

Гидроизомеризация n-гексана на палладий- и цирконилсодержащих модифицированных морденит-клиноптилолитовых породах

К. И. Патрияк¹, Ф. М. Бобонич², Л. К. Патрияк¹, Ю. Г. Волошина²,

Н. Н. Левчук¹, В. Н. Соломаха², И. Н. Цуприк¹

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

²Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 04039, Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16

На основе модифицированных морденит-клиноптилолитовых пород украинских месторождений синтезирован ряд Pd-содержащих (0,5 % (мас.)) катализаторов, промотированных хлористым цирконием. Образцы испытаны в изомеризации n-гексана: проточные условия; 523-573 К; 3 МПа. Изменение содержания морденитовой компоненты исходных пород в пределах 49-72 % (мас.) практически не влияет на каталитические свойства промотированных образцов; кроме того, промотирование позволяет снизить температуру изомеризации. Распределение продуктов реакции трактовано с позиций протекания изомеризации через шдридный и карбанионный переносы на центрах Бренстеда и Льюиса с учетом дегидрогенизационно-гидрогенизационных центров.

Гидроизомеризация пентан-гексановой фракции нефти с целью получения высокооктанового компонента бензина в промышленный: условиях осуществляется, в частности, с применением катализаторов на основе деалюминированного синтетического морденита [1]. Вместе с тем соответствующим сочетанием операций и условий декатионирования, термообработки и деалюминирования морденит-клиноптилолитовых пород украинских месторождений (Закарпатье) можно получить катализаторы, эффективность которых находится на уровне таковой образцов, полученных из синтетического морденита [2-5].

В данной работе предпринята попытка дальнейшего повышения активности и селективности Pd-содержащих катализаторов [6], промотированных катионом цирконила. В опытах использовали измельченные (0,5-1,0 мм) породы месторождения Липча различного состава (табл. 1).

Таблица 1. Минералогический и химический состав (% мас.) исходных морденит-ипшоптилолитовых пород

Порода	Фазовый состав		Химический состав					
	Морденит	Клиноптилолит	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	H ₂ O	
А	49	49	64,95	12,23	3,22	0,70	2,35	12,33
Б	72	22	65,90	11,85	2,91	1,12	2,07	10,92

Модифицирование исходной и водородной форм пород, как и в работе [4], проводили раствором 5М HCl в течение 3 ч при температуре кипения водяной бани и соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:10. Водородную форму пород получали прокаливанием их аммониевых форм при 873 К на воздухе в течение 2 ч. В результате кислотной обработки исходной и водородной форм породы А были получены ее деалюминированные формы 1 и 2 соответственно. Аналогично получены деалюминированные формы 3 и 4 породы Б. По величине адсорбции бензола [4] определяли объем микропор модифицированных пород. В образцы деалюминированных пород методом ионного обмена вводили сперва палладий из аммиаката [4] в количестве 0,5 % (мас.), а затем цирконил из раствора ZrCl₄ в количестве 0,6 и 2,05 % (мас.) (в обоих случаях в расчете на чистые металлы), в результате чего был получен ряд образцов катализаторов. Физико-химические свойства модифицированных пород и синтезированных катализаторов представлены в табл. 2, причем шифр образцов катализаторов состоит из номера деалюминированной формы породы с присовокуплением через точку порядкового номера катализатора, полученного на основе данной породы.

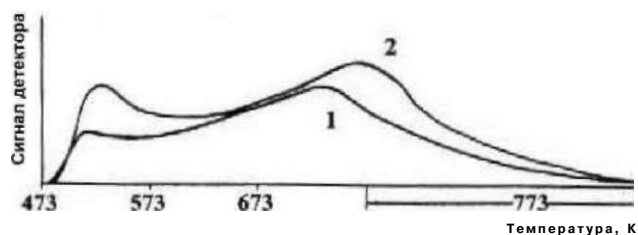
Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, их каталитические свойства - в реакции изомеризации нормального гексана (523-573 К; 3,0 МПа) в проточных условиях [4].

На рисунке представлена зависимость ТПД аммиака для образца 3 деалюминированной породы Б, а также катализатора 3.2 на ее основе с нанесенными палладием и цирконием в количествах 0,5 и 0,6 % (мас.)

