, які в основному використовують для процесу гідроізомеризація сьогодні. Наприклад, Вейз та ін. [58] показали, що система каталізатора ZSM-5 може бути використовуються для отримання високоякісних бензинових алканів з арахісового та кукурудзяного масел або каучукового латексу, реакція залежить від селективності форми цеоліту. Дослідження за Milne [59] аналогічно повідомили про виробництво бензину преміум-класу з високою селективністю з водоростей та рослинні олії шляхом каталітичної конверсії в системах HZSM-5. Ефективність каталізатора каталізатора залежала від форми та кислотних властивостей, при цьому матеріал має середні пори і помірна кислотність дає найбільш перспективну

конверсії та селективності алкану. Хабер та ін. [60] останнім часом продемонстрували, що алкани C7 – C15 можна отримати з вуглеводів, що утворюються шляхом перетворення біомаси. Біфункціональний каталізатор (Pt / SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) було використано, і загальний процес включав як зневоднення, так і гідрування. Джонс та колеги [61] задокументували дослідження отримання легкого і більш важкого вуглеводневого палив з біомаси за рахунок поєднання піролізу з гідрокрекінгом та гідроочищенням. Типові модифіковані каталізатори, такі як цеоліти, продемонстрували оптимальні показники в цих процесах тому дуже бажані. Завдяки одновимірній системі з низькою пористістю MOR було досягнуто одержання більш легких алканів (тобто бензинового ряду). З іншого боку, великі пори багатовимірних цеолітів, таких як BEA дає можливість виробляти більш важкі фракції (тобто дизельний діапазон) з досить високою селективністю. Бурігтер та ін. [62], Корм та ін. [63], Бурігтер та колеги [64] та Лойхланд та співробітники [65] продемонстрували виробництво дизельного палива з різних видів біомаси за допомогою Фішера – Тропша і пов'язані з цим способи газифікації / піролізу як можливий варіант. Вибірковість реакції залежала від тип каталізатора, умови реакції в поєднанні.

З різних літературних джерел виявили успішну трансформацію алканів до бензинових та дизельних алканів через ряд каталітичних шляхів. Однак, щоб забезпечити продуктивність пального, утворені алкани додатково модернізуються до відповідних ізомерів шляхом гідроізомеризації. Процес зазвичай проводять при дуже високому тиску водню, хоча останні дослідження показали, що його можна досягти при атмосферному тиску в лабораторіях. Необхідний каталізатор повинен бути функціональним (тобто містити кислотні і металеві функціональні групи). Металеві (наприклад, Pt і Pd, Ni) групи здійснюють дегідрування та гідрування n-алкану та ізоалкену на початковій та кінцевій стадіях процесу, відповідно. Ділянки кислотності Бренстеда (як правило, від цеолітів) генерують іони карбенію та забезпечують їх ізомеризацію в проміжних етапах [66–71].

Основна відмінність між двома видами сировини - це природа n-алканів та природа отрути каталізатора. У нафтовій сировині отруйні сполуки зазвичай містять сірку, азот та кисень, органічні сполуки. З іншого боку, сировина на основі біомаси може містити розумні кількості пилових частинок, оксигенати і велику кількість води. Ці отрути повинні бути ретельно визначені та усунені для більш тривалого часу та ефективності каталізатора. Сировина для перетворення біомаси швидше містять дизельний ряд алкани, тоді як сировина на основі нафти складаються в основному з легших бензинових сполук. Таким чином, на нафтопереробних заводах гідроізомеризація розглядається лише як альтернатива метод модернізації бензину, але сфера розширення. Дослідники включають модернізацію дизеля. Для досягання бажаного перетворення та вибірковість для будь-якого однорозгалуженого або багаторозгалуженого ізомеру, каталізатор повинні бути розроблені з балансом між металевими ділянками і кислотними. Помірна кислотність і низьке завантаження металу завжди бажані. Цеолітові матеріали повинні мати достатню пористість, щоб дозволити дифузії всередину і назовні вищі алкани. Парк та Ім [72] показали кислотність деяких Pt (0,5 мас.%) модифікованих цеолітів для ефективності гідроізомеризації гексадекана. Матеріали, такі як Pt-модифікований ZSM-22, ZSM-5 та H- $\beta$  в основному дають крекінг-продукти в наслідок сильної кислотності, тоді як модифіковані системи Al-MCM-41 та H-Y з помірною кислотністю дають кращу селективність до ізомерів. Вони з'ясували, що Pt / Al-MCM утворює найбільш перспективна система, що забезпечує вибірковість до 88,9%. Селективність каталізатора до утворення 2-метилалканів показує значну часткову взаємодію вихідного лінійного алкану та розгалужених сполук із цеолітом для посилення десорбції. Більші n-алкани (> 12 вуглець) в основному показали, що адсорбція із центральним атомом вуглецю виступала головним моментом розгалуження. Дельдарі [73] показав найбільш підходящі цеоліти для гідроізомеризації, що володіють унікальними властивостями. В них повинні бути збалансовані композиційні та структурні властивості. Кислотні та металеві

ділянки повинні бути врівноваженими, середнього розміру пор, гарною дисперсією металу та рівномірно розподіленими помірними ділянками кислотності Бренстеда. Цеоліти із середнім розміром пор і низькою кислотністю, чому сприяють метали (наприклад, Pt або Pd), є перспективними кандидатами для дизельних сполук. Останнім часом Мартенс та ін. [74] виявили природу та доступність металевих цеолітових ділянок, які впливають на активність ієрархічних та звичайних цеолітів. Pt/H-ZSM-22, із співвідношеннями Si / Al 50 і 38 відповідно, під час гідроізомеризації пристану та нонадекану, з поліпшеним середньо кислотною системою пор, що дають посилену активність та виняткову селективність ізомерів. Було помічено, що незалежно від того, був каталізатор звичайним чи ієрархічним, конверсія н-алкану лінійно зростала з температурою. Однак більш високі конверсії були досягнуті з останнім каталізатором при більш низьких температурах. Наприклад, при 220 °C конверсія н-алкану становила ~ 100%, але лише 10% з звичайним матеріалом. Ізомери та вихід крекінгу аналогічно залежали від природи сировини. Оптимальні значення 82%, 93% та 50% були отримані за допомогою ієрархічного каталізатора з н-декану, н-нондекану та пристану порівняно з 65%, 90% та 40%, знайденими із звичайним каталізатором. З іншого боку, н-декан демонструє однакову селективність до утворення більш легких крекінгових сполук незалежно від типу каталізатора. Вторинні крекінгові продукти (C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub>) отримували з н-нонадеканом над звичайним каталізатором, тоді як безперервний процес крекінгу протікав з пристаном, отримуючи переважно види C<sub>3</sub> та C<sub>4</sub>. Однак ієрархічний матеріал давав рівномірні продукти крекінгу з усіма сполуками. Останній каталізатор показав кращі показники, як каталізатор ізомеризації н-алканів дизельного ряду, з покращеною активністю для більш тривалої ланцюга довжини [71,75-77].

## 1.4 Висновки до розділу

Традиційні цеоліти є ефективними каталізаторами процесів за участю «невеликих» молекул. На сьогоднішній день важливим завданням є отримання молекул зі значною кількістю функціональних груп, так званих «об'ємних» молекул.

Каталітична активність традиційних цеолітів суттєво падає зі збільшенням розміру молекули субстрату. Це пов'язано з т.зв. молекулярно-ситовим ефектом в цеолітах.

Зважаючи на вищесказане, важливим етапом в розробці ефективних каталізаторів є створення цеолітів з високою доступністю каталітично-активних центрів. Такі цеоліти мають назву «ієрархічні».

Ієрархічні цеоліти одержують двома шляхами: пост-синтетичною обробкою «традиційних» цеолітів, або прямий гідротермальний синтез. При використанні методів пост-синтетичної обробки відбувається утворення дефектних мезопор шляхом часткового видалення алюмінію (деалюмінівання) чи кремнію з кристалічної ґратки цеоліту. Більша частина «прямих» методів синтезу ієрархічних цеолітів вимагає використання спеціально синтезованих темплатів, які поділяють на 2 групи – «жорсткі» та «м'які»

Ізомеризація лінійних вуглеводнів – один з методів підвищення октанового числа, і відповідно якості бензин.

Широкого розповсюдження набув процес гідроізомеризації лінійних вуглеводнів. Особливістю даного процесу є його проведення у атмосфері відновника (водню), що забезпечує як відновлення утворених в процесі реакції вуглеводній, так і забезпечити повне чи часткове відновлення оксигенвмісних та ароматичних сполук. Для гідроізомеризації найчастіше використовують цеолітні каталізатори. Для досягання бажаного перетворення та вибірковість для будь-якого однорозгалуженого або багаторозгалуженого ізомеру, каталізатор повинні бути розроблені з балансом між металевими ділянками і кислотними. Помірна кислотність і низьке завантаження металу завжди бажані.

## Розділ 2. Об'єкти, методики та методи дослідження

### 2.1 Методики синтезу структурно-спрямовуючих агентів

Синтез ієрархічних цеолітів проводили за модифікованою методикою, що полягає у використанні полічетвертинних амонійних солей, т.зв., “Gemini”-ПАР (Помилка! Джерело посилання не знайдено.), як структуро-спрямовуючих агентів (ССА). Одержання ССА1 – ССА3 проводили за модифікованими методиками, детально описаними у [8, 9].

**ССА 1.** До 0,5 моль 1,3-ди-(4-N-метилпіперидино)-пропану в розчині ацетонітрил — бензол (1:1) додавали 1 моль октадецилброміду. Реакційну суміш перемішували за температури 80 °С протягом 2 діб, осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим етером та сушили з використанням роторного випаровувача. Одержано 0,35 моль SDA1 (вихід 75%).

**ССА2.** 3 моль N, N, N', N' –тетраметил-1,6-діаміногексану розчиняли в суміші ацетонітрил – 1,4-діоксан (1:1) і по краплях доливали 1 моль бромгексадекану розчиненого у 250 мл суміші розчинників ацетонітрил – 1,4-діоксан (1:1). Реакційну суміш витримували при перемішуванні протягом 1 доби за температури 80 °С, охолоджували, випаровували, осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим етером і висушували. Одержано ~ 0,62 моль C<sub>16-6</sub> (62%). На другій стадії 0.5 моль C<sub>16-6</sub> та 0.25 моль N, N, N', N'–тетраметил-1,6-діаміногексану розчиняли в суміші ацетонітрил – діоксан (1:1), нагрівали за температури кипіння та витримували протягом 24 годин. Суміш випаровували, а утворений осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим етером і висушували. Одержували 0,2 моль ССА2 (вихід 80%).

**ССА3.** Синтез ССА складався 2 стадій. На першому етапі, 1 моль диметиламіногексадециламіну розчиняли в суміші ацетонітрил – 1,4-діоксан (1:1) і по краплях доливали до розчину 3 моль 1,4-ди-(хлорметил)-бензолу у 250 мл розчину ацетонітрил – 1,4-діоксан (1:1). Реакційну суміш витримували

при перемішуванні протягом 1 доби за температури 80 °С, охолоджували, концентрували на роторному випаровувачі, осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим етером і висушували. Одержано ~ 0,7 моль C<sub>16-Ph</sub> (70%). На другій стадії 0.5 моль C<sub>16-Ph</sub> та 0.25 1,3-ди-(4-N-метилпіперидино)-пропану у 1,4-діоксані перемішували за температури кипіння розчинника протягом доби. Утворений осад фільтрували, промивали МТБЕ та сушили.. Вихід продукту 0,17 моль ( 68%).

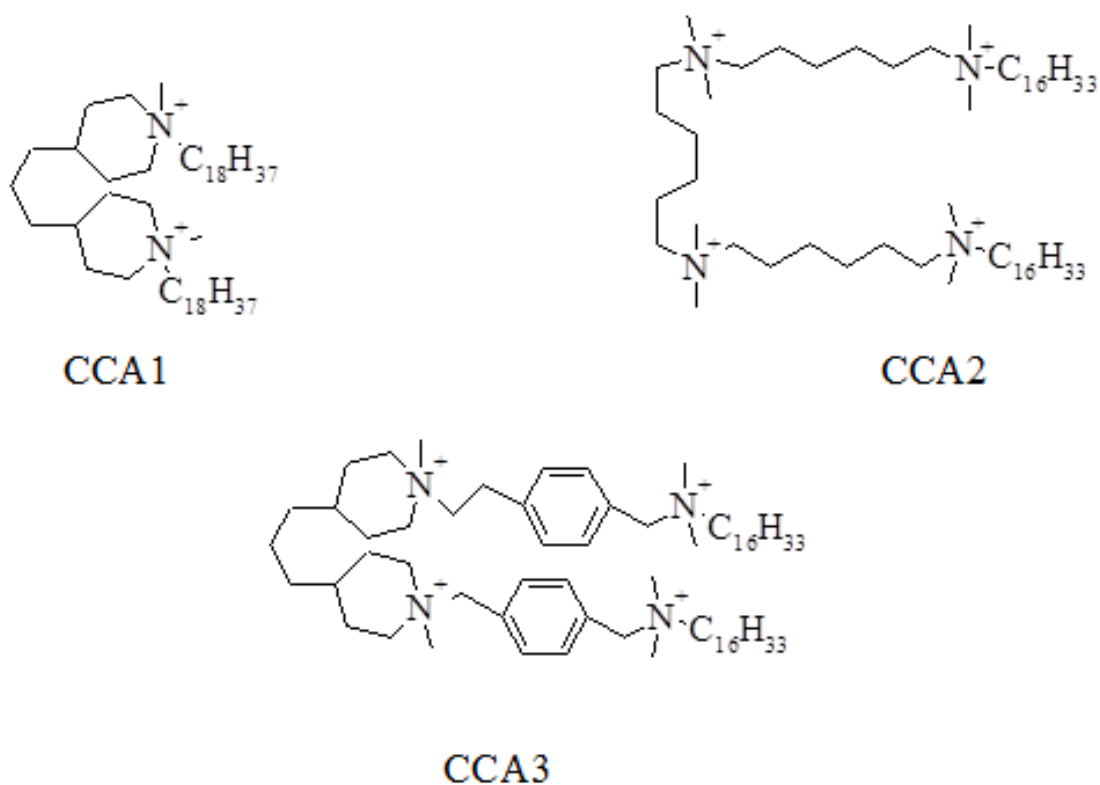


Рис.2.1 Структурні формули SSA1-3

## 2.2 Методики одержання цеолітів

**Синтез цеолітів структурного типу BEA, MOR, MFI.** Розраховану кількість гідроксиду натрію і органічного SSA 1 – 3 розчиняли в воді. До реакційної суміші додавали Al-ізопропоксид. До РС додавали додаткову кількість етилового спирту. РС завантажували в сталеві автоклави, оснащені герметичними тефлоновими стаканами, що унеможливають контакт РС з зовнішнім середовищем. Гідротермальну обробку РС проводили протягом 7 –

26 днів при температурі 150 °С та перемішуванні, що здійснювалось шляхом перевертання автоклавів. Після проведення гідротермальної обробки РС вивантажувалась з автоклава, а осад, що утворився, фільтрували, промивали тричі дистильованою водою, етиловим спиртом та сушили при 100 °С протягом години. Для видалення ССА, свіжесинтезований цеоліт прожарювали при температурі 600 °С протягом 5 годин, швидкість нагрівання зразків 5 °С/хв.

Для одержання BEA, MOR, MFI використовувались ССА 1-3 відповідно.

**Одержання Ni-вмісних цеолітів.** Ni-вмісні цеоліти BEA, MOR, MFI одержані шляхом просочення. Н-форму досліджуваного каталізатора висушували при 200 °С протягом ночі, потім до зразків додавали 2 – 3 мл розчину, що містить  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0,7% мас. в розрахунку на NiO. Цеоліти сушили при 100 °С протягом ночі та прожарювали при 500 °С.

### 2.3 Дослідження фізико-хімічних властивостей одержаних цеолітів

**Рентгенофазовий аналіз (РФА).** Фазовий склад одержаних цеолітних матеріалів визначали на рентгенівських дифрактометрах «D8 ADVANCE» («Bruker») та ДРОН 3М з  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням ( $\lambda = 1,542$  нм) в діапазоні кутів  $2\theta = 3^\circ - 45^\circ$  з кроком  $2\theta = 0,03^\circ$  та накопиченням сигналу протягом 0,5 – 3 сек/крок. Положення піків визначали з точністю  $2\theta = 0,03^\circ$  з врахуванням неточності юстирування приладу, що визначалось за положенням внутрішнього еталону (кремній з періодом ґратки  $a = 0,54307$ ).

**Адсорбційний метод.** Використовували аналізатор пористих матеріалів «Sorptomatic-1990». Структурні властивості одержаних цеолітів досліджували об'єметричним методом адсорбції азоту при 77 К. Ізотерми адсорбції представлені у роботі як залежності об'єму адсорбату ( $V_{\text{ads}}$ ), який поглинуто зразком від відносного тиску його парів ( $p/p_s$ ). Для обробки одержаних ізотерм адсорбції використано двочленне рівняння Дубініна-Радускевича з ТОЗМ. Розподіл мікропор за радіусом визначали методом Satio–Foley [52]. Величини зовнішньої поверхні одержаних ієрархічних зразків розраховували з



використанням методів t-plot [53] та  $\alpha_s$ . Питома поверхня зразків розраховувалась за рівнянням Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) [54], а розподіл мезопор за розмірами – Барнетта-Джонейра-Халенди (ВН) [55].

**Метод електронної мікроскопії.** Морфологію одержаних зразків вивчали з використанням скануючих електронних мікроскопів Carl Zeiss NVision 40 та MIRA3 (TESCAN, USA). Зйомку здійснювали без попереднього напилення провідних матеріалів на поверхню зразку.

**Елементний аналіз.** Якісний та кількісний елементний аналіз досліджували з використанням методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії на приставках Oxford X-max 80mm<sup>2</sup> для скануючих електронних мікроскопів Carl Zeiss NVision 40 та MIRA3 (TESCAN, USA), а також Link systems РЭММА-202М (Selmi, Україна) при прискорюючій напрузі 1 – 30 кВ та методами хімічного аналізу.

Для алюмосилікатних цеолітів хімічний аналіз проводили за методиками, описаними в [56]. 0,1 г Цеолітного зразку змішували з 2 г суміші тетраборат натрію : бура (3 : 2) нагрівали у платинову тиглі при 1000 °С протягом 2 години, після чого одержаний розплав охолоджували, доливали 10 – 20 мл концентрованої соляної кислоти (густина 1,19 см<sup>3</sup>/г) та кип'ятили допоки вуглекислий газ не переставав виділятись. Воду випарювали з розчину та процедуру нейтралізації соди повторювали 2 рази. Твердий залишок сушили при 110 °С змочували невеликою кількістю концентрованої соляної кислоти та додавали 40 мл дистильованої води, утворений осад кремнієвої кислоти відфільтровували на беззольному фільтрі. Осад промивали 2 рази розчином 2М соляної кислоти, фільтрат збирали в плоскодонну мірну колбу об'ємом 100 мл та доводили до мітки розчином соляної кислоти вказаної концентрації та аналізували на присутність алюмінію та цирконію

Вміст оксиду кремнію визначали гравіметрично. Беззольний фільтр з кремнієвою кислотою озольали при 150 °С та прожарювали про 1000 °С до постійної маси. .

