

СРАВНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ m-КСИЛОЛА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ ZSM-12, ПРИГОТОВЛЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© Д. Е. Цаплин^{1,2,**}, В. А. Остроумова^{2,*}, Л. А. Куликов¹, Е. Р. Наранов²,
С. В. Егазьянц¹, Э. А. Караханов¹

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

E-mail: * ostroumova@ips.ac.ru; ** dima-tsaplin-1994@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 октября 2021 г.

После доработки 15 ноября 2021 г.

Принята к публикации 15 ноября 2021 г.

Изучены свойства цеолитов ZSM-12, приготовленных в гидротермальных условиях и под воздействием микроволнового излучения. Полученные цеолиты охарактеризованы широким спектром физико-химических методов анализа: рентгенофазовым анализом, низкотемпературной адсорбцией–десорбцией азота, растровой электронной микроскопией, твердотельной спектроскопией ЯМР на ядрах ²⁷Al и ²⁹Si, инфракрасной спектроскопией, термопрограммируемой десорбцией аммиака, инфракрасной спектроскопией адсорбированного пиридина и рентгеновской флуоресцентной спектроскопией. Пропиткой на прокаленные цеолиты было нанесено 0.5 мас% Pt, выполняющей в исследуемой реакции гидрирующую функцию. Полученные материалы изучены в реакции изомеризации m-ксилола в следующих условиях: T = 300–440°C, WHSV = 1 ч⁻¹, P(H₂) = 10 атм. Обнаружено, что на катализаторе ZSM-12-MW благодаря высокой кислотности и мелким частицам, способствующим высокому массопереносу, можно увеличить выходы изомеров m-ксилола, в частности p-ксилола, до 36–65%.

Ключевые слова: ZSM-12; m-ксилол; микроволновой синтез; гидротермальный синтез; изомеризация; катализатор

DOI: 10.31857/S0044461821090103

Цеолиты — пористые кристаллические алюмосиликаты с упорядоченной микропористой структурой, развитой поверхностью и высокой кислотностью, характеристики которых можно регулировать в процессе синтеза и модификации цеолита [1]. Перечисленные свойства обуславливают высокую практическую значимость цеолитов, нашедших широкое распространение в качестве компонентов катализаторов целого ряда процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Синтез большинства цеолитов проводят гидротермальным способом [2–6], причем для получения цеолита с заданными физико-химическими свой-

ствами подбирают определенные условия (температура, мольные соотношения компонентов и т. д.). Обязательное условие получения каждого материала — применение темплата, поскольку, являясь структурообразующим агентом, он участвует в формировании каркаса и размера пор цеолита.

Один из методов получения цеолитов, позволяющих сократить время синтеза, — микроволновой, применяемый с середины 1980-х годов [7] (используемые длина волны 0.01–1 м и диапазон частоты 0.3–30 ГГц). В сравнении с гидротермальным микроволновой синтез характеризуется рядом преимуществ в частности, малой продолжительностью, меньшими

затратами энергии и получением частиц малого размера.

Цель работы — синтез цеолита ZSM-12 под воздействием микроволнового излучения и сравнение его физико-химических свойств с цеолитом ZSM-12, синтезированным гидротермальным способом, а также изучение катализаторов на основе данных цеолитов в реакции изомеризации *m*-ксилола.

Экспериментальная часть

В синтезе ZSM-12 применяли следующие реактивы: LUDOX HS-40 (40 мас%, Sigma-Aldrich, кат. номер 420816), $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, кат. номер 368458), NaOH (ООО ТД «Компонент-Реактив», х.ч.), NH_4NO_3 (ООО ТД «ХИММЕД», ч.), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 37.50\%$ Pt, кат. номер 520896). Кроме того, использовали следующие вещества: C_8H_{10} (Sigma-Aldrich, кат. номер 296325), NH_3 (ООО ТД «ХИММЕД», 25 мас%, х.ч.), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, кат. номер 237973) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, (Sigma-Aldrich, кат. номер 87921), NH_3 (10 мас%)/ N_2 (ООО «ПГС-Сервис логистика»), He (АО «Московский газоперерабатывающий завод», марка А), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (Sigma-Aldrich, кат. номер 270407) и H_3BO_3 (ООО ТД «ХИММЕД», ч.).

Типичная методика гидротермального синтеза цеолита ZSM-12 [8] включает приготовление геля путем смешения растворов, содержащих $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, NaOH и моноэтанол-N,N-диметил-N-этиламмоний бромид ($[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})]\text{Br}$), используемый в качестве темплата (из расчета мольных соотношений $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{темплат}:\text{Na}_2\text{O} = 416.67:1:12.62:8.18$), и коллоидный раствор SiO_2 (из расчета мольных соотношений $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 8.3:1$). Полученный гель термостатировали при температуре 155°C в течение 120 ч, сушили, прокаливали и проводили ионный обмен для получения NH_4 -формы цеолита. В результате был получен белый порошок H-формы цеолитов ZSM-12.

Микроволновой синтез цеолита ZSM-12 проводили следующим образом. Раствор 1 готовили смешением 12.6 г дистиллированной H_2O , 1.12 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1.1 г NaOH и 4.2 г $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Br}$. Раствор 2 готовили смешением 25.2 г 40%-ного (мас.) коллоидного раствора SiO_2 марки LUDOX HS-40, 10.1 г дистиллированной H_2O и 5 мас% затравочного материала цеолита ZSM-12. Раствор 1 по каплям добавляли к раствору 2 и перемешивали до образования однородной гелеобразной массы. Образовавшийся гель переносили в автоклав, снабженный тефлоновым стаканом-вкладышем, и подвергали термической обработке микро-

волновым излучением (марки MC-10) при 200°C в течение 10 ч. Синтезированный продукт фильтровали, промывали дистиллированной H_2O , сушили (110°C , 12 ч) и прокаливали (550°C , 4 ч).

