Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 10

УЛК 544.478.13:544.478.02:66.095.253.097.3:547.313.4

АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ НА КАТАЛИЗАТОРАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ NaX B CaLaHX-ФОРМЕ

© И. М. Герзелиев, В. А. Темникова, М. Н. Басханова, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29 E-mail: gerzeliev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 16 июня 2020 г. После доработки 28 августа 2020 г. Принята к публикации 4 сентября 2020 г.

Исследованы различные цеолиты для синтеза активного гетерогенного катализатора промышленного процесса производства алкилата. В экспериментах использовали цеолиты NaX (порошкообразный, гранулированные без связующих и формованные со связующими), производимые на российских катализаторных фабриках. Перевод цеолитов в активную форму осуществляли последовательным ионным обменом водными растворами солей кальция, лантана и аммония при температуре 140°C во вращающемся автоклаве. Алкилирование изобутана бутиленами проводили на лабораторной проточной установке в реакторе со стационарным слоем катализатора. Проведен сравнительный анализ физико-химических (кристаллическая структура, кислотность, механическая прочность) и каталитических (конверсия бутиленов, выход алкилата, селективность) свойств синтезированных катализаторов в CaLaHX-форме. Показано, что по комплексу свойств лучшим катализатором является образец на основе цеолита NaX-ч, формованного со связующим (глина), который характеризуется хорошими прочностными свойствами, высокими кислотностью и активностью (конверсия бутиленов 100 мас%, выход алкилата в расчете на бутилены в сырье 99 мас%, селективность по триметилпентанам 77.1 мас%).

Ключевые слова: ионный обмен; цеолит NaX; гетерогенный катализатор; алкилирование изобутана бутиленами; высокооктановый компонент

DOI: 10.31857/S0044461820100114

Процесс алкилирования изопарафинов олефинами направлен на получение высокооктанового компонента — алкилбензина (алкилата), который представляет собой в основном смесь изооктанов, удовлетворяющих самым строгим современным требованиям качества Евро-5, предъявляемым к бензинам новых поколений [1]. Октановое число алкилата составляет не менее 96 пунктов по исследовательскому методу (ОЧИ). Алкилбензин не содержит ароматических углеводородов, практически не содержит серы, имеет низкое давление насыщенных паров, а следовательно, характеризуется низкой испаряемостью при хранении и транспортировке. В промышленности применяются и совершенствуются конкурирующие между собой технологии алкилирования изобутана олефинами с

использованием в качестве катализаторов серной и фтористоводородной минеральных кислот. Эти катализаторы высокотоксичны и коррозионно-активны, опасны в обращении и при транспортировке. Поэтому переход на гетерогенные катализаторы, не имеющие таких недостатков, является актуальной задачей. Перспективным является применение цеолитов, в частности типа фожазита (X, Y), имеющих уникальную микропористую структуру [2–8]. По технико-экономическим показателям катализаторы на основе цеолитов могут конкурировать с традиционными промышленными катализаторами алкилирования изобутана олефинами, что делает их промышленную реализацию привлекательной [3].

В России функционируют несколько катализаторных производств, выпускающих цеолиты типа фожазита в натриевой форме, которые применяются в основном в качестве адсорбентов и неактивны в катализе. Однако отличительные свойства цеолитов возможность практически полной замены натрия на активные металлы — позволяют перевести цеолит в каталитически активную форму. В работах [9–13] показано, что для получения активных в реакции алкилирования изобутана бутиленами катализаторов необходимо максимальное замещение (98 мас%) катионов натрия в цеолите на катионы кальция и редкоземельных элементов. Важной характеристикой катализаторов алкилирования изобутана на основе цеолитов является отношение Si/Al [13–15]. С увеличением концентрации алюминия в каркасе (при низком отношении Si/Al, характерном для цеолита типа Х) общая концентрация протонных центров увеличивается, процесс переноса водорода происходит активнее, что увеличивает селективность по триметилпентанам — целевым продуктам реакции алкилирования изобутана бутиленами. Существенным фактором для достижения высокой активности для катализаторов алкилирования является сочетание оптимальной силы кислотных центров, их высокой плотности, что достигается использованием цеолитов с низкими отношениями Si/Al, и максимальной доступности кислотных центров катализатора для реагирующих молекул [9, 11, 13, 16, 17]. Проведено сравнение катализаторов алкилирования, полученных на основе цеолитов типа Х и У [13, 18, 19]. Модифицирование цеолитов FAU типа X и Y, имеющих идентичную структуру пор, при одинаковых условиях замещения натрия на лантан происходит по-разному: обмененный цеолит Ү характеризуется низкой степенью замещения натрия (87.2%) в сравнении с цеолитом Х (99.3%) [13, 18]. Лучшие результаты по стабильности в работе и селективности по триметилпентанам были получены на цеолите типа Х в катионзамещенной форме [13].