Таблица 2. Физико-химическая характеристика модифицированных пород и синтезированных катализаторов

Исходная порода	Модифицированная порода				Катализатор		
	Номер образца	Форма породы, подвергнутая деалюминированию	Si/Al	Объем микропор по бензолу, см ³ /г	Образец	Модифицирующий агент	
						Палладий, % (мас.)	Цирконил, % (мас.)
А	1	Исходная	11,5	0,059	1.1	0,5	-
					1.2	0,5	0,60
	2	Водородная	5,6	0,054	2.1	0,5	-
					2.2	0,5	0,60
Б	3	Исходная	11,7*	0,087	3.1	0,5	-
					3.2	0,5	0,60
					3.3	0,5	2,05
	4	Водородная	7,6	0,058	4.2	0,5	0,60

* Образец подвергался двукратной кислотной обработке.



Зависимость ТПД аммиака образца 3 деалюминированной породы Б (1) и палладий-цирконилсодержащего катализатора 3.2 (2) на ее основе

соответственно. Из этого следует, что катализатор характеризуется существенно более высоким содержанием сильных кислотных центров, чем деалюминированная порода.

Наряду с величиной превращения исходного гексана за проход, а также селективностью по сумме (C⁵ + C⁶) и отдельно по сумме C⁶ весьма важным показателем изомеризации является содержание 2,2-диметилбутана (2,2-ДМБ) в продуктах превращения как наиболее ценного компонента реакционной смеси с точки зрения повышения ее антидетонационных свойств.

Из результатов исследования (573 К) каталитических свойств образцов, не содержащих добавок циркониила (табл. 3, 4, образцы 1.1, 2.1 и 3.1), видно, что фазовый и катионный составы пород, подвергшихся кислотной обработке, оказывают значительное влияние на выходы и составы продуктов реакции. Каждый из указанных образцов имеет явные недостатки: низкую селективность по 2,2-ДМБ (образец 1.1) или по сумме изогексанов (образцы 2.1, 3.1) - 9,4; 88,4 и 75,2 % соответственно.

Модифицирование катализаторов катионами циркониила в количестве 0,6 % (мас.) (образцы 1.2, 2.2 и 3.2) практически не изменяет их суммарную селективность по разветвленным гексанам при 573 К, однако в двух случаях из трех заметно повышает суммарный выход разветвленных гексанов, в том числе 2,2-ДМБ. Интересно, что при 573 К содержание 2,2-ДМБ в смесях разветвленных изомеров гексана в целом несколько ниже, а метилпентанов - наоборот, несколько выше их соответствующих равновесных концентраций.

Таблица 3. Каталитические свойства палладий- и палладий-цирконилсодержащих образцов на основе деалюминированной породы А

Образец	Температура, К	Состав катализата, % (мас.)					Соотношение			Конверсия, %	Содержание, % (мас.)		Селективность по I-C ⁶ , %	2,2-ДМБ/i-C ⁶ , % (мас.)
		C1-C5	2,2-ДМБ	2-МП	3-МП	н-Гексан	3-МП/2,2 ДМБ	2-МП/2,2 ДМБ	3-МП/2-МП		SI-C6	XI-C ⁵ + I-C ⁶		
1.1	573	3,17	6,50	35,77	26,51	27,96	4,08	5,50	0,74	72,04	68,77	70,17	95,4	9,4
	523	0,17	1,54	18,72	11,52	68,05	7,48	12,16	0,62	31,95	31,78	31,78	99,4	4,8
1.2	548	0,39	7,60	38,43	21,19	32,48	2,79	5,06	0,55	67,52	67,22	67,35	99,5	11,3
	553	0,37	8,60	45,50	20,90	24,58	2,43	5,29	0,46	75,42	75,00	75,15	99,4	11,5
	573	3,49	13,79	40,04	21,80	20,78	1,58	2,90	0,54	79,22	75,63	76,76	95,4	18,2
2.1	523	Следы	3,22	23,13	11,12	62,53	3,45	7,18	0,48	37,47	37,47	37,47	100,0	8,6
	548	1,76	8,88	38,09	19,97	31,20	2,25	4,29	0,52	68,80	66,94	67,53	97,3	13,3
	573	8,99	12,60	37,20	20,74	20,20	1,65	2,95	0,56	79,80	70,54	74,01	88,4	17,9
2.2	523	0,40	4,57	28,57	16,38	49,94	3,58	6,25	0,57	50,24	49,61	49,70	98,7	9,2
	548	1,84	10,81	40,39	22,60	24,31	2,09	3,74	0,56	75,69	73,80	74,56	97,5	14,6
	573	9,89	13,18	36,83	20,04	19,93	1,52	2,79	0,54	80,07	70,06	73,47	87,4	18,8