Ионный обмен проводили 1 М водным раствором NH_4NO_3 в течение 17 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь фильтровали, промывали дистиллированной H_2O , сушили (110°C , 12 ч), прокаливали (500°C , 4 ч). Полученный образец обозначили как ZSM-12-MW.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC с использованием медного K_α -излучения ($\lambda = 0.154$ нм). Дифракционную картину образца регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 3\text{--}50^\circ$ с шагом 0.04° и скоростью сканирования 2 град·мин $^{-1}$. Для описания пиков, соответствующих кристаллической и аморфной составляющим, применяли функцию псевдо-Фойта — линейную комбинацию функций Лоренца и Гаусса, расчет степени кристалличности C_1 проводили в программе MDI Jade 6.5* по формуле $C_1 = \frac{A_{\text{CR}}}{A_{\text{SUM}}}$, где A_{CR} — сумма интегральных интенсивностей (площадей) пиков, соответствующих кристаллической фазе; A_{SUM} — суммарная площадь всех пиков, которыми аппроксимировали дифрактограмму. Данную методику применяют в отсутствие стандартных образцов, кристалличность которых принимают за 100%-ную.

Регистрацию изотерм адсорбции–десорбции азота проводили при 77 К (-196°C) на приборе Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 300°C в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности применяли метод Брунауэра–Эммета–Теллера на основе данных адсорбции в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.05\text{--}0.2$. Суммарный объем пор определяли исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$.

Микрофотографии образцов получали на настольном сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM3030. Информацию о локальном элементном составе и распределении элементов на поверхности образца получали с помощью энергодисперсионного спектрометра (EDX) с программно-аппаратным комплексом Quantax 70.

Регистрацию спектров ядерного магнитного резонанса под вращательным магнитным углом проводили на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 WB с магнитным полем 9.4 Тс, что соответствует рабочим частотам $\nu(^1\text{H}) = 400.13$ МГц и $\nu(^{27}\text{Al}) = 104.2$ МГц,

* <https://materialsdata.com/projtd.html>

с применением датчика ВМУ (вращение под магическим углом, диаметр ВМУ-ротора — 4 мм, частота вращения — 12 000 Гц). Перед регистрацией воздушно-сухие образцы выдерживали в эксикаторе с 25%-ным водным раствором аммиака в течение 24 ч при комнатной температуре. Спектры на ядрах ^{27}Al регистрировали с применением одноимпульсной методики (15-градусный импульс) со следующими параметрами: длительность возбуждающего 15°-импульса — 0.8 мкс, количество проходов — 1024, интервал между проходами — 0.5 с. В качестве внешнего стандарта (0 м. д.) применяли 1 М водный раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Твердотельные спектры ядерного магнитного резонанса под вращательным магнитным углом на ядрах ^1H и ^{29}Si регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 WB на частоте 400.13 и 79.5 МГц соответственно с применением 4 мм H/X MAS WVT датчика. Образцы помещали в циркониевый ротор диаметром 4 мм и вращали с частотой 8 кГц. Для получения спектров на ядрах ^{29}Si применяли как одноимпульсную последовательность (90°-импульс — 4.0 мкс, время между импульсами — 60 с, количество сканов — 256), так и методику с переносом поляризации (кросс-поляризация вращательного магнитного угла) с протонов на кремний (время контакта — 4 мс, количество сканов — 2048, время между сканами — 2.5 с). В качестве внешнего стандарта химического сдвига применяли $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ — 0 м. д.

Анализ композитов методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованиями выполнен на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific) с применением метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 см^{-1} .

Кислотность образцов анализировали на приборе AutoChem HP2950 фирмы Micromeritics. Исследуемый образец (фракция 0.25–1 мм) массой 0.15–0.2 г помещали в кварцевый реактор. Образец продували в токе гелия при 500°C в течение 60 мин и насыщенным аммиаком в смеси аммиак/азот (10% аммиака) в течение 30 мин при температуре 60°C. Для удаления лишнего аммиака осуществляли продув инертного газа со скоростью потока 30 $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 100°C в течение 60 мин. Анализ образца проводили в токе гелия в температурном интервале 100–800°C со скоростью нагрева 8 $\text{град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Регистрацию десорбированного аммиака осуществляли детектором по теплопроводности.

Концентрацию кислотных центров в образцах определяли с применением ИК-спектроскопии адсор-

бированного пиридина. ИК-спектры регистрировали на приборе Nicolet Protégé 460 с оптическим разрешением 4 см^{-1} и диапазоном 4000–400 см^{-1} . Образцы в виде дисков (диаметр 1.6 см, плотность $\sim 10 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$) активировали в ИК-ячейке при 400°C (скорость нагрева 7.5 $\text{град} \cdot \text{мин}^{-1}$) в течение 2 ч при давлении 10^{-5} Торр. Адсорбцию молекул-зондов проводили при 150°C и давлении 2 Торр пиридина в течение 30 мин. По окончании цикла адсорбции проводили десорбцию пиридина при 150°C в течение 15 мин. Концентрацию БКЦ (бренстедовские кислотные центры) и ЛКЦ (льюисовские кислотные центры) определяли по интенсивности полос адсорбированного пиридина (1545 и 1450 см^{-1} соответственно).

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR с рентгеновской трубкой мощностью 2500 В. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой.

На цеолиты было нанесено 0.5 мас% Pt из раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ пропиточным методом с последующими сушкой (110°C, 5 ч) и отжигом (550°C, 7 ч). В реактор диаметром 2 см и длиной 33 см загружали 4 г катализатора и восстанавливали нанесенный металл в потоке водорода (5 $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) в течение 4 ч при 450°C.

Приготовленные катализаторы с нанесенным металлом подвергали каталитическим испытаниям на установке проточного типа (ООО «Унисит») с неподвижным слоем катализатора. Реакцию изомеризации *m*-ксилола (MX) проводили в интервале температур 300–440°C с объемной скоростью подачи сырья 1 ч^{-1} при давлении 1 МПа и мольным соотношении углеводород: H_2 = 1:4. Анализ продуктов проводили на газовом хроматографе (Кристаллюкс-4000М, ООО «НПФ «МетаХром», с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой β -CD-120 Supelco, 30 м \times 0.25 мм \times 0.25 мкм): температура детектора — 300°C, температура инжектора — 220°C, газ-носитель — гелий. Программа: выдержка при 40°C в течение 1 мин, нагрев со скоростью 5 $\text{град} \cdot \text{мин}^{-1}$ до 90°C и выдержка при 90°C в течение 50 мин. Отбор проб осуществляли каждый час.

