

УДК 544.47:544.478.6

## ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ КОКСОВИХ ВІДКЛАДЕНЬ В ДЕЗАКТИВОВАНИХ ЦЕОЛІТНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Коновалов С.В. \*, Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Іваненко В.В.,  
Охріменко М.В., Волошина Ю.Г.

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії Національної академії наук України  
вул. Мурманська, 1, Київ, 02660, Україна*

*Карбоній-іонні гетерогенно-каталітичні реакції на кислотних цеолітах супроводжуються утворенням коксу, який блокує активні центри, спричинюючи періодичні регенерації каталізаторів. Нещодавно спостережено змінний рух коксових відкладень в напрямках то зовнішньої поверхні цеолітних кристалів, то пористої структури останніх. Це викликає коливальний перебіг карбоній-іонних реакцій і сприяє подовженню роботи каталізатора до регенерації, підвищуючи його продуктивність. Виявлено існування максимальної глибини дезактивації каталізатора, після досягнення якої коливальна динаміка руху коксу відсутня. Зроблено припущення, що наступна швидка втрата каталізатором активності пов'язана з досягненням цієї глибини. Обґрунтовано існування мінімальної межі дезактивації каталізатора, коли змінний рух коксу теж буде відсутній.*

### ВСТУП

Коксоуворення на твердих кислотних каталізаторах є основною причиною їх дезактивації в карбоній-іонних перетвореннях вуглеводнів, а тому вивчення будь-яких аспектів цього процесу, як і локалізації та поведінки коксу в цеолітній структурі, особливостей його окиснення є важливим з точки зору вдосконалення каталізаторів і каталітичних технологій.

Нещодавно [1, 2] спостережено нове явище змінної міграції коксових відкладень у структурі дезактивованих цеолітних каталізаторів HLaCaNaX та HZSM5 то на зовнішню поверхню цеолітних гранул, то вглиб їх пористої структури. Явище інтерпретовано на основі відмінності термодинамічних характеристик вуглецю в масивному стані та у вигляді кластерів [1–3]. Останнім часом до розгляду залучено дисперсні структури мікронних розмірів – як проміжні між кластерами завбільшки 1–2 нм та масивною фазою [4], що дозволяє прогнозувати відносні фізико-хімічні властивості твердої та рідкої речовини будь-якого розмірного діапазону.

Важливими видаються два висновки, які впливають з даного аналізу. По-перше, розмірна залежність активності (в тому числі каталітичної) речовини у твердому стані

характеризується максимумом для частинок певного розміру, а саме для кристалів мінімальної величини, але з повністю сформованою поверхнею. По-друге, змінний рух коксу в дезактивованих зразках може проявлятися у вельми широкому температурному діапазоні, починаючи з 50–60 °С. Разом з тим, залишається відкритим питання щодо збереження коксом здатності до такого руху в залежності від глибини дезактивації цеолітних зразків.

Пошук відповіді на поставлене питання шляхом вивчення дезактивованих зразків цеолітів HY та HZSM5, закоксованих на різну глибину, є метою даної роботи.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як основу для приготування зразків каталізаторів брали порошкоподібні цеоліти NaZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 42$ ) та NaY ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.7$ ) виробництва АТ “Сорбент” (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 8.102168-85.

Обидва цеоліти формували (без зв'язуючих речовин) під тиском 220 МПа до таблеток діаметром 30 і товщиною  $2.5 \pm 0.3$  мм. Останні подрібнювали та відбирали фракцію 1–2 мм. В такому вигляді цеоліт піддавали декатіонуванню обміном вихідного натрію на амоній у 3М-розчинах  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до  $0.63\text{NH}_4\text{NaY}$  і

\* контактний автор [konovalovserhiy@gmail.com](mailto:konovalovserhiy@gmail.com)

0.99NH<sub>4</sub>NaZSM5, які наступним прожарюванням при 500 °С переводили в натрій-декатіоновані форми 0.63HNaY та 0.99HNaZSM5.

Розмір нативних мікрочастиниц цеоліту HZSM5 було оцінено методом седиментаційного аналізу [5]. Їх еквівалентний радіус для переважаючої фракції складає близько 2.5 мкм, що відповідає приблизно мікрочастиниці кубічної форми з ребром 5 мкм.