* На превращенный н-гексан.

Таблица 4. Каталитические свойства палладий- и палладий-цирконилсодержащих образцов на основе деалюминированной породы Б

Образец	Температура, К	Состав катализата, % (мас.)					Соотношение			Конверсия, %	Содержание, % (мас.)		Селективность по i-C ₆ , %	2,2-ДМБ/1-C ₆ , % (мас.)
		C1-C5	2,2-ДМБ	2-МП	3-МП	n-Гексан	3-МП/2,2-ДМБ	2-МП/2,2-ДМБ	3-МП/2-МП		XI-C ₆	Xi-C ₅ + I-C ₆		
3.1	573	19,82	9,51	30,99	19,51	20,19	2,05	3,25	0,63	79,81	60,00	67,84	75,2	15,9
3.2*	523	0,16	3,60	25,79	13,69	56,71	3,80	7,16	0,53	43,29	43,08	43,14	99,5	8,4
	548	1,43	8,84	39,34	20,69	29,72	2,34	4,45	0,53	70,28	68,80	69,27	97,9	12,8
	573	12,87	12,04	35,94	19,84	19,69	1,64	2,98	0,55	80,31	67,82	74,10	84,4	17,8
3.3*	523	0,21	5,28	27,90	16,14	50,33	3,06	5,28	0,58	49,67	49,33	49,43	99,3	10,7
	548	0,25	6,27	36,69	23,04	33,53	3,67	6,33	0,63	66,47	66,26	66,36	99,7	9,5
	573	8,26	12,34	34,60	20,94	23,33	1,70	2,80	0,61	76,67	67,88	71,42	88,5	18,2
4.2	523	0,41	6,13	29,83	16,19	47,31	2,64	4,87	0,54	52,69	52,16	52,30	99,0	11,8
	548	3,35	13,17	39,52	21,81	22,38	1,66	3,00	0,55	77,62	74,08	75,22	95,4	17,8
	573	10,79	12,50	35,31	19,74	21,68	1,58	2,82	0,56	78,32	67,55	71,23	86,2	18,5

* Образец подвергался двукратной кислотной обработке.

** На превращенный n-гексан.

В смесях бутанов и пентанов - продуктах гидрокрекинга исходного гексана - содержание изобутана выше, чем в равновесной смеси изомеров бутана, а содержание изопентана близко к таковому равновесной смеси изомеров пентана [7].

Величина объема микропор модифицированных пород 1-4 (табл. 2) показывает, что наблюдаемые различия каталитических свойств исследованных образцов не определяются различиями их текстуры. В частности, уменьшение объема доступной бензолу микропор при переходе от катализаторов 1.1 и 3.1 к катализаторам 2.1 и 4.2 соответственно приводит не к снижению выхода разветвленных изомеров гексана (в том числе 2,2-ДМБ), как можно было ожидать [1], а к его повышению (табл. 3, 4), в чем можно усмотреть существенный вклад внешней поверхности микрокристаллов, средний размер которых оценивается в 0,1 мкм [4], в реализацию реакции изомеризации.