Вміст алюмінію визначали комплексометрично з використанням індикатора ксиленолового оранжевого як індикатора [56]. Аліквоту (10 мл) розчину, який аналізувався, розбавляли 150 – 200 мл дистильованої води та додавали 1 мл 0,05 М розчину трилону Б. Одержаний розчин кип'ятили протягом 3 – 5 хвилин, після чого додавали аміак до досягнення рН = 2. До гарячого розчину додавали 20 мл ацетатного буфера (рН = 2) та 1 мл 0,05% розчину ксиленолового оранжевого. Розчин набував світло-жовтого забарвлення. Надлишок ЕДТА титрували 0,00425 М розчином сульфату цинку до переходу забарвлення розчину в світло-рожевий колір. До розчину додавали 10 мл 0,04% водного розчину фториду натрію та кип'ятили протягом 5 хвилин до переходу забарвлення у світло-жовтий колір. При цьому руйнується комплекс, утворений ЕДТА та іонами  $Al^{3+}$ . Надлишок ЕДТА титрували 0,00425 М розчином сульфату цинку. Визначення повторювали 3 рази, похибка визначення  $\pm 0,1$  мл. Концентрацію алюмінію визначали на основі другого титрування за формулою:

$$\eta_{Al} = \frac{0,00425 \cdot V_{ZnSO_4} \cdot 0,1}{0,01}$$

$V_{ZnSO_4}$  - об'єм сульфату цинку, який використано для титрування ЕДТА, «вивільненого» після обробки аліквоти фторидом натрію, л; 0,01 - об'єм аліквоти, л; 0,00425 – мольна концентрація розчину сульфату цинку; 0,1 - загальний об'єм досліджуваного розчину, л.

**Термопрограмована десорбція аміаку (ТПДА).** Для методу ТПДА зразок активували при температурі 500 °С в потоці гелію протягом 30 хв. (швидкість нагрівання 15 °С/хв), охолоджували до температури 100 °С і насичували аміаком протягом 20 хв. Фізично сорбований аміак видаляли продувкою гелієм протягом 30 хв., після чого вивчали десорбцію аміаку при нагріванні в діапазоні 100 – 500 °С в потоці гелію. Положення піків максимумів десорбції аміаку визначали хроматографічно (ЛХМ-80, детектор по

теплопровідності), а загальний вміст і швидкість виділення аміаку – титруванням розчином НС1 з концентрацією 1 ммоль/л з використанням автоматичної титрувальної бюретки.

**Метод адсорбції спектральних зондів з ІЧ-спектроскопічним контролем.** Кислотні властивості одержаних цеолітів досліджували методами адсорбції піридину, дейтероацетонітрилу-Д6 та 2,6-ді-*терт*-бутил-піридину як спектральних зондів з ІЧ-спектроскопічним контролем. Піридин та дейтероацетонітрил-Д6 використовували для визначення сили та концентрації кислотних центрів Бренстеда та Льюїса, а 2,6-ді-*терт*-бутил-піридин для визначення їх вмісту на зовнішній поверхні кристалу цеоліту. ІЧ спектри отримували за допомогою Фур'є ІЧ-спектрометра «Spectrum One» (Perkin-Elmer) в діапазоні 1250 – 4000 см<sup>-1</sup>.

Таблетки площею 0,000064 м<sup>2</sup> і масою 1 – 9 мг пресували з досліджуваних зразків без зв'язуючої речовини та завантажували у спеціальні тримач, розрахований на 4 зразка. В подальшому останні завантажували у спектральну кювету та активували зразки в вакуумі при 430 – 450 °С протягом 1 години та реєстрували ІЧ-спектри вакуумованих зразків. Адсорбцію спектрального зонду при температурі 423 К проводили протягом 30 хвилин. Для визначення сили кислотних центрів одержаних цеолітів проводилась десорбція спектрального зонду при температурах 373 К, 423 К, 473 К, 523 К, 573 К, 623 К, 673 К, 723К протягом 30 хвилин, після чого реєстрували ІЧ-спектри. Спектри пропускання конвертували у спектри поглинання з використанням програми Spectrum v.5.3. Концентрацію кислотних центрів за піридином та 2,6-ді-*терт*-бутил-піридином та ацетонітрилом розраховували за методикою, описаною [57]. Загальна формула для розрахунку концентрації кислотних центрів:

$$C_{\text{ЛКЦ}} = \frac{I_{1452} \cdot 0,0064}{\varepsilon_{\text{Л.К.Ц}} \cdot t}$$

$$C_{\text{БКЦ}} = \frac{I_{1548} \cdot 0,0064}{\varepsilon_{\text{Б.К.Ц}} \cdot m},$$

де  $C_{\text{ЛКЦ}}$ ,  $C_{\text{БКЦ}}$  – концентрації кислотних центрів Бренстеда та Льюїса, мкмоль/г; 0,0064 – площа таблетки зразку, см<sup>2</sup>;  $I_{1548}$ ,  $I_{1451}$  – інтегральна інтенсивність смуг поглинання 1531 та 1548 см<sup>-1</sup> (кислотні центри Бренстеда) та 1446 – 1472 см<sup>-1</sup> (кислотні центри Льюїса),  $\varepsilon_{\text{БКЦ}}$ ,  $\varepsilon_{\text{ЛКЦ}}$  – коефіцієнт екстинції с.п. при 1531 та 1548 см<sup>-1</sup> та 1446 – 1472 см<sup>-1</sup>, який приймали рівним для с.п. у діапазоні 1447 – 1470 см<sup>-1</sup>,  $\varepsilon = 2,22$  г/см<sup>2</sup>, с.п. 1531 см<sup>-1</sup> та 1548 см<sup>-1</sup>,  $\varepsilon = 1,67$  г/см<sup>2</sup> [57].

Для дослідження кислотних властивостей методом термопрограмованої десорбції аміаку (ТПДА) зразки активували при температурі 500 °С в потоці гелію (50 мл/хв) протягом 30 хвилин зі швидкістю нагрівання 15 °С/хв, потім охолоджували до температури 100 °С і насичували аміаком в протягом 20 хвилин. Фізично сорбований аміак видаляли шляхом продувки гелію протягом 30 хвилин, після чого вивчали десорбцію аміаку при нагріванні в діапазоні 100 – 500 °С в потоці гелію. Залежність кількості десорбованого аміаку від температури десорбції визначали хроматографічно (ЛХМ-80, детектор по теплопровідності), а загальний вміст і швидкість виділення аміаку титруванням розчином НСІ з концентрацією 1 ммоль/л з використанням автоматичної титрувальної бюретки.

Силу кислотних центрів водневих форм ізоморфно-заміщених ієрархічних цеолітів оцінювали також за результатами титрування бутиламіном суспензій цеолітів в циклогексані з використанням розчинів індикаторів Гаммета (нейтральний червоний, метиловий червоний, *n*-диметиламінобензол, *n*-аміноазотолуол, дицианамальацетон, 1,3-дифеніл-2-пропенон, антрахінон, 4-нітротолуол і 4-нітрофторбензол) за методикою, описаною в [1].

Ізостеричні теплоти адсорбції триетиламіну на ієрархічних цеолітах розраховували за значенням тангенса кута нахилу лінеаризованих ізотерм адсорбції триетиламіну при температурах 283, 293 і 303 К в координатах  $\ln p = f(1/T)$  за методикою, описаною в роботах. Адсорбційний потенціал для

ієрархічних цеолітів був розрахований як похідна  $d\chi/dA$  з адсорбційних гілок ізотерм адсорбції азоту ( $\chi$  - кількість адсорбованої речовини,  $A = -RT \ln(p/p_s)$ )

### 2.3.1 Гідроізомеризація гексану

Зразки тестували в реакції ізомеризації н-гексану в мікроімпульсному режимі.

Ni-вмісні каталізатори (маса 0,1 г в повітряно-сухому стані, фракція 0,05-0,1 мм) попередньо відновлювали *in situ* в потоці водню з чистотою 99,99% (витрата 20 см<sup>3</sup>/хв) протягом 6 год. за температури 380 °С (швидкість нагрівання ~ 3 °/хв.). Зразки, що не містять нікель, активували протягом 1 год за таких умов (температурі і витраті газу-носія). Реакцію проводили в температурному діапазоні 20 0– 350 °С з кроком 25 °С; н-гексан дозували імпульсами по 1 мкл. Продукти реакції вловлювали при -196 °С та переносили шляхом теплового удару (~ 340 °С) для аналізу в мідну капілярну колонку довжиною 50 м та внутрішнім діаметром 0,20 мм (нерухома фаза Сквалан). Витрата газу-носія Н<sub>2</sub> для аналізу встановлювали 50 см<sup>3</sup>/хв, колонку термостатували при 50 °С. Використовували полум'яно-іонізаційний детектор, сигнал якого фіксували у вигляді хроматографічних піків хроматографічною приставкою Мультиспектр-1. Витрати водню і повітря через детектор становили 30 и 300 см<sup>3</sup>/хв. відповідно.

### 2.4 Висновки до розділу

Синтез ієрархічних цеолітів проводили за модифікованою методикою, що полягає у використанні полічетвертинних амонійних солей, т.зв., “Gemini”-ПАР (Помилка! Джерело посилання не знайдено.), як структуро-спрямовуючих агентів (ССА)

Ni-вмісні цеоліти BEA, MOR, MFI одержані шляхом просочення.

Дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих цеолітів проводили за допомогою рентгенофазового аналізу, адсорбційним методом,

методом десорбції аміаку, термопрограмованої десорбцією аміаку, методом адсорбції спектральних зондів з ІЧ-спектроскопічним контролером, також проводився елементний аналіз.

### Розділ 3. Одержання, морфологія та адсорбційні властивості ієрархічних цеолітів

#### 2.4.1 Структурно-сорбційні властивості

Ієрархічні цеоліти структурних типів MOR, MFI та BEA одержані з використанням Gemini-ПАР (CCA1 – SDA3) як структурно-спрямовуючих реагентів.

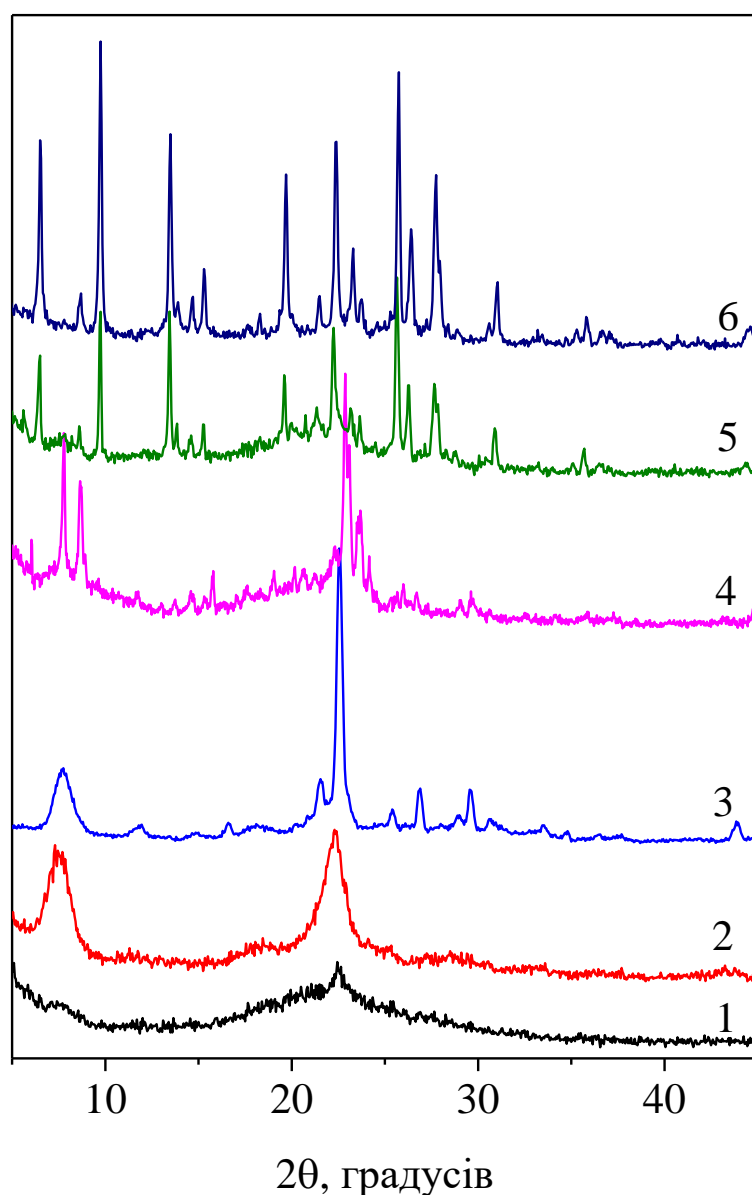


Рис. 3.1. Дифрактограми ієрархічних цеолітів. 1 – BEA-нш, 2 – BEA-нч, 3 – BEA-об’ємний, 4 – MFI-нш, 5 – MOR-нш, 6 – MOR-нп.

Дифрактограми цеолітів MOR, MFI та BEA зображені на Рис. 3.1. Всі дифрактограми містять характерні рефлекси для цих структур. Серед серії цеолітів BEA, (Рис. 3.1, зразок 3) характеризується найвищим ступенем кристалічності, а на дифрактограмі BEA-нш (зразок 1) рефлекси сильно уширені, що вказує на утворення дуже маленьких нанокристалітів. Дифрактограми цеолітів MOR та MFI також містять більш широкі рефлекси в порівнянні з мікропористими аналогами.

На Рис.3.2 та Рис. 3.3 показані ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту для досліджених цеолітових каталізаторів. Ізотерми адсорбції для всіх зразків, за винятком об'ємного BEA (0, а, зразок 3), можна класифікувати відповідно до класифікації IUPAC до IV типу, тобто матеріали з комбінованою мікро- та мезопористістю.

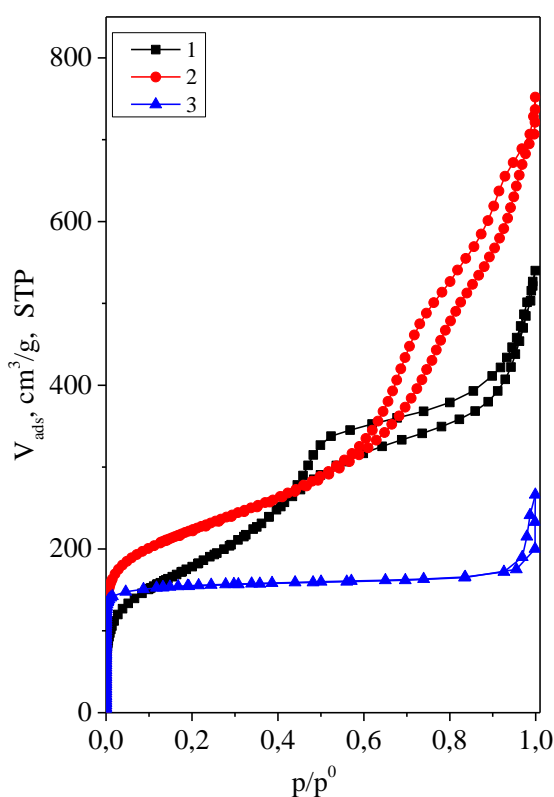


Рис. 3.2 Ізотерми адсорбції азоту  $N_2$  ієрархічних цеолітів BEA. 1 – BEA-нш, 2 – BEA-нч, 3 – BEA-об'ємний



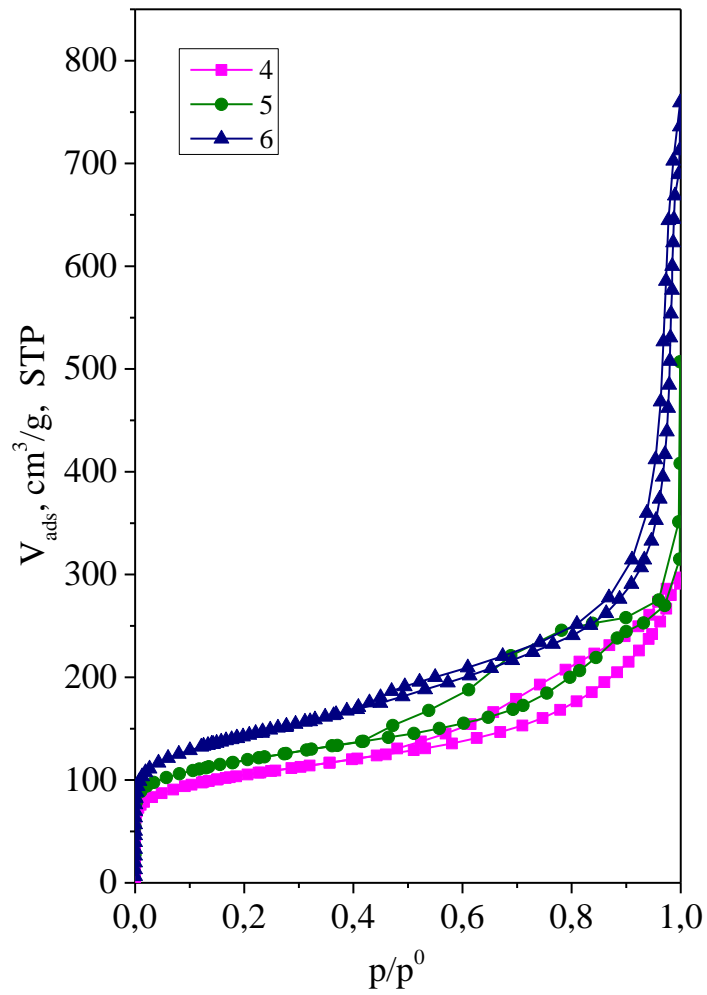


Рис. 3.3 Ізотерми адсорбції азоту  $N_2$  ієрархічних цеолітів MFI та MOR. 4 - MFI-нш, 5 - MOR-нш, 6 - MOR-нп.

