

УДК 541.128:665.64

Л.К. Патриляк, О.П. Пертко, В.А. Поважний, Ю.Г. Волошина, О.В. Мельничук, А.В. Яковенко

АКТИВНІСТЬ МЕТАЛВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ МЕЗОПОРИСТОГО ВУГІЛЛЯ У ПЕРЕТВОРЕННІ *n*-ГЕКСАНУ

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, м. Київ, Україна

Мікропористі вугільні сорбенти широко використовують у очищенні рідин і газів. Новим сучасним напрямом розвитку вуглистих матеріалів є одержання мезопористого вугілля з різноманітними властивостями. Метою даної роботи було оцінювання активності металовмісних мезопористих зразків вугілля з незначною мікропористістю у перетворенні *n*-гексану. Мезопористе вугілля було одержано темплатним синтезом із використанням силікагелю та фурфурілового спирту. З метою зменшення частки мікропор у матеріалі було виконано дві стадії донасичення фурфуріловим спиртом. На основі мезопористого вугілля було одержано зразки з нанесеним нікелем, паладієм та обома металами відразу. Методом трансмісійної електронної мікроскопії визначено розмір частинок металу на поверхні зразків: для нікельвмісного зразка він склав 2–4 нм, тоді як для паладійвмісних 3,5–6 нм з окремими частинками до 13 нм. Методом низькотемпературної адсорбції азоту було встановлено, що модифікування паладієм веде до утворення вторинної мезопористості. Вихідний вуглистий матеріал і нікельвмісний зразок виявилися малоактивними у мікроімпульсному перетворенні *n*-гексану. У той же час, на паладійвмісних зразках процес відбувається у напрямку крекінгу, ароматизації та ізомеризації *n*-гексану, при цьому виходить продуктів за 400–425°C складають 18–45, 15–16 та 7–9%, відповідно.

Ключові слова: мезопористе вугілля, матричний синтез, нанесені метали, просочування, перетворення гексану, крекінг, ароматизація, ізомеризація.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-130-3-140-147

Вступ

Пористі вуглецеві матеріали мають важливе практичне значення, знайшовши широке застосування у процесах очищення води, повітря та інших речовин, як носії та каталізатори, як компоненти електродів, тощо [1–5]. Однак більшість вуглецевих матеріалів характеризуються переважно мікропористою структурою, яка цілком підходить для процесів розділення та перетворення речовин з невеликими за розмірами молекулами [2], тоді як у випадку об'ємних молекул дуже бажаною і навіть необхідною є наявність мезо- та макропористості [1,5].

Основним способами одержання мезопористих вуглистих матеріалів є «м'який» та «жорсткий» темплатний (матричний) синтез, а також об'ємний синтез. В процесі «жорсткого» темплатного синтезу відтворюється обернена структура вихідного шаблону: пористі матриці пере-

творюються на вуглецевий каркас, а видалена речовина шаблону при цьому створює вільний об'єм нових пор [1,3]. У ролі матриці для одержання мезопористого вугілля може бути використано різноманітні кремнеземні та алюмосилікатні пористі матеріали, в тому числі і мезопористі молекулярні сита.

Однак більшість одержаних досі матеріалів характеризуються поєднанням мікро- та мезопористості, тоді як нанесені метали у мікропорах можуть бути недоступними для реагуючих молекул.

Тому метою роботи було оцінювання активності металвмісних мезопористих зразків вугілля з незначною мікропористістю у перетворенні лінійного гексану.

Експериментальна частина

Метод «жорсткого» темплатного синтезу було обрано для одержання мезопористого ву-

гілля, оскільки він відрізняється найкращою відтворюваністю.

Як темплат слугував силікагель SG-60 (фракція 0,040–0,063 мм, насипна маса 0,52 г/см³, питома поверхня за БЕТ 360 м²/г, загальний об'єм пор 0,69 см³/г, об'єм мікропор 0,01 см³/г). Процедура синтезу була наступною. Силікагель попередньо прожарювали на повітрі впродовж 5 год при 500°C. Насичення фурфуроловим спиртом здійснювали впродовж 8 год при 25°C у кварцовому реакторі під вакуумом (10⁻² мм рт. ст.) Для цього наважку силікагелю засипали у реактор, приєднували його до вакуумної системи та відкачували до припинення виділення газів з об'єму зразка. Відтак у систему, яка знаходилася під вакуумом, шляхом проколювання вакуумного шланга за допомогою шприца вводили фурфуроловий спирт у розрахунку спирт:силікагель=2:1 (за об'ємом). Для прискорення процесу полімеризації до фурфуролового спирту додавали 1 мас.% щавлевої кислоти.