Традиционно ионный обмен проводят в среде водных растворов солей нитратов или хлоридов кальция, редкоземельных элементов и (или) аммония, при температуре 30–100°С в течение 2–24 ч с проведением промывки, сушки и прокаливания при 500–550°С в течение 4–5 ч после каждого обмена [11, 20–22]. Процедуры промежуточных стадий сушки и прокаливания необходимы для разрушения гидратных оболочек замещающих ионов [23], затрудняющих процесс ионного обмена. Альтернативным методом ионного обмена является гидротермальная обработка цеолита в среде водных растворов солей в автоклаве при повышенных температурах. Гидротермальная

обработка обеспечивает разрушение гидратных оболочек замещающих катионов *in situ*, что позволяет исключить промежуточные стадии сушки и прокаливания. Такой подход более технологичен и менее трудоемок [24, 25].

Для создания катализатора с хорошими структурно-прочностными свойствами при эксплуатации необходимо осуществить перевод порошкообразного цеолита в форму гранул или экструдата. Для этого проводят формовку цеолита со связующим — гидроксидом алюминия в определенных пропорциях, как правило 70% цеолита и 30% связующего. Однако связующее не является активным в реакции алкилирования, что может снизить активность, селективность и стабильность катализатора. Гранулированные цеолиты без связующих веществ, синтезированные с порообразующими добавками с целью создания мезопор и модифицированные, показывают высокую активность и стабильность в реакции алкилирования изобутана бутиленами [13, 24], однако их производство довольно трудоемко и существенно дороже [26-28], чем цеолитов со связующими.

Изложенные данные позволяют заключить, что в качестве основы эффективного катализатора алкилирования следует применять цеолит типа X с низкими отношениями Si/Al в катионзамещенной форме при максимальном замещении катионов натрия катионами кальция и лантана [10, 11, 18–20] методом гидротермальной обработки [24, 25].

В отечественной промышленности [ЗАО «Нижегородские Сорбенты», группа компаний (ГК) «РеалСорб», «КNТ Group», в которую входят ООО «Стерлитамакский завод катализаторов» и ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», и ООО «Салаватский катализаторный завод», входящий в ГК ООО «Газпром нефтехим Салават»] налажено производство цеолитов типа NaX по разным технологиям. Основные виды цеолитов: порошкообразный, гранулированные без связующих веществ и формованные со связующими — были выбраны для исследования в настоящей работе.

Цель работы — проведение исследований по выбору перспективного отечественного цеолита для синтеза гетерогенного катализатора промышленного процесса производства алкилата.

Экспериментальная часть

В работе использовали промышленные цеолиты типа NaX четырех отечественных катализаторных производств: порошкообразный NaX-П № 1, гранули-

1492 Герзелиев И. М. и др.

Показатель	Исходные цеолиты типа NaX							
Показатель	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5			
Содержание оксидов								
металлов, мас%:								
SiO ₂	47.8	49.9	50.9	52.1	52.5			
Al_2O_3	34.5	32.2	31.2	32.6	32.2			
Na ₂ O	17.3	16.2	16.5	12.2	13.9			
CaO	0.2	0.1	0.2	0.4	0.1			
прочие	0.2	1.7	1.3	2.7	1.2			
Содержание связующего вещества, мас%	0	0	0	30	30			
Внешний вид	Порошок	Экструдат	Экструдат	Экструдат	Экструдат			
Марка цеолита (ТУ)	NaX-П	NaX	NaX (13X)	NaX-ч	Молекулярное сито			
	(ТУ 38.102168-	(ТУ 2163-003-	(ТУ 38.10281-	(ТУ 2163-096-	(цеолит NaX)			
	85)	21742510_2004)	88)	47539605-	(ТУ 2163-077-			
				2008)	05766575–99			
					с изм. 1-6)			

 Таблица 1

 Характеристика исходных цеолитов

рованные без связующего NaX № 2 и NaX (13X) № 3, формованный со связующим NaX-ч № 4 — и молекулярное сито (цеолит NaX) № 5 в натриевой форме (табл. 1).