Табл.3.1

Структурно-сорбційні характеристики ієрархічних цеолітів BEA, MFI та MOR

Зразок	Si/Al		$S_{\text{БЕТ}},$ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{\text{зовн}},$ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\Sigma},$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мезо}},$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мікро}},$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
	PC	Зразок					
BEA_нш	20	20	650	600	0.76	0.74	0.02
BEA_нч	20	20	810	462	1.11	0.97	0.14
BEA-об'ємний	20	20	620	18	0.28	0.05	0.23
MFI_нш	60	55	385	160	0.46	0.37	0.09
MOR_нш	13	12	430	170	0.46	0.35	0.11
MOR_нп	13	12	516	190	1.13	0.95	0.17

## 2.4.2 Кислотні властивості ієрархічних цеолітів

Цеоліт Al-MOR зі співвідношенням кремнію до алюмінію 13 характеризується високою концентрацією кислотних центрів (~ 440 мкмоль / г) і чітко вираженим максимумом при температурі до 220 ° С, що обумовлений взаємодією молекул аміаку з поверхневими силанольними групами та наявністю сильних кислотних центрів, що відповідає максимуму десорбції аміаку ~ 550 ° С, за даними ТПДА. При деконволюції кривих ТПДА елементвмісних цеолітів зі структурою BEA, використовуючи функції Гаусіан, можна виділити три максимуми десорбції аміаку, що відповідають наявності кислотних центрів різної сили, в т.ч. сильних кислотних центрів (вище 450 °С) та середньої сили (максимум десорбції аміаку в інтервалі температур 350-450 °С). У ряду ізоструктурних цеолітів BEA найбільш сильними кислотними центрами (десорбція аміаку при 375 – 380 °С для центрів середньої сили та 590 °С для сильних центрів) з найбільшою їх концентрацією (151 мкмоль/г і 20 мкмоль/г, відповідно) характеризується алюмосилікатний зразок. Загальна концентрація кислотних центрів для ієрархічного цеоліту складає 0,27 ммоль/г і є близькою до мікропористого цеоліту BEA зі співвідношенням Si /Al ~ 35 (0,3 ммоль/г).

Доступність КЦ Бренстеда (визначена за співвідношення 2,6-ДТБП/ Піридин) в цеолітах з морфологією наностержнів, наночастинок або наночастинок була значно вище (Рис.2.3) в порівнянні зі "звичайними" цеолітами. Для більшості зразків ієрархічних цеолітів MFI, BEA, MOR значна частина (20 – 70%) кислотних центрів доступна для об'ємних молекул 2,6-ДТБП.

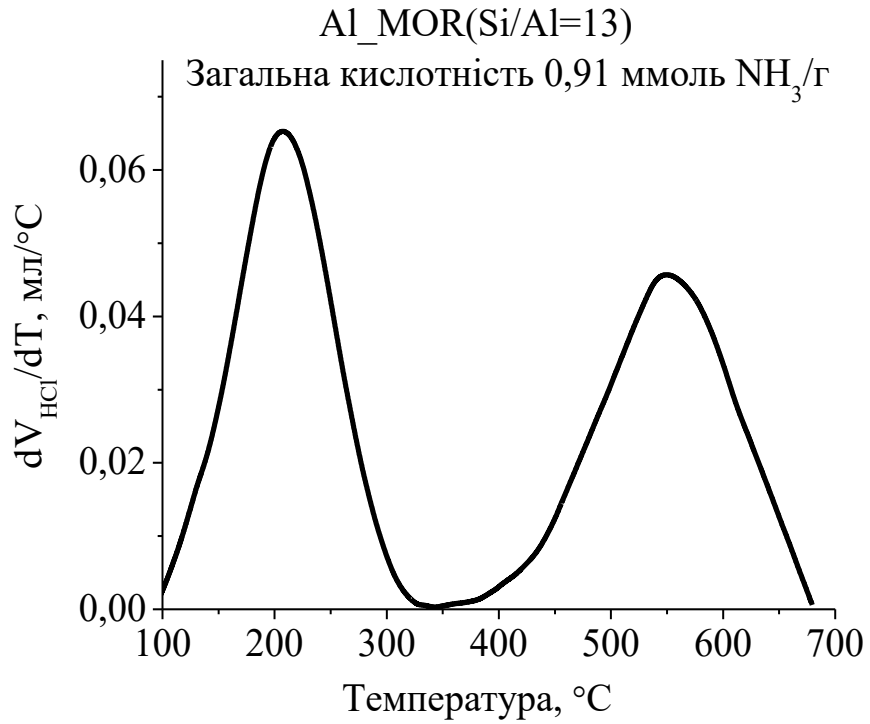


Рис. 3.4 Крива ТПДА для ієрархічного цеоліту Al-MOR

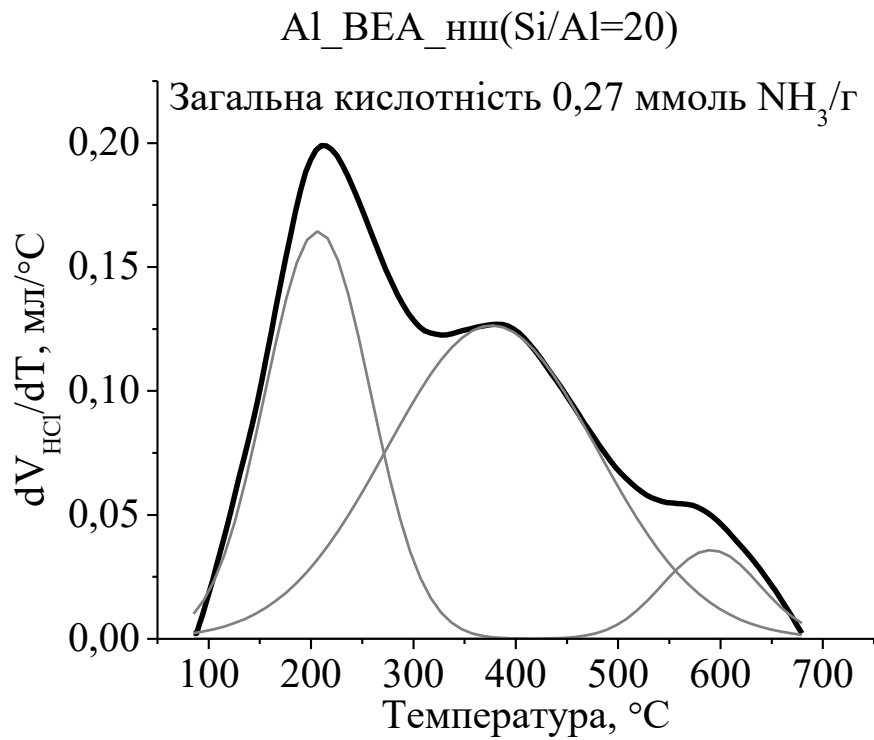


Рис. 3.5 Крива ТПДА для ієрархічного цеоліту Al-BEA

Для пояснення каталітичної активності, особливо для кислотно-основних процесів, важливим є вивчення кислотних характеристик одержаних цеолітних матеріалів. Дослідження кислотних властивостей одержаних матеріалів проводили методами адсорбції піридину та 2,6-ді-*терт*-бутилпіридину (2,6-ДТБП) з ІЧ-спектроскопічним контролем. Даний метод використовується для кількісного визначення концентрацій та типу кислотних центрів для твердих кислот різного хімічного складу. Для розрахунку концентрацій кислотних центрів використовують інтегральну інтенсивність СП в діапазоні 1445 – 1472  $\text{см}^{-1}$ , яку відносять до коливання зв'язку С–N піридину, зв'язаного з кислотними центрами Льюїса, та СП 1532  $\text{см}^{-1}$  (2,6-ДТБП) чи 1545  $\text{см}^{-1}$  (піридин) , що відносять до коливання вказаного зв'язку в протонірованому піридині чи 2,6-ДТБП (комплекси піридину з містковими гідроксильними групами – кислотними центрами Бренстеда). За рахунок більшого кінетичного діаметру (в порівнянні з піридином) адсорбція 2,6-ДТБП практично не відбувається у мікропорах цеоліту, тому даний спектральний зонд використовується для визначення концентрації кислотних центрів (в першу чергу кислотних центрів Бренстеда) на зовнішній поверхні кристалу цеоліт.

В спектрах адсорбованого піридину на алюмосилікатних цеолітах структурного типу BEA, MFI, MOR (рис. 2.8, 2.9) присутні с.п. 1445 (гідроксильні групи), 1456 (кислотні центри Льюїса, утворені  $\text{Al}^{3+}$ ) та 1545-1546  $\text{см}^{-1}$  (кислотні центри Бренстеда. Зразки 3-6 характеризуються високою часткою сильних кислотних центрів Бренстеда, утворених переважно при ізоморфному введенні в кристалічну ґратку  $\text{Al}^{3+}$ . Сильні кислотні центри Льюїса наявні у всіх зразках.

Для вказаного ряду цеолітів також характерна висока доступність кислотних центрів Бренстеда, (яку визначали як співвідношення концентрацій БКЦ, визначених за 2,6-ДТБП та піридином). Для алюмосилікатних цеолітів структурного типу BEA вона варіюється в межах 26 – 88%, та корелює зі значеннями зовнішньої поверхні ( $S_{\text{зовн}}$ , табл. 3.1) .

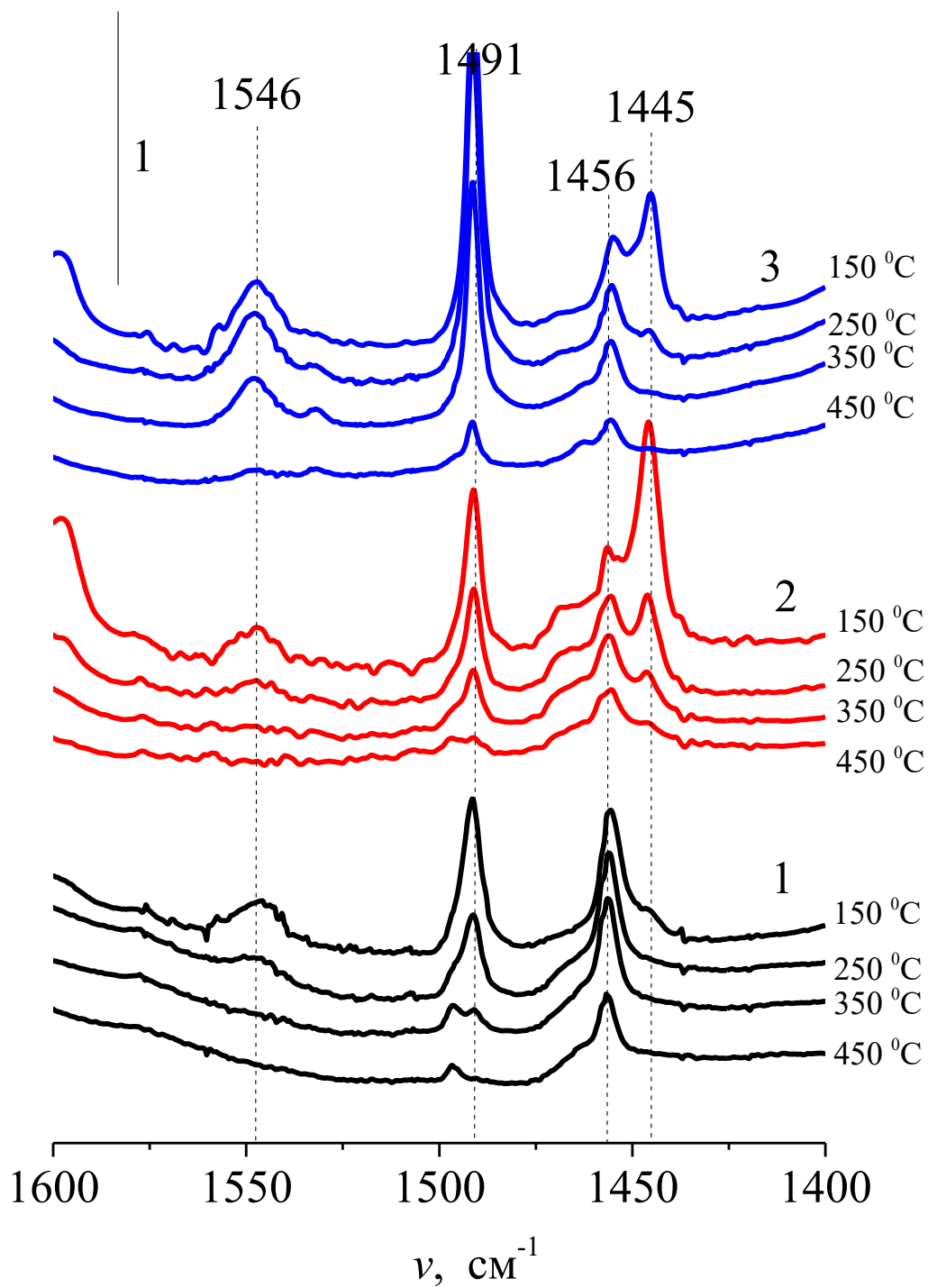


Рис 3.6 ІЧ-спектри адсорбованого піридину на ієрархічних цеолітах структурних типів BEA, MFI та MOR за різних температур. 1 – BEA-нш, 2 – BEA-нч, 3 – BEA-об'ємні.

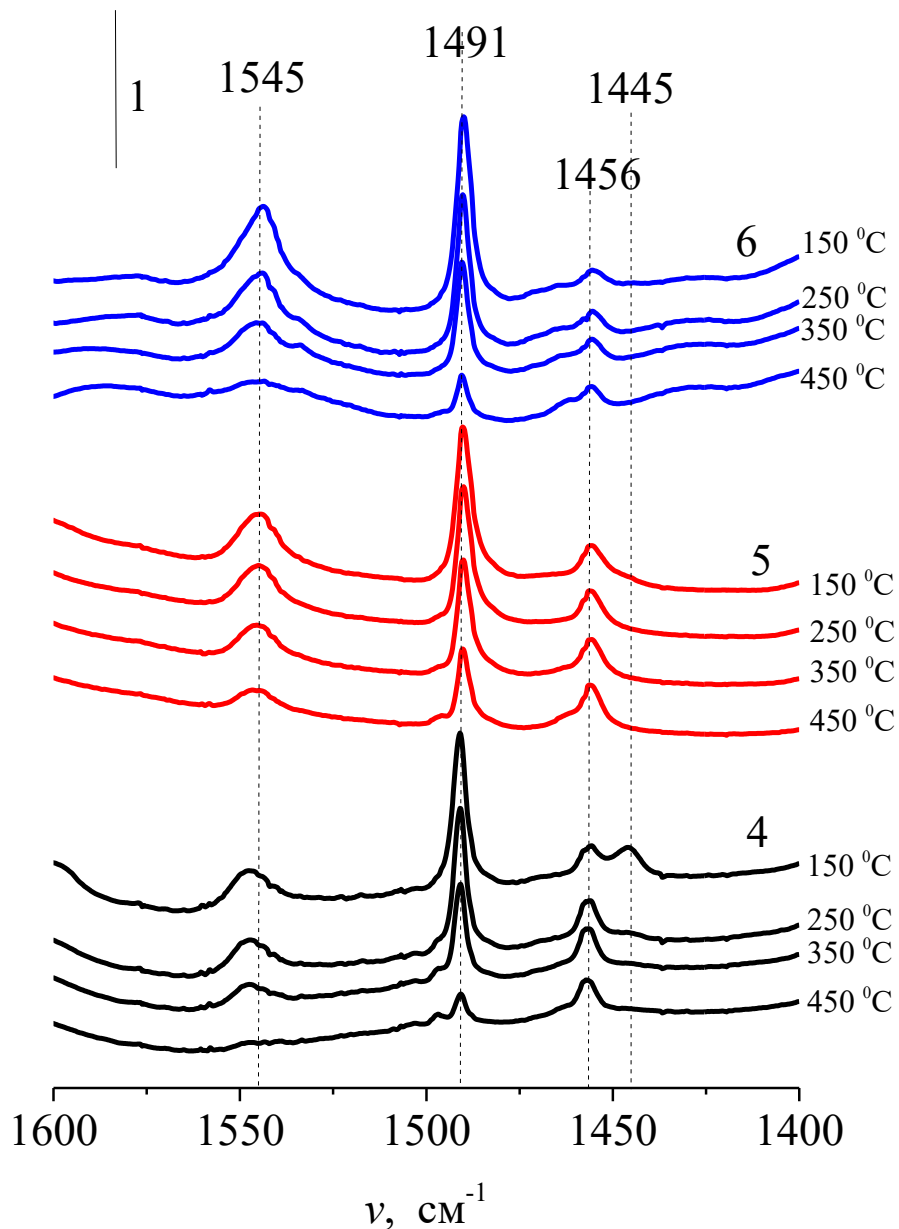


Рис. 3.7 ІЧ-спектри адсорбованого піридину на ієрархічних цеолітах структурних типів BEA, MFI та MOR за різних температур. 4 - MFI-нщ, 5 - MOR-нщ, 6 -MOR-нг.

Всі досліджувані цеоліти характеризуються наявністю "слабких" кислотних центрів ( $4,8 < N_0 < 6,8$ ), які можуть відповідати силанольним групам на поверхні цеолітного кристалу, відповідно до результатів, отриманих з використанням індикаторного методу Гаммета (Табл. 2.2). Введення алюмінію до складу ієрархічних цеолітів структурних типів MOR, BEA призводило до

появи кислотних центрів середньої сили ( $-8,2 < H_0 < -5,6$ ) та "сильних" кислотних центрів ( $-11,3 < H_0 < -8,2$ ).

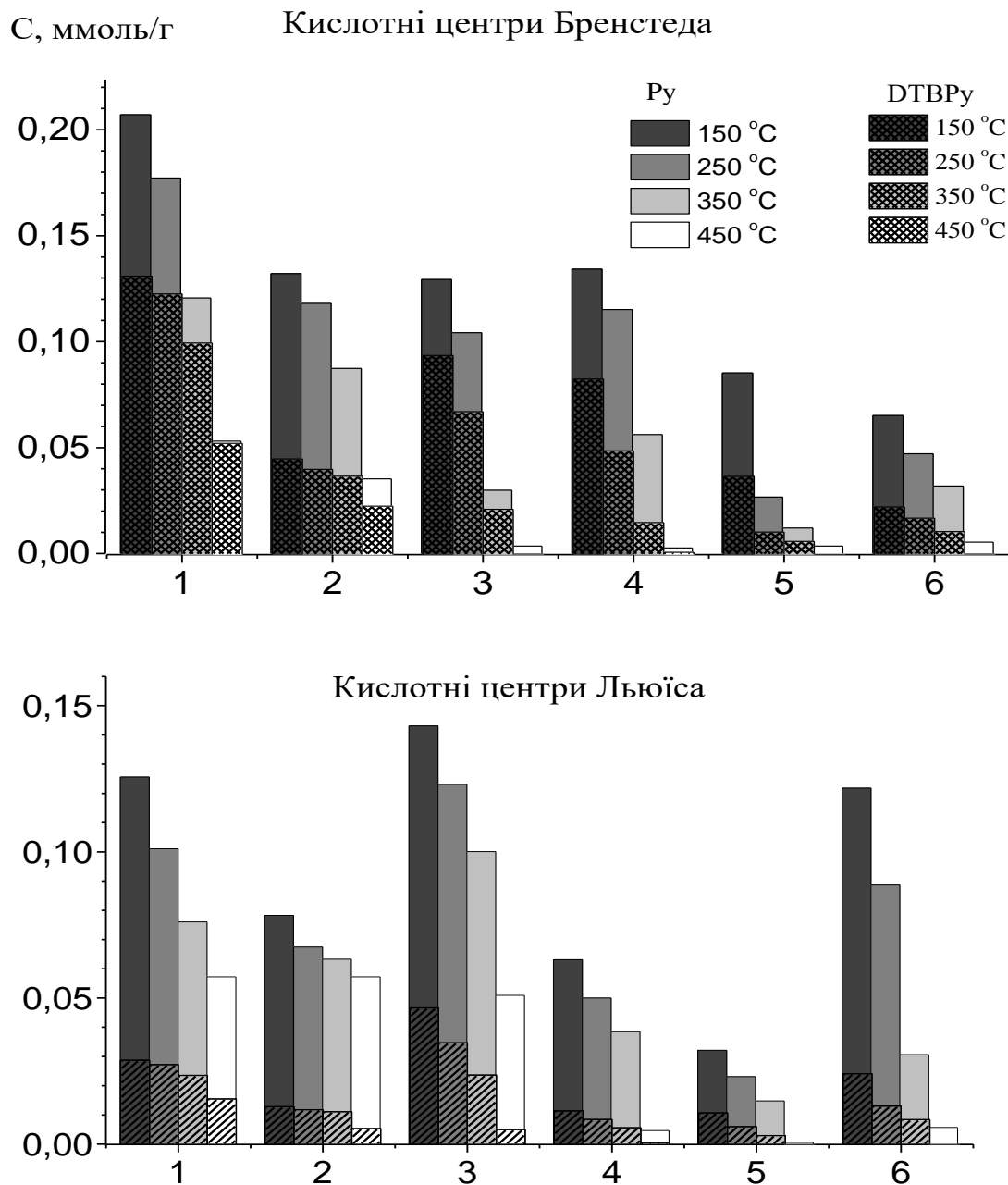


Рис.3.8 Залежність концентрації піридину та 2,6-ди-*трет*-бутилпіридину, утримуваному на ієрархічних цеолітах (номери зразків відповідають табл. 3.1) після десорбції при температурах 150, 250, 350 та 450 °С.