Насичений силікагель вивантажували з реактора, відмивали на фільтрі Шота мезитиленом від залишків фурфуролового спирту і сушили на повітрі 12 год. Одержаний матеріал знову завантажували у реактор, який прогрівали 6 год у вакуумі при 80°C для полімеризації фурфуролового спирту у пористому просторі силікагелю. Потім піднімали температуру до 150°C і витримували ще 8 год для забезпечення максимального зшивання полімеру в порах. Одержаний матеріал піддавали карбонізації в атмосфері очищеного від кисню аргону впродовж 3 год при 750°C.

Після утворення силікатно-вуглецевого композиту виконували його донасичення фурфуроловим спиртом з метою зменшення кількості мікропор, промивали мезитиленом і сушили 12 год при 50–60°C, полімеризували фурфуроловий спирт і карбонізували як описано вище. Донасичення фурфуроловим спиртом виконували двічі.

Для видалення силікатного скелету карбонізований зразок обробляли фтористоводневою кислотою, відмивали дистильованою водою до нейтрального рН і сушили на повітрі. Одержаний зразок MB, що мав насипну масу 0,22 г/см³, використовували як основу метал-вуглецевих каталізаторів.

На основі MB було одержано три металовмісні каталізатори: з нікелем (4 мас.%), з паладієм (4 мас.%) та з нікелем і паладієм (по 4 мас.% кожного). Нанесення нікелю здійснювали в молекулярно-дисперсному стані методом

вологого просочування, а паладій наносили просочуванням за вологоємністю.

Для введення нікелю використовували нікель диметилглюксимат, або реактив Чугаєва. Останній одержували шляхом прикапування до водного розчину нікель(II) нітрату за безперервного перемішування на магнітній мішалці розчину аміаку до переходу забарвлення від зеленого до синього внаслідок утворення аміачного комплексу нікелю(II), до якого далі додавали розчин диметилглюксиму. Утворений червоний осад нікель диметилглюксимату відфільтровували, промивали дистильованою водою та сушили при 120°C. Розраховану кількість реактиву Чугаєва в етиловому спирті додавали до наважки вуглецевого носія та перемішували на магнітній мішалці 2 год. Одержану масу упарювали і висушували при 120°C. В результаті отримали зразок 4Ni/MB, який ділили навпіл для подальшого нанесення на одну із частин паладію.

Паладій наносили на дегідратовані (110°C, 4 год) зразки MB і 4Ni/MB просочуванням за вологоємністю розрахованою кількістю розчину PdCl₂ в 0,5M HCl. Сушили зразки на повітрі за кімнатної температури, одержавши при цьому каталізатори 4Pd/MB і (4Ni+4Pd)/MB.

Усі металовмісні зразки відновлювали у потіці водню впродовж 6 год при 380°C.

Пористу структуру синтезованих зразків було досліджено з використанням низькотемпературної адсорбції азоту (Nova 1200e, Quantochrome).

Каталітичні властивості вивчали у перетворенні *n*-гексану за мікроімпульсних умов [6,7]. Реактор установки був вмонтований у хроматографічну лінію на місці випаровувача. Продукти реакції аналізували online з використанням газового хроматографа ЦВЕТ 104 із полум'яно-іонізаційним детектором. Гексан дозували у потік водню за допомогою мікрошприца (1 мкл), продукти збирали в уловлювачі, охолоджені рідким азотом, а потім тепловим ударом переводили на розділення у капілярну колонку (50 м, 0,25 мм) зі скваланом як стаціонарною фазою.

Мікрофотографії синтезованих зразків знімали з використанням трансмісійної електронної мікроскопії (JEOL JEM-1230). Підготовку зразків виконували шляхом їх попереднього суспендування у водному розчині етилового спирту за допомогою ультразвукової бані впродовж 20–30 хв.

Результати та їх обговорення

Ізотерма низькотемпературної адсорбції азоту зразка вуглецевої основи МВ (рис. 1,а) належить до IV типу за класифікацією IUPAC [8,9]. Вона є типовою для мезопористих сорбентів із незначною часткою мікропористості. Характер ізотерми принципово не змінюється після нанесення нікелю. При введенні ж паладію з'являються ступінчасті перегиби на ізотермах в діапазоні $p/p_s > 0,45$ (рис. 1,в-г). Останні дві ізотерми необхідно, очевидно, віднести до VI типу. За ізотермами розраховано розподіл пор за радіусами методами DFT та ВЖН (рис. 2), а також інші характеристики пористої структури даних катализаторів (таблиця). Наявність петель гістерезису в діапазоні капілярної конденсації свідчить про загалом мезопористий характер зразків. Це підтверджується величинами радіусів пор – середнього і за DFT.