В качестве реагентов применяли соли металлов: $Ca(NO_3)_2$ (х.ч., ГОСТ 4142–77), $La(NO_3)_3$ (х.ч., ТУ 6-09-4676–83) и NH_4NO_3 (х.ч., ГОСТ 22867–77). Концентрации используемых растворов солей ($r \cdot n^{-1}$): $Ca(NO_3)_2$ — 82.0, $La(NO_3)_3$ — 142.2 и NH_4NO_3 — 26.3. В качестве связующего вещества для синтеза катализатора на основе образца цеолита N = 1 применялся гидроксид алюминия (марка Pural SB, Sasol).

Методика проведения ионного обмена. Ионный обмен порошкообразного цеолита № 1 проводили на установке синтеза катализаторов алкилирования [24, 25]. Массовое соотношение водного раствора соли и цеолита составляло 8:1. Ионный обмен проводили последовательно в растворах солей нитратов кальция, лантана и аммония (трехкратный ионный обмен) во вращающемся автоклаве (1 об·с⁻¹), 6 ч при температуре 140°С. Катионообменный цеолит промывали дистиллированной водой.

Формовку со связующим веществом (70 мас% — цеолит и 30 мас% — связующее вещество) проводили следующим образом: цеолит смешивали со связующим в водной среде с добавлением пептизатора (азотной кислоты) до однородного состояния. Полученную массу формовали методом экструзии, высушивали и прокаливали при ступенчатом подъеме температуры

и выдержке при температурах 300°C в течение 1.5 ч и 450°C в течение 2.5 ч в атмосфере воздуха.

Трехкратный ионный обмен гранулированных и формованных цеолитов № 2–5 проводили аналогично, но без формовки. Для проведения ионного обмена использовали одинаковую навеску цеолитов в расчете на абсолютно сухое вещество.

Анализ химического состава катализаторов алкилирования проводили с использованием волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL PERFORM'X 2500 (Thermo Fisher Scientific) с рентгеновской трубкой мощностью 2500 BA.

Фазовый состав катализатора алкилирования определяли на рентгеновской установке Rigaku Rotaflex RU-200 с вращающимся медным анодом ($Cu_{K_{\alpha}}$ -излучение, Ni-фильтр) в режиме 50 кВ–160 мА. Рентгеновскую съемку проводили с помощью горизонтального широкоуглового гониометра по схеме Брэгга–Брентано в режиме θ –2 θ сканирования.

Кислотные свойства определяли методом термопрограммируемой десорбции (ТПД) аммиака на приборе ChemiSorb 2750 (Micromeritics). Обработку полученных данных проводили с помощью программ ChemiSoftTPx и Origin 60.

Механическую прочность на раскол определяли силой, под действием которой гранула катализатора разрушается клиновидным ножом в соответствии с СТО 04610600-008–2007 на приборе HOUNSFIELD марки H5KS.

Каталитические исследования осуществляли на лабораторной проточной установке алкилирования изобутана бутиленами в реакторе со стационарным слоем катализатора с загрузкой до 10 см³ в режиме ACP (алкилирование в «структурированном» режиме) [3, 29]. В качестве сырья использовали промышленную бутан-бутиленовую фракцию каталитического крекинга после очистки от каталитических ядов (серы, влаги, диеновых) стандартными методами. Условия испытаний: температура 80°C, давление 1.23 МПа, соотношение изобутан:олефины в сырье 10:1, объемная скорость подачи сырья по олефинам 0.6 ч⁻¹, длительность подачи сырья 4 ч. Анализ сырья, газообразных и жидких продуктов реакции осуществлялся методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором на капиллярных колонках с Al₂O₃ и SB-1 соответственно. Расчет показателей процесса проводили по формулам, приведенным в [29]. Теоретический выход алкилата в расчете на бутилены в сырье (204 мас%) нормирован на значение, равное 100 мас%.