Исходя из данных газохроматографического анализа конверсию *m*-ксилола рассчитывали согласно следующему уравнению:

$$X_{\text{MX}} = \frac{\sum Y_{\text{P}}}{X_{\text{MX}} + \sum Y_{\text{P}}}, \quad (1)$$

где X_{MX} — общая степень конверсии *m*-ксилола, $\sum Y_{\text{P}}$ — сумма пиков площадей продуктов, Y_{MX} — площадь пика *m*-ксилола (%).

Селективности по продуктам реакции рассчитывали по уравнениям

$$S_I = \frac{A_I}{\sum Y_P} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$S_{\text{ТМБ}} = \frac{\sum Y_{\text{ТМБ}}}{\sum Y_P} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где S_I — селективность по каждому продукту реакции (%), A_I — площадь индивидуального пика компонента продукта реакции (%), $S_{\text{ТМБ}}$ — селективность по триметилбензолам (%), $\sum Y_{\text{ТМБ}}$ — сумма пиков триметилбензолов (%); ТМБ — триметилбензолы.

Обсуждение результатов

Фазу ZSM-12 (рис. 1, *a*) с моноклинной сингонией и пространственной группой *C/2c* идентифицировали по основным характеристическим сигналам цеолита при 2θ , равных 7.5° , 8.9° , 20.9° , 25.9° и 35.8° , относимым к граням кристаллов (200), (−202), (−204), (−513), (206) и (−518). В образце ZSM-12-MW при $2\theta = 21.6^\circ$ присутствует примесная фаза — кристобалит.

В области низких давлений ($P/P_0 = 0.05\text{--}0.2$) для всех образцов характерно значительное поглощение азота, что свидетельствует о наличии в них развитой микропористой структуры (рис. 1, *b*). Наблюдаемые изотермы адсорбции и петли гистерезиса между кривыми соответствуют I типу, характерному для микропористых цеолитов [8, 9]. В данном случае гистерезис обусловлен диффузионными ограничениями при десорбции азота из микропор материалов. Отдельно следует отметить для образца ZSM-12-MW плавное увеличение количества адсорбируемого азота в области давлений $P/P_0 = 0.4\text{--}1$, что может быть связано с наличием межкристаллических полостей в данном материале, возникающих из-за неплотной упаковки кристаллов образца малых размеров (все физико-химические параметры синтезированных цеолитов приведены в таблице).

На кривой ТПД-NH₃ присутствуют два разрешенных широких пика в интервалах температур 100–240 и 240–460°C (рис. 2, *a*). Первый тип сигналов относят к молекулам аммиака, физически сорбированным на поверхности кристаллов цеолита или сорбированным слабыми кислотными центрами. Максимумы

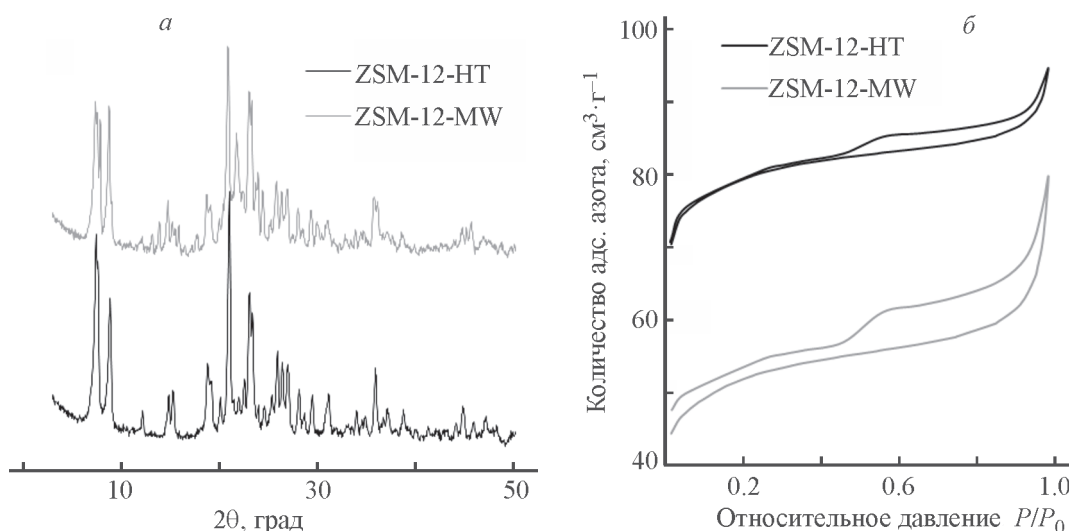


Рис. 1. Рентгенограммы (*a*) и изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (*b*) образцов ZSM-12-HT и ZSM-12-MW.

Характеристики полученных цеолитов

Цеолит	Мольное отношение Si/Al	Площадь поверхности по Брунауэру–Эммету–Теллеру, м ² ·г ^{−1}	Объем микропор, см ³ ·г ^{−1}	Степень кристалличности, %	Количество кислотных центров					
					мкмоль NH ₃ /г образца			мкмоль Рu/г образца		
					слабые центры (100–300°C)	сильные центры (300–500°C)	общая кислотность	кислотные центры Льюиса	кислотные центры Брэнстеда	общее содержание
ZSM-12-HT	48	266	0.14	93	248	152	400	51	103	154
ZSM-12-MW	52	175	0.05	85	400	250	650	96	67	163