Нанесення металів веде до розвинення мікропористості – її частка зростає з 12 до 20% для монометалічного нікельвмісного і до 32–34% – для паладієвмісних зразків. Введення паладію веде також до зменшення питомої поверхні пор, збільшення сумарного об'єму пор і величини середнього радіуса пор. Для нікелю (за винятком зниження питомої поверхні за BET) такої закономірності не виявлено.

Очевидно, паладій утворює частинки більшого розміру порівняно з розміром частинок нікелю, причому, незалежно від присутності останнього. Будучи розташованими на зовнішній поверхні мікрочастинок вуглецевого матеріалу, паладієві агрегати певним чином утворюють з ними додаткові мезопори більшого (>8 нм), ніж регулярні (<5 нм) розміру. Це відбивається у ступінчастому характері одержаних ізотерм, кінцева ділянка яких подібна за своїм характе-

Характеристика пористої структури мезопористих метал-вуглецевих катализаторів

| Зразок | $S^{\text{BET}}, \text{м}^2/\text{г}$ | $S^t, \text{м}^2/\text{г}$ | $S^t_{\text{micro}}, \text{м}^2/\text{г}$ | $V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$ | $V^t_{\text{micro}}, \text{см}^3/\text{г}$ | $V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}, \%$ | $R^{\text{DFT}}, \text{нм}$ | $R, \text{нм}$ |
|------------|---------------------------------------|----------------------------|---|------------------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------------|----------------|
| МВ | 927 | 844 | 83 | 1,18 | 0,139 | 12 | 2,08 | 2,55 |
| 4Ni/МВ | 818 | 623 | 195 | 1,07 | 0,219 | 20 | 2,54 | 2,62 |
| 4Pd/МВ | 737 | 564 | 173 | 1,42 | 0,443 | 32 | 3,04 | 3,86 |
| 4Ni+4Pd/МВ | 660 | 494 | 166 | 1,32 | 0,453 | 34 | 2,27 | 4,01 |

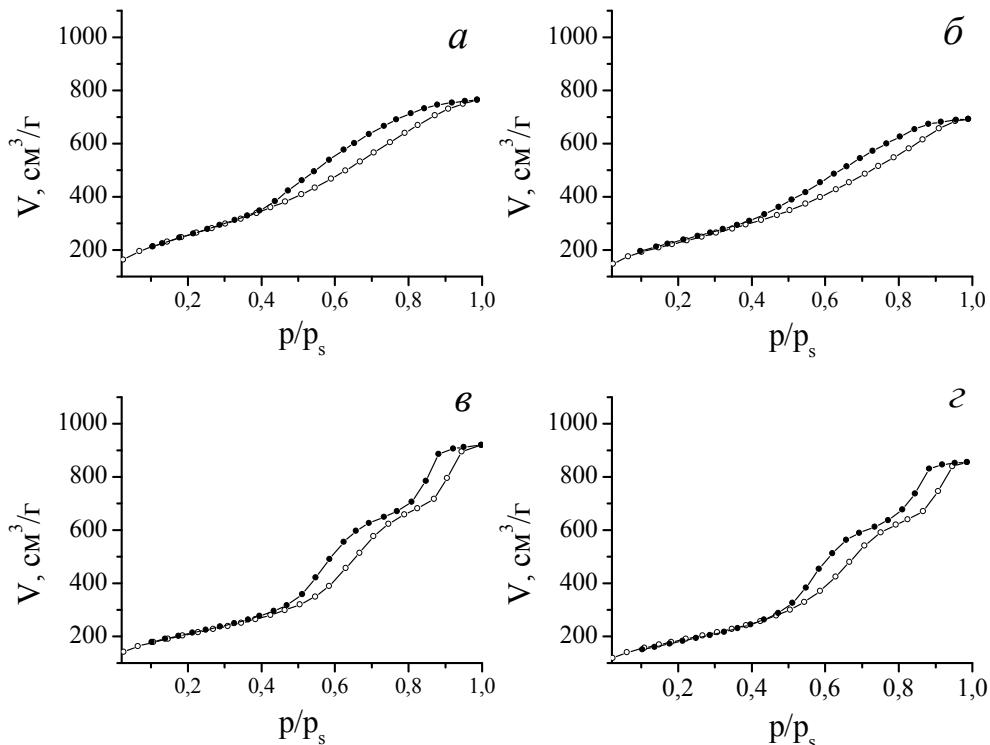


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту на метал-вуглецевих катализаторах:
а – МВ б – 4Ni/МВ; в – 4Pd/МВ; г – (4Ni+4Pd)/МВ