Приймаючи до уваги результати ІЧ-спектроскопії адсорбованого піридину, а також значення енергії депротонування, розраховані для протонних кислотних центрів для алюмосилікатних цеолітів, перші, швидше за все, можна віднести до КЦ Бренстеда (БКЦ), в той час як останні – до КЦ Льюїса (ЛКЦ), утворених алюмінієм.

Табл.2.2

Розподіл кислотних центрів за силою в одиницях шкали Гамета, середнє значення ізотеричної теплоти адсорбції триетиламіну та адсорбційного потенціалу за азотом для заміщених ієрархічних цеолітів структурних типів MOR, BEA та MFI.

№	Зразок	H <sub>0</sub>				Q, кДж/ моль	A <sub>(N<sub>2</sub>)</sub> , кДж/ моль
		4,8 – 6,8	-3,0 – 2,0	-8,2 – (-5,6)	-11,3 – (-8,2)		
1	Al_MOR_нг	Термі- нальні Si-OH групи	–	ЛКЦ	БКЦ	96	8,3
2	Al_MOR_нш		–	ЛКЦ	БКЦ	67	2,1
3	Al_BEA_нш		–	ЛКЦ	БКЦ	59	2,9
4	Al_BEA_нч		–	ЛКЦ	БКЦ	88	7,6
5	Al_MFI_нг		–	ЛКЦ	БКЦ	42	7,8
6	Al_BEA_зв		-	ЛКЦ	БКЦ		

Доцільно було б розрахувати величину адсорбційної потенціалу триетиламіну при адсорбції на досліджуваних цеолітах, для з'ясування причин такого істотного зниження ізотеричної теплоти адсорбції. Для такого розрахунку необхідно отримати ізотерми, виміряні від тиску порядку  $10^{-6}$  р/р<sub>s</sub>. Ми проводили розрахунок адсорбційної потенціалу, виходячи з ізотерм адсорбції азоту при температурі 77К, внаслідок технічних складностей таких вимірювань. Згідно за таблиці, адсорбційний потенціал незначно зменшується пропорційно з діаметром мікропор в ряду MOR > MFI > BEA і оберненопропорційно до зниження сили кислотних центрів. У випадку цеолітів MOR і BEA спостерігається найбільше зниження адсорбційного потенціалу (в 3 – 4 рази в порівнянні з цеолітами іншої морфології), які складаються з



нанокристалів з морфологією наношарів. Таким чином, адсорбційного потенціалу азоту визначається головним чином діаметром пор і, особливо, питомою часткою та розміром мікропор, за відсутності специфічних взаємодій, величина мало залежить від хімічної природи поверхні цеолітів.

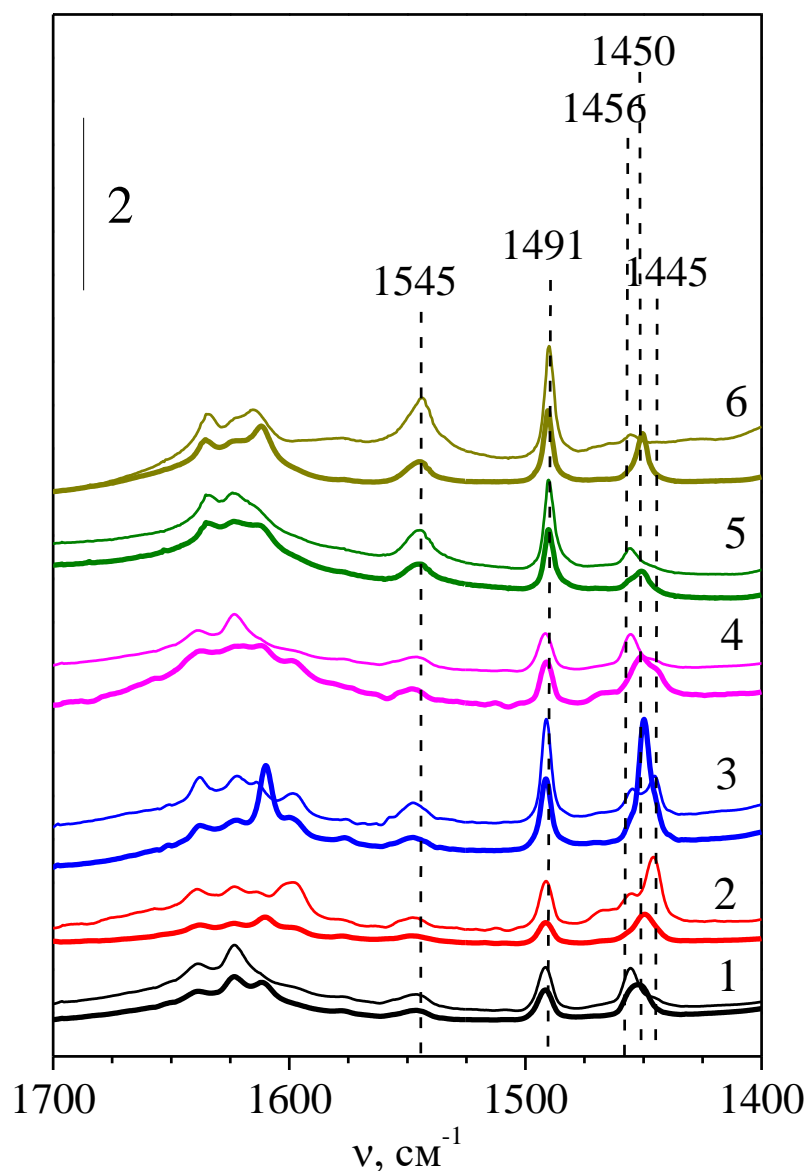


Рис. 3.9 ІЧ-спектри адсорбованого піридину на ієрархічних цеолітах структурних типів BEA, MFI та MOR. Жирні лінії – Ni-вмісні цеолітів, тонка лінія – вихідні цеоліти. 1 – BEA-нщ, 2 – BEA-нч, 3 – BEA-об’ємні, MFI-нщ, MOR-нщ, MOR-нг.

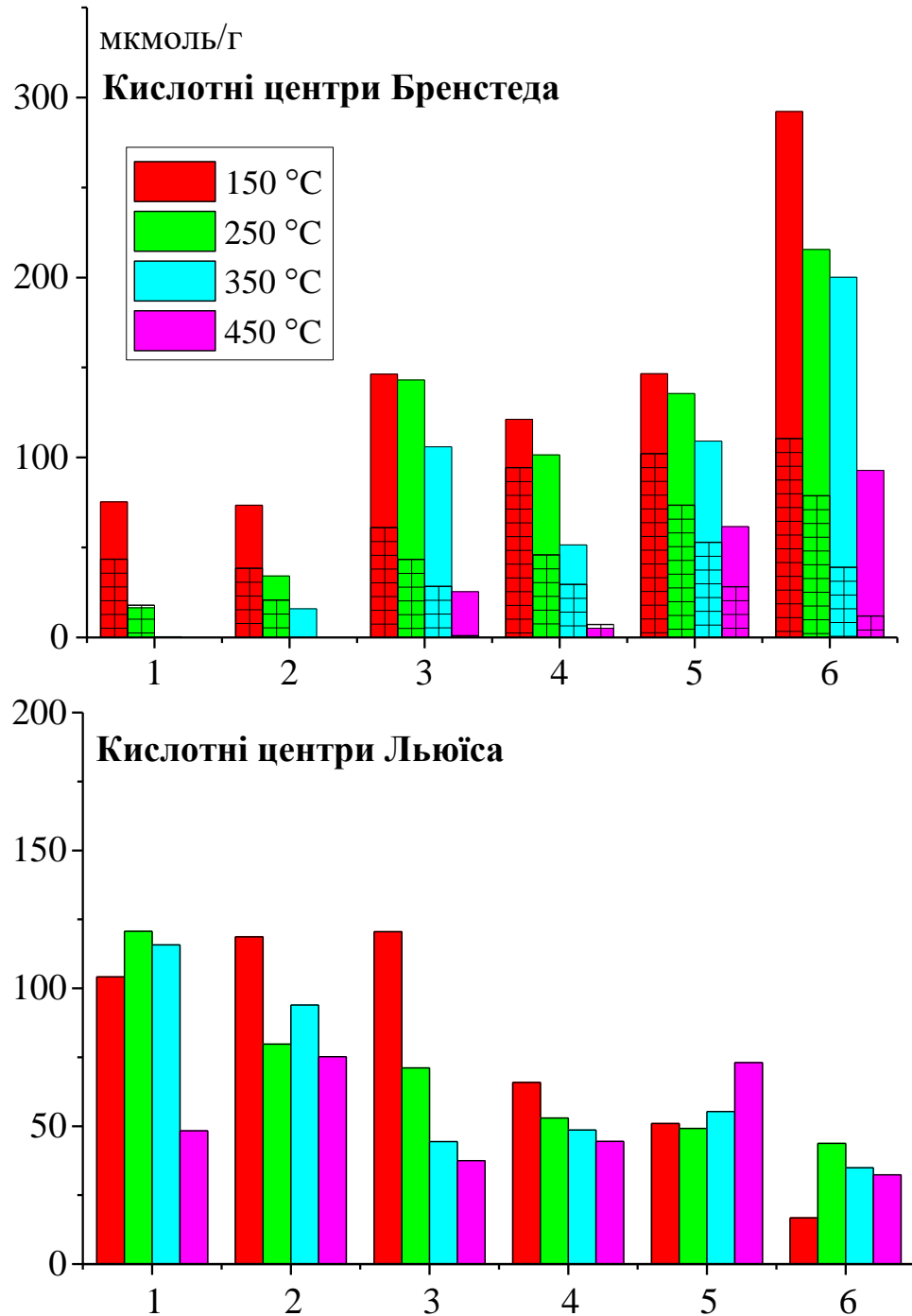


Рис. 3.10 ІЧ-спектри адсорбованого піридину на ієрархічних цеолітах структурних типів BEA, MFI та MOR. Жирні лінії – Ni-вмісні цеолітів, тонка лінія – вихідні цеоліти. 1 – BEA-нщ, 2 – BEA-нч, 3 – BEA-об'ємні, MFI-нщ, MOR-нщ, MOR-нг.

При допуванні іонами  $Ni^{2+}$  досліджуваних зразків спостерігається поява смуга поглинання  $1451\text{ см}^{-1}$ , що відповідає адсорбції на  $Ni^{2+}$  піридину (рис.4, а,

жирні графіки), а також Зменшення інтенсивності смуги поглинання 1545 см<sup>-1</sup>, що відповідають наявності кислотних центрів Бренстеда. Варто відзначити, що зменшення концентрації БКЦ спостерігалася для всіх зразків. При цьому для зразків ВЕА-об'ємний, MOR-нш і MOR-нг це зменшення було значним (до 50%), в той час як зменшення концентрації БКЦ в разі ВЕА\_нш і ВЕА\_нч було незначним.

Показано, що кислотні властивості Al-вмісних ієрархічних цеолітів задаються не лише введеного в структуру трьохвалентного елемента, його концентрацією і типом цеолітної структури, але і структурою нанокристалів. Встановлено, що різке зниження адсорбційного потенціалу азоту для ієрархічних цеолітів, що мають морфологію наночарів (у порівнянні з нанокристалом у формі наночастинок або наностержнів), що значною мірою обумовлює і зниження на 50% величини ізостеричної теплоти адсорбції триетиламіну на таких матеріалах. Вірогідно, результатом такого зниження є ослаблення взаємодії основних молекул-зондів і кислотних центрів поверхневих цеолітів, що виявляються рядом рівноважних або динамічних методів визначення кислотності цеолітних матеріалів, як деяке зменшення сили кислотних центрів.

Мікрофотографії СЕМ та ТЕМ для синтезованих цеолітних матриць ВЕА приведені на рисунку 2.10 . Слід відзначити, що у випадку темлату ССА1 спостерігається утворення клубків, що складаються з агломерованих наночаруватих кристалів, в той час як для ВЕА\_нч відбувається утворення губчастих матеріалів або як описано в літературі – наногубок. Механізм утворення таких матеріалів наступний: в молекулі ССА1 є дві амонійні групи, що сприяють утворенню шаруватих нанокристалів внаслідок особливостей темплатування цеолітів з неповною збалансованістю зарядів ґратки та гідрофільної частини ССА, через просторовий обрив росту кристалу у двох площинах кристалографічних. Обрив кристалу відбувається в обмеженому просторі міцел, утворених за рахунок гідрофільних ділянок темлату та мають

шарувату форму. Заряд решітки, що не компенсується ССА, для цеолітів структурного типу ВЕА компенсується за рахунок катіонів  $\text{Na}^+$ , локалізованих на границі гідрофільного та гідрофобних просторів. При збільшенні кількості четвертинних атомів азоту в ССА докомпенсація заряду є неможливою, тому не відбувається утворення шаруватих нанокристалів. Однак, за рахунок того, що цеоліт ВЕА має двомірну систему каналів, що взаємно перетинаються, стає можливим згин гідрофільної частини молекули ССА та її локалізація в каналах цеоліту та вихід гідрофобних ділянок молекули темплату в перпендикулярних напрямках, що сприяє утворенню наночастинок.

На рис. 2.12 представлені мікрофотографії ТЕМ та СЕМ зразка MOR\_нш. Зразок складається з шаруватих нанокристалів товщиною до 20 нм, утворення якого (як і для цеоліту ВЕА) обумовлено особливостями темплатування ССА1. При використанні 4-азотистого ССА2 відбувається утворення голок. Останнє обумовлено тим, що заряд темплату значно нижчий, ніж заряд решітки, тому компенсація останнього відбувається за рахунок катіонів натрію, а локалізація темплату є більш вигідною на бічній поверхні кристалу.