Показательно изменяются соотношения 3-МП/2-МП, 2-МП/2,2-ДМБ и 3-МП/2,2-ДМБ при переходе от палладийсодержащих образцов 1.1 и 3.1 к палладий-цирконилсодержащим 1.2 и 3.2: во всех случаях при 573 К они уменьшаются. Уменьшение особенно значительно для образца 1.2 на основе деалюминированной породы А. Измерение хемосорбции аммиака при температуре 573 К адсорбционно-весовым методом, описанное в [4], показало, что по содержанию сильных кислотных центров деалюминированная порода А уступает деалюминированной Н-форме данной породы. Очевидно, дополнительное введение цирконила в первую из них особенно благоприятствует усилению кислотности, что должно привести к ускорению превра-

щения 2-МП в 3-МП, а последнего - в 2,2-ДМБ. Вместе с тем вполне естественным представляется более слабый синергетический эффект от введения цирконила в образец 2 на основе Н-формы породы А (больше исходных сильных кислотных центров), а также в образец 3 на основе деалюминированной породы Б (большее содержание сильных кислотных центров из-за повышенного (табл. 1) содержания морденита, не разрушающегося в столь сильной степени, как клиноптилолит [3], при кислотной обработке исходных морденит-клиноптилолитовых пород).

В свете изложенного упомянутое изменение состава изомеризатов в сторону его приближения к равновесному при 573 К вполне естественно.

Модифицирование деалюминированных пород катионами цирконила влияет также на выход и состав продуктов гидрокрекинга (табл. 5): наряду с увеличением выхода углеводородов < C₄ рост суммарного выхода разветвленных изомеров гексана сопровождается уменьшением соотношений $\frac{C_{Дн-C} + C_{C4}}{C_{C5} + C_{C6}}$ и $\frac{C_{C5}}{C_{C5} + C_{C6}}$. В случае бутанов наблюдаемый эффект может быть обусловлен приближением состава смеси изомеров к равновесному для данной температуры: при 573 К доля изобутана в равновесной смеси составляет 0,41 [7]. Возможно, такой подход применим и к объяснению изменений изомерного состава смеси пентанов, хотя в некоторых случаях концентрация изопентана несколько ниже его концентрации в равновесной смеси изомеров [1, 7]. Из данных табл. 5 следует также, что мольное содержание C₄-C₅ в катализатах существенно превышает мольное содержание углеводородов < C₄.

Образование и состав продуктов гидрокрекинга *n*-гексана на декатионированных цеолитах обычно связывают [8] с образованием и последующим *p*-расщеплением разветвленных карбениевых ионов, содержащих более шести атомов углерода, а это означало бы, что вклад расщепления С-С-связей гексанов в образование продуктов гидрокрекинга не является определяющим. Однако более вероятной нам представляется альтернативная трактовка.

Таблица 5. Состав продуктов гидрокрекинга *n*-гексана (Т=573 К) на палладий- и палладий-цирконилсодержащих образцах

Образец	Содержание продуктов гидрокрекинга в катализате, % (мас.)					o	o ⁺
	< C4	i-C4	n-C4	i-C5	n-C5		
1.1	0,31	0,59	0,33	1,40	0,54	0,64	0,72
1.2	0,61	0,79	0,48	1,13	0,48	0,62	0,70
2.1	0,90	2,09	1,24	3,50	1,26	0,63	0,74
2.2	1,24	2,45	1,44	3,41	1,35	0,63	0,72
3.1	0,91	5,14	2,31	7,84	3,62	0,69	0,68
3.2	2,40	2,60	2,24	3,74	1,89	0,54	0,66
3.3	0,44	1,09	1,30	3,54	1,89	0,46	0,65
4.2	1,53	1,98	1,79	3,68	1,81	0,53	0,67

Мы склоняемся к суперкислотному механизму изомеризации [4], согласно которому активация молекулы гексана сводится к ее протонированию с образованием неклассического карбоний-иона. Последний, теряя под воздействием палладия два атома водорода, превращается в классический карбокатион, который подвергается скелетной изомеризации, за чем следует возвращение палладием водорода в виде протона и гидрид-иона с образованием конечного разветвленного продукта и восстановлением кислотного центра Бренстеда.