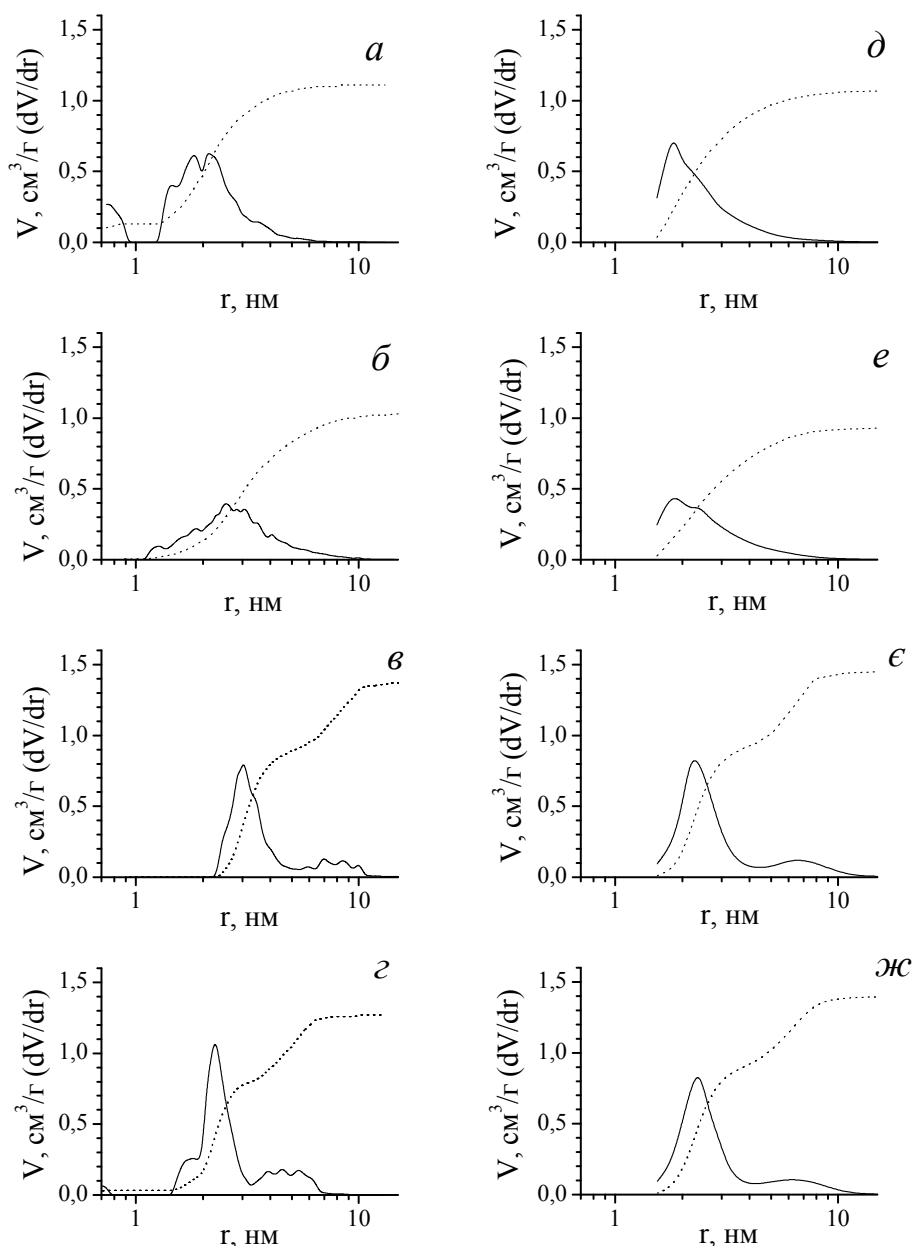


Рис. 2. Розподіл пор за радіусами, розрахований за методами DFT (а–г) та ВЖН (д–ж) для зразків МВ (а, д), 4Ni/МВ (б, е), 4Pd/МВ (в, є), (4Ni+4Pd)/МВ (г, ж). Кумулятивний об'єм пор наведено пунктиром

ром для сорбентів із відкритими з одного боку порами клиноподібного типу. Тоді як решта пор – скоріше циліндричної чи пляшкоподібної форми.

Мікрофотографії металовмісних зразків вуглецевої основи (рис. 3) демонструють наявність добре диспергованих частинок металу. Так на зразку 4Ni/МВ спостережено частинки розміром 2–4 нм, на зразку 4Pd/МВ – розміром 3,5–6 нм поряд із поодинокими розміром ~ 13 нм. Майже така ж картина характерна і для каталі-

затора (4Ni+4Pd)/МВ, де розміри частинок 4–8 і окремі – до 13 нм. Отже, паладій незначною мірою може агломеруватись до крупніших частинок, чого не відбувається у випадку нікелю.