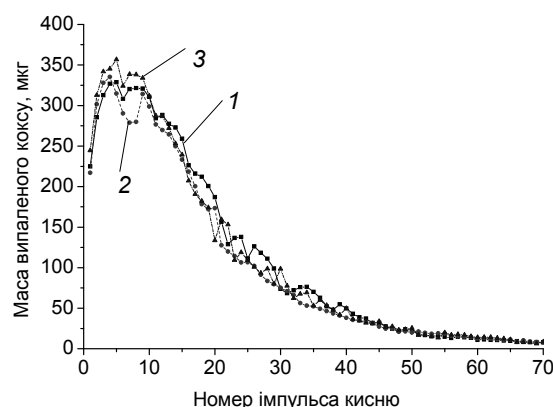
Дезактивацію синтезованих зразків (по 30 г кожного, фракція вказаного розміру) проводили *n*-гексаном за проточних умов на серійній установці багатоцільового призначення типу OL-105/02 (Угорщина) з об'ємом реактора 100 см<sup>3</sup>. Зразки дегідрували впродовж 2 год у потоці азоту при 500 °С, після чого за цієї ж температури під атмосферним тиском на них подавали *n*-гексан з масовою швидкістю 1 год<sup>-1</sup> (без газу-носія). Глибину дезактивації варіювали тривалістю подачі гексану на шар каталізаторів: впродовж 2 год для HY і однієї, двох і 0.42 год для HZSM5 (у подальшому дезактивовані зразки позначено як HY, HZSM5-1, HZSM5-2 та HZSM5-3, відповідно). Каталізатори додатково подрібнювали і відбирали фракцію з розміром закоксованих цеолітних гранул 0.063–0.1 мм, в результаті чого усереднювався вміст коксу по всій масі.

Дезактивовані зразки вивчали методом дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПКМ) [6, 7], який послідовним випалюванням коксу імпульсами (1 см<sup>3</sup>) кисню дозволяє розрізняти кокс на зовнішній поверхні цеолітних кристалів та всередині пористої структури цеоліту. Це дає змогу фіксувати від досліду до досліду різні фази безперервного оборотного руху коксу в межах цеолітного кристалу. Як доповнення до методу ДПКМ, залучали метод диференційно-термічного гравіметричного аналізу (ДТГА) [8].

Методом ДПКМ (70 імпульсів O<sub>2</sub> в кожному досліді) кокс досліджували як на свіжодезактивованих, так і на зістарених упродовж різного часу зразках. Для цього із загальної маси дезактивованого зразка відбирали проби (по 100 мг кожна) безпосередньо перед самим дослідом. Дезактивовані каталізатори зберігали у щільно закритій скляній тарі.

## РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження свіжодезактивованого та зістареного протягом 90 та 99 днів зразків каталізатора HY показали (рисунок) задовільну повторюваність особливостей випалювання: характерні екстремуми відповідних ділянок залежностей збігаються з точністю до 1–2 імпульсів кисню. Близькою є також загальна кількість коксу, випаленого для кожної з трьох проб: 7860, 7266 і 7740 мкг або 7.9, 7.3 і 7.7 мас. %, відповідно. Звідси можна зробити висновок, що приблизно однаковою є також маса коксу на зовнішній поверхні цеолітних кристалів і всередині пористої структури (детальний аналіз розподілу коксу як у кристалах в цілому, так і по окремих структурних елементах цеоліту на основі залежності для свіжодезактивованого зразка HY зроблено раніше [9]). Тобто, залежності 1–3 вказують на відсутність коливального руху коксу у гранулах зразка HY даного ступеня дезактивації.



**Рисунок.** Динаміка зміни кількості випаленого коксу з числом поданих імпульсів кисню на свіжодезактивованій (1) та зістареній протягом 90 (2) та 99 (3) днів зразок HY.

Іншою є картина для дезактивованого каталізатора HZSM5: для всіх трьох зразків у кожному досліді ДПКМ одержано різні кількості коксу на зовнішній поверхні кристалів та всередині пористої структури, а також різні його загальні кількості (таблиця).

Як видно з даних таблиці, одержані значення загальної маси випаленого коксу в кожній пробі суттєво різняться в залежності від ступеня зістареності зразка. Так, при переході від свіжодезактивованого до зістареного

протягом 115 днів зразка HZSM5-1 ця кількість зменшується від 1546 до 788 мкг, тобто майже вдвічі, а при переході до зістареного впродовж 137 днів зростає до 1086 мкг. Кількість зовнішньоповерхневого коксу при цьому спочатку спадає від 440 до 158 мкг, а відтак –

знов зростає до 430 мкг. При різниці в загальній кількості коксу на свіжодезактивованому та зістареному впродовж 137 днів зразках HZSM5-1 приблизно в півтора рази, маса зовнішньоповерхневого коксу на них є майже однаковою.

