

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА НА ЦЕОЛИТАХ ZSM-12

© Д. Е. Цаплин^{1,2,*}, В. А. Остроумова^{2,**}, Д. Н. Горбунов¹, Л. А. Куликов¹,
Е. Р. Наранов², С. В. Егазарьянц¹

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

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: *dima-tsaplin-1994@mail.ru; **ostroumova@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 6 декабря 2022 г.

После доработки 25 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 декабря 2022 г.

*Изучены свойства цеолитов ZSM-12 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$), синтезированных в гидротермальных условиях. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, растровой электронной микроскопии, твердотельной спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{27}Al , инфракрасной спектроскопии, термопрограммируемой десорбции аммиака, инфракрасной спектроскопии адсорбированного пиридина и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии и изучены в реакции диспропорционирования толуола в следующих условиях: $T = 300\text{--}480^\circ\text{C}$, массовая скорость подачи сырья 1.5, 3 и 6 ч⁻¹, $P(\text{H}_2) = 10$ атм. Установлено, что наиболее эффективный катализатор диспропорционирования толуола — образец цеолита ZSM-12, синтезированный с применением бромида моноэтанол-*N,N*-диметил-*N*-этиламмония в качестве темплата. Показано, что диспропорционирование толуола происходит с образованием бензола и смеси орто-, мета-, пара-ксилолов с долей последних до 50% среди жидких продуктов реакции.*

Ключевые слова: ZSM-12; толуол; диспропорционирование; гидротермальный синтез; цеолиты
DOI: 10.31857/S0044461822110056; EDN: GQOVAD

Процесс каталитического риформинга нефти направлен на получение ароматических соединений, в частности бензол-толуол-ксилольной фракции. Наиболее ценный компонент бензол-толуол-ксилольной фракции — пара-ксилол, поэтому практический интерес представляет дальнейшая переработка толуола в ксилолы. К процессам переработки толуола в ксилолы относят диспропорционирование и трансалкилирование, основанные на взаимопревращении бензола и других ароматических соединений с переносом алкильной группы в алкилбензолы [1].

В процессах трансалкилирования и диспропорционирования толуола в качестве твердокислотных катализаторов широко применяют крупнопористые цеолиты с одномерными 12-членными кольцевыми каналами, например β-цеолит, ультрастабильный Y-цеолит (USY), морденит (MOR) и т. д. [2, 3].

Недостаток данных материалов — их быстрая дезактивация, снизить которую можно за счет увеличения мольного соотношения Si/Al (приводит к уменьшению концентрации кислотных центров Бренстеда и Льюиса), формирования мезопор за счет обработки цеолита кислотой или щелочью [4] или нанесения на цеолит металлов, проявляющих гидрирующую–дегидрирующую способность [2].

Цель работы — испытание цеолитов семейства ZSM-12, синтезированных с применением темплатов хлорида метилтриэтиламмония и бромида диметилэтилэтаноламмония, в качестве катализаторов в реакции диспропорционирования толуола.

Экспериментальная часть

В синтезе цеолитов ZSM-12 применяли следующие реактивы: коллоидный кремнезем LUDOX HS-40

(х.ч., 40 мас%, Sigma-Aldrich, кат. номер 420816), $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., Sigma-Aldrich, кат. номер 368458), NaOH (х.ч., ООО ТД «Компонент-Реактив»), хлорид метилтриэтиламмония ($[\text{NCH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$, х.ч., Sigma-Aldrich, 97%, кат. номер 438278), NH_4NO_3 (ч., ООО ТД «ХИММЕД») и C_7H_8 (х.ч., ООО ТД «Компонент-Реактив»). Кроме того, в исследованиях применяли следующие вещества: NH_3 (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД», 25 мас%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., Sigma-Aldrich, кат. номер 237973), поверочную газовую смесь NH_3 (10 мас%)/ N_2 (ООО «ПГС-Сервис логистика»), газообразный He (сжатый, марка А, АО «Московский газоперерабатывающий завод»), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (х.ч., Sigma-Aldrich, кат. номер 270407) и H_3BO_3 (ч., ООО ТД «ХИММЕД»), кварцевый песок (фракция 2–3 мм, ТД «Кварц», месторождение «Гора Хрустальная»).