Обсуждение результатов

Как следует из анализа химического состава катализаторов алкилирования (табл. 2), для достижения остаточного содержания Na₂O менее 1 мас% достато-

чен трехкратный ионный обмен в режиме гидротермальной обработки в автоклаве.

Сравнение дифрактограмм исходных цеолитов и катализаторов алкилирования (рис. 1) показывает, что в синтезированных катализаторах отсутствуют фазы прочих цеолитов, за исключением характерных для цеолита типа Х. Следовательно, выбранный режим ионного обмена является оптимальным. Необходимо отметить, что при переходе цеолита NaX в CaLaHX-форму наблюдается снижение интенсивности основных характерных рефлексов цеолита типа X при значениях 2θ (hkl): 6.1° (111), 15.4° (331), 23.2° (533), 26.6° (642) и 31.8° (751)* [27], что свидетельствует о частичном искажении кристаллической структуры решетки. Более устойчивым к гидротермальным обработкам (рис. 2, а) является цеолит № 4, формованный со связующим глиной, степень кристалличности которого осталась практически без изменения (снижение составило 1.2%). Возможно, глина более равномерно распределяется по объему катализатора и в довольно жестких условиях гидротермальной обработки защищает его от разрушения. Дополнительным аргументом для

 Таблица 2

 Характеристика синтезированных катализаторов алкилирования

	Исходные цеолиты*							
П	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5			
Показатель	катализаторы алкилирования							
	1.1	2.1	3.1	4.1	5.1			
Содержание оксидов металлов, мас%:								
SiO_2	48.1	45.9	48.8	49.0	50.3			
Al_2O_3	30.8	29.5	29.6	30.8	30.4			
La_2O_3	18.5	21.8	18.4	17.2	16.3			
CaO	0.2	0.9	0.8	0.2	0.8			
Na_2O	0.5	0.8	0.7	0.9	0.9			
прочие (K ₂ O, Fe ₂ O ₃ , MgO, TiO ₂)	1.9	1.1	1.7	1.9	1.3			
Содержание связующего вещества, мас%	30	0	0	30	30			
Связующее вещество	Гидроксид	_		Глина	Гидроксид			
	алюминия				алюминия			
Форма	Экструдат							

^{* № 1 —} порошкообразный цеолит NaX-П по ТУ 38.102168–85, № 2 — гранулированный без связующего цеолит NaX по ТУ 2163-003-21742510–2004, № 3 — гранулированный без связующего цеолит NaX (13X) по ТУ 38.10281–88, № 4 — формованный со связующим цеолит NaX-ч по ТУ 2163-096-47539605–2008, № 5 — молекулярное сито (формованный со связующим цеолит NaX) по ТУ 2163-077-05766575–99 с изм. 1–6.

^{*} Treacy M. M. J., Higgins J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. 5th Revised Ed. Elsevier, 2007. P. 170.

Герзелиев И. М. и др.

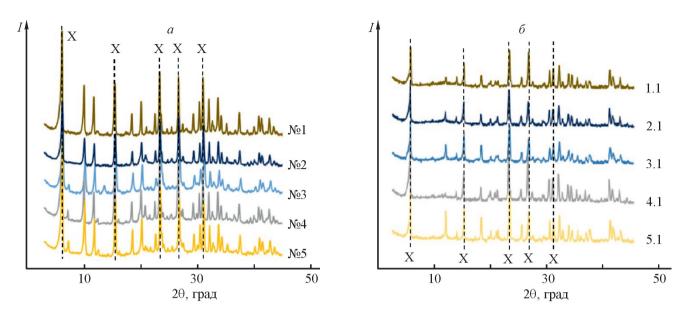


Рис. 1. Дифрактограммы исходных цеолитов типа NaX(a) и катализаторов алкилирования (б).