Досліди вели у мікроімпульсному режимі в інтервалі температур 200–450°C. До 350°C метал-вуглецеві каталізатори, на відміну від металцеолітних [6,7], *n*-гексан не конвертують (рис. 4,а). За вищих температур на каталізаторах МВ і 4Ni/МВ наявна незначна (до 25 мас.%) конверсія, а на зразках 4Pd/МВ і (4Ni+4Pd)/МВ

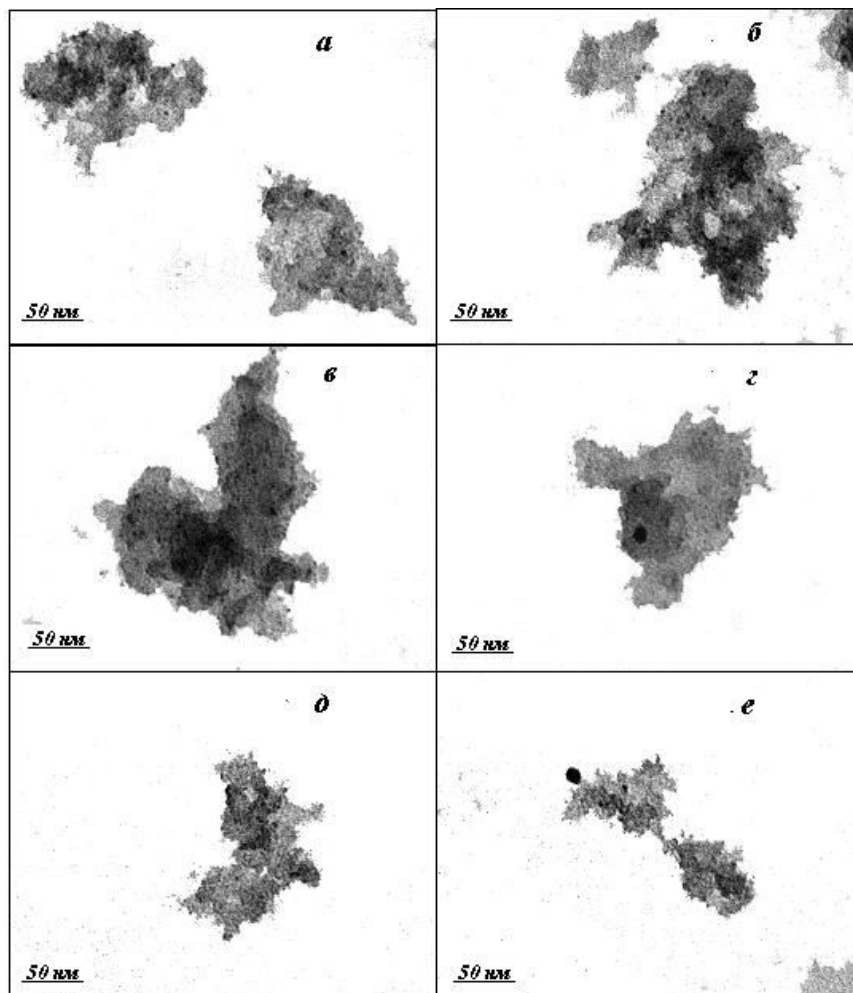


Рис. 3. ТЕМ-зображення каталізаторів 4Ni/MB (а, б), 4Pd/MB (в, г) та (4Ni+4Pd)/MB (д, е)

вона практично лінійно зростала з температурою до 70% при 425°C та аж ~90 мас.% при 450°C. Однак на результати останньої температурної точки можуть накладатися процеси деструкції матеріалу, яка вже починається в даному діапазоні температур [10].

Дослідження мезопористих вуглецевих матеріалів у реакції ізомеризації *n*-гексану мало на меті оцінити активність зразків із високою доступністю металічних частинок з огляду на низький вміст у зразках мікропор, де активні металічні центри можуть бути малоефективними зі стеричних причин.

На цих же зразках спостерігався найвищий вихід ізомерів гексану, який становив 7–9 мас.% (рис. 4,б). Основними ж напрямками перетворення гексану були крекінг і ароматизація, виходи продуктів за 400–425°C склали 18–45 та 15–16%, відповідно. Тобто селективність паладієвмісних каталізаторів за крекінгом виявила-

ся вищою за селективність за ароматизацією.

Отже, MB і Ni-вмісний MB малоактивні у перетворенні *n*-гексану, тоді як введення у ці зразки паладію призводить до утворення продуктів крекінгу, ароматизації та ізомеризації, причому біметалічний каталізатор є менш ефективним. Нікель у складі як монометалічного, так і біметалічного каталізатора знижує вихід як за ароматикою, так і за ізомерами гексану, що свідчить про суттєво нижчу гідруючо-дегідруючу функцію нікелю порівняно із паладієм. Тобто, за відсутності кислотних центрів Бренстеда нікель не здатний ефективно перетворювати алкани, тоді як будучи нанесеним на цеоліти, які вміщують кислотні центри Бренстеда, він каталізує ізомеризацію та ароматизацію *n*-гексану [7,11], оскільки початковою стадією перетворення є протонування вуглеводню.