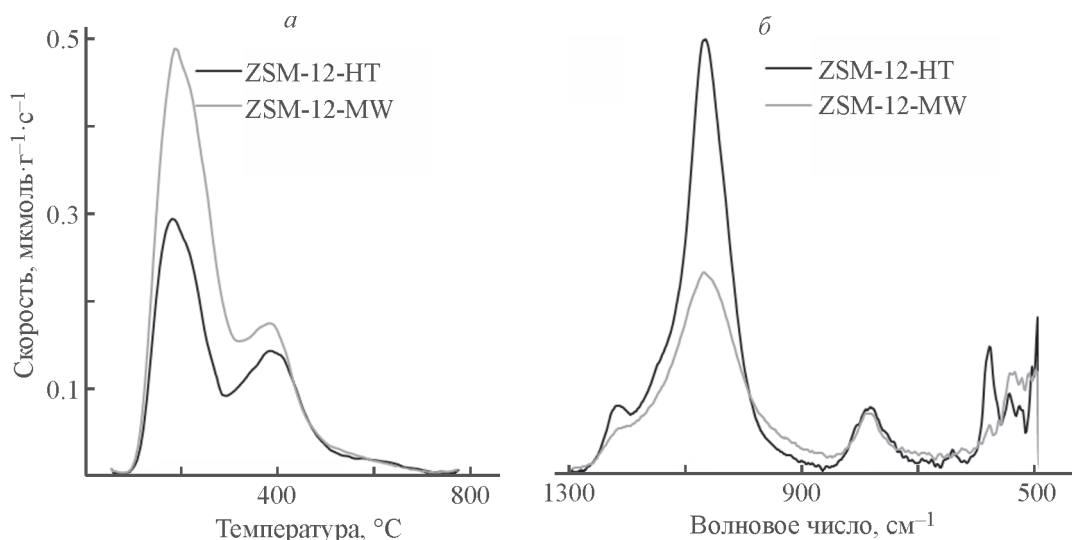


Рис. 2. Термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД-NH₃) (а) и ИК-спектры (б) цеолитов ZSM-12-НТ и ZSM-12-MW.

данных сигналов расположены при 188 и 190°C для ZSM-12-MW и ZSM-12-НТ соответственно. Следует отметить, что площадь пика от данного типа адсорбированных молекул аммиака для цеолита ZSM-12-MW несколько больше, чем для ZSM-12-НТ, что коррелирует со значениями удельных площадей поверхности материалов.

Второй тип сигналов характеризует в материалах наличие сильных кислотных центров, проявляющих наибольшую активность в кислотно-катализируемых реакциях. Концентрация данных центров цеолита ZSM-12-MW выше, что может быть связано с меньшим остаточным содержанием натрия в образце и большим мольным отношением SiO₂/Al₂O₃ во всем материале. Расположения температурных максимумов сигналов сопоставимы друг с другом аналогично максимумам сигналов от слабых кислотных центров, что свидетельствует о схожих кислотных свойствах материалов.

ИК-спектры всех синтезированных материалов содержат ряд характерных полос поглощения в области 1300–500 см⁻¹ с максимумами при 543, 580 (ν_s Si—O—Si + δ O—Si—O), 640 (ν_s Si—O—Al), 785 (ν_s Si—O—Si), 1068–1060 [ν_{as} Si—O—(Si/Al), внутри материала] и 1220–1211 см⁻¹ [ν_{as} Si—O—(Si/Al), на поверхности материала].

В ИК-спектре цеолита ZSM-12-НТ (рис. 2, б) присутствует интенсивный пик при волновом числе 580 см⁻¹. Это означает, что в данном материале высокая степень кристалличности [10]. Однако в цеолите ZSM-12-MW пик при 580 см⁻¹ менее выражен, следовательно, материал менее кристаллизован. Полосы поглощения при 543 и 640 см⁻¹ свидетельствуют о присутствии в материале структур, образованных

призмой с основаниями из 12-членных колец, что согласуется с данными [11–13]. Резкие пики при 1094 и 1220 см⁻¹ объяснимы внутренними и внешними асимметричными валентными колебаниями (Si/Al)—O—(Si/Al) в цеолитном каркасе. Пик, расположенный в диапазоне волновых чисел 800–700 см⁻¹, указывает на антисимметричные колебания несвязанных атомов кислорода (Si—O) Si—OH и симметричные валентные колебания группы Si—O—Si соответственно [14].

Кристаллы цеолита ZSM-12-НТ представлены частицами вытянутой игольчатой формы (рис. 3, а), а ZSM-12-MW (рис. 3, б) — крупными агрегатами в форме четырехугольной призмы. Размер кристаллов цеолита обусловлен тем, что под действием щелочи происходит разрушение кристаллов затравочного цеолита, а благодаря микроволновому излучению — их агрегация. Внесенный темплат способствует формированию более крупных частиц, размер которых достигает 5–6 мкм [15].

В спектрах ЯМР ²⁷Al (рис. 4, а) преобладает сигнал с частотой 55.4 м. д., что свидетельствует о наличии алюминия в тетраэдрической координации. Число октаэдрических частиц с частотой (–0.9 м. д.) наблюдали только в цеолите, синтезированном гидротермальным способом [16].

Сигнал Q⁴ доминирует во всех образцах, но его интенсивность в образце ZSM-12-НТ падает. Это связано с высокой нуклеацией коллоидного золь-геля при микроволновом излучении.

По ИК-спектрам адсорбированного пиридина различают кислотные центры Бренстеда (полоса поглощения при 1540 см⁻¹), «истинные» кислотные цен-

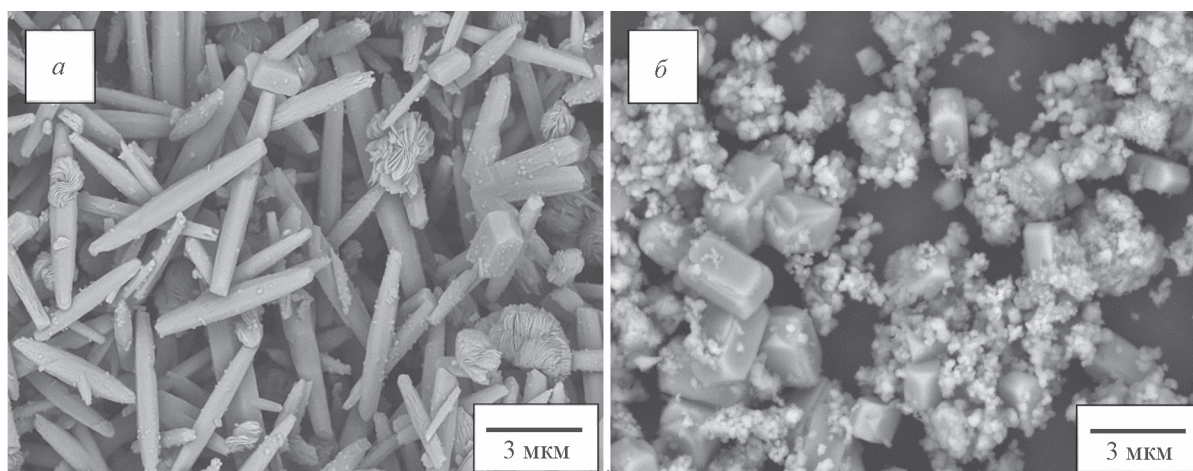


Рис. 3. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии цеолитов ZSM-12-НТ (а) и ZSM-12-МВ (б).