Символом X на дифрактограммах обозначены характерные рефлексы цеолита X. Исходный цеолит: № 1 — порошкообразный NaX-П, № 2 — гранулированный без связующего NaX, № 3 — гранулированный без связующего NaX (13X), № 4 — формованный со связующим NaX-ч, № 5 — молекулярное сито (формованный со связующим NaX); катализатор алкилирования: 1.1 — на основе порошкообразного цеолита NaX-П (№ 1), 2.1 — на основе гранулированного без связующего цеолита NaX (№ 2), 3.1 — на основе гранулированного без связующего цеолита NaX (13X) (№ 3), 4.1 — на основе формованного со связующим цеолита NaX-ч (№ 4), 5.1 — на основе молекулярного сита (формованного со связующим цеолита NaX) (№ 5).

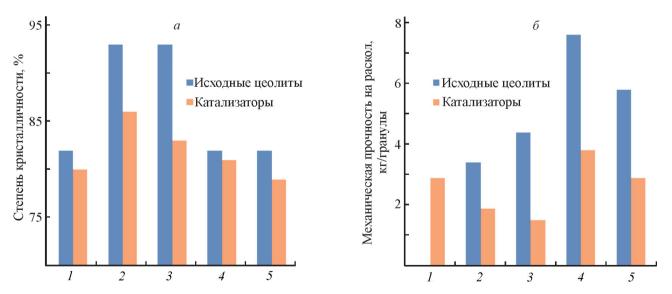


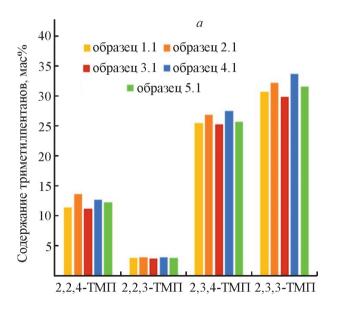
Рис. 2. Степень кристалличности (a) и механическая прочность (δ) исходных цеолитов и катализаторов алкилирования.

Исходный цеолит: I — № 1 порошкообразный NaX-П, 2 — № 2 гранулированный без связующего NaX, 3 — № 3 гранулированный без связующего NaX (13X), 4 — № 4 формованный со связующим NaX-ч, 5 — № 5 молекулярное сито (формованный со связующим NaX); катализатор алкилирования: I — 1.1 на основе порошкообразного цеолита NaX-П, 2 — 2.1 на основе гранулированного без связующего цеолита NaX, 3 — 3.1 на основе гранулированного без связующего цеолита NaX, 4 — 4.1 на основе формованного со связующим цеолита NaX-ч, 5 — 5.1 на основе молекулярного сита (формованного со связующим цеолита NaX).

Катали- затор*	Показатель, мас%		Состав алкилата, мас%						Кислотные свойства, мкмоль NH ₃ /г			
				$\sum C_8$, в том числе				кислотные своиства, мкмоль інтіз/і				
	конвер- сия бути- ленов	выход алкилата	∑C ₅ −C ₇	триметил- пентаны	диметил- гексаны	С ₈ - олефины	прочие С ₈	∑C ₉₊	слабые кис- лотные центры	средние кис- лотные центры	сильные кис- лотные центры	сумма кис- лотных центров
1.1 99	90	98	11.2	82.8			6.0	20	566	328	914	
	77			70.7	7.9	1.0	3.2) 0.0	20	300	320	914
2.1	2.1 99	99	99 10.0	84.4			5.6	31	922	468	1421	
2.1				76.0	7.6	0.4	0.4) 3.0	31	722	100	1 121
3.1	99	97	11.8	69.4	9.9	4 1.2	0.9	6.8	12	898	233	1143
4.1	100	99	7.9	77.1	86. 8.3	4 0.5	0.5	5.7	18	1045	558	1621
5.1	99	98	10.7	72.7	83. 9.1	0.8	0.5	6.2	51	1227	283	1561

Таблица 3 Кислотные свойства и каталитическая активность катализаторов алкилирования на основе цеолитов NaX

такого вывода является характеристика механической прочности цеолита, формованного со связующим глиной после ионного обмена. И в данном случае (рис. 2, б) прочность цеолита № 4 снижается в меньшей степени, чем у остальных образцов. Такая устойчивость катализатора 4.1 приводит к очень высоким значениям суммы кислотных центров (1621 мкмоль NH₃/г, табл. 3), что предполагает хорошие каталити-