**Таблиця.** Маса коксу на зовнішній поверхні цеолітних кристалів і загальна його маса для дезактивованих зразків каталізаторів HZSM5 за методом ДПМК

Зразок	Ступінь зістареності, дні	Маса коксу на зовнішній поверхні гранул, мкг	Загальна маса випаленого коксу, мкг
HZSM5-1	свіжодезактивованій	440	1546
	115	158	788
	137	430	1086
HZSM5-2	свіжодезактивованій	364	959
	66	92	481
HZSM5-3	свіжодезактивованій	104	349
	14	162	387
	33	37	224

Свіжодезактивованій зразок HZSM5-2 (порівняно із зістареним упродовж 66 днів) показує вдвічі вищу загальну кількість випаленого коксу: 959 проти 481 мкг, відповідно. Ще більша різниця впливає при зіставленні величин маси зовнішньоповерхневого коксу: 364 проти 92 мкг. Це засвідчує перехід значної частини коксу в глибинну структуру цеоліту.

Зразок HZSM5-3 цікавий, передусім, найнижчим вмістом коксу серед усіх каталізаторів, вивчених методом ДПМК як в даному, так і в цитованих вище більш ранніх дослідженнях ІБОНХ НАН України. Максимальна його кількість була випалена на зістареному протягом 14 днів зразку – 387 мкг. Це дещо більше, ніж у випадку свіжодезактивованого зразка (349 мкг) і в півтора рази більше, ніж для зістареного протягом 33 днів. Кількість зовнішньоповерхневого коксу при переході від свіжодезактивованого до зістареного впродовж 14 і 33 днів зразка змінюється ще помітніше: спочатку зростає від 104 до 162 мкг, а відтак падає до 37 мкг.

Такі значні відмінності у визначених кількостях загального коксу в окремих пробах при одних і тих же його вмістах в кожному зі зразків HZSM5-1, HZSM5-2 та HZSM5-3 дають підставу стверджувати, що 70 імпульсів кисню не забезпечують однакової повноти випалювання коксу від досліду до досліду. Причина цього може бути лише одна:

безперервна зміна локалізації коксу в окремих елементах цеолітної структури, що виливається в зміну його доступності для O<sub>2</sub>. Це однозначно доводять різні співвідношення коксу на зовнішній поверхні кристалів і всередині цеолітних порожнин. Зрозуміло, що кокс всередині останніх окиснюється значно повільніше, ніж на зовнішній поверхні кристалів, через нижчу швидкість дифузії кисню. А тому при сталому вмісті коксу в кожному з каталізаторів HZSM5-1, HZSM5-2 та HZSM5-3 складається враження про різний його вміст в окремих відібраних пробах. Що ж до відмінності у співвідношеннях коксу на зовнішній поверхні і всередині пор для досліджених зразків, то їх величина не залежить від загального вмісту коксу і цілковито визначається характером його руху в межах цеолітних кристалів.

Отже, зафіксовані методом ДПМК максимальні кількості коксу, які на зразках HZSM5-1, HZSM5-2 та HZSM5-3 складають 1546, 959 та 349 мкг або 1.55, 0.96 та 0.35 мас. %, відповідно, не дають реального вмісту коксу, оскільки умови окиснення в методі ДПМК (передусім, температура 500 °C) є надто м'якими для досягнення належної повноти випалювання. Для повного окиснення коксу в цеолітній структурі необхідні температури 700 °C і вище [10].

Для встановлення реального вмісту коксу зразки HZSM5-1 вивчено методом ДТГА [8]. Кількість коксу на них за цим методом

склала відповідно 15.6 і 6.7 мас. %, звідки випливає, що методом ДПМК для даних зразків детектується приблизно 50 і 22 % коксу. Решта залишається в цеолітній структурі з причини значного сповільнення випалювання кількома останніми десятками імпульсів кисню, як це видно з рисунка для НУ (для дезактивованих зразків HZSM5 таке сповільнення проступає ще наочніше [1]), внаслідок чого кількості вуглецю та водню для прикінцевих імпульсів кисню виходять на межу чутливості методу ДПМК. Випалювання всієї кількості коксу за таких умов вимагало б нереально великої тривалості дослідів.