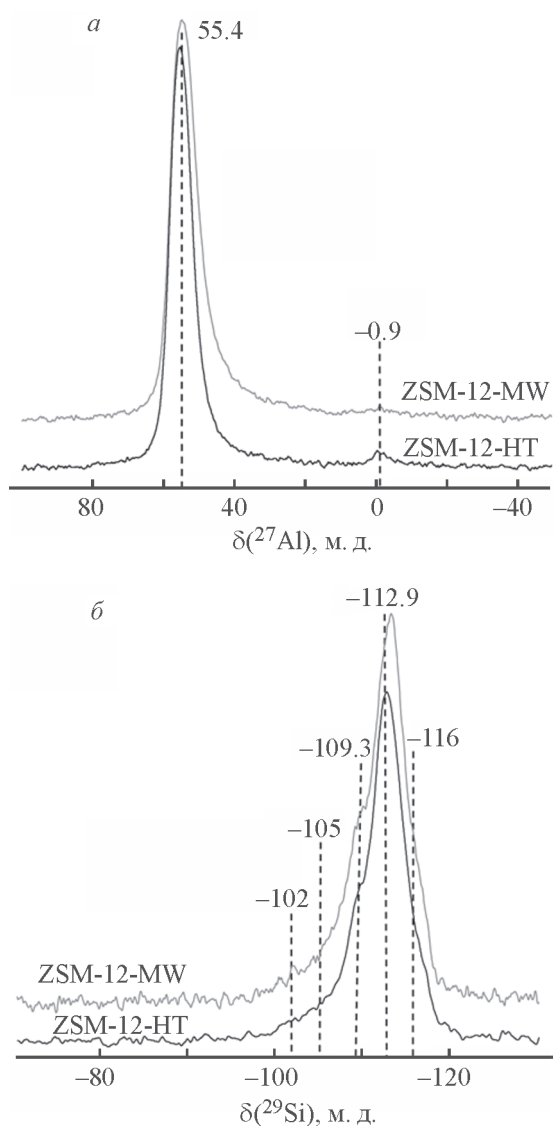


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{27}Al (а) и ЯМР ^{29}Si (б) образцов цеолитов ZSM-12-НТ и ZSM-12-МВ.

тры Льюиса (полосы поглощения около 1450 см^{-1}) и катионные льюисовские кислотные центры (полосы поглощения в области $1430\text{--}1450\text{ см}^{-1}$). Полоса поглощения при 1490 см^{-1} в спектрах — результат взаимодействия пиридина с центрами Льюиса, и Бренстеда.

В ИК-спектре поглощенного пиридина образца цеолита ZSM-12-НТ (рис. 5) присутствует пик при 1455 см^{-1} — характеристика сильного кислотного центра Льюиса. Интенсивный пик при 1547 см^{-1} свидетельствует о том, что большая часть кислотных центров представлена кислотными центрами Бренстеда [14, 17].

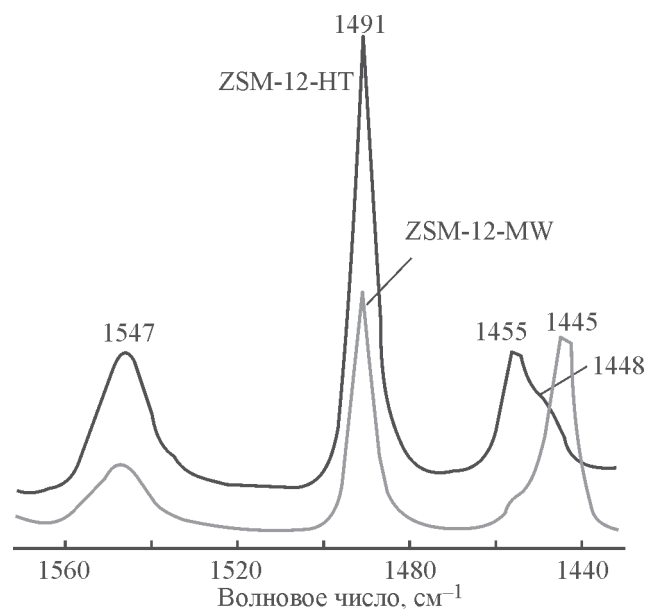


Рис. 5. ИК-спектры поглощения пиридина, адсорбированного на образцах цеолитов ZSM-12-НТ и ZSM-12-МВ.

В реакции изомеризации *m*-ксилола на различную селективность по *o*- и *n*-ксилолам существенное влияние оказывают кислотность и морфология частиц цеолита. На катализаторах ZSM-12-HT и Pt/ZSM-12-MW при 380°C наблюдали низкую селективность по *n*-ксилолу, а выходы толуола и триметилбензолов, полученных по механизму бимолекулярной изомеризации [16], относительно высоки.

В присутствии катализатора ZSM-12-MW при 350°C в системе устанавливается термодинамическое равновесие. Низкая селективность по толуолу свидетельствует об образовании изомеров *m*-ксилола (реакция изомеризации по внутримолекулярному механизму [18]). На высокий выход изомеров *m*-ксилола существенное влияние оказывает также

наличие мелких агрегированных частиц цеолита ZSM-12, улучшающих диффузию и массоперенос молекул в реакционной среде. С увеличением температуры на данном катализаторе протекает реакция диспропорционирования ксилолов. Из-за высокой кислотности ($650 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$) зауглероживание катализатора ZSM-12-MW происходит быстрее, чем ZSM-12-HT ($400 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$), и начиная с 380°C возрастают селективности по бензолу, толуолу и триметилбензолам, а конверсия субстрата выходит на плато, поскольку реакция протекает на поверхности кристаллитов цеолита.