Стандартная методика гидротермального синтеза цеолита ZSM-12 [5] включает приготовление геля путем смешения растворов, содержащих $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, NaOH , бромид моноэтанол-N,N-диметил-N-этиламмония ($[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})]\text{Br}$) или хлорид метилтриэтиламмония ($[\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]\text{Cl}$), применяемые в качестве темплатов (из расчета мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{темплат}:\text{Na}_2\text{O} = 291.67:1:8.83:7.8$), и коллоидный раствор SiO_2 (из расчета мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 8.3:1$). Полученный гель термостатировали при температуре 155°C в течение 120 ч, сушили (110°C , 12 ч), прокаливали (550°C , 12 ч).

С целью замещения катионов натрия на ионы аммония в решетке цеолита проводили процедуру ионного обмена с применением 1 М водного раствора NH_4NO_3 в течение 17 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь отфильтровывали, промывали дистиллированной H_2O , сушили (110°C , 12 ч), прокаливали (500°C , 4 ч). В результате ионного обмена были получены белые порошки H-формы цеолитов ZSM-12. Далее в тексте статьи цеолиты обозначены как ZSM-12-70-A, синтезированный с применением темплата хлорида метилтриэтиламмония, и ZSM-12-70-B, синтезированный с применением темплата бромида моноэтанол-N,N-диметил-N-этиламмония.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC с применением CuK_α -излучения ($\lambda = 0.154$ нм). Дифракционную картину образца регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 3^\circ\text{--}50^\circ$ с шагом 0.04° и скоростью сканирования 2 град/мин $^{-1}$. Для описания рефлексов, соответствующих кристаллической и аморфной фазам, применяли функцию псевдо-Фойта — линейную комбинацию функций Лоренца и Гаусса. Расчет степени кристал-

личности C_1 производили в программе MDI Jade 6.5* по формуле

$$C_1 = \frac{A_{\text{CR}}}{A_{\text{SUM}}}, \quad (1)$$

где A_{CR} — сумма интегральных интенсивностей (площадей) рефлексов, соответствующих кристаллической фазе; A_{SUM} — суммарная площадь всех рефлексов дифрактограммы.

Регистрацию изотерм адсорбции–десорбции азота проводили при 77 К на анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали в измерительной ячейке прибора при температуре 300°C в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.05\text{--}0.2$ применяли метод Брунауэра–Эммета–Теллера. 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, с применением датчика с вращением под «магическим» углом (диаметр ротора — 4 мм, частота вращения — $12\,000$ Гц). Перед регистрацией воздушно-сухие образцы выдерживали в эксикаторе с 25%-ным водным раствором NH_3 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-градусного 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 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Анализ цеолитов 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

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

НАТР, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 см⁻¹.

Кислотность образцов анализировали на приборе AutoChem HP2950 (Micromeritics). Исследуемый образец (фракция 0.25–1 мм) массой 0.15–0.2 г помещали в кварцевый реактор. Образец продували гелием при 500°C в течение 60 мин и насыщенным NH₃ в смеси NH₃/N₂ (10% NH₃) в течение 30 мин при температуре 60°C. Для удаления лишнего NH₃ осуществляли пропускание инертного газа со скоростью потока 30 мл·мин⁻¹ при 100°C в течение 60 мин. Анализ образца проводили в токе He в температурном интервале 100–800°C со скоростью нагрева 8 град·мин⁻¹. Регистрацию десорбированного NH₃ осуществляли детектором по теплопроводности.

Концентрацию кислотных центров в образцах определяли с применением ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. ИК-спектры регистрировали на приборе Nicolet Protégé 460 FTIR (Thermo-Nicolet) с оптическим разрешением 4 см⁻¹ и диапазоном 4000–400 см⁻¹. Образцы в виде дисков (диаметр — 1.6 см, плотность ~10 мг·см⁻²) активировали в ИК-ячейке при 400°C (скорость нагрева 7.5 град·мин⁻¹) в течение 2 ч и 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 кислотных центров Бренстеда и Льюиса определяли по интенсивности полос адсорбированного пиридина (1545 и 1450 см⁻¹ соответственно).