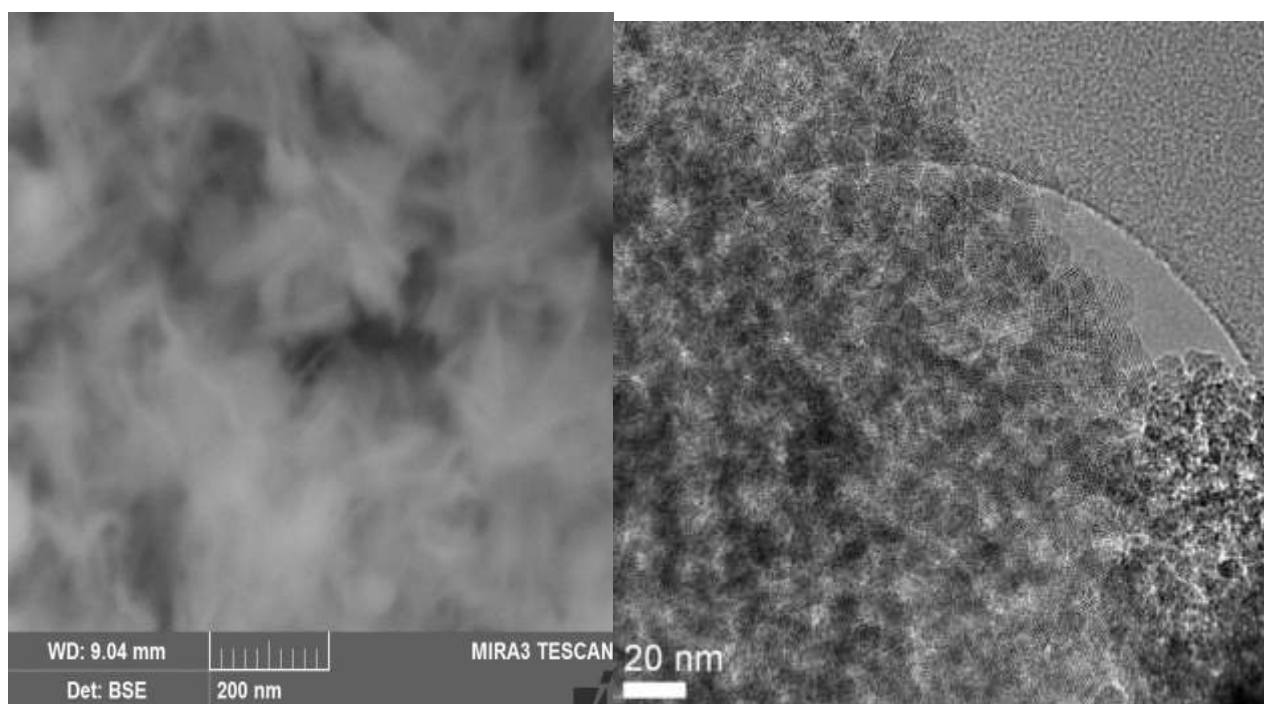


Рис 3.11 СЕМ та ТЕМ-мікрофотографії зразка ВЕА\_нш

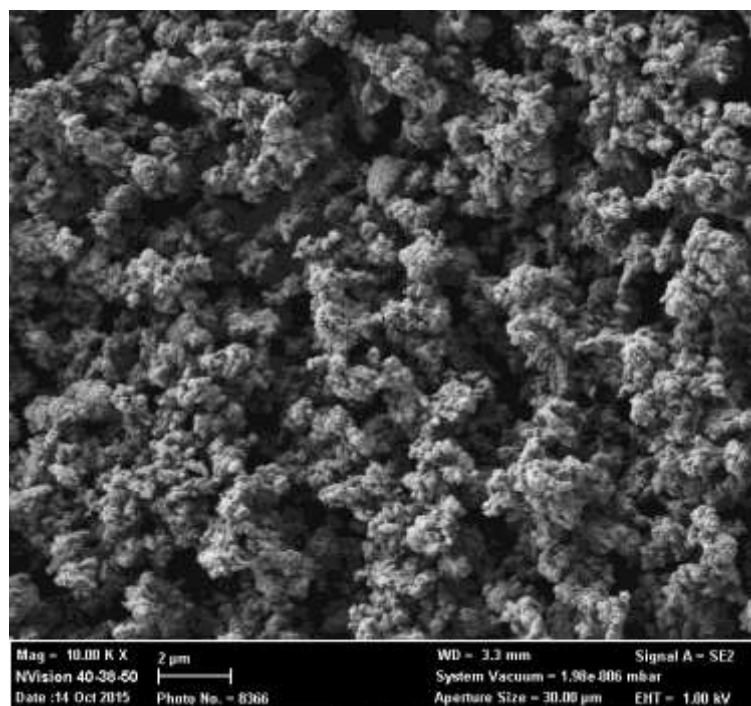


Рис 3.12 СЕМ-мікрофотографії зразка ВЕА\_нч

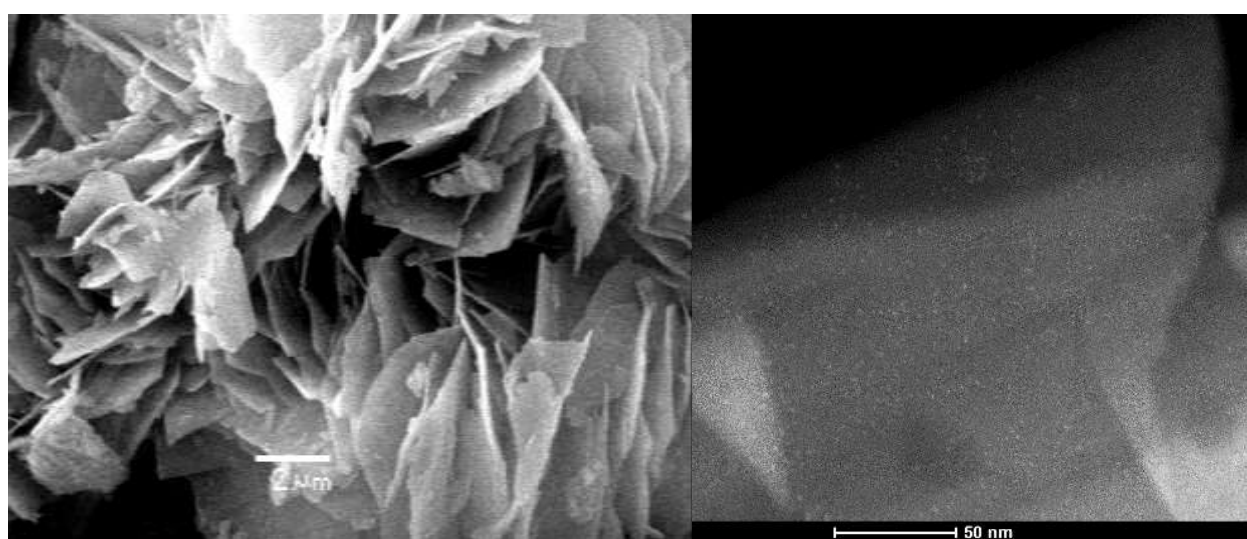


Рис 3.13. СЕМ та ТЕМ-мікрофотографії зразка MOR\_нш

У випадку цеолітів MFI відбувається утворення шаруватих нанокристалів, агломерованих у клубки (архітектура «карткового будинку»)

### **Висновки до розділу**

Дифрактограми всіх одержаних зразків містять характерні рефлекси для цих структур. Серед серії цеолітів ВЕА, (зразок 3) характеризується найвищим

ступенем кристалічності, а на дифрактограмі ВЕА-нш (зразок 1) рефлекси сильно уширені, що вказує на утворення дуже маленьких нанокристалітів. Дифрактограми цеолітів MOR та MFI також містять більш широкі рефлекси в порівнянні з мікропористими аналогами.

Ізотерми адсорбції для всіх зразків, за винятком об'ємного ВЕА (зразок 3), можна класифікувати відповідно до класифікації IUPAC до IV типу, тобто матеріали з комбінованою мікро- та мезопористістю.

Цеолітні зразки характеризуються високими значеннями  $S_{\text{вст}}$ , що варіюються в межах 385 — 810 м<sup>2</sup>/г (рис 2.2 і табл.2.1), значення зовнішньої поверхні для ВЕА\_нч досягають 600 м<sup>2</sup>/г, а  $V_{\text{meso}} = 0,97$  см<sup>3</sup>/г. Варто зазначити, що ВЕА\_нш характеризується найвищими значеннями  $S_{\text{ext}}$ , при цьому об'єм мікропор сягає 0,02 см<sup>3</sup>/г, що пояснюється формуванням ультра тонких наночастинок

При деконволюції кривих ТПДА елементвмісних цеолітів зі структурою ВЕА, використовуючи функції Гаусіан, можна виділити три максимуми десорбції аміаку, що відповідають наявності кислотних центрів різної сили, в т.ч. сильних кислотних центрів (вище 450 °С) та середньої сили (максимум десорбції аміаку в інтервалі температур 350-450 °С).

Доступність КЦ Бренстеда (визначена за співвідношення 2,6-ДТБП/ Піридин) в цеолітах з морфологією наностержнів, наночастинок або наночастинок була значно вище в порівнянні зі "звичайними" цеолітами.

В спектрах адсорбованого піридину на алюмосилікатних цеолітах структурного типу ВЕА, MFI, MOR (рис. 2.8, 2.9) присутні с.п. 1445 (гідроксильні групи), 1456 (кислотні центри Льюїса, утворені Al<sup>3+</sup>) та 1545-1546 см<sup>-1</sup> (кислотні центри Бренстеда). Зразки 3-6 характеризуються високою часткою сильних кислотних центрів Бренстеда, утворених переважно при ізоморфному введенні в кристалічну ґратку Al<sup>3+</sup>. Сильні кислотні центри Льюїса наявні у всіх зразках.

Для вказаного ряду цеолітів також характерна висока доступність кислотних центрів Бренстеда, (яку визначали як співвідношення концентрацій БКЦ, визначених за 2,6-ДТБП та піридином). Для алюмосилікатних цеолітів структурного типу ВЕА вона варіюється в межах 26 – 88%, та корелює зі значеннями зовнішньої поверхні.

При допуванні іонами  $\text{Ni}^{2+}$  досліджуваних зразків спостерігається поява смуга поглинання  $1451 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає адсорбції на  $\text{Ni}^{2+}$  піридину, а також зменшення інтенсивності смуги поглинання  $1545 \text{ см}^{-1}$ , що відповідають наявності кислотних центрів Бренстеда.

#### Розділ 4. Гідроізомеризація гексану

Цеолітні зразки досліджували в реакції ізомеризації н-гексану в мікроімпульсному режимі як без нанесення нікелю (гідруючої компоненти), так і з його введенням. Серед продуктів реакції фіксували 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан, а також легкі вуглеводні C1-C5, включаючи изобутан і ізопентан.

Максимальний вихід продуктів і-C<sub>6</sub> складав близько 5% мас, для цеолітів, що не містили нікелю, характерна низька активність в усьому дослідженому діапазоні температур (рис. 4.3, 4.4), а у випадку зразків 5 і 6 (MOR) за конверсії н-гексану 65 і 85% мас., відповідно (Рис. 4.2). Тобто, максимальна селективність до ізомерів гексану на них становила всього 5 – 10% (рис. 4.3). Зразки ієрархічних цеолітів ВЕА 1 і 2 (рис 4.1) неактивні в досліджуваному діапазоні аж до 300 °С.

У випадку зразків 1 та 3 навіть введення нікелю не сприяє підвищенню каталітичної активності вказаних матеріалів у процесах гідроізомеризації, хоча різке збільшення конверсії гексану спостерігається при використанні зразку 1 після 300 °С, що пов'язано зі збільшенням його крекінгуючої активності. Вихід ізомерів гексану у випадку ВЕА-нш не перевищує 5% мас. (Рис. 4.5) при 325 °С. При цьому, за всіма характеристиками цей каталізатор за вказаної температури проявляє сумірну зі зразком 3 активність. У випадку ВЕА-об'ємного введення до складу каталізатора нікелю майже не впливає на каталітичну активність матеріалу.

На відміну від мікропористого ВЕА, для ієрархічних цеолітних каталізаторів додавання нікелю призводило до різкого збільшення селективності за *ізо*-продуктами, причому температурна залежність цього параметра для них виявилася практично ідентичною (рис. 4.6). Найбільш активними в процесі ізомеризації виявилися зразки MFI та MOR з морфологією наношарів. Максимальний вихід ізомерів гексану для таких зразків досягає близько 25% мас. при 275 °С. Майже таким же виходом і-C<sub>6</sub>, але при значно



більш високій температурі 300 °С, характеризується і ВЕА-нч, а MOR-нп дещо поступається йому за селективністю (рис. 4.6).

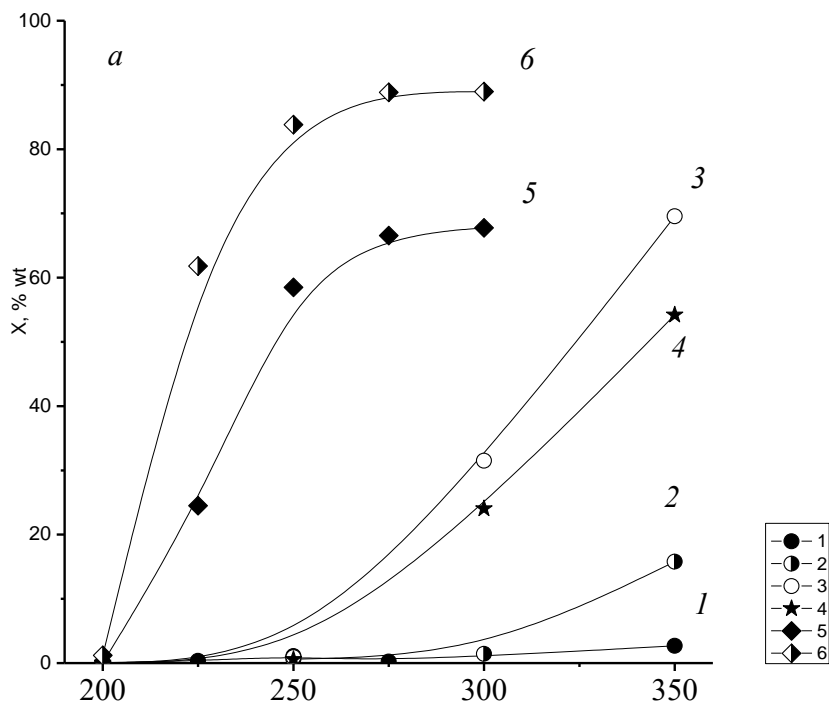


Рис.4.1 Конверсія гексану вихідних цеолітів.

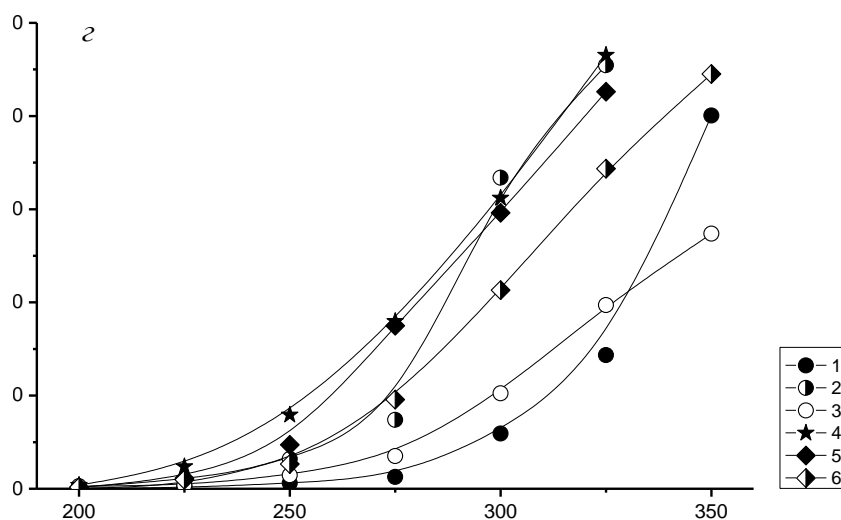


Рис.4.2 Конверсія гексану Ні-вмісних цеолітів.

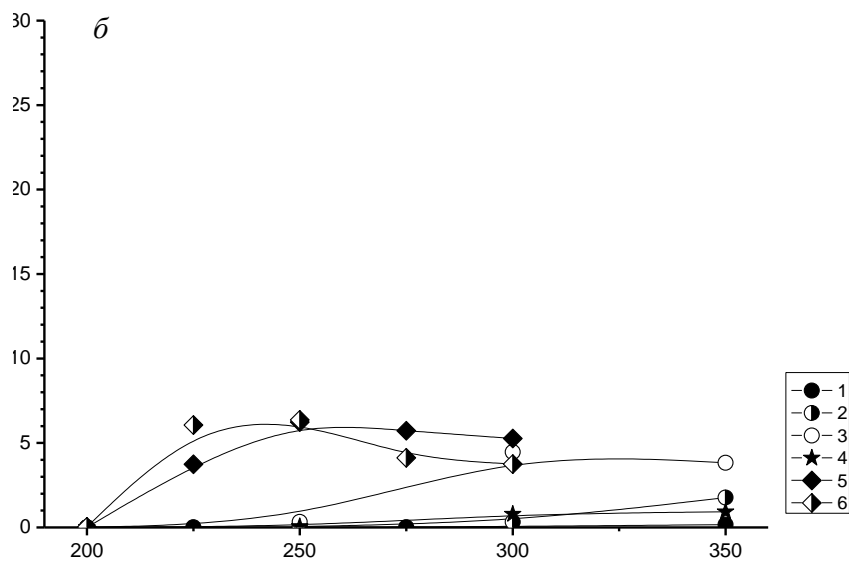


Рис.4.3 Вихід за продуктами ізомеризації вихідних цеолітів.

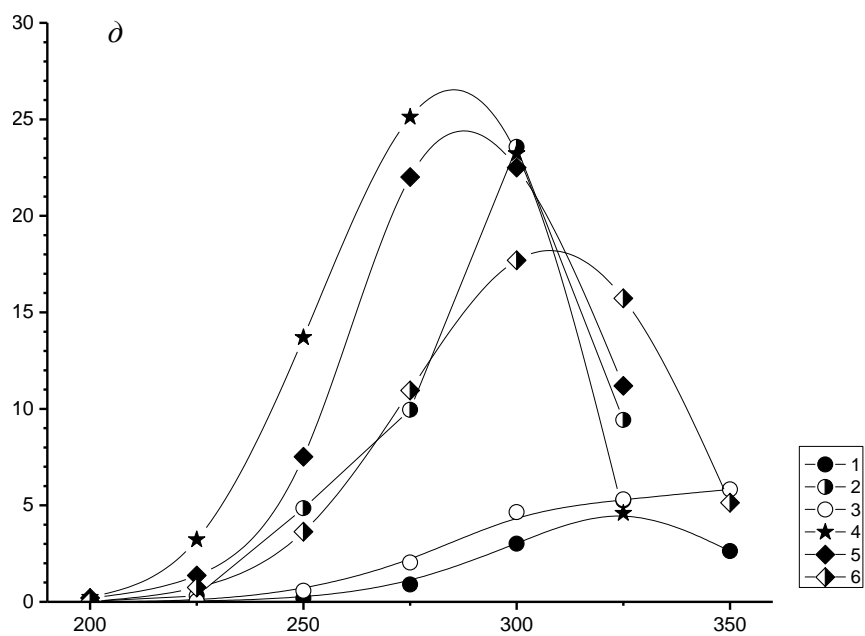


Рис.4.4 Вихід за продуктами ізомеризації Ni-вмісних цеолітів

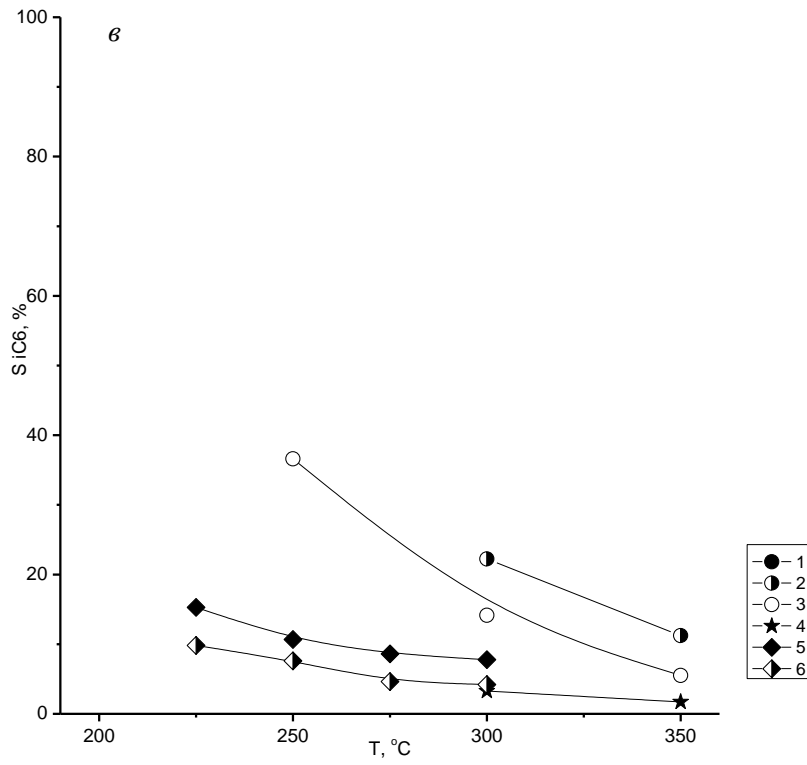


Рис.4.5 Селективність за продуктами ізомеризації вихідних цеолітів

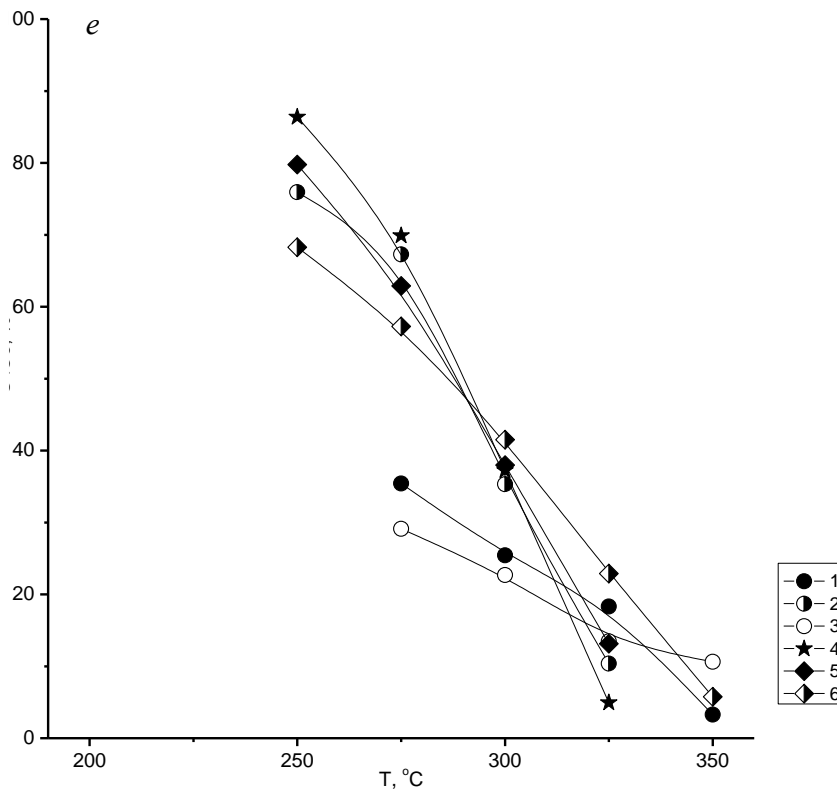


Рис.4.6 Селективність за продуктами ізомеризації Ni-вмісних цеолітів

Необхідно відзначити також досить високий вміст в продуктах ізомеризації на отриманих матеріалах цінного, дирозгалуженого ізомеру - 2,2-диметилбутану, що досягає 10% для зразків 2, 5, 6, що майже вдвічі перевищує вміст 2,2-ДМБ при ізомеризації гексану для біметалічних каталізаторів на основі MFI, що містять дорогі Pt і Au .