Виникнення ароматичних вуглеводнів на паладієвмісних зразках відбувається шляхом

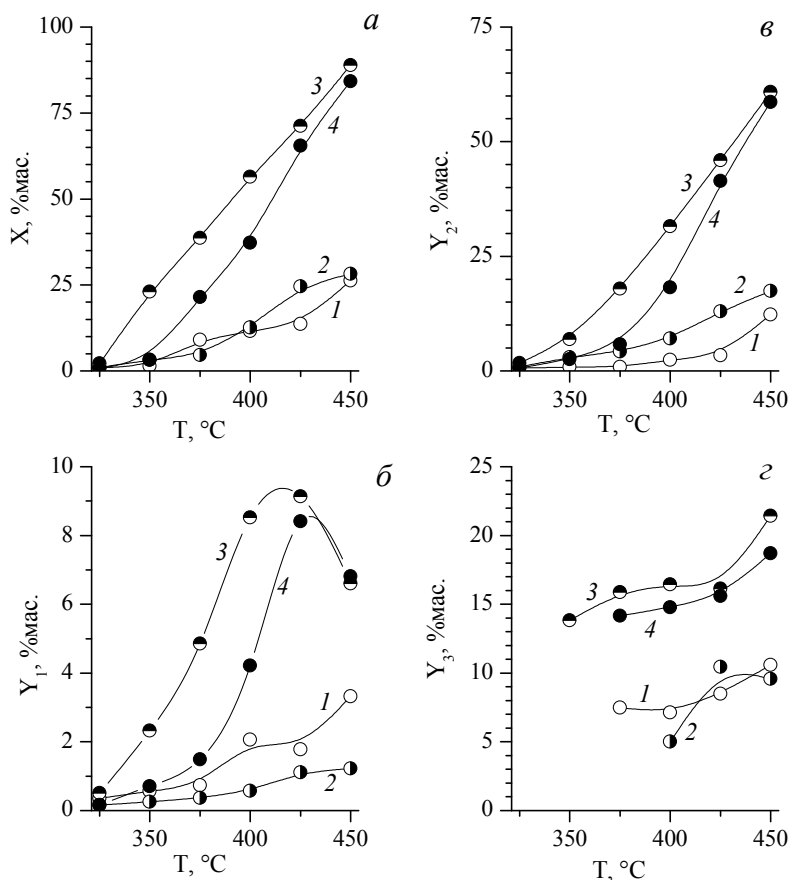


Рис. 4. Конверсія *n*-гексану X (а), вихід ізомерів гексану Y₁ (б), продуктів крекінгу Y₂ (в) та ароматичних сполук Y₃ (г) на каталізаторах вугільної основи – MB (1), 4Ni/MB (2), 4Pd/MB (3) і (4Ni+4Pd)/MB (4)

прямої дегідроциклізації *n*-гексану, відкритої Казанським і Плате ще в 1930 р. на платині та паладії, яка реалізується через проміжне утворення циклогексану та подальше його дегідровання. Для перебігу даного процесу початково молекула гексану активується своїми кінцями на поверхні металу. Не виключено, що даний процес стерично простіше перебігає на масивних частинках металу, суттєво більших за розмір молекули (довжина молекули *n*-гексану складає 1 нм). Тому паладієві агломерати від 3,5–6 нм аж до 13 нм більше ефективні за нікелеві (2–4 нм). Тоді як на біфункціональних каталізаторах, в яких присутня кислотна складова активності, механізм утворення ароматики розглядають через початкове протонування алканів, їх глибоке дегідровання та наступну циклізацію до бензолу [11,12].

На відміну від процесу дегідроциклізації, який може перебігати на платиновому каталізаторі і за відсутності кислотної складової, складніше пояснити перебіг гідрокрекінгу та ізомеризації на Pd-вмісних зразках MB, оскільки дані

два процеси однозначно вимагають присутності окрім гідрующе-дегідруючих центрів і кислотної складової каталізатора. Однак відомо, що процес відновлення воднем солей паладію, нанесених на основу, відбувається суттєво складніше, ніж відновлення водних розчинів тих же солей. Так, в роботі [13] було показано, що хлорид паладію на оксиді алюмінію вимагає для відновлення температури до 560°C, а на цеолітах та кремнеземі – аж до 880–890°C через взаємодію катіонів із носієм. Про неповне відновлення іонів паладію(II) на поверхні вугілля з утворенням до 5% паладію (I) згадується в роботі [14]. Останній же може виступати кислотним центром Льюїса, а тому відривати гідрид-іон від молекули вуглеводню, або ж переходити у кислотний центр Бренстеда через механізм спіловеру водню [15]. Таким чином, може відбуватися утворення бренстедової кислотності на каталізаторі при неповному відновленні паладію. Не варто також забувати і про вклад соляної кислоти, що виникає у процесі відновлення хлориду паладію воднем.