Во всем температурном интервале (рис. 6) селективность по *n*-ксилолу на катализаторе ZSM-12-MW выше по сравнению с аналогичной селективностью

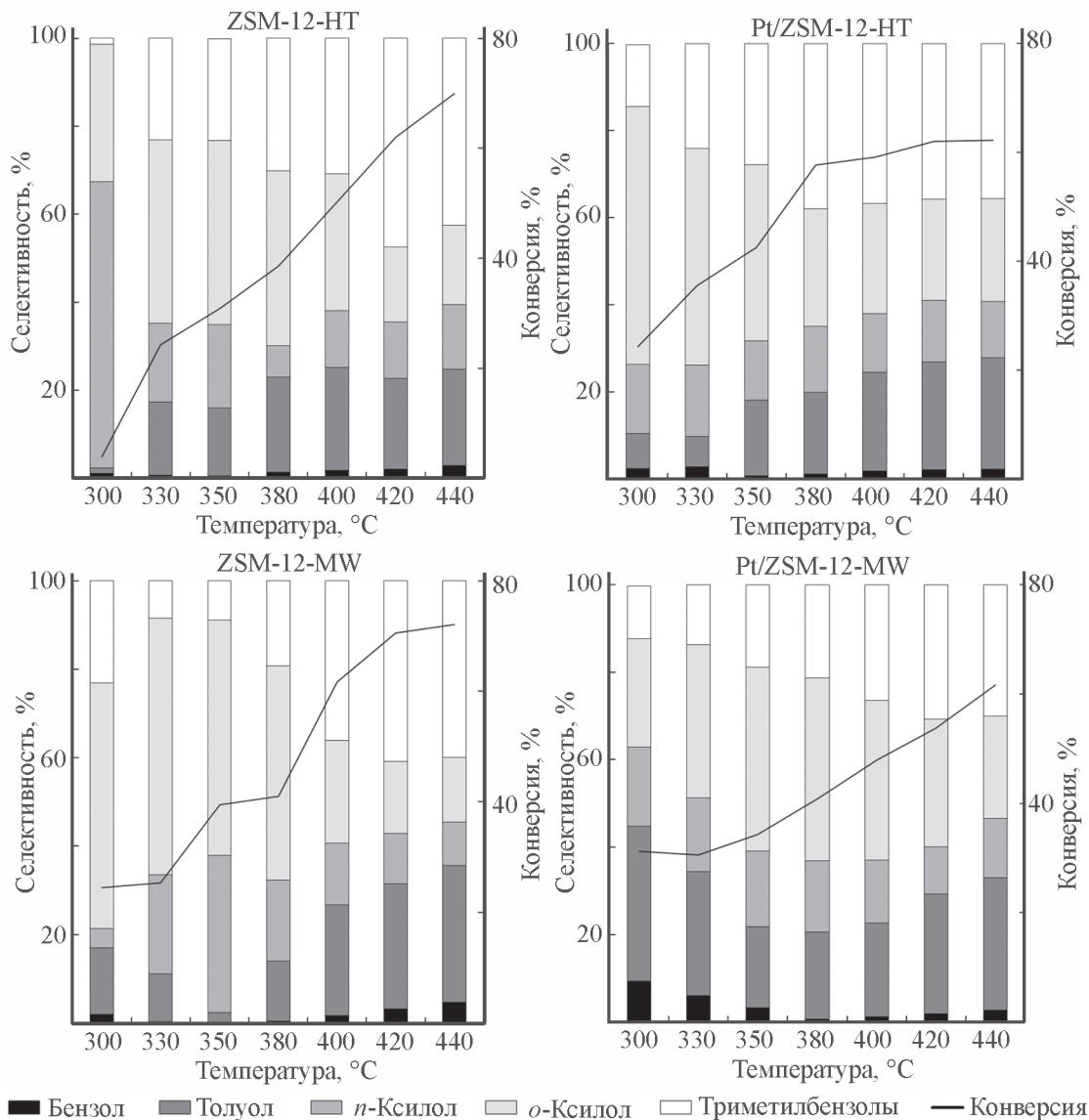


Рис. 6. Результаты изомеризации *m*-ксилола на катализаторах на основе цеолитов ZSM-12.

на ZSM-12-НТ, несмотря на то что ось *b* кристаллической решетки цеолита ZSM-12-НТ существенно длиннее оси *b* решетки цеолита ZSM-12-НТ. Для кристаллов цеолитов, характеризуемых большей длиной оси *b*, селективность по *n*-ксилолу достигает порядка 20% за счет продолжительного контакта субстрата с активными центрами кристаллита, что в свою очередь способствует миграции метильной группы из *meta*- в *para*-положение бензольного кольца [17]. Однако для катализатора ZSM-12-MW с меньшей длиной оси *b* селективность по *n*-ксилолу достигает 36%. Это происходит в результате того, что за счет быстрой диффузии, высокой плотности кислотных центров Льюиса ($96 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$) и большого размера кристаллов цеолита (не превышающих 1–2 мкм) контакт субстрата с кислотными центрами цеолита становится коротким, что способствует высоким выходам *n*-ксилола. В начальный период реакции при 300°C на катализаторе ZSM-12-MW селективность по *n*-ксилолу составляла 65%, что объяснимо наличием сильных кислотных центров Льюиса ($13 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$).

После нанесения Pt конверсия на обоих катализаторах существенно меньше, чем на исходных, поскольку взаимодействие субстрата с кислотными центрами материала несущественно, и реакция протекает на поверхности катализатора. Однако при низких температурах конверсия и селективность продуктов изомеризации выше. Получение *o*- и *n*-ксилолов по реакции изомеризации *m*-ксилола в основном возможно на кислотных центрах Льюиса [19, 20]. На катализаторах Pt/ZSM-12-НТ и Pt/ZSM-12-MW селективность по *n*-ксилолу практически одинакова на всем интервале температур, однако селективность *o*-ксилола ниже, возрастает выход продуктов трансалкилирования, образованных по бимолекулярному механизму, а именно триметилбензолов и бензола. При высоких температурах на обоих Pt-содержащих катализаторах протекает реакция dealкилирования с образованием толуола и бензола.