Високу селективність в ізомеризації лінійного гексану (~ 70% при температурі 275 ° C,) показали синтезовані матеріали (2, 4-6) при наявності гідруючої складової, що дозволяє розглядати їх як перспективні каталізатори цієї реакції. Є широкі можливості варіювання властивостей цих зразків з метою подальшого підвищення їх ізомеризаційної активності, зокрема, оптимізація співвідношення металічної і кислотної складової активності, збільшення вмісту в них кислотних центрів і т.п.

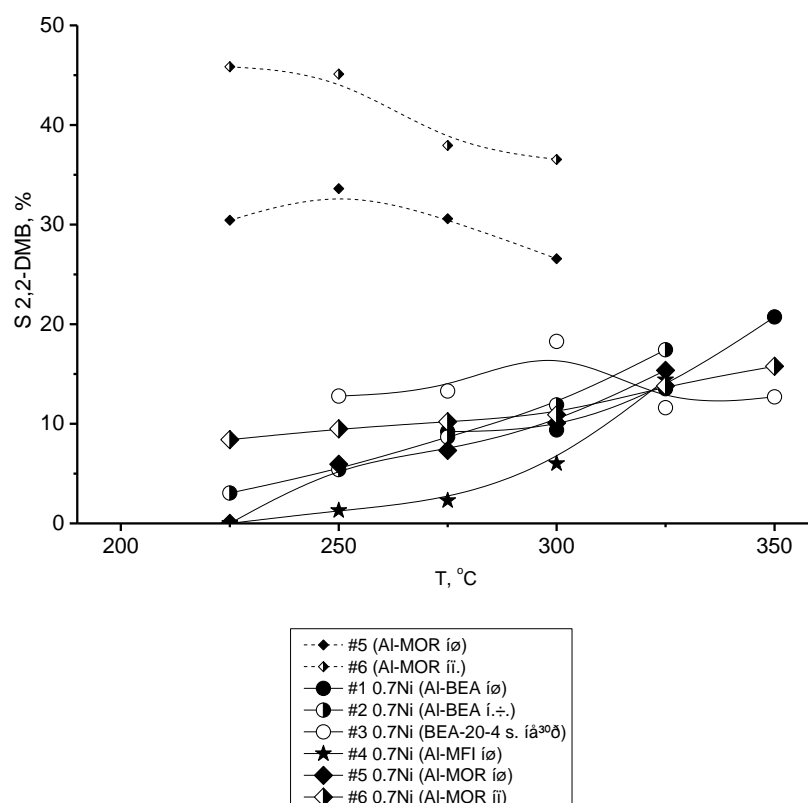


Рис.4.7 Селективність за 2,2-диметилбутаном

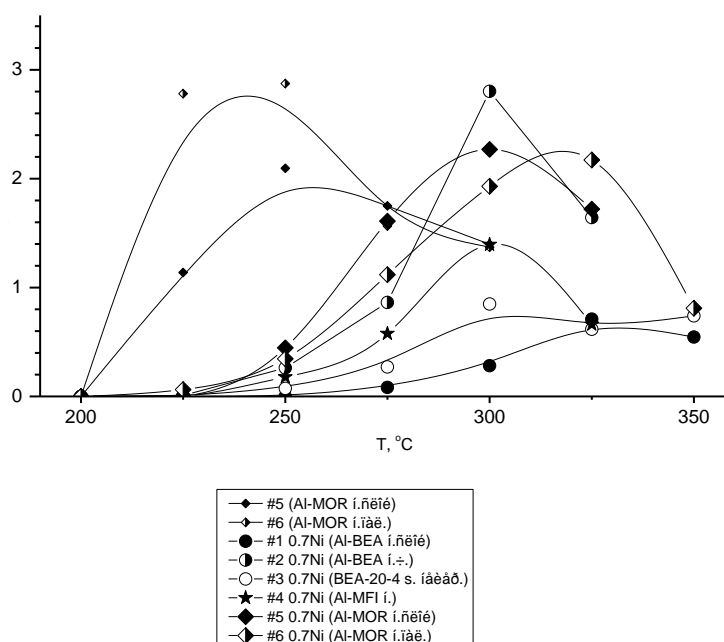


Рис. 2.11 Вихід за 2,2-диметилбутаном

#### 4.1 Висновки до розділу

Цеолітні зразки досліджували в реакції ізомеризації н-гексану в мікроімпульсному режимі як без нанесення нікелю (гідруючої компоненти), так і з його введенням. Серед продуктів реакції фіксували 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан, а також легкі вуглеводні C1-C5, включаючи изобутан і ізопентан.

Максимальний вихід продуктів і-C<sub>6</sub> складав близько 5% мас, для цеолітів, що не містили нікелю, характерна низька активність в усьому дослідженому діапазоні температур (рис. 4.3, 4.4), а у випадку зразків 5 і 6 (MOR) за конверсії н-гексану 65 і 85% мас., відповідно

для ієрархічних цеолітних каталізаторів додавання нікелю призводило до різкого збільшення селективності за ізо-продуктами, причому температурна залежність цього параметра для них виявилася практично ідентичною (рис. 4.6).

Найбільш активними в процесі ізомеризації виявилися зразки MFI та MOR з морфологією наночарів.

Досить високий вміст в продуктах ізомеризації на отриманих матеріалах цінного, дигалуженого ізомеру - 2,2-диметилбутану, що досягає 10% для зразків 2, 5, 6, що майже вдвічі перевищує вміст 2,2-ДМБ при ізомеризації гексану для біметалічних каталізаторів на основі MFI, що містять дорогі Pt і Au.

Високу селективність в ізомеризації лінійного гексану (~ 70% при температурі 275 ° C,) показали синтезовані матеріали (2, 4-6) при наявності гідруючої складової, що дозволяє розглядати їх як перспективні каталізатори цієї реакції.

## **Розділ 5. Охорона навколишнього середовища**

Органічні розчинники – це продукти, які завдають найбільшої шкоди гідросфері і екосистемі в цілому. Більшість з них є «біологічно жорсткими», тобто не піддаються окисненню біологічними окисниками. Особливо це стосується розчинників на основі гексану. Він є досить неактивним, не вступаючи в більшість реакцій за умов навколишнього середовища, так як є насиченим вуглеводнем. Саме тому існує ряд вимог що до його використання на промисловості та потреба до більш тонкого очищення стічних вод від нього. В правилах відсутні значення допустимих концентрацій гексану. Отже, в стоках, які потрапляють в мережу комунального водовідведення, цей забруднювач повинен бути відсутній і такі стоки організовано направляються на спеціальні пункти утилізації. У виробництвах, пов'язаних з гексаном, влаштовують закриті цикли. В таких випадках основною задачею є розробка технологій, пов'язаних з очищенням стічних вод від гексану.

Гексанові розчинники використовуються в хімічній промисловості для виробництва поліелефінів, синтетичних каучуків; у легкій промисловості – в процесі первинної обробки вовни; в мікробіологічній промисловості – в процесі екстрактивного очищення білково-вітамінного концентрату; в харчовій промисловості – для екстрагування харчових жирів та ефірних олив з ефірооливної сировини та для інших технічних потреб. Зокрема, гексановий розчинник широко використовується у олійно-екстракційному виробництві. В Україні заводи олійно-екстракційної промисловості щомісяця закупляють близько 1 тис.т гексанового розчинника. В процесі реалізації технології отримання олії значна частина розчинника може потрапляти у стічні води. Знизити концентрацію гексану у стічних водах можна локальним очищенням.

Об'єкти нафтогазового комплексу, зокрема гексан, можуть представляти серйозні екологічні проблеми, однією з яких є забруднення ґрунтів а водою нафтовими вуглеводнями. У цих випадках спостерігаються суттєві зміни

основних екосистемних характеристик. На всіх етапах видобутку, транспортування і переробки нафти в навколишнє середовище потрапляє значна кількість вуглеводнів. особливу небезпеку забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами представляють аварійні розливи нафти при її транспортуванні. В останні роки спостерігається збільшення частки аварій в нафтогазовому комплексі, що сталися через фізичного зносу і корозії металів обладнання. Негативний вплив об'єкті нафтогазового комплексу проявляється в різних природно-кліматичних зонах, що відрізняються геологічними, ґрунтово-географічними умовами, ступенем освоєння територій, а також стійкістю біогеоценозів до техногенних впливів і характером виникаючих при цьому екологічних наслідків. При цьому відбувається вплив на всі компоненти біосфери, а саме на ґрунтовий покрив, підземні і поверхневі води, приземний шар атмосфери, рослинність, тваринний світ. Причому у ролі джерел впливу виступають нафту, газ, нафтопродукти, продукти їх згоряння.

### **5.1 Негативний вплив гексану на організм людини**

Гексан - ендогенний вуглеводень, міститься в повітрі, що видихається. При нанесенні морським свинкам 1 мл закритим способом гексан незабаром виявляється в крові, концентрація його збільшується протягом першої години, а потім знижується, незважаючи на продовження експозиції. При інгаляційному надходженні гексан у людини ступінь затримки при диханні складає 15-25% .

Накопичення гексану в тканинах залежить від вмісту в них ліпідів: 1 г ліпідів пов'язує 4 мг гексана, а в крові на 1 г ліпіда припадає 25 мг гексана. Найбільші його кількості депонуються в тканинах навколонирикового жиру, наднирників, груднини. Насичення крові, головного мозку, надниркових залоз, нирок і селезінки спостерігається через 4-5 год. У печінці концентрація гексану підвищувалася лінійно, і через 10 год ще не відзначалося насичення. У тканині головного мозку накопичення йде повільніше, ніж в інших тканинах.



З організму гексан виводиться легкими і нирками. Легкими людини видаляється 50-60% від спожитої кількості. Період напіввиведення гексана з повітрям, що видихається у людини зростає зі збільшенням концентрації у повітрі, що вдихається і становить 1,5-2 год. З нирок - 5-6 год. Через нирки виводяться метаболіти гексану: 2-гексанол, 2,5-гександіон.

У робочих, що піддавалися професійного впливу парів гексану, виявлена чітка кореляція між його вмістом в повітрі на робочих місцях і кількістю 2,5-гександіона в сечі, а також між кількістю 2,5-гександіона в сечі і концентрацією гексана в крові.

Вважається, що нейротоксичну дію гексан надає за рахунок його перетворення в організмі в нейротоксин 2,5-гександіон. Інші ізомери гексану в організмі не утворюють 2,5-гександіон: в сечі у робочих взуттєвих фабрик при контакті з 2-метилпентаном виявляли 2-метил-2-пентанол, при контакті з 3-метилпентаном - 3-метил-2-пентанол (Perbellini et al.). Ізомерів гексану, очищеним від гексану, невластиво нейротоксическое дію (Egan et al.). У досліджах на курях показано, що по вираженості нейротоксических ефектів гексан і його метаболіти складають наступний ряд: 2,5-гександіон > 2,5-гександіол > 2-гексанон > гексан. Нейротоксичність 2,5-гександіона в 38 разів вище, ніж у гексана.

## **5.2Симптоми отруєння гексаном**

Гексан викликає наркоз, дратує верхні дихальні шляхи, змінюючи частоту і глибину дихання. В першу чергу відзначається нейротоксична дія гексану (до 1979 р описано кілька сот випадків полінейропатії). Гексан і його метаболіти, особливо 2,5-гександіон, взаємодіють з білками в нервових волокнах, формуючи токсичні конгломерати. Це призводить до численних варіантів периферичних невропатій, основу яких складають набухання аксонів і дегенеративні зміни мієлінових оболонки, аж до повного руйнування їх. Аксональна дегенерація характеризується більшою виразністю в дистальних

відділах, з переважним пошкодженням чутливих волокон великого калібру. Характерні також функціональні і структурні порушення в легенях, печінці, нирках, сітківці ока, ЦНС, ендокринної та статевій.

Межа виявлення по запаху - 115 мг / м<sup>3</sup>, невідчутна концентрація 80 мг / м<sup>3</sup>. Гострі отруєння зареєстровані серед токсикоманів; вдихали пари клею, який містив гексан та його ізомери, а також толуол. Короткочасне вдихання гексана в високих концентраціях викликало наркоз. При концентрації 5400 мг / м<sup>3</sup>, що діяла протягом 10 хв, відзначені головний біль, запаморочення, нудота, блювота, горизонтальний ністагм, психічні порушення, втрата свідомості, зупинка дихання. Повне відновлення після функціональних порушень нервової системи відзначається рідко. Механізм гострого отруєння пов'язують з поляризаційним дією гексана на ліпіди клітинних мембран нейронів, що призводить до розширення мембран, збільшення їх проникності і підвищенню збудливості нейронів

Випадки хронічної інтоксикації, особливо серед токсикоманів, нерідкі, часом з розвитком важких периферичних невропатій. Морфологічні зміни в периферичній нервовій системі зумовлювали моторні і сенсорні порушення, які спочатку проявлялися порушеннями чутливості, потім приєднувалися м'язова слабкість, біль у ногах, легка стомлюваність при ходьбі. Об'єктивні ознаки: зниження м'язового тону, атрофія м'язів і т.п. Знижувалася швидкість проведення збудження по руховому і чутливого нервах, збільшувалася тривалість латентного періоду збудження. Відзначено скарги на сонливість, запаморочення, головний біль, слабкість. У важких випадках наступав параліч ніг, а іноді і рук. Функціональні порушення прогресують протягом 2-3 міс. після припинення впливу гексана. Відновлення протікає тривало; навіть через рік після виключення контакту з гексаном частина хворих продовжує скаржитися на стомлюваність, болі і м'язову слабкість в кінцівках. Захворювання отримало назву гексавуглеводневої поліневропатії.

Пари гексана призводять до порушень функції органу зору: спотворюється колірне сприйняття, наступають зміни в жовтій плямі, ретинальній пігментації. Гексан подразнює слизову оболонку очей.

### **5.3 Борьба за забрудненням гексаном**

Вплив об'єктів нафтогазового комплексу, в тому числі гексану, на природу обумовлено токсичністю вуглеводнів, різноманітністю хімічних речовин, які використовуються в технологічних процесах, а також специфікою видобутку, підготовки, транспорту, зберігання, переробки і застосування нафти і газу. Серед методів ліквідації нафтових забруднень ґрунтів виділяються наступні групи:

1. Механічні: обвалування забруднення, відкачування нафти в ємності насосами і вакуумними збирачами. Проблема очищення при просочуванні нафти в ґрунт не наважується, заміна ґрунту. Вивіз ґрунту на звалище для природного розкладання.

2. Фізико-хімічні:

- спалювання (екстрений захід при загрозі прориву нафти в водні джерела). В залежності від типу нафти і нафтопродукту таким шляхом знищується від 1/2 до 2/3 розливу, інше просочується в ґрунт. При спалюванні через недостатньо високої температури в атмосферу потрапляють продукти сублімації і неповного окислення нафти. Землю після спалювання необхідно вивозити на звалище (так звана «горіла земля»);

- запобігання загоряння. Застосовується при розливах в цехах, житлових кварталах, на автомагістралях, де загоряння небезпечніше забруднення ґрунту; в цьому випадку ізолюють розлив зверху протипожежними піною або засипають сорбентами;

- промивання ґрунту. Проводиться в промивних барабанах із застосуванням ПАР, промивні води відстоюються в гідроізольованих ставках або ємностях, де згодом проводиться їх поділ і очищення;

- дренажування ґрунту. Різновид промивання ґрунту на місці за допомогою дренажних систем; може поєднуватися з біологічними методами, які використовують нефтерозкладаючі бактерії;

- екстракція розчинниками. Зазвичай здійснюється в промивних барабанах летючими розчинниками з подальшою відгоном їх залишків паром;

- сорбція. Сорбентами засипають розливи нафтопродуктів на порівнянні твердій поверхні (асфальті, бетоні, утрамбованому ґрунті) для поглинання нафтопродукту і зниження небезпеки пожежі;

- термічна десорбція (крекінг). Застосовується при наявності відповідного обладнання, але дозволяє отримувати корисні продукти аж до мазутних фракцій;

- хімічне капсулювання. Новий метод, що полягає в перекладі вуглеводнів в нерухому нетоксичний форму.

### 3. Біологічні:

- фітомеліорацію. усунення залишків нафти шляхом висіву нафтостійких трав (конюшина повзучий, щавель, осока), які активізують ґрунтову мікрофлору; є остаточною стадією рекультивації забруднених ґрунтів;

- біоремідація. Застосування нефтерозкладаючих бактерій; необхідна заорювання культури в ґрунт, періодичні підгодівлі розчинами

добрив; обмеження по глибині обробки, температурі ґрунту; процес займає 2-3 сезони.

Для локального очищення стічних вод, забруднених гексаном, запропоновано використовувати адсорбційний метод із застосуванням в якості сорбенту палигорськіту Дашуківського родовища. Перевагами такого підходу є простота апаратурного оформлення й експлуатації, низькі затрати електроенергії, достатньо високий ефект очищення із локалізацією забруднень в об'ємі сорбенту, забезпечення гнучкості технологічного процесу, стабільність вилучення забруднень при неочікуваних залпових скидах. Впровадженню

адсорбційної технології очищення сприяє й відносна дешевизна вітчизняного палигорськіту.

#### **5.4 Висновки до розділу**

Органічні розчинники – це продукти, які завдають найбільшої шкоди гідросфері і екосистемі в цілому. Більшість з них є «біологічно жорсткими», тобто не піддаються окисненню біологічними окисниками. Особливо це стосується розчинників на основі гексану. Він є досить неактивним, не вступаючи в більшість реакцій за умов навколишнього середовища, так як є насиченим вуглеводнем.

Гексанові розчинники використовуються в хімічній промисловості. Зокрема, гексановий розчинник широко використовується у олійно-екстракційному виробництві, що мають місце в Україні. заводи олійно-екстракційної промисловості щомісяця закупляють близько 1 тис.т гексанового розчинника.