Як видно з наведеного експериментального матеріалу, коливальна динаміка наявна на зразках HZSM5 з вмістом коксу принаймні до 6.7 мас. % і відсутня на зразку НУ з кількістю коксу 15.6 мас. % (обидва визначення здійснено методом ДТГА). Разом з тим, на зразку HLaCaNaX (2.5 мас. % коксу за методом ДПМК) було зафіксовано перехід коксових відкладень як із зовнішньої поверхні вглиб пористої структури, так і з середини пор на зовнішню поверхню цеолітних кристалів [2].

Виникає питання: чому не спостерігаються коливання на пробах зразка НУ? Відповідь можна знайти, відштовхуючись від механізму змінного руху коксових відкладень, детально описаного в роботі [3]. Суть його полягає в тому, що кокс почергово вкриває зовнішню поверхню цеолітних кристалів то суцільним шаром, то у вигляді окремих кластерів з різними хімічними потенціалами – як причиною та рушійною силою даного явища.

При високих ступенях дезактивації пориста структура неспроможна вбирати в себе таку кількість коксу, щоб його товщина на зовнішній поверхні кристалів звелась до рівня одного моношару – критичної величини, коли, при мінімальному подальшому переході коксу всередину пор, моношар стрибкоподібно переформовується у кластери з різким зменшенням хімічного потенціалу. При перевищенні кількості коксу поглинальної можливості пористої структури зовнішня поверхня залишатиметься повністю вкритою коксом (в один моношар і більше). Встановлюється певна рівновага між коксом на зовнішній поверхні і всередині цеолітних пор, і рушійна сила коливань відсутня. Саме така ситуація реалізується у випадку зразка НУ:

немає рушійної сили коливань, немає самих коливань.

Однак знайдену величину коксу у 15.6 мас. % не можна вважати точно встановленою верхньою межею, за якою зникає його коливальна динаміка. Істинна верхня межа залишається поки що не встановленою і буде дещо нижчою, але, слід вважати, близькою до цієї величини. Проте однозначно можна стверджувати, що така межа існує і вона вимагає уточнення. Встановлення факту існування верхньої межі дезактивації цеолітних каталізаторів, після досягнення якої припиняється змінна динаміка руху коксу в цеолітній структурі, важливе з практичної точки зору.

Оптимальними умовами роботи цеолітного каталізатора алкілування ізобутану бутенами є коливальний режим перебігу реакції [11]. Саме за таких умов каталізатор показує максимальну тривалість роботи без регенерації, тобто найвищу продуктивність. Коливальність алкілування ми пов'язуємо саме зі змінним рухом коксу в цеолітній структурі безпосередньо в ході реакції. Адже періодичне переміщення значної маси коксових відкладень з пористої структури на зовнішню поверхню цеолітних кристалів має своїм позитивним наслідком, по-перше, істотне звільнення від коксу пористої структури цеоліту, тобто деблокування основної кількості активних центрів каталізатора, а, по-друге, самі коксові утворення (чи їх прекуртори) значною мірою видаляються із зовнішньої поверхні реакційним потоком, особливо в режимі проточно-циркуляційного варіанту реалізації процесу. В результаті тривалість алкілування при переході від проточного режиму до проточно-циркуляційного вдалось підняти приблизно з 20–30 хв [12] майже до 200 год [13]. Показник тривалості роботи каталізатора є лімітуючим при намаганні замінити використовувані нині каталізатори алкілування – висококонцентровані сірчану та фтористоводневу кислоти – твердими каталізаторами [14], передусім, цеолітними, з переходом від нинішніх екологічно шкідливих технологій сірчано-кислотного та фтористоводневого алкілування до сучасних, проточних технологій зі стаціонарним шаром каталізатора.

Звідси випливає важлива практична рекомендація щодо проведення процесу алкілування та, швидше за все, й інших

карбоній-іонних перетворень: дезактивацію каталізатора в тому чи іншому процесі небажано доводити до верхньої межі, оскільки при досягненні останньої каталітична активність почне різко знижуватись через швидке нарощування кількості коксу та незворотне блокування ним активних центрів. Найпростіший шлях до якомога тривалішого утримування каталізатора у стані високої активності – забезпечити коливальний режим процесу. Цього можна досягти використанням каталізатора максимально можливої селективності, виключенням із сировини компонентів підвищеної коксотворної здатності, м'якими умовами проведення процесу.