Выводы

На основании представленного материала можно заключить, что цеолиты ZSM-12, синтезированные в гидротермальных условиях и под действием микроволнового излучения, характеризуются различными физико-химическими свойствами (кислотность, текстурные и структурные свойства, морфология), что в свою очередь сказывается на их каталитическом поведении в изомеризации *m*-ксилолов. Так, синтез цеолита ZSM-12 при микроволновом воздействии позволяет получать образцы с большей кислотностью. Кроме

того, микроволновое воздействие изменяет структуру и морфологию кристаллов цеолита. Синтез цеолита ZSM-12 при микроволновом воздействии позволяет существенно сократить время синтеза (до 10 ч), также данный цеолит можно применять в кислотно-катализируемой реакции изомеризации *m*-ксилола. За счет физико-химических характеристик цеолита ZSM-12, приготовленного в условиях микроволнового излучения, удастся повысить выходы изомеров *m*-ксилола, в частности *n*-ксилола, до 36–65%.

Таким образом, установлено, что синтез цеолита ZSM-12, проводимый в гидротермальных условиях и под действием микроволнового излучения, позволяет получать материалы с заданными физико-химическими свойствами, в том числе контролировать кислотность (за счет координации кремния и алюминия в цеолитной решетке), текстурные (изменение пористости) и структурные характеристики (морфология кристаллов цеолитов).

В дальнейшем при использовании катализаторов на основе цеолитов ZSM-12, приготовленных гидротермальным или микроволновым способом, с известными физико-химическими характеристиками станет возможным предсказать ход кислотно-катализируемой реакции, что позволит повысить выход желаемых продуктов.

Благодарности

Работа выполнена с применением оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Д. Е. Цаплин — проведение синтеза цеолитов и катализаторов на их основе; В. А. Остроумова — обобщение результатов; Л. А. Куликов — проведение каталитических экспериментов; Е. Р. Наранов — проведение физико-химических анализов методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, твердотельной спектроскопией ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si ; С. В. Егзарьянц — проведение физико-химических анализов методами термопрограммируемой десорбции аммиака, инфракрасной спектроскопии адсорбированного пиридина и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии;

Э. А. Караханов — формулирование целей и задач исследования по постановке синтеза цеолита в микроволновых условиях и подборе условий экспериментов.

Информация об авторах

Цаплин Дмитрий Евгеньевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6100-2451>

Остроумова Вера Александровна, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2870-6534>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Наранов Евгений Русланович, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3815-9565>

Егазарьянц Сергей Владимирович, д.х.н., проф.,

<https://istina.msu.ru/profile/egazaryants/>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9160-4050>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф.,

<https://istina.msu.ru/profile/Karakhanov/>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

Список литературы

- [1] Кузнецов П. С., Дементьев К. И., Паланков Т. А., Калмыкова Д. С., Малявин В. В., Сагарадзе А. Д., Максимов А. Л. Синтез высокоактивных наноцеолитов с использованием методов механического размола, перекристаллизации и деалюминирования // Наногетероген. катализ. 2021. Т. 6. № 1. С. 3–16. <https://doi.org/10.1134/S2414215821010068> [Kuznetsov P. S., Dementiev K. I., Palankoev T. A., Kalmykova D. S., Malyavin V. V., Sagaradze A. D., Maximov A. L. Synthesis of highly active nanozeolites using methods of mechanical milling, recrystallization, and dealumination // Petrol. Chem. 2021. V. 61. N 6. P. 649–662. <https://doi.org/10.1134/s0965544121050182>].
- [2] Цаплин Д. Е., Наранов Е. Р., Куликов Л. А., Левин И. С., Егазарьянц С. В., Максим А. Л., Караханов Э. А. Изучение кристаллизации цеолитов в присутствии дичетвертичных аммонийных солей на основе диметилэтанолamina // Совр. молекуляр. сита. 2021. Т. 3. № 2. С. 11–19. https://doi.org/10.53392/27130304_2021_3_2_11 [Tsaplin D. E., Naranov E. R., Kulikov L. A., Levin I. S., Egazar'yants S. V., Maximov A. L., Karakhanov E. A. Crystallization of zeolites in the presence of diquaternary alkylammonium salts derived from dimethylethanolamine // Petrol. Chem. 2021. V. 61. P. 815–824. <https://doi.org/10.1134/s0965544121080089>].
- [3] Воробкало В. А., Попов А. Г., Родионова Л. И., Князева Е. Е., Иванова И. И. Влияние условий синтеза цеолитов MEL на физико-химические и каталитические свойства в реакции олигомеризации бутиленов // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 6. С. 690–699. <https://doi.org/10.1134/s0028242118060138> [Vorobkalo V. A., Popov A. G., Rodionova L. I., Knyazeva E. E., Ivanova I. I. Influence of MEL zeolite synthesis conditions on the physicochemical and catalytic properties in the oligomerization reaction of butylenes // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 12. P. 1036–1044. <https://doi.org/10.1134/s0965544118120137>].
- [4] Попов А. Г., Ефимов А. В., Иванова И. И. Влияние локализации кислотных центров на дезактивацию цеолита MFI в процессе олигомеризации легких алкенов // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 4. С. 405–409. <https://doi.org/10.1134/S0028242119040166> [Popov A. G., Efimov A. V., Ivanova I. I. Influence of localization of acid sites on deactivation of zeolite MFI in oligomerization process of light alkenes // Petrol. Chem. 2019. V. 59. N 7. P. 691–694. <https://doi.org/10.1134/S0965544119070168>].
- [5] Chen D., Hu X., Shi L., Cui Q., Wang H., Yao H. Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag // Appl. Clay Sci. 2012. V. 59–60. P. 148–151. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.017>
- [6] Онищенко М. И., Куликов А. Б., Максимов А. Л. Применение Ni-W нанесенных и полученных in situ катализаторов на основе цеолита Y в процессе гидрокрекинга вакуумного газойля // Наногетероген. катализ. 2017. Т. 2. № 2. С. 119–126. <https://doi.org/10.1134/S2414215817020071> [Onishchenko M. I., Kulikov A. B., Maksimov A. L. Application of zeolite Y-based Ni–W supported and in situ prepared catalysts in the process of vacuum gas oil hydrocracking // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 14. P. 1287–1294. <https://doi.org/10.1134/S0965544117140079>].
- [7] Mingos D. M. P. Microwave syntheses of inorganic materials // Advanced Mater. 1993. V. 5. N 11. P. 857–859. <https://doi.org/10.1002/adma.19930051115>
- [8] Цаплин Д. Е., Макеева Д. А., Куликов Л. А., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Синтез цеолитов ZSM-12 с применением новых темплатов на основе солей этаноламина // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 12. С. 1729–1734. <https://doi.org/10.1134/S004446181812006X> [Tsaplin D. E., Makeeva D. A., Kulikov L. A., Maximov A. L., Karakhanov E. A. Synthesis of ZSM-12 zeolites with new templates based on salts of ethanolamines // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 12. P. 1957–1962. <https://doi.org/10.1134/S1070427218120066>].
- [9] Wang Z., Sun Q., Wang D., Hong Z., Qu Z., Li X. Hollow ZSM-5 zeolite encapsulated Ag nanoparticles for SO₂-resistant selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen // Separation Purification Technol. 2019. V. 209. P. 1016–1026. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.045>