Об'єкти нафтогазового комплексу, зокрема гексан, можуть представляти серйозні екологічні проблеми, однією з яких є забруднення ґрунтів а водоюм нафтовими вуглеводнями. У цих випадках спостерігаються суттєві зміни основних екосистемних характеристик.

Гексан - ендогенний вуглеводень, міститься в повітрі, що видихається. При нанесенні морським свинкам 1 мл закритим способом гексан незабаром виявляється в крові, та має нейротоксичну дію, за рахунок його перетворення в організмі в нейротоксин 2,5-гександіон.

Гексан викликає наркоз, дратує верхні дихальні шляхи, змінюючи частоту і глибину дихання. В першу чергу відзначається нейротоксна дія гексану. Серед методів ліквідації нафтових забруднень ґрунтів виділяються наступні групи: механічні, фізико-хімічні(спалювання, запобігання загоряння, промивання ґрунту, дренажування ґрунту, екстракція розчинниками, сорбція,

термічна десорбція , хімічне капсулювання) та біологічні(фітомеліорацію, біоремідація)

Для локального очищення стічних вод, забруднених гексаном, запропоновано використовувати адсорбційний метод із застосуванням в якості сорбенту палигорськіту Дашуківського родовища.

## Розділ 6. Охорона праці

### 6.1 Вступ

Синтез цеолітів включає в себе багато стадій які можуть нести небезпеку під час роботи. Реакції проводяться з органічними та неорганічними речовинами, які можуть бути токсичними, електроприладами та електронагрівальними приладами. Саме тому даній розділ є доцільним.

### 4.2 Аналіз умов праці.

#### 4.2.1. Організація робочого місця

Практична частина диплому проводилась в 113 каб. 4 корпусу Інституту Фізичної Хімії. Площа приміщення становить  $56 \text{ м}^2$  (довжина становить 8 м, ширина – 7 м). Висота хімічної лабораторії – 3 м, отож об'єм приміщення –  $168 \text{ м}^3$ . Шафи та обладнання займає площу близько  $12 \text{ м}^2$  і об'єм  $26 \text{ м}^3$  [35].

У лабораторії працює дві людини, отже на людину припадає  $22 \text{ м}^2$ , а об'єму –  $71 \text{ м}^3$ , що відповідає нормам (на одного працюючого – не менше  $4,5 \text{ м}^2$  площі і  $15 \text{ м}^3$  об'єму) [35].

#### 4.2.2. Мікроклімат виробничих приміщень

Таблиця 4.1

Порівняльна характеристика параметрів мікроклімату в приміщення з фактичними даними в холодний період року.

Показник	Норма за нормативними даними	Фактичне значення в лабораторії
Температура повітря, °C	21-23	22
Відносна вологість	40-60	55
Швидкість руху повітря, м/с	0,1	0,1

Середня добова температура в приміщенні складала 22°C. Температура підтримувалась в приміщенні за рахунок штучного обігріву.

Параметри мікроклімату в холодний період року приведені в табл. 4.1.

#### 4.2.3. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

Під час виконання даної дипломної роботи використовували такі шкідливі речовини: гідроксид натрію, бензен.

Гідроксид натрію, натрій гідроксид — неорганічна сполука, гідроксид складу NaOH. Являє собою білі, непрозорі та дуже гігроскопічні кристали. Речовина добре розчинна у воді; при з'єднанні з водою виділяється велика кількість тепла. Гідроксид натрію є токсичною сполукою, може також спричиняти корозію металів.

Сода каустична пожежо- та вибухобезпечна. Їдка, корозійно активна речовина. За ступенем впливу на організм відноситься до речовин 2-го класу небезпеки. Як тверда речовина, так і концентровані її розчини викликають дуже сильні опіки. Попадання лугу в очі може призвести до їх важких захворювань і навіть до втрати зору. При попаданні на шкіру, слизові оболонки, очі утворюються сильні хімічні опіки. При потраплянні на шкіру — промити слабким розчином оцтової кислоти. При роботі використовують захисні засоби: захисні окуляри, гумові рукавички, прорезинений хімічностійкий одяг.

Бензén (також бензól) — перший представник гомологічного ряду ароматичних вуглеводнів, молекулярна формула C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Безбарвна летка рідина з характерним запахом. Бензен має цінні властивості як розчинник, але через його високу токсичність і канцерогенність таке використання наразі дуже обмежено.

#### 4.2.4. Освітлення

Освітлення на робочого місця було достатнім, постійним за часом, рівномірно розподіленим по робочим поверхням. Природне освітлення



комбінувалось зі штучним. Перше було завдяки панорамному вікну, останнє – за рахунок шести ламп під стелею та додатковим освітленням у витяжній шафі.

#### 4.2.5. Небезпека ураження електричним струмом

За ступенем небезпеки ураження електричним струмом приміщення, в якому виконувалась робота, належить до I категорії, а саме до приміщень без підвищеної небезпеки. Усі прилади знаходяться в гарному стані з схованою електромережею без вільного доступу.

### 4.3 Розробка заходів з охорони праці

Робота з РС часто проводилась за нагрівання, в наслідок чого інтенсивність випаровування речовин збільшувалась.

Для зменшення шкідливого впливу, рекомендую замінити витяжні шафи на більш сучасні, з більшим відтоком повітря та меншим шумовим забрудненням. Також можливе використання респіраторів та/чи протигазів при роботі з досить леткими речовинами.

### 4.4 Пожежна безпека

У даній хімічній лабораторії зберігається горючі вибухонебезпечні речовини, тому вона відносяться до категорії В – пожежонебезпечних виробництв. За правилами розміщення електроустановок приміщення хімічних лабораторій відносяться до класу В-1б, оскільки роботи з горючими і вибухонебезпечними речовинами проводяться у витяжних шафах без застосування відкритого вогню і відкритих нагрівальних пристроїв.



Рис. 4.1. План евакуації у випадку пожежі

У приміщенні лабораторії знаходяться:

вогнегасник ВП-5 (ДСТУ 3675) – 2шт.;

Така кількість вогнегасників відповідає вимогам ISO3941, якими передбачене обов'язкова наявність двох вогнегасників на 100 м<sup>2</sup> площі підлоги для приміщень.

#### 4.4. Розрахункова частина

*Розрахувати вибух газової суміші у закритому просторі*

Характерними рисами вибухів газоповітряних, паливоповітряних сумішей (ГПС+ ППС) є: виникнення різних типів вибухів: детонаційного, дефлаграційного чи комбінованого (найбільш розповсюджений): утворення п'яти зон ураження: детонаційної(бризантної), дії продуктів вибуху (вогненної кулі), дії ударної хвилі (УХ), теплового ураження та токсичного задимлення: залежність потужності вибуху від параметрів середовища, у якому відбувається вибух (температура, швидкість вітру, щільність забудови, рельєф місцевості); для реалізації комбінованого чи детонаційного вибуху для ГПС і ППС обов'язковою умовою є створення концентрації продукту горіння в повітрі в межах нижньої та верхньої концентраційної межі (НКМ, ВКМ).

Детонація, процес вибухового перетворення речовини з надзвуковою швидкістю,. Дефлаграція - вибухове горіння з дозвуковою швидкістю. Зона

горіння ,частина простору, у якій утворюється полум'я чи вогненна куля з продуктів горіння. Зона дії УХ – територія в межах якої можливі руйнування, пошкодження будівель та споруд, а також завдання шкоди людині через надмірний тиск УХ. Зона теплового ураження - частина простору, що примикає до зони горіння, у якому відбувається загоряння чи зміна стану матеріалів і конструкцій та вражаюча дія на незахищених людей. Зона токсичного задимлення – частина простору, що включає наведені вище зони.

Надмірний тиск вибуху гексану:

$$\Delta P_{\max} = (P_{\max} - P_0) \frac{100M \cdot z}{C_{\text{смх}} \cdot V_{\text{во}} \cdot \rho_{\text{П(Г)}} \cdot \varphi} =$$

$$= (900 - 101) \frac{100 \cdot 0,05 \cdot 0,5}{2,13 \cdot 71 \cdot 0,49 \cdot 3} = 8,99$$

Щільність пари газу :

$$\rho_{\text{П(Г)}} = \frac{12,15 \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_{14}}}{t_n + 273} = \frac{12,15 \cdot 12}{295} = 0,49$$

Стехіометрична концентрація газів:

$$C_{\text{смх}} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot \beta} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot 9,5} = 2,13$$

де стехіометричний коефіцієнт кисню в рівнянні горіння, дорівнює:

$$\beta = n_C + \frac{n_H - n_G}{4} - \frac{n_O}{2} = 6 + \frac{14}{4} = 9,5$$

З а розрахованою величиною в 8,99 кПа руйнування можуть бути але не значними.

#### 4.5 Висновки до розділу охорона праці

Під час роботи з леткими вибухонебезпечними речовинами слід дотримуватись норм, щоб попередити вибух. Не слід працювати з великими об'ємами та високими концентраціями, якщо завдання це дозволяє. Повітря в

робочій зоні повинно інтенсивно провітрюватись, щоб зменшити тиск пари в повітрі над розчином. Також біля робочої зони не повинно бути предметів, що можуть дати іскру чи полум'я.

Було проведено розрахунок, що показав, при роботі з речовинами, які описуються в даній дипломній роботі, при даних концентраціях, вибух не буде нести серйозний руйнівальний характер, проте даний надмірний тиск все одно матиме шкідливий вплив на організм людини та найближчі робочі поверхності.

## **Висновки**

В дипломній роботі показано, що традиційні цеоліти є ефективними каталізаторами процесів за участю «невеликих» молекул. На сьогоднішній день важливим завданням є отримання молекул зі значною кількістю функціональних груп, так званих «об'ємних» молекул.

Каталітична активність традиційних цеолітів суттєво падає зі збільшенням розміру молекули субстрату. Це пов'язано з т.зв. молекулярно-ситовим ефектом в цеолітах. Тому важливим етапом в розробці ефективних каталізаторів є створення цеолітів з високою доступністю каталітично-активних центрів. Такі цеоліти мають назву «ієрархічні».

Ієрархічні цеоліти одержують двома шляхами: пост-синтетичною обробкою «традиційних» цеолітів, або прямий гідротермальний синтез. При використанні методів пост-синтетичної обробки відбувається утворення дефектних мезопор шляхом часткового видалення алюмінію (деалюмінівання) чи кремнію з кристалічної ґратки цеоліту. Більша частина «прямих» методів синтезу ієрархічних цеолітів вимагає використання спеціально синтезованих темплатів, які поділяють на 2 групи – «жорсткі» та «м'які»

Ізомеризація лінійних вуглеводнів – один з методів підвищення октанового числа, і відповідно якості бензину.

Широкого розповсюдження набув процес гідроізомеризації лінійних вуглеводнів. Особливістю даного процесу є його проведення у атмосфері відновника (водню), що забезпечує як відновлення утворених в процесі реакції вуглеводній, так і забезпечити повне чи часткове відновлення оксигенвмісних та ароматичних сполук. Для гідроізомеризації найчастіше використовують цеолітні каталізатори. Для досягання бажаного перетворення та вибірковості для будь-якого однорозгалуженого або багаторозгалуженого ізомеру, каталізатор повинні бути розроблені з балансом між металевими ділянками і кислотними. Помірна кислотність і низьке завантаження металу завжди бажані.

Синтез ієрархічних цеолітів проводили за модифікованою методикою, що полягає у використанні полічетвертинних амонійних солей, т.зв., “Gemini”-ПАР, як структуро-спрямовуючих агентів (ССА)

Ні-вмісні цеоліти BEA, MOR, MFI одержані шляхом просочення.

Дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих цеолітів проводили за допомогою рентгенофазового аналізу, адсорбційним методом, методом десорбції аміаку, термопрограмованої десорбцією аміаку, методом адсорбції спектральних зондів з ІЧ-спектроскопічним контролером, також проводився елементний аналіз.

Дифрактограми всіх одержаних зразків містять характерні рефлекси для цих структур. Серед серії цеолітів BEA, ( зразок 3) характеризується найвищим ступенем кристалічності, а на дифрактограмі BEA-нш (зразок 1) рефлекси сильно уширені, що вказує на утворення дуже маленьких нанокристалітів. Дифрактограми цеолітів MOR та MFI також містять більш широкі рефлекси в порівнянні з мікропористими аналогами.

Ізотерми адсорбції для всіх зразків, за винятком об’ємного BEA (зразок 3), можна класифікувати відповідно до класифікації IUPAC до IV типу, тобто матеріали з комбінованою мікро- та мезопористістю.

Цеолітні зразки характеризуються високими значеннями  $S_{\text{вст}}$ , що варіюються в межах 385 — 810 м<sup>2</sup>/г (рис 2.2 і табл.2.1), значення зовнішньої поверхні для BEA\_нч досягають 600 м<sup>2</sup>/г, а  $V_{\text{meso}} = 0,97$  см<sup>3</sup>/г. Варто зазначити, що BEA\_нш характеризується найвищими значеннями  $S_{\text{ext}}$ , при цьому об’єм мікропор сягає 0,02 см<sup>3</sup>/г, що пояснюється формуванням ультра тонких наночарів

При деконволюції кривих ТПДА елементвмісних цеолітів зі структурою BEA, використовуючи функції Гаусіан, можна виділити три максимуми десорбції аміаку, що відповідають наявності кислотних центрів різної сили, в т.ч. сильних кислотних центрів (вище 450 °С) та середньої сили (максимум десорбції аміаку в інтервалі температур 350-450 °С).

Доступність КЦ Бренстеда (визначена за співвідношення 2,6-ДТБП/ Піридин) в цеолітах з морфологією наностержнів, наночарів або наночастинок була значно вище в порівнянні зі "звичайними" цеолітами.

В спектрах адсорбованого піридину на алюмосилікатних цеолітах структурного типу ВЕА, MFI, MOR (рис. 2.8, 2.9) присутні с.п. 1445 (гідроксильні групи), 1456 (кислотні центри Льюїса, утворені  $Al^{3+}$ ) та 1545-1546  $cm^{-1}$  (кислотні центри Бренстеда). Зразки 3-6 характеризуються високою часткою сильних кислотних центрів Бренстеда, утворених переважно при ізоморфному введенні в кристалічну ґратку  $Al^{3+}$ . Сильні кислотні центри Льюїса наявні у всіх зразках.

Для вказаного ряду цеолітів також характерна висока доступність кислотних центрів Бренстеда, (яку визначали як співвідношення концентрацій БКЦ, визначених за 2,6-ДТБП та піридином). Для алюмосилікатних цеолітів структурного типу ВЕА вона варіюється в межах 26 – 88%, та корелює зі значеннями зовнішньої поверхні.

При допуванні іонами  $Ni^{2+}$  досліджуваних зразків спостерігається поява смуга поглинання 1451  $cm^{-1}$ , що відповідає адсорбції на  $Ni^{2+}$  піридину, а також зменшення інтенсивності смуги поглинання 1545  $cm^{-1}$ , що відповідають наявності кислотних центрів Бренстеда.

Цеолітні зразки досліджували в реакції ізомеризації н-гексану в мікроімпульсному режимі як без нанесення нікелю (гідруючої компоненти), так і з його введенням. Серед продуктів реакції фіксували 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан, а також легкі вуглеводні C1-C5, включаючи изобутан і ізопентан.

Максимальний вихід продуктів і-C<sub>6</sub> складав близько 5% мас, для цеолітів, що не містили нікелю, характерна низька активність в усьому дослідженому діапазоні температур (рис. 4.3, 4.4), а у випадку зразків 5 і 6 (MOR) за конверсії н-гексану 65 і 85% мас., відповідно

для ієрархічних цеолітних каталізаторів додавання нікелю призводило до різкого збільшення селективності за *ізо*-продуктами, причому температурна залежність цього параметра для них виявилася практично ідентичною (рис. 4.6). Найбільш активними в процесі ізомеризації виявилися зразки MFI та MOR з морфологією наночарів.

Досить високий вміст в продуктах ізомеризації на отриманих матеріалах цінного, дироугалуженого ізомеру - 2,2-диметилбутану, що досягає 10% для зразків 2, 5, 6, що майже вдвічі перевищує вміст 2,2-ДМБ при ізомеризації гексану для біметалічних каталізаторів на основі MFI, що містять дорогі Pt і Au.

Високу селективність в ізомеризації лінійного гексану (~ 70% при температурі 275 ° C,) показали синтезовані матеріали (2, 4-6) при наявності гідруючої складової, що дозволяє розглядати їх як перспективні каталізатори цієї реакції.



### Список використаних джерел

1. Corma, A. and B.W. Wojciechowski. The Catalytic Cracking of Cumene. /Corma, A. and B.W. Wojciechowski// Catalysis Reviews.– 2007. – Т. 24. – №. 1.– p. 1-65.
2. Jiménez-Sanchidrián, C. and J.R. Ruiz. The Baeyer–Villiger reaction on heterogeneous catalysts. /Jiménez-Sanchidrián, C. and J.R. Ruiz// Tetrahedron.– 2008. – Т. 64. – №. 9.– p. 2011-2026.
3. Ионе, К.Г. and Л.А. Вострикова. Изоморфизм и каталитические свойства силикатов со структурой цеолитов. /Ионе, К.Г. and Л.А. Вострикова// Успехи химии.– 1987. – Т. 56. – №. 3.– p. 393-427.
4. Schwieger, W., A.G. Machoke, T. Weissenberger, A. Inayat, T. Selvam, M. Klumpp, and A. Inayat. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. /Schwieger, W., A.G. Machoke, T. Weissenberger, A. Inayat, T. Selvam, M. Klumpp, and A. Inayat// Chem. Soc. Rev.– 2016. – Т. 45. – №. 12.– p. 3353-3376.
5. Na, K. and G.A. Somorjai. Hierarchically Nanoporous Zeolites and Their Heterogeneous Catalysis: Current Status and Future Perspectives. /Na, K. and G.A. Somorjai// Catalysis Letters.– 2014. – Т. 145. – №. 1.– p. 193-213.
6. Yan, Y., X. Guo, Y. Zhang, and Y. Tang. Future of nano-/hierarchical zeolites in catalysis: gaseous phase or liquid phase system. /Yan, Y., X. Guo, Y. Zhang, and Y. Tang// Catal. Sci. Technol.– 2015. – Т. 5. – №. 2.– p. 772-785.
7. Na, K., C. Jo, J. Kim, W.-S. Ahn, and R. Ryoo. MFI Titanosilicate Nanosheets with Single-Unit-Cell Thickness as an Oxidation Catalyst Using Peroxides. /Na, K., C. Jo, J. Kim, W.-S. Ahn, and R. Ryoo// ACS Catalysis.– 2011. – Т. 1. – №. 8.– p. 901-907.
8. Choi, M., K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and R. Ryoo. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts.