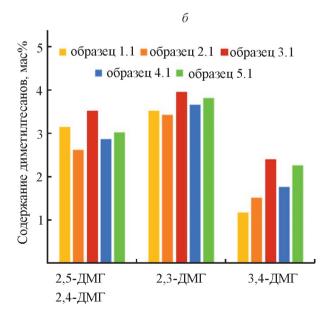


Рис. 3. Распределение триметилпентанов (ТМП) (*a*) и диметилгексанов (ДМГ) (δ) в продуктах реакции. Катализатор алкилирования: 1.1 — на основе порошкообразного цеолита NaX-П, 2.1 — на основе гранулированных без связующего цеолита NaX, 3.1 — на основе гранулированного без связующего цеолита NaX (13X), 4.1 — на основе формованного со связующим цеолита NaX-ч, 5.1 — на основе молекулярного сита (формованного со связующим цеолита NaX).

^{*} Катализатор: 1.1 — на основе порошкообразного цеолита NaX-П, 2.1 — на основе гранулированного без связующего цеолита NaX, 3.1 — на основе гранулированных без связующего цеолита NaX (13X), 4.1 — на основе формованного со связующим цеолита NaX-ч, 5.1 — на основе молекулярного сита (формованного со связующим цеолита NaX).

ческие показатели данного образца. Действительно, результаты физико-химических исследований коррелируют с каталитическими свойствами полученных катализаторов в реакции алкилирования изобутана бутиленами (табл. 3). Катализаторы 4.1 и 2.1 характеризуются высоким количеством сильных кислотных центров, соответственно эти катализаторы проявляют высокую активность по выходу алкилата в расчете на бутилены в сырье и наибольшей селективностью по триметилпентанам (ТМП) в сравнении с остальными образцами (табл. 3). Из наиболее желательных изомеров октана — триметилпентанов — на образцах 4.1 и 2.1 в больших количествах образуются 2,3,3-триметилпентан и 2,3,4-триметилпентан, октановые числа которых по исследовательскому методу составляют 106.7 и 102.7 (рис. 3, а), и в меньшей степени — низкооктановые диметилгексаны (рис. 3, δ).

Следует отметить, что в отличие от продукта алкилирования на цеолитном катализаторе в алкилате с использованием серной кислоты основная доля изомеров триметилпентана приходится на 2,2,4-триметилпентан (ОЧИ — 100) [19]. В случае цеолитного катализа, видимо, играет роль стерический фактор, поэтому алкилбензин процесса на цеолитных катализаторах имеет более высокие октановые числа, чем на традиционных кислотных катализаторах.

В целом катализатор 4.1, синтезированный на основе цеолита № 4, формованного со связующим глиной, показал наилучшие результаты по комплексу свойств с учетом прочностных характеристик.

Выводы

Синтезированы цеолитные катализаторы в CaLaHX-форме на основе отечественных цеолитов: порошкообразного, гранулированных без связующего и формованных со связующим в натриевой форме. Образцы катализаторов после трехкратного ионного обмена гидротермальной обработкой содержат остаточное количество оксида натрия менее 1 мас%.

Результаты исследований синтезированных катализаторов в реакции алкилирования изобутана бутиленами показали, что наилучшим является катализатор, полученный на основе отечественного промышленного цеолита типа NaX, формованного со связующим — глиной. Катализатор в достаточно жестких условиях испытаний (объемная скорость по бутиленам 0.6 ч⁻¹) показал высокую каталитическую активность (конверсия бутиленов 100 мас%, селективность по триметилпентанам 77.1 мас%) и, имея хорошие прочностные свойства, может служить прототипом для промышленной реализации.

Финансирование работы

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2019-1848, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0246).