- [10] Kořová G., Čejka J. Incorporation of aluminum and iron into the ZSM-12 zeolite: Synthesis and characterization of acid sites // *Collection Czech. Chem. Commun.* 2002. V. 67. N 12. P. 1760–1778. <https://doi.org/10.1135/cccc20021760>
- [11] Zhu H.-B., Xia Q.-H., Guo X.-T., Su K.-X., Hu D., Ma X., Zeng D., Deng F. Synthesis and structure-directing effect of piperazinium hydroxides derived from piperazines for the formation of porous zeolites // *Mater. Lett.* 2006. V. 60. N 17–18. P. 2161–2166. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.091>
- [12] Wu W., Wu W., Kikhtyanin O. V., Li L., Toktarev A. V., Ayupov A. B., Khabibulin J. F., Echevsky G. V., Huang J. Methylation of naphthalene on MTW-type zeolites. Influence of template origin and substitution of Al by Ga // *Appl. Catal. A: General.* 2010. V. 375. N 2. P. 279–288. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.003>
- [13] Parsafard N., Peyrovi M. H., Rashidzadeh M. *n*-Heptane isomerization on a new kind of micro/mesoporous catalyst: Pt supported on HZSM-5/HMS // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. V. 200. P. 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.044>
- [14] Sanhoob M. A., Muraza O., Yoshioka M., Qamaruddin M., Yokop T. Lanthanum, cerium, and boron incorporated ZSM-12 zeolites for catalytic cracking of *n*-hexane // *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2018. V. 129. P. 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.007>
- [15] Шавалеев Д. А., Павлов М. Л., Дасимова Р. А., Садовников А. А., Судьин В. В., Смирнова Е. М., Демихов Н. Р., Григорьев Ю. В., Максимов А. Л. Синтез модифицированного катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 5. С. 686–692. <https://doi.org/10.31857/s0028242120050184> [Shavaleev D. A., Pavlov M. L., Dasimova R. A., Sadovnikov A. A., Sudin V. V., Smirnova E. M., Demikhova N. R., Grigor'ev Yu. V., Maximov A. L. Synthesis of modified catalyst for liquid phase alkylation of benzene with ethylene // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 9. P. 1073–1079. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090182>].
- [16] Corma A., Sastre E. Evidence for the presence of a bimolecular pathway in the isomerization of xylene on some large-pore zeolites // *J. Catal.* 1991. V. 129. N 1. P. 177–185. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90021-U](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90021-U)
- [17] Tsai T.-C., Wang I. Disproportionation mechanism study of probing by *n*-propylbenzene // *J. Catal.* 1992. V. 133. N 1. P. 136–145. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90191-J](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90191-J)
- [18] Глотов А. П., Ролдугина Е. А., Артемова М. И., Смирнова Е. М., Демихова Н. Р., Стыценок В. Д., Егазарьянц С. В., Максимов А. Л., Винокуров В. А. Изомеризация ксилолов в присутствии Pt-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлаузита // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 8. С. 1173–1183. <https://doi.org/10.1134/S0044461818080108> [Glotov A. P., Roldugina E. A., Artemova M. I., Smirnova E. M., Demikhova N. R., Stytsenko V. D., Egazar'yants S. V., Maximov A. L., Vinokurov V. A. Isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 8. P. 1353–1362. <https://doi.org/10.1134/s1070427218080141>].
- [19] Liu Y., Zhou X., Pang X., Jin Y., Meng X., Zheng X., Gao X., Xiao F.-Sh. Improved para-xylene selectivity in meta-xylene isomerization over ZSM-5 crystals with relatively long b-axis length // *ChemCatChem.* 2013. V. 5. N 6. P. 1517–1523. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200691>
- [20] Глотов А. П., Артемова М. И., Демихова Н. Р., Смирнова Е. М., Иванов Е. В., Гущин П. А., Егазарьянц С. В., Винокуров В. А. Исследование Pt-содержащих катализаторов на основе упорядоченного алюмосиликата типа Al-MCM-41 и природных нанотрубок галлаузита в изомеризации ксилолов // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 6–1. С. 674–684. <https://doi.org/10.1134/S0028242119060030> [Glotov A. P., Artemova M. I., Demikhova N. R., Smirnova E. M., Ivanov E. V., Gushchin P. A., Egazar'yants S. V., Vinokurov V. A. A study of platinum catalysts based on ordered Al-MCM-41 aluminosilicate and natural halloysite nanotubes in xylene isomerization // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 11. P. 1226–1234. <https://doi.org/10.1134/S0965544119110033>].