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR (Thermo Fisher Scientific) с рентгеновской трубкой мощностью 2500 В. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с H₃BO₃.

Дистиллированную воду получали путем очистки водопроводной воды с использованием электрического аквадистиллятора ДЭ-25М (АО «ЛЮИП»).

Каталитические эксперименты проводили на установке проточного типа УЛКат-1М (ООО «УЛКАТ») с неподвижным слоем цеолитного катализатора. Перед проведением эксперимента порошок цеолита прессовали в таблетку при давлении 41 МПа. Далее таблетку измельчали, полученные частицы пропускали через несколько лабораторных сит. Для реакции была отобрана фракция частиц 0.2–0.25 мм.

Каталитические испытания проводили в трубчатом реакторе в проточном режиме, ключевыми варьируемыми параметрами были температура проведения реакции и массовая скорость подачи сырья. В реактор диаметром 2 см и длиной 33 см загружали

1 г кварца фракцией 2–3 мм, далее смесь 1 г кварца и 4 г катализатора, затем 1 г кварца. Реакцию диспропорционирования толуола проводили в следующих условиях: температурный интервал — 300–480°C, массовая скорость подачи сырья — 1.5, 3 и 6 ч⁻¹, $P(\text{H}_2) = 10$ атм, толуол:H₂ = 1:4 мольн. Сбор продуктов реакции жидкой фазы осуществляли через 1 ч после начала подачи сырья (после установления стационарного режима). Анализ продуктов проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ «МетаХром») с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой β-CD-120 Supelco, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм: температура детектора — 300°C, температура инжектора — 220°C, газ-носитель — He. Программа: выдержка при 40°C в течение 1 мин, нагрев со скоростью 5 град·мин⁻¹ до 90°C и выдержка при 90°C в течение 50 мин. Отбор проб осуществляли каждый час.

Конверсию толуола X_T и селективность Y_i по продуктам реакции рассчитывали исходя из данных газохроматографического анализа:

$$X_T = \left(1 - \frac{\sum S^{\text{LIQ}}}{S_T + \sum S^{\text{LIQ}}}\right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$Y_i = \frac{S^i}{\sum S^{\text{LIQ}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $\sum S^{\text{LIQ}}$ — сумма площадей пиков, времена выхода которых соответствуют временам элюирования всех жидких продуктов диспропорционирования толуола; S_T — площадь пика, время выхода которого соответствует времени элюирования толуола; S^i — площадь пика, время выхода которого соответствует времени элюирования i -того жидкого продукта диспропорционирования толуола.

Обсуждение результатов

На дифрактограммах синтезированных образцов (рис. 1, *a*) присутствуют характерные для фазы цеолита ZSM-12 рефлексы, что подтверждает образование материалов с моноклинной сингонией, классифицируемых как вещества пространственной группы $C/2c$ [5].

Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота принадлежат к I типу, что характеризует полученные материалы как микропористые (рис. 1, *b*). В области низких давлений ($P/P_0 = 0.01–0.25$) наблюдается высокая степень поглощения азота, что свидетельствует о наличии развитой микропористой структуры материалов [6].

Отношение содержания Si/Al (моль : моль) в синтезированных образцах, рассчитанное по данным