Можна припустити, що, крім верхньої межі дезактивації каталізаторів, існує й нижня межа, коли кокс теж не проявлятиме змінної динаміки. Можлива нижня межа перебуває поза очевидним практичним значенням, оскільки низький ступінь дезактивації каталізатора має місце лише на початковій стадії перебігу реакції, але з теоретичних позицій нижня межа становить значний інтерес. Її існування може бути пов'язано з тим, що при низьких ступенях дезактивації зразка маса коксу може виявитись недостатньою для забезпечення суцільного покриття (мінімум в один моношар вуглецю) зовнішньої поверхні цеолітичних кристалів. А це теж означатиме неможливість виникнення різниці хімічних потенціалів як причини та рушійної сили змінної динаміки руху коксу, і система перебуватиме в рівновазі.

Базуючись на цих міркуваннях, оцінимо зразок HZSM5-3 з мінімальною кількістю коксу, який все ж демонструє коливальну динаміку. Максимальне та мінімальне значення маси зовнішньоповерхневого коксу на цьому зразку визначено як 162 та 37 мкг (таблиця). Оцінимо максимальне та мінімальне число моношарів вуглецю на зовнішній поверхні цеолітичних кристалів відповідно до наведених значень маси коксу, припускаючи, що кокс являє собою окремі атоми карбону сферичної форми з діаметром  $1.54 \text{ \AA}$  [15], а кристали цеоліту мають кубічну форму з визначеною седиментаційним аналізом наведеною вище переважаючою величиною ребра 5 мкм. Будемо відштовхуватись також від істинної густини цеоліту  $2 \text{ г/см}^3$  і враховувати, що

наважці дезактивованої проби 100 мг в розрахунку на повітряносухий зразок відповідає приблизно 93 мг безводного цеоліту. Тоді одержуємо 3.46 та 0.79 моношарів вуглецю.

Перша з цих величин означає, що зафіксовано фазу руху коксу з заповненням зовнішньої поверхні усередненого цеолітного кристалу більш ніж трьома шарами коксу. Одержана величина доводить, що коксу у зразку HZSM5-3 цілком достатньо для суцільного покриття ним зовнішньої поверхні цеоліту. Друга величина свідчить про практично моношарове заповнення зовнішньої поверхні цеолітного кристала в результаті поглинання пористою структурою цеоліту приблизно 2.5 моношарів вуглецю.

Отже, ступінь дезактивації зразка HZSM5-3 виявився ще цілком достатнім для забезпечення змінної динаміки руху коксу, а тому нижньої межі закоксування зразка HZSM5, за якою ця динаміка стане неможливою, зафіксувати, на жаль, не вдалось.

Таким чином, з одержаних даних випливає, що коливальна динаміка руху коксових відкладень у цеолітичних каталізаторах реалізується лише в певних межах дезактивації останніх. Про існування верхньої межі даного діапазону експериментальні дані дозволяють стверджувати однозначно, тоді як нижня межа ще вимагає кількісного експериментального визначення.

## Особенности поведения коксовых отложений в дезактивированных цеолитных катализаторах

Коновалов С.В., Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Иваненко В.В.,  
Охрименко М.В., Волошина Ю.Г.

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины  
ул. Мурманская, 1, Киев, 02660, Украина, konovalovserhiy@gmail.com

Карбоний-ионные гетерогенно-каталитические реакции на кислотных цеолитах сопровождаются образованием кокса, который блокирует активные центры, приводя к необходимости периодической регенерации катализаторов. Недавно выявлено колебательное движение коксовых отложений в направлениях то внешней поверхности цеолитных кристаллов, то пористой структуры последних. Это обуславливает колебательное протекание карбоний-ионных реакций и способствует продлению работы катализатора до регенерации, повышая его производительность. Обнаружено существование максимальной глубины дезактивации катализатора, после достижения которой колебательная динамика движения кокса отсутствует. Высказано предположение, что последующая резкая потеря катализатором активности связана с достижением этой глубины. Обосновано существование минимального предела дезактивации катализатора, когда попеременное движение кокса также будет отсутствовать.

## Peculiarities of behaviour of coke deposits in deactivated zeolite catalysts

Konovalov S.V., Patrylak K.I., Patrylak L.K., Ivanenko V.V.,  
Okhrimenko M.V., Voloshyna Yu.G.