- /Choi, M., K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and R. Ryoo// Nature.– 2009. – T. 461. – №. 7261.– p. 246-249.
9. Al-Nayili, A., K. Yakabi, and C. Hammond. Hierarchically porous BEA stannosilicates as unique catalysts for bulky ketone conversion and continuous operation. /Al-Nayili, A., K. Yakabi, and C. Hammond// J. Mater. Chem. A.– 2016. – T. 4. – №. 4.– p. 1373-1382.
  10. Sazama, P., Z. Sobalik, J. Dedecek, I. Jakubec, V. Parvulescu, Z. Bastl, J. Rathousky, and H. Jirglova. Enhancement of Activity and Selectivity in Acid-Catalyzed Reactions by Dealuminated Hierarchical Zeolites. /Sazama, P., Z. Sobalik, J. Dedecek, I. Jakubec, V. Parvulescu, Z. Bastl, J. Rathousky, and H. Jirglova// Angewandte Chemie International Edition.– 2013. – T. 52. – №. 7.– p. 2038-2041.
  11. Verboekend, D., G. Vilé, and J. Pérez-Ramírez. Hierarchical Y and USY zeolites designed by post-synthetic strategies. /Verboekend, D., G. Vilé, and J. Pérez-Ramírez// Advanced Functional Materials.– 2012. – T. 22. – №. 5.– p. 916-928.
  12. de Jong, K.P., et al. Zeolite Y Crystals with Trimodal Porosity as Ideal Hydrocracking Catalysts. /de Jong, K.P., et al.// Angewandte Chemie International Edition.– 2010. – T. 49. – №. 52.– p. 10074-10078.
  13. Bonilla, A., D. Baudouin, and J. Pérez-Ramírez. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. /Bonilla, A., D. Baudouin, and J. Pérez-Ramírez// Journal of Catalysis.– 2009. – T. 265. – №. 2.– p. 170-180.
  14. Corma, A., V. Fornes, S. Pergher, T.L. Maesen, and J. Buglass. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. /Corma, A., V. Fornes, S. Pergher, T.L. Maesen, and J. Buglass// Nature.– 1998. – T. 396. – №. 6709.– p. 353-356.
  15. Corma, A., U. Diaz, M.E. Domine, and V. Fornés. New aluminosilicate and titanosilicate delaminated materials active for acid catalysis, and oxidation

- reactions using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. /Corma, A., U. Diaz, M.E. Domine, and V. Fornés// Journal of the American Chemical Society.– 2000. – T. 122. – №. 12.– p. 2804-2809.
16. Chica, A., U. Diaz, V. Fornes, and A. Corma. Changing the hydroisomerization to hydrocracking ratio of long chain alkanes by varying the level of delamination in zeolitic (ITQ-6) materials. /Chica, A., U. Diaz, V. Fornes, and A. Corma// Catalysis Today.– 2009. – T. 147. – №. 3.– p. 179-185.
  17. Roth, W.J., O.V. Shvets, M. Shamzhy, P. Chlubná, M. Kubů, P. Nachtigall, and J.i. Čejka. Postsynthesis transformation of three-dimensional framework into a lamellar zeolite with modifiable architecture. /Roth, W.J., O.V. Shvets, M. Shamzhy, P. Chlubná, M. Kubů, P. Nachtigall, and J.i. Čejka// Journal of the American Chemical Society.– 2011. – T. 133. – №. 16.– p. 6130-6133.
  18. Wang, X., G. Li, W. Wang, C. Jin, and Y. Chen. Synthesis, characterization and catalytic performance of hierarchical TS-1 with carbon template from sucrose carbonization. /Wang, X., G. Li, W. Wang, C. Jin, and Y. Chen// Microporous and Mesoporous Materials.– 2011. – T. 142. – №. 2-3.– p. 494-502.
  19. Na, K., M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and R. Ryoo. Pillared MFI zeolite nanosheets of a single-unit-cell thickness. /Na, K., M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and R. Ryoo// Journal of the American Chemical Society.– 2010. – T. 132. – №. 12.– p. 4169-4177.
  20. Moller, K., B. Yilmaz, R.M. Jacubinas, U. Muller, and T. Bein. One-step synthesis of hierarchical zeolite beta via network formation of uniform nanocrystals. /Moller, K., B. Yilmaz, R.M. Jacubinas, U. Muller, and T. Bein// J Am Chem Soc.– 2011. – T. 133. – №. 14.– p. 5284-95.
  21. Wang, W., G. Li, L. Liu, and Y. Chen. Synthesis and catalytic performance of hierarchical TS-1 directly using agricultural products sucrose as meso/macropores template. /Wang, W., G. Li, L. Liu, and Y. Chen// Microporous and Mesoporous Materials.– 2013. – T. 179. – №. 165-171.

22. Kore, R., R. Srivastava, and B. Satpati. Synthesis of industrially important aromatic and heterocyclic ketones using hierarchical ZSM-5 and Beta zeolites. /Kore, R., R. Srivastava, and B. Satpati// *Applied Catalysis A: General.*– 2015. – T. 493. – №. 129-141.
23. Bleken, B.-T.L., et al. Unit cell thick nanosheets of zeolite H-ZSM-5: Structure and activity. /Bleken, B.-T.L., et al.// *Topics in Catalysis.*– 2013. – T. 56. – №. 9-10.– p. 558-566.
24. Liu, B., L. Zheng, Z. Zhu, K. Zhang, H. Xi, and Y. Qian. Effect of synthesis conditions on the structural and catalytic properties of hierarchically structured ZSM-5 zeolites. /Liu, B., L. Zheng, Z. Zhu, K. Zhang, H. Xi, and Y. Qian// *RSC Advances.*– 2014. – T. 4. – №. 27.– p. 13831.
25. Kore, R., R. Sridharkrishna, and R. Srivastava. Synthesis of hierarchical Beta using piperidine based multi-ammonium surfactants. /Kore, R., R. Sridharkrishna, and R. Srivastava// *RSC Advances.*– 2013. – T. 3. – №. 5.– p. 1317-1322.
26. Na, K., M. Choi, and R. Ryoo. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. /Na, K., M. Choi, and R. Ryoo// *Microporous and Mesoporous Materials.*– 2013. – T. 166. – №. 3-19.
27. Singh, B.K., D. Xu, L. Han, J. Ding, Y. Wang, and S. Che. Synthesis of Single-Crystalline Mesoporous ZSM-5 with Three-Dimensional Pores via the Self-Assembly of a Designed Triply Branched Cationic Surfactant. /Singh, B.K., D. Xu, L. Han, J. Ding, Y. Wang, and S. Che// *Chemistry of Materials.*– 2014. – T. 26. – №. 24.– p. 7183-7188.
28. Přech, J., P. Eliášová, D. Aldhayan, and M. Kubů. Epoxidation of bulky organic molecules over pillared titanosilicates. /Přech, J., P. Eliášová, D. Aldhayan, and M. Kubů// *Catalysis Today.*– 2015. – T. 243. – №. 134-140.
29. Zhi, L., F. Zhe, X.-R.L. Lou, and H. Wei. Synthesis of Nano Hierarchical MFI by Using a Gemini Surfactant. /Zhi, L., F. Zhe, X.-R.L. Lou, and H. Wei// *Chinese Journal of Inorganic Chemistry.*– 2012. – T. 5. – №. 024.

30. Park, W., D. Yu, K. Na, K.E. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto, and R. Ryoo. Hierarchically structure-directing effect of multi-ammonium surfactants for the generation of MFI zeolite nanosheets. /Park, W., D. Yu, K. Na, K.E. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto, and R. Ryoo// Chemistry of Materials.– 2011. – T. 23. – №. 23.– p. 5131-5137.
31. Jo, C., J. Jung, H.S. Shin, J. Kim, and R. Ryoo. Capping with Multivalent Surfactants for Zeolite Nanocrystal Synthesis. /Jo, C., J. Jung, H.S. Shin, J. Kim, and R. Ryoo// Angewandte Chemie International Edition.– 2013. – T. 52. – №. 38.– p. 10014-10017.
32. Jung, J., C. Jo, K. Cho, and R. Ryoo. Zeolite nanosheet of a single-pore thickness generated by a zeolite-structure-directing surfactant. /Jung, J., C. Jo, K. Cho, and R. Ryoo// Journal of Materials Chemistry.– 2012. – T. 22. – №. 11.– p. 4637.
33. Kore, R., R. Srivastava, and B. Satpati. ZSM-5 Zeolite Nanosheets with Improved Catalytic Activity Synthesized Using a New Class of Structure-Directing Agents. /Kore, R., R. Srivastava, and B. Satpati// Chemistry - A European Journal.– 2014. – T. 20. – №. 36.– p. 11511-11521.
34. Schnell, S.K., L. Wu, A.J.J. Koekkoek, S. Kjelstrup, E.J.M. Hensen, and T.J.H. Vlugt. Adsorption of Argon on MFI Nanosheets: Experiments and Simulations. /Schnell, S.K., L. Wu, A.J.J. Koekkoek, S. Kjelstrup, E.J.M. Hensen, and T.J.H. Vlugt// The Journal of Physical Chemistry C.– 2013. – T. 117. – №. 46.– p. 24503-24510.
35. Kim, J.-C., R. Ryoo, M.V. Opanasenko, M.V. Shamzhy, and J. Čejka. Mesoporous MFI Zeolite Nanosponge as a High-Performance Catalyst in the Pechmann Condensation Reaction. /Kim, J.-C., R. Ryoo, M.V. Opanasenko, M.V. Shamzhy, and J. Čejka// ACS Catalysis.– 2015. – T. 5. – №. 4.– p. 2596-2604.
36. Kim, J.-C., S. Lee, K. Cho, K. Na, C. Lee, and R. Ryoo. Mesoporous MFI Zeolite Nanosponge Supporting Cobalt Nanoparticles as a Fischer–Tropsch

- Catalyst with High Yield of Branched Hydrocarbons in the Gasoline Range. /Kim, J.-C., S. Lee, K. Cho, K. Na, C. Lee, and R. Ryoo// ACS Catalysis.– 2014. – T. 4. – №. 11.– p. 3919-3927.
37. Kim, W., J.-C. Kim, J. Kim, Y. Seo, and R. Ryoo. External Surface Catalytic Sites of Surfactant-Tailored Nanomorphous Zeolites for Benzene Isopropylation to Cumene. /Kim, W., J.-C. Kim, J. Kim, Y. Seo, and R. Ryoo// ACS Catalysis.– 2013. – T. 3. – №. 2.– p. 192-195.
  38. Jo, C., J. Jung, and R. Ryoo. Mesopore expansion of surfactant-directed nanomorphous zeolites with trimethylbenzene. /Jo, C., J. Jung, and R. Ryoo// Microporous and Mesoporous Materials.– 2014. – T. 194. – №. 83-89.
  39. Liu, B., L. Zheng, Z. Zhu, C. Li, H. Xi, and Y. Qian. Hierarchically structured Beta zeolites with intercrystal mesopores and the improved catalytic properties. /Liu, B., L. Zheng, Z. Zhu, C. Li, H. Xi, and Y. Qian// Applied Catalysis A: General.– 2014. – T. 470. – №. 412-419.
  40. Cho, K., K. Na, J. Kim, O. Terasaki, and R. Ryoo. Zeolite Synthesis Using Hierarchical Structure-Directing Surfactants: Retaining Porous Structure of Initial Synthesis Gel and Precursors. /Cho, K., K. Na, J. Kim, O. Terasaki, and R. Ryoo// Chemistry of Materials.– 2012. – T. 24. – №. 14.– p. 2733-2738.
  41. Chen, H.L., S.W. Li, and Y.M. Wang. Synthesis and catalytic properties of multilayered MEL-type titanosilicate nanosheets. /Chen, H.L., S.W. Li, and Y.M. Wang// J. Mater. Chem. A.– 2015. – T. 3. – №. 11.– p. 5889-5900.
  42. Xu, H., L. Fu, J.-G. Jiang, M. He, and P. Wu. Preparation of hierarchical MWW-type titanosilicate by interlayer silylation with dimeric silane. /Xu, H., L. Fu, J.-G. Jiang, M. He, and P. Wu// Microporous and Mesoporous Materials.– 2014. – T. 189. – №. 41-48.
  43. Serrano, D.P., R. Sanz, P. Pizarro, I. Moreno, and S. Shami. Narrowing the mesopore size distribution in hierarchical TS-1 zeolite by surfactant-assisted reorganization. /Serrano, D.P., R. Sanz, P. Pizarro, I. Moreno, and S. Shami// Microporous and Mesoporous Materials.– 2014. – T. 189. – №. 71-82.

44. Chen, L., Y.M. Wang, and M.-Y. He. Hydrothermal synthesis of hierarchical titanium silicalite-1 using single template. /Chen, L., Y.M. Wang, and M.-Y. He// *Materials Research Bulletin*.– 2011. – T. 46. – №. 5.– p. 698-701.
45. Reichinger, M., W. Schmidt, M.W.E.v.d. Berg, A. Aerts, J.A. Martens, C.E.A. Kirschhock, H. Gies, and W. Grünert. Alkene epoxidation with mesoporous materials assembled from TS-1 seeds – Is there a hierarchical pore system? /Reichinger, M., W. Schmidt, M.W.E.v.d. Berg, A. Aerts, J.A. Martens, C.E.A. Kirschhock, H. Gies, and W. Grünert// *Journal of Catalysis*.– 2010. – T. 269. – №. 2.– p. 367-375.
46. Cheneviere, Y., F. Chieux, V. Caps, and A. Tuel. Synthesis and catalytic properties of TS-1 with mesoporous/microporous hierarchical structures obtained in the presence of amphiphilic organosilanes. /Cheneviere, Y., F. Chieux, V. Caps, and A. Tuel// *Journal of Catalysis*.– 2010. – T. 269. – №. 1.– p. 161-168.
47. Valavarasu, G. and B. Sairam. Light naphtha isomerization process: A review. /Valavarasu, G. and B. Sairam// *Petroleum Science and Technology*.– 2013. – T. 31. – №. 6.– p. 580-595.
48. Kim, J., W. Kim, Y. Seo, J.-C. Kim, and R. Ryoo. n-Heptane hydroisomerization over Pt/MFI zeolite nanosheets: Effects of zeolite crystal thickness and platinum location. /Kim, J., W. Kim, Y. Seo, J.-C. Kim, and R. Ryoo// *Journal of Catalysis*.– 2013. – T. 301. – №. 187-197.
49. Miyaji, A. and T.J.C.t. Okuhara. Skeletal isomerization of n-heptane and hydroisomerization of benzene over bifunctional heteropoly compounds. /Miyaji, A. and T.J.C.t. Okuhara// 2003. – T. 81. – №. 1.– p. 43-49.
50. Kalashnikov, I., E. Belopukhov, M. Smolikov, D. Kir'yanov, and A. Belyi. A study on the effect of activation conditions of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BEA catalyst and conditions of benzene hydroisomerization on the catalytic performance./Kalashnikov, I., E. Belopukhov, M. Smolikov, D. Kir'yanov, and

- A. Belyi.// AIP Conference Proceedings, date of Conference: тезисы докладов. Year. v ст. 020021
51. Galadima, A. and O.J.I.J.o.E.R. Muraza. Hydroisomerization of sustainable feedstock in biomass-to-fuel conversion: a critical review. /Galadima, A. and O.J.I.J.o.E.R. Muraza// 2015. – Т. 39. – №. 6.– p. 741-759.
  52. Saito, A. and H.C. Foley. Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores. /Saito, A. and H.C. Foley// AIChE Journal.– 1991. – Т. 37. – №. 3.– p. 429-436.
  53. Lippens, B.C. and J. De Boer. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. /Lippens, B.C. and J. De Boer// Journal of Catalysis.– 1965. – Т. 4. – №. 3.– p. 319-323.
  54. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. /Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller// Journal of the American chemical society.– 1938. – Т. 60. – №. 2.– p. 309-319.
  55. Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. /Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda// Journal of the American Chemical society.– 1951. – Т. 73. – №. 1.– p. 373-380.
  56. Бусев, А., В. Типцова, and В. Иванов. Руководство по аналитической химии редких элементов.—2-е изд., перераб. и доп.—М.,«Химия», 1978.—432 с. э ил. /Бусев, А., В. Типцова, and В. Иванов// 1978. –. – №.
  57. Emeis, C.A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. /Emeis, C.A.// Journal of Catalysis.– 1993. – Т. 141. – №. 2.– p. 347-354.
  58. Weisz PB, Haag WO, Rodewald PG. Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis. Science 1979; 206(4414):57–58.



59. Milne TA, Evans RJ, Nagle N. Catalytic conversion of microalgae and vegetable oils to premium gasoline, with shape-selective zeolites. *Biomass* 1990; 21(3):219–232.
60. Huber GW et al. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates. *Science* 2005; 308:1446–2079.
61. Jones SB et al. Production of gasoline and diesel from biomass via fast pyrolysis, hydrotreating and hydrocracking: a design case. Pacific Northwest National Laboratory: Richland, WA, 2009.
62. Boerrigter H, den Uil H, Calis H-P. Green diesel from biomass via Fischer–Tropsch synthesis: new insights in gas cleaning and process design. CPL Press: Newbury, UK, 2003; 371–383.
63. Corma A et al. Production of high-quality diesel from biomass waste products. *Angewandte Chemie* 2011; 123(10):2423–2426.
64. Boerrigter H, Van Der Drift A. Large-scale production of Fischer–Tropsch diesel from biomass. *Schriftenreihe. Nachwachsende Rohstoffe* 2005; 25:285–299.
65. Laohalidanond K, Heil J, Wirtgen C. The production of synthetic diesel from biomass. *KMITL Science and Technology Journal* 2006; 6(1):35–45.
66. Chica A, Corma A. Hydroisomerization of pentane, hexane, and heptane for improving the octane number of gasoline. *Journal of Catalysis* 1999; 187(1):167–176.
67. Guisnet M et al. Hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane on PtH zeolites. Effect of the porosity and of the distribution of metallic and acid sites. *Catalysis Today* 1987; 1(4):415–433.
68. Zhang W, Smirniotis PG. Effect of zeolite structure and acidity on the product selectivity and reaction mechanism for n-octane hydroisomerization and hydrocracking. *Journal of Catalysis* 1999; 182(2): 400–416.

69. Alvarez F et al. Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes: 7. Influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation of n-decane on PtHY catalysts. *Journal of Catalysis* 1996; 162(2):179–189.
70. Meriaudeau P et al. SAPO-11, SAPO-31, and SAPO41 molecular sieves: synthesis, characterization, and catalytic properties in n-octane hydroisomerization. *Journal of Catalysis* 1997; 169(1):55–66.
71. Baltanas MA et al. Fundamental kinetic modeling of hydroisomerization and hydrocracking on noble metal-loaded faujasites. 1. Rate parameters for hydroisomerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1989; 28(7):899–910.
72. Park K-C, Ihm S-K. Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization. *Applied Catalysis A: General* 2000; 203(2):201–209.
73. Martens J et al. Evidences for pore mouth and key–lock catalysis in hydroisomerization of long n-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites. *Catalysis Today* 2001; 65(2):111–116.
74. Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins. *Applied Catalysis A: General* 2005; 293:1–10.
75. Martens JA et al. Hydroisomerization of emerging renewable hydrocarbons using hierarchical Pt/H-ZSM-22 catalyst. *ChemSusChem* 2013; 6(3): 421–425.
76. Souverijns W et al. Hydrocracking of isoheptadecanes on Pt/H-ZSM-22: an example of pore mouth catalysis. *Journal of Catalysis* 1998; 174(2): 177–184.