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии, остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Список литературы

- [1] Vogt E. T. C., Whiting G. T., Chowdhury A. D., Weckhuysen B.M. Zeolites and zeotypes for oil and gas conversion // Adv. Catal. 2015. V. 58. P. 143–314. https://doi.org/10.1016/bs.acat.2015.10.001
- [2] Хаджиев С. Н., Герзелиев И. М., Ведерников О. С., Клейменов А. В., Кондрашев Д. О., Окнина Н. В., Кузнецов С. Е., Саитов З. А., Басханова М. Н. Новый процесс производства алкилата // Катализ в пром-сти. 2016. Т. 16. № 6. С. 42–47. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-6-42-47 [Khadzhiev S. N., Gerzeliev I. M., Vedernikov O. S., Kleymenov A. V., Kondrashev D. O., Oknina N. V., Kuznetsov S. E., Saitov Z. A., Baskhanova M. N. A new alkylate production process // Catal. Ind. 2017. V. 9. P. 198–203. https://doi.org/10.1134/S2070050417030059].
- [3] Chen Zh., Gao F., Ren K., Wu Q., Luo Y., Zhou H., Zhang M., Xu Q. Mechanism of byproducts formation in the isobutane/butene alkylation on HY zeolites // RSC Advances. 2018. V. 8. N 7. P. 3392–3398. https://doi.org/10.1039/C7RA12629H
- [4] Zhang H., Xu J., Tang H., Yang Z., Liu R., Zhang S. Isobutane/2-butene alkylation reaction catalyzed by Cumodified and rare earth X-type zeolite: Research-article // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. N 22. P. 9690–9700. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01638

- [5] Feller A. Common mechanistic aspects of liquid and solid acid catalyzed alkylation of isobutane with n-butene // J. Catal. 2003. V. 216. P. 313–323. https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00068-4
- [6] *Josl R*. Regeneration of zeolite catalysts deactivated in isobutane/butene alkylation: An in situ FTIR investigation at elevated H₂ pressure // Catal. Commun. 2004. V. 5. N 5. P. 239–241. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.02.005
- [7] Klingmann R., Josl R., Traa Y., Gläser R., Weitkamp J. Hydrogenative regeneration of a Pt/La-Y zeolite catalyst deactivated in the isobutane/n-butene alkylation // Appl. Catal. A. 2005. V. 281. N 1–2. P. 215–223. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.032
- [8] Ginosar D. M., Thompsom D. N., Burch K. C. Recovery of alkylation activity in deactivated USY catalyst using supercritical fluids: A comparison of light hydrocarbons // Appl. Catal. A. 2004. V. 262. P. 223–321. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.11.030
- [9] Guzman A., Zuazo I., Feller A., Olindo R., Sievers C., Lercher J. A. On the formation of the acid sites in lanthanum exchanged X zeolites used for isobutane/ cis-2-butene alkylation // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. V. 83. N 1–3. P. 309–318. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.04.024
- [10] Sievers C., Zuaza I., Guzman A., Olindo R., Syska Y., Lercher J. Stages of aging and deactivation of zeolite LaX in isobutane/2-butene alkylation // J. Catal. 2007. V. 246. N 2. P. 315–324.
 - https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.11.015
- [11] Zhuang Y, Ng F. T. T. Isobutane/1-butene alkylation on LaNaY catalysts modified by alkali and alkaline-earth cations // Appl. Catal. A. 2000. V. 190. N 1–2. P. 137–147. https://doi.org/10.1016/S0926-860x(99)00287-2
- [12] Costa B. O. D., Querini C. A. Isobutane alkylation with solid catalysts based on beta zeolite // Appl. Catal. A. 2010. V. 385. N 1–2. P. 144–152. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.007
- [13] Sievers C., Liebert J. S., Stratmann M. M., Olindo R., Lercher J. A. Comparison of zeolites LaX and LaY as catalysts for isobutane/2-butene alkylation // Appl. Catal. A. 2008. V. 336. N 1–2. P. 89–100. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.039
- [14] *Yoo K. S., Smirniotis P. G.* Zeolites-catalyzed alkylation of isobutane with 2-butene: Influence of acidic properties // Catal. Lett. 2005. V. 103. N 3–4. P. 249–255. https://doi.org/10.1007/s10562-005-7161-7
- [15] Feller A., Lercher J. A. Chemistry and technology of isobutane/alkene alkylation catalyzed by liquid and solid acids // Adv. Catal. 2004. V. 48. P. 229–295. https://doi.org/10.1016/S0360-0564(04)48003-1
- [16] Nayak S. V., Morali M., Ramachandran P. A., Dudukovic M. P. Transport and sorption studies in beta