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Murmans'ka Str., Kyiv, 02660, Ukraine, konovalovserhiy@gmail.com

Carbonium-ionic heterogeneous catalytic reactions over acid zeolites are accompanied with coke formation which blockades the active sites and obeys periodical regeneration of catalysts. Recently the oscillatory movement of coke deposits alternatively in the direction or onto the external surface of zeolite crystals or into the porous structure of the latter has been observed. It causes the oscillatory proceeding of carbonium-ionic reactions and favours the prolongation of catalyst work before regeneration enhancing its productivity. The availability of the top deactivation limit, after achieving the latter the oscillatory dynamics of coke movement absences, has been revealed. It is supposed that the following rapid catalyst's activity loss is connected with the achievement of the mentioned limit. The availability of the bottom deactivation depth, when oscillatory alternative coke movement absences, is substantiated too.

**Keywords:** coke, catalyst activity, acid zeolites, carbonium-ionic reactions, oscillatory dynamics

### ЛІТЕРАТУРА

1. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Иваненко В.В. и др. Колебательное движение кокса в дезактивированном цеолите HZSM-5 // Теорет. эксперим. химия. – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 245–251.
2. Иваненко В.В. Кокс на кислотных цеолитных катализаторах: формування, локалізація, динаміка: дис. ... канд. хім. наук : 02.00.13. / ІБОНХ НАН України. – Київ, 2011. – 183 с.
3. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Konovalov S.V. et al. Driving force of coke alternate dynamics in zeolites deactivated // Chemistry, Physics and Technology of Surface. – 2012. – V.3, N 4. – С. 401–406.

4. Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Коновалов С.В. Термодинамический подход к прогнозированию влияния размерного фактора на свойства наноструктур // Теорет. эксперим. химия. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 32–36.
5. Ходаков Г.С., Юдкин Ю.П. Седиментационный анализ высокодисперсных систем. Москва: Химия. – 1981. – 192 с.
6. Охріменко М.В., Іваненко В.В., Волошина Ю.Г. та ін. Нові підходи до вивчення локалізації вуглистих відкладень на кислотних цеолітах // Вісник Національного авіаційного університету. – 2009. – Т. 38, № 1. – С. 150–156.
7. Іваненко В.В., Волошина Ю.Г., Охріменко М.В. и др. Особенности дискретно-последовательного микроокисления кокса на цеолитных катализаторах // Теорет. эксперим. химия. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 185–189.
8. Волошина Ю. Г., Соломаха В.М., Коновалов С.В. та ін. Оцінка коксових відкладень у цеолітних катализаторах різної структури дериватографічним методом // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 59–62.
9. Патриляк К.І., Коновалов С.В., Патриляк Л.К. та ін. Локалізація коксових відкладень по окремих структурних елементах дезактивованого цеоліту НУ // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 20. – С. 48–51.
10. Bauer F., Karge H.G. Characterization of Coke on Zeolites // Molecular Sieves – Science and Technology. Characterization II / Eds. H.G. Karge, J. Weitkamp. – Berlin: Springer, 2007. – V. 5. – P. 249–364.
11. Іонін В.О. Кислотність та активність цеолітних катализаторів алкілування ізобутану бутенами: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.13. / ІБОНХ НАН України. – Київ, 2005. – 177 с.
12. Weitkamp J., Traa Y. Isobutane/butene alkylation on solid catalysts. Where do we stand? // Catalysis Today. – 1999. – V. 49, N 1–3. – P. 193–199.
13. Волошина Ю.Г., Репецький І.А., Патриляк Л.К., Патриляк К.І. Модифікування зовнішньої поверхні цеолітних кристалів – шлях до підвищення їх каталітичної активності // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С.429–436.
14. Rao P., Vatcha S.R. Solid Acid Alkylation: Catalyst and Process Performance Criteria and R&D Guidelines // Preprints Symposium New Chemistry with Solid-Acid Catalysts in the Alkylation of Isobutane with Olefins / Am. Chem. Soc. – Orlando, FL, 1996. – V. 41, N 4. – P. 685–692.
15. Handbook of Chemistry and Physics / Eds. R.C. Weast, M.J. Astle. – Florida: CRC Press, 1980. – P. F–216.

Надійшла 28.05.2013, прийнята 13.09.2013