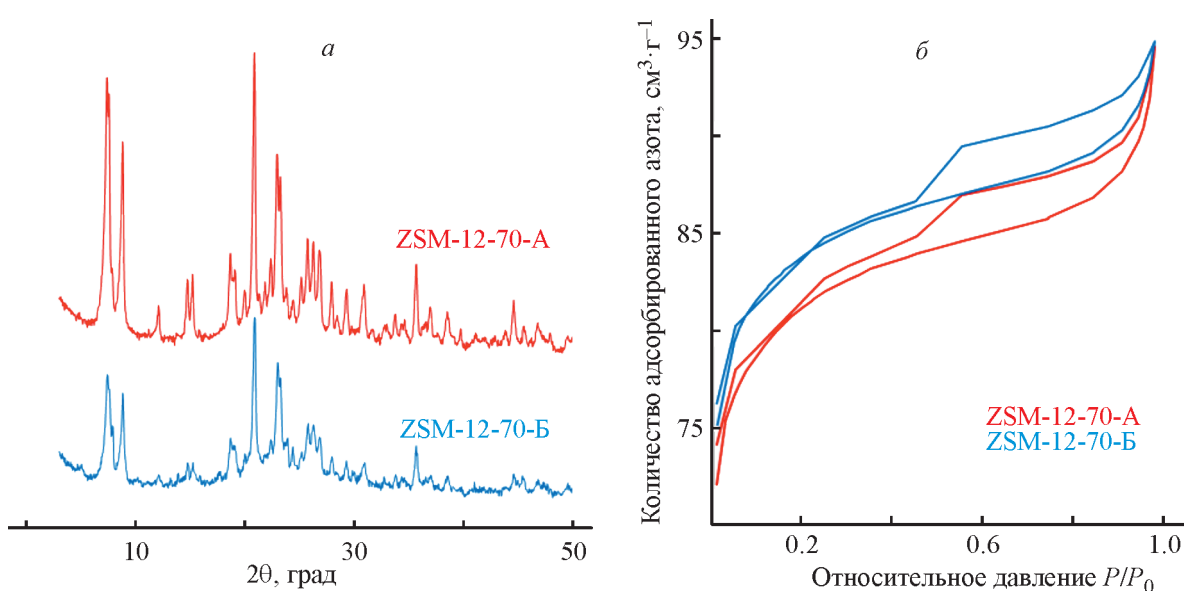


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (б) цеолитов ZSM-12. Используемые при синтезе темплаты: ZSM-12-70-A — хлорид метилтриэтиламмония, ZSM-12-70-B — бромид моноэтанол-N,N-диметил-N-этиламмония.

элементного анализа, ниже, чем отношение Si/Al реакционной смеси на стадии приготовления геля, что может быть связано с неполным переходом кремния из коллоидной формы в кристаллическую фазу цеолита в ходе процесса кристаллизации, что согласуется с рядом работ [7, 8].

Кристаллиты цеолита, синтезированные с применением темплата хлорида метилтриэтиламмония,

представляют собой небольшие частицы — крупные кристаллы вытянутой кубической формы. Кристаллиты цеолита, синтезированные с применением бромид моноэтанол-N,N-диметил-N-этиламмония, имеют вытянутую игольчатую форму с гексагональной морфологией (рис. 2).

На кривых ТПД-NH₃ (рис. 3, а) цеолитов ZSM-12-70-A и ZSM-12-70-B присутствуют два хо-