Отже, найактивнішими синтезовані зразки

виявилися у реакції крекінгу, далі, за мірою спадання, в ароматизації та ізомеризації лінійного гексану.

Висновки

Модифікування паладієм мезопористого вуглистою матеріалу з високою питомою поверхнею за БЕТ (900 м²/г) та низьким вмістом мікропор (до 12%) приводить до утворення вторинної мезопористості. Нові мезопори з діаметром 8–12 нм виникають за рахунок клиноподібних пор-щілин між частинками паладію та основи, що спричиняє ступінчастий характер ізотерм адсорбції. Подібне явище не спостерігалось при нанесенні нікелю.

Нікельвмісний вуглистый матеріал за активністю у перетворенні лінійного гексану близький до вихідного зразка, тоді як паладієвмісні зразки сприяють перебігу не тільки ароматизації *n*-гексану, але й крекінгу і ізомеризації, причому біметалічний зразок проявляє нижчу активність. Найвищі перетворення одержано на монометалічному паладієвмісному зразку в температурному діапазоні 400–425°C: вихід продуктів крекінгу склав до 45%, продуктів ароматизації – до 16%, продуктів ізомеризації – до 9%.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Sakintuna B., Yurum Y.* Templated porous carbons: a review article // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. – Vol.44. – P.2893-2902.
2. *Kyotani T.* Control of pore structure in carbon // *Carbon.* – 2000. – Vol.38. – P.269-286.
3. *Ryoo R., Joo S. H., Jun S.* Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – Vol.103. – P.7743-7746.
4. *Influence of the method of activation on the structural and sorption properties of the products of carbonization of sucrose / Shcherban N.D., Yaremov P.S., Ilyin V.G., Ovcharova M.V.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2014. – Vol.107. – P.155-164.
5. *Щербань Н.Д., Львін В.Г.* Матричний і об'ємний синтез, активація та функціоналізація нанопористих вуглецевих адсорбентів // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2015. – Т.6. – № 1. – С.97-121.
6. *Study of the mechanism of hexane isomerization under micropulse conditions / Patrylak L.K., Manza I.A., Vypirailenko V.Yo., Korovitsyna A.S., Likhnevskii R.V.* // *Theor. Exp. Chem.* – 2003. – Vol.39. – P.263-267.
7. *Linear hexane isomerization over Ni-containing pentasils / Patrylak L.K., Krylova M.M., Pertko O.P., Voloshyna Yu.G.* // *J. Porous Mater.* – 2019. – Vol.26. – P.861-868.
8. *Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.* *Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications.* – San Diego: Academic Press, 1999.
9. *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications / Rouquerol F., Rouquerol J., Lewellyn P., Maurin G., Sing K.* – San Diego: Academic Press, 2013. – 646 p.
10. *The thermogravimetric analysis of nanoporous carbon materials used as effective catalyst carrier / Melnichuk A.V., Krimecs G.V., Molodyi D.V., Povazhnyi V.A., Golovko L.V.* // *Kataliz i Neftekhimiya.* – 2016. – Vol.25. – P.58-61.
11. *О механизме селективной ароматизации гексана до бензола на цеолитных катализаторах / Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Манза И.А., Тарануха О.М.* // *Нефтехимия.* – 2001. – Т.41. – № 6. – С.417-429.
12. *Gianetto G., Monque R., Galiasso R.* Transformation of LPG into aromatic hydrocarbons and hydrogen over zeolite catalysts // *Catal. Rev. - Sci. Eng.* – 1994. – Vol.36. – No. 2. – P.271-304.
13. *Надточній М.А., Кузьмичева Е.Л., Рудакова И.П.* Получение 3,4-ксилил-D-рибиламина на палладиевом катализаторе // *Химико-фармацевт. журнал.* – 2003. – Т.37. – № 2. – С.49-52.
14. *Kinetics and mechanism of palladium(II) acetate reduction by hydrogen on the surface of a carbon support / Berenblyum A.S., Al-Wadhaf H.A., Katsman E.A., Flid V.R.* // *Kinet. Catal.* – 2011. – Vol.52. – P.296-304.
15. *Hattori H., Shishido T.* Molecular hydrogen-originated protonic acid site as active site on solid acid catalyst // *Catal. Surveys Asia.* – 1997. – Vol.1. – P.205-213.