Стадия собственно скелетной изомеризации сводится к внутримолекулярным перегруппировкам в карбоний-ионных интермедиатах. Перегруппировки включают в себя гидридный перенос, а также перенос углеводородных фрагментов интермедиата после отрыва последних по правилу *p*-расщепления в виде карбанионов CH_3^- , C_2H_5^- и C_3H_7^- . Данные карбанионы, как и гидрид-ионы, возникая под воздействием положительного заряда интермедиата, будут присоединяться к положительно заряженному атому углерода с последующим соответствующим перемещением заряда интермедиата и возникновением карбокатиона новой структуры. Поскольку все эти преобразования происходят на кислотном центре Бренстеда, то кристаллическую решетку цеолита можно считать существенным стабилизирующим фактором по отношению к карбокатиону, поэтому вполне возможной представляется

стабилизация даже первичных карбокатионов [9]. Мы не исключаем, что описанные анионные переносы могут происходить при участии льюисовских кислотных центров, тогда как процессы дегидрогенизации-гидрогенизации протекают на палладию. При таком подходе катализатор изомеризации был бы даже не би-, а трифункциональным.

Несмотря на высказанное выше предположение о значительном превращении гексана на внешней поверхности цеолитных кристаллов, которая при указанном среднем размере последних 0,1 мкм составляет величину на уровне 40 м² на 1 г катализатора [4], основные превращения происходят все же внутри цеолитных полостей. Распределение продуктов изомеризации в условиях кратковременности пребывания той или иной молекулы в полостях катализатора и возможных диффузионных затруднений по отношению к молекулам определенных изомеров контролируемо не только термодинамически, но и кинетически, поэтому, как и в случае алкилирования изобутана бутенами на цеолитном катализаторе [10], возможны отклонения от равновесия в обе стороны.

Трактовка скелетной изомеризации через возникновение и перемещение карбанионов CH_3^- , C_2H_5^- и C_3H_7^- не исключает возможности отрыва гидрид-ионов от последних положительным зарядом интермедиата с нейтрализацией данного заряда гидрид-ионом и возникновением радикала CH_2 (из CH_3^-), который рекомбинирует с себе подобным радикалом до этилена, а также непосредственным возникновением этилена и пропилена из C_2H_5^- и C_3H_7^- соответственно. Возникшие этилен и пропилен дают C_4 и C_5 олефины, которые, гидрируясь, суммируются с образующимися из оставшихся на активных центрах линейных фрагментов парафинами C_4 и C_5 . С учетом упомянутой возможной стабилизации первичного карбокатиона при образовании C_4 - и C_5 -углеводородов из этилена и пропилена может иметь место преимущественное возникновение линейных структур. Отсюда - молярная диспропорция между C_1 - C_3 и C_4 - C_5 в продуктах реакции в пользу C_4 - C_5 , равно как и падение соотношений $1-\text{C}_4/(1-\text{C}_4+n-\text{C}_4)$ и $y\text{C}_5/(1-\text{C}_5+n-\text{C}_5)$ на цирконилсодержащем катализаторе.

Из исследования температурной зависимости изомеризации (табл. 3, 4) вытекает, что в случае цирконилсодержащих катализаторов на основе обработанных кислотой H-форм пород суммарный выход разветвленных гексанов может быть увеличен (по сравнению с наблюдаемым при 573 К) за счет снижения температуры процесса до 548 К. При этом резко снижается скорость гидрокрекинга гексанов и соответственно возрастает селективность процесса изомеризации. Увеличение содержания цирконила с 0,6 до 2,05 % (мас.) (образцы 3.2 и 3.3) не приводит к дальнейшему росту активности катализатора. Положительный эффект в данном случае наблюдается только при темпе-

ратуре 523 К в условиях относительно низкой конверсии гексана (табл. 4). В целом наблюдаемое изменение состава смеси изомеров гексана в зависимости от температуры изомеризации (табл. 3, 4), судя по величине отношений 3-МП/2-МП, 2-МП/2,2-ДМБ, н-С₆/1-С₆, определяется, как упоминалось, тенденцией приближения состава смеси к равновесному при повышении температуры процесса. Так, при 573 К отношение 3-МП/2-МП в большинстве случаев практически совпадает с равновесным соотношением данных изомеров - 0,55 [7], тогда как отношение 2-МП/2,2-ДМБ падает в 1,7–4,2 раза при повышении температуры с 523 до 573 К. Важно, что модифицированные катионами циркониила декатионированные формы пород, различающиеся фазовым составом (образцы 2.2, 4.2), при температуре 523–548 К близки по каталитической активности и селективности. С учетом изложенного выше это указывает на возможность использования морденит-клиноптилолитовых пород месторождения Липча без специального отбора сырья с определенным соотношением морденитовой и клиноптилолитовой фаз.