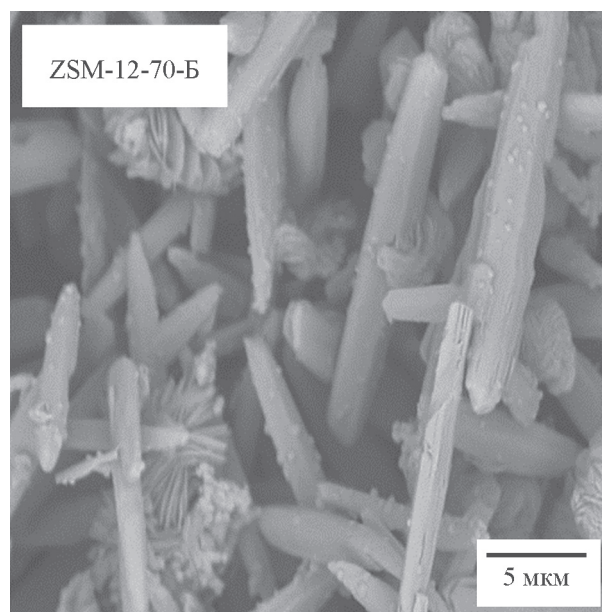
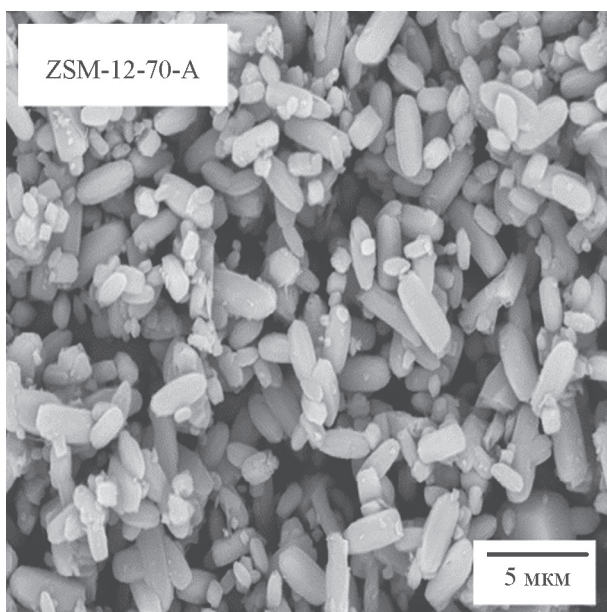


Рис. 2. Изображения цеолитов ZSM-12, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Используемые при синтезе темплаты: ZSM-12-70-A — хлорид метилтриэтиламмония, ZSM-12-70-B — бромид моноэтанол-N,N-диметил-N-этиламмония.

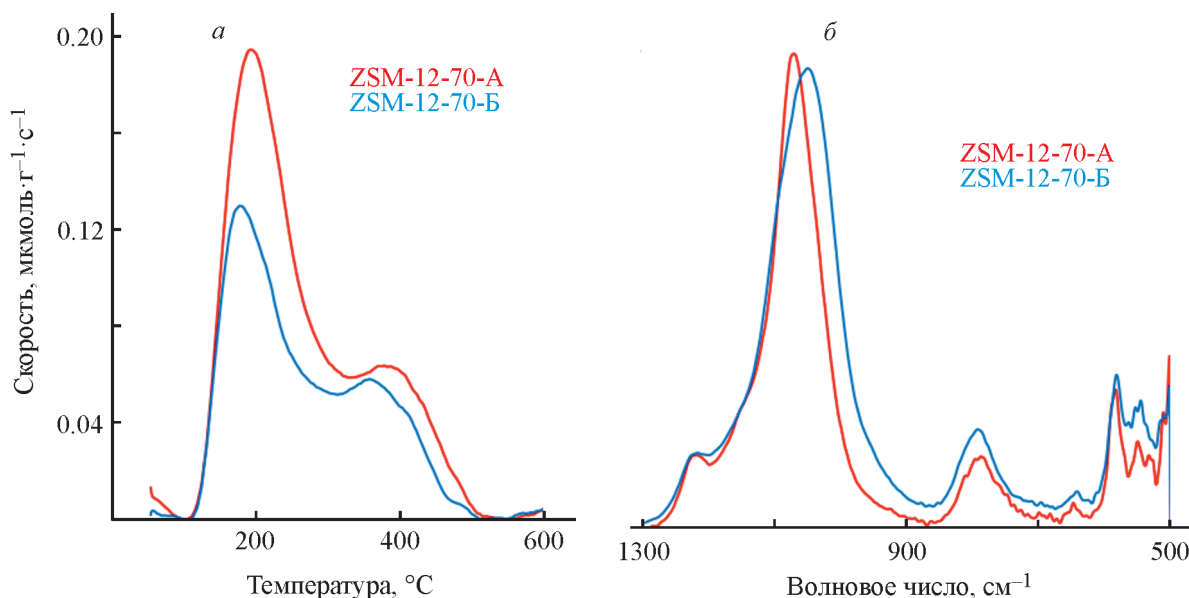


Рис. 3. Термопрограммируемая десорбция аммиака на образцах цеолитов (а) и ИК-спектры синтезированных цеолитов ZSM-12 (б).