Надійшла до редакції 05.02.2020

THE ACTIVITY OF METAL-CONTAINING CATALYSTS BASED ON MESOPOROUS CARBON IN THE CONVERSION OF *n*-HEXANE

L.K. Patrylak *, O.P. Pertko, V.A. Povazshnyi, Yu.G. Voloshyna, O.V. Melnychuk, A.V. Yakovenko

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: lkpg@ukr.net

Microporous carbon sorbents are widely used in the purification of liquids and gases. A new modern direction in the development of carbonaceous materials is production of mesoporous carbon with varied properties. The aim of this work was to evaluate the activity of metal-containing mesoporous carbon samples with insignificant microporosity in the conversion of *n*-hexane. Mesoporous carbon was prepared by template synthesis using silica gel and furfural alcohol. In order to reduce the proportion of micropores in material, the process was carried out in two stages of additional saturation with furfural alcohol. The samples based on mesoporous carbon with nickel, palladium and two metals simultaneously were synthesized. By means of transmission electron microscopy, the size of metal particles on the surface of samples was determined. It was 2–4 nm for nickel-containing sample, while it was 3.5–6 nm with inclusion of individual particles of up to 13 nm for palladium-containing samples. Low-temperature nitrogen adsorption technique showed that the modification with palladium resulted in the formation of secondary mesoporosity. The starting carbonaceous material and nickel-containing sample were found to be inactive in the micropulse conversion of *n*-hexane. At the same time, the process proceeded over palladium-containing samples in the direction of cracking, aromatization and isomerization of *n*-hexane, the product yields at 400–425°C being equal to 18–45%, 15–16% and 7–9%, respectively.

Keywords: mesoporous carbon; template synthesis; supporting metal; impregnation; hexane transformation; cracking; aromatization; isomerization.

REFERENCES

1. Sakintuna B., Yurum Y. Templated porous carbons: a review article. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, vol. 44, pp. 2893-2902.
2. Kyotani T. Control of pore structure in carbon. *Carbon*, 2000, vol. 38, pp. 269-286.
3. Ryoo R., Joo S.H., Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, vol. 103, pp. 7743-7746.
4. Shcherban N.D., Yaremov P.S., Ilyin V.G., Ovcharova M.V. Influence of the method of activation on the structural and sorption properties of the products of carbonization of sucrose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, vol. 107, pp. 155-164.
5. Shcherban N.D., Ilyin V.G. Matrychnyi i obyemnyi syntez, aktyvatsiya ta funktsionalizatsiya nanoporystykh vugletsevykh adsorbentiv [Matrix and bulk synthesis, activation and functionalization of nanoporous carbon adsorbents]. *Khimiya, Fizyka i Tekhnologiya Poverkhni*, 2015, vol. 6, no. 1, pp. 97-121. (in Ukrainian).
6. Patrylak L.K., Manza I.A., Vypirailenko V.I., Korovitsyna A.S., Likhnevskii R.V. Study of the mechanism of hexane isomerization under micropulse conditions. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2003, vol. 39, pp. 263-267.
7. Patrylak L.K., Krylova M.M., Pertko O.P., Voloshyna Yu.G. Linear hexane isomerization over Ni-containing pentasils. *Journal of Porous Materials*, 2019, vol. 26, pp. 861-868.
8. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., *Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications*. Academic Press, San Diego, 1999.
9. Rouquerol F., Rouquerol J., Lewellyn P., Maurin G., Sing K., *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. 2nd Edition*. Academic Press, San Diego, 2013. 646 p.
10. Melnichuk A.V., Krimets G.V., Molodyi D.V. The thermogravimetric analysis of nanoporous carbon materials used as effective catalyst carrier. *Kataliz i Neftekhimiya*, 2016, vol. 25, pp. 58-61.
11. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Manza I.A., Taranukha O.M. The mechanism of selective aromatization of hexane to benzene on zeolite catalysts. *Petroleum Chemistry*, 2001, vol. 41, pp. 383-394.
12. Gianetto G., Monque R., Galiasso R. Transformation of LPG into aromatic hydrocarbons and hydrogen over zeolite catalysts. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 1994, vol. 36, pp. 271-304.
13. Nadtochnyi M.A., Kuzmicheva E.L., Rudakova I.P. Poluchenie 3,4-ksilil-D-ribilamina na palladievom katalizatore [Preparation of 3,4-xylil-D-ribilamine using a palladium catalyst]. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*, 2003, vol. 37, no. 2, pp. 49-52. (in Russian).
14. Berenblyum A.S., Al-Wadhaf H.A., Katsman E.A., Flid V.R. Kinetics and mechanism of palladium(II) acetate reduction by hydrogen on the surface of a carbon support. *Kinetics and Catalysis*, 2011, vol. 52, pp. 296-304.
15. Hattori H., Shishido T. Molecular hydrogen-originated protonic acid site as active site on solid acid catalyst. *Catalysis Surveys from Asia*, 1997, vol. 1, pp. 205-213.