- and USY zeolites via temporal analysis of products (TAP) //J. Catal. 2009. V. 226. P. 169–181. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.06.008
- [17] Sarsani V. R., Subramaniam B. Isobutane/butene alkylation on microporous and mesoporous solid acid catalysts: Probing the pore transport effects with liquid and near critical reaction media // Green Chem. 2009. V. 11. N 1. P. 102–108. https://doi.org/10.1039/b808418a
- [18] Schüßler F., Schallmoser S., Shi H., Haller G. L. Ember E., Lercher J. A. Enhancement of dehydrogenation and hydride transfer by La³⁺ cations in zeolites during acid catalyzed alkane reactions // ACS Catal. 2014. V. 4. N 6. P. 1743–1752. https://doi.org/10.1021/cs500200k
- [19] Feller A., Guzman A., Zuazo I., Lercher J. A. On the mechanism of catalyzed isobutane/butene alkylation by zeolites // J. Catal. 2004. V. 224. N 1. P. 80–93. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.019
- [20] *Stöcker M., Mostad H., Rørvik T.* Isobutane/2-butene alkylation on faujasite-type zeolites (H EMT and H FAU) // Catal. Lett. 1994. V. 28. N 2–4. P. 203–209. https://doi.org/10.1007/BF00806049
- [21] Ro Y., Gim M. Y., Lee J. W., Lee E. J., Song I. K. Alkylation of isobutane/2-butene over modified FAU-type zeolites // J. Nanosci. Nanotechnol. 2018. V. 18. N 9. P. 6547–6551. https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15665
- [22] Doyle A. M., Alismaeel Z. T., Albayati T. M., Abbas A. S. High purity FAU-type zeolite catalysts from shale rock for biodiesel production // Fuel. 2017. V. 199. P. 394–402. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.098
- [23] *Dzubiella J., Hansen J. P.* Electric-field-controlled water and ion permeation of a hydrophobic nanopore // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. N 23. ID 234706. https://doi.org/10.1063/1.1927514
- [24] Герзелиев И. М., Остроумова В. А., Басханова М. Н., Саитов З. А., Темникова В. А., Хусаимова Д. О. О выборе метода ионного обмена цеолита типа FAU для синтеза активного и селективного катализатора алкилирования изобутана бутиленами // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 205—208. https://doi.org/10.7868/S0028242117060211 [Gerzeliev I. M., Ostroumova V. A., Baskhanova M. N., Saitov Z. A., Temnikova V. A., Khusaimova D. O. On the choice of ion exchange method for FAU type zeolite to synthesize an active and selective catalyst for isobutane alkylation with butylenes// Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 12. P. 1182–1185. https://doi.org/10.1134/S0965544117060147].
- [25] Пат. РФ 195954 (опубл. 2020). Автоклав для обработки цеолита путем ионного обмена.
- [26] Пат. РФ 2404122 (опубл. 2010). Способ получения гранулированного без связующего цеолита типа NaX высокой фазовой чистоты.

- [27] Nazir L. S. M., Yeong Y. F., Chew T. L. Controlled growth of Faujasite zeolite with NaX topology by manipulating solution aging and Na₂O/Al₂O₃ ratios // Colloids Surf. A. 2020. V. 600. ID 124803. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124803
- [28] Didi Y., Said B., Cacciaguerra T., Nguyen K. L., Wernert V., Denoyel R., Cot D., Sebai W., Belleville M. P., Sanchez-Marcano J., Fajula F., Galarneau A. Synthesis of binderless FAU-X (13X) monoliths with hierarchical porosity // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 281. P. 57–65. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.003
- [29] Герзелиев И. М., Темникова В.А., Басханова М. Н., Максимов А. Л. Влияние морфологии цеолитных катализаторов на основные показатели реакции алкилирования изобутана бутиленами // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. С. 659—665. https://doi.org/10.1134/S0028242119060029 [Gerzeliev I. M., Temnikova V. A., Baskhanova M. N., Maksimov A. L. Influence of morphology of zeolite catalysts on the main indicators of the isobutane alkylation reaction with butylenes// Petrol. Chem. 2019. V. 59. N 11. P. 1213—1219.

https://doi.org/10.1134/S0965544119110021].