Таким образом, модифицирование палладийсодержащих катализаторов изомеризации на основе природных цеолитов цирконием заметно повышает эффективность образцов, что связано с увеличением силы их кислотных центров.

Литература

1. Болтон А. П., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*/ Под ред. Дж. Рабо, Москва, Мир, 1980, Т. 2, 337–409.
2. Бобонич Ф. М., Манза И. А., Патриляк К. И. и др., *Минерал. журн*, 1995, **17** (4), 85.
3. Бобонич Ф. М., Патриляк К. И., Волошина Ю. Г. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1997, **33** (6), 385.
4. Patrylak K. I., Bobonych F. M., Voloshyna Yu. G. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **174**, 187.
5. Patrylak K. I., Bobonych F. M., Voloshyna Yu. G. et al., *Book of Abstracts of the 4th European Congress on Catalysis (EuropaCat-4)*, Rimini, Italy, 1999, 596.
6. Szabo G., Cormerais F.-X., *PREPRINTS, Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.*, 1991, **36** (4), 848.
7. Егизаров Ю. Г., Савчиц М. Ф., Усталовская Э. Я., *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*, Минск, Наука и техника, 1989.
8. Пуцма М. Л. *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*/ Под ред. Дж. Рабо, Москва, Мир, 1980, Т.2, 5–125.
9. Patrylak K. I., Manza I. A., Urusova N. P., Zub Yu., *PREPRINTS, Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.*, 1997, **42** (4), 773.
10. Kirsh F. W., Potts J. D., Barmby D. S., *J. Catal.*, 1972, **27** (1), 142.

Поступила в редакцию 31 января 2000 г.

Гідроізомеризація н-гексану на паладій- та цирконієвісних модифікованих морденіт-клиноптилолітових породах

К. І. Патриляк¹, Ф. М. Бобонич², Л. К. Патриляк¹, Ю. Г. Волошина²,
М. М. Левчук¹, В. М. Соломаха², І. М. Цуприк¹

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52

² Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського ЛАН України,
Україна, 02039, Київ, просп. Науки, 3; факс (044)265-62-16

На основі модифікованих морденіт-клиноптилолітових порід українських родовищ синтезовано ряд Рсі-вісних (0,5 % (мас.)) катализаторів, промотованих хлористим цирконієм. Зразки випробовано в ізомеризації н-гексану: проточні умови; 523–573 К; 3 МПа. Зміна вмісту морденітової компоненти початкових порід у межах 49–72 % (мас.) практично не впливає на каталітичні властивості промотованих зразків; крім того, промотування дозволяє знизити температуру ізомеризації. Розподіл продуктів реакції трактовано з позицій перебігу ізомеризації через гідридний та карбаніонний переноси на центрах Бренстеда та Льюїса за участю деїдрогенізаційно-гідрогенізаційних центрів.

Linear Hexane Isomerization on the Palladium- and Zirconyl-Containing Modified Mordenite- Clinoptilolite Rocks

K. I. Patrylyak¹, F. M. Bobonych², L. K. Patrylyak¹, Yu. G. Voloshyna², M. M. Levchuk¹, V. M. Solomakha², I. M. Tsupryk¹

*¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094 Ukraine; Fax: (044) 573-25-52*

*²L. V. Pisarzhevskij Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine;
31, prosp. Nauky, Kyiv, 02039, Ukraine; Fax: (044)265-62-16*

A range of Pd-containing (0.5 wt %) catalysts, promoted by Z1OC12, has been synthesized on the basis of the modified mordenite-clinoptilolite rocks of Ukrainian deposits. The samples in the linear hexane isomerization are tested: flow conditions, 523-573 K, 3 MPa. The catalytic properties of promoted samples are practically not influenced by the change of parent rock mordenite contents within 49-72 %. Besides, promotion allows to decrease the isomerization temperature. The reaction product distribution from the positions of isomerization proceeding through the hydride and carbanion transitions on the Brønsted, Lewis and dehydrogenization-hydrogenization sites has been treated.