Используемые при синтезе темплаты: ZSM-12-70-А — хлорид метилтриэтиламмония, ZSM-12-70-Б — бромид моноэтанола-*N,N*-диметил-*N*-этиламмония.

рошо разрешенных сигнала с максимумами при 200 и 182°C соответственно [9]. Следует отметить, что площадь сигнала от данного типа адсорбированных молекул аммиака для цеолита ZSM-12-70-А несколько больше, чем для ZSM-12-70-Б, что коррелирует со значениями удельных площадей поверхности материалов.

Второй тип сигналов на кривых ТПД-NH₃ цеолитов ZSM-12-70-А и ZSM-12-70-Б с максимумами при 385 и 367°C соответственно характеризует наличие сильных кислотных центров в материалах. Концентрация таких центров в материале цеолита ZSM-12-70-А выше, что может быть связано с меньшим остаточным содержанием натрия в образце и большим мольным отношением Si/Al в материале.

ИК-спектры цеолитов (рис. 3, б) содержат ряд характерных для цеолитов ZSM-12 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), 794 (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]. Полосы с максимумами поглощения при 1220 и 1094 см⁻¹ соответствуют внутренним и внешним асимметричным валентным колебаниям (Si/Al)—O—(Si/Al) в каркасе цеолита. Полосы поглощения при 580 и 545 см⁻¹ напрямую свидетельствуют в пользу наличия в материале структур, образованных призмой с основаниями из 12-членных колец, что согласуется с [10, 11].

В спектрах цеолитов регистрируется химический сдвиг при 56 м. д. (рис. 4, а), свидетельствующий о наличии алюминия в тетраэдрическом окружении (Al^{IV}) [6].

В ИК-спектрах поглощенного пиридина (рис. 4, б) присутствуют полосы поглощения пиридина на кислотных центрах Бренстеда и Льюиса. Интенсивная полоса при 1547 см⁻¹ указывает на то, что большая часть кислотных центров представлена кислотными центрами Бренстеда [9].

Катализаторы ZSM-12-70-А и ZSM-12-70-Б были испытаны в реакции диспропорционирования толуола с целью выявления закономерностей влияния морфологии материала, типа и силы активных центров на выход и состав жидких продуктов (рис. 5). На катализаторе ZSM-12-70-Б при низкой скорости подачи сырья (1.5 ч⁻¹:4 г катализатора, скорость подачи 6 г·ч⁻¹) с увеличением температуры наблюдался рост конверсии толуола, и при температуре 480°C конверсия составила 37%, на катализаторе ZSM-12-70-А при температурах 420–480°C и той же скорости подачи сырья конверсия варьировалась в пределах 27–29%. Полученные результаты обусловлены различием в плотности и силе кислотных центров (общая кислотность 224 и 162 мкмоль NH₃/г для ZSM-12-70-А и ZSM-12-70-Б соответственно, см. таблицу), а также морфологией кристаллитов цеолитов (рис. 2). Вероятно, при относительно низкой скорости подачи сырья и при высоких температурах происходит

Характеристики цеолитов

Обозначение цеолита	Темплат, примененный при синтезе	Мольное отношение Si/Al готово- го образца	Площадь поверхности по Брунауэру- Эммету- Теллеру, м ² ·г ⁻¹	Объем микропор, см ³ ·г ⁻¹	Степень кристал- личности, %	Количество кислотных центров					
						мкмоль NH ₃ /г образца		мкмоль пиридина/г образца		общее содержание	
						слабые центры (100- 300°C)	сильные центры (300- 500°C)	общая кислот- ность	кислотные центры Льюиса	кислотные центры Бренстеда	
ZSM-12-70-A	Хлорид метилтриэтил- аммония	26	271	0.04	98	168	56	224	22	95	117
ZSM-12-70-B	Бромид моноэтанол- N,N-диметил-N-этил- аммония	28	168	0.05	95	111	51	162	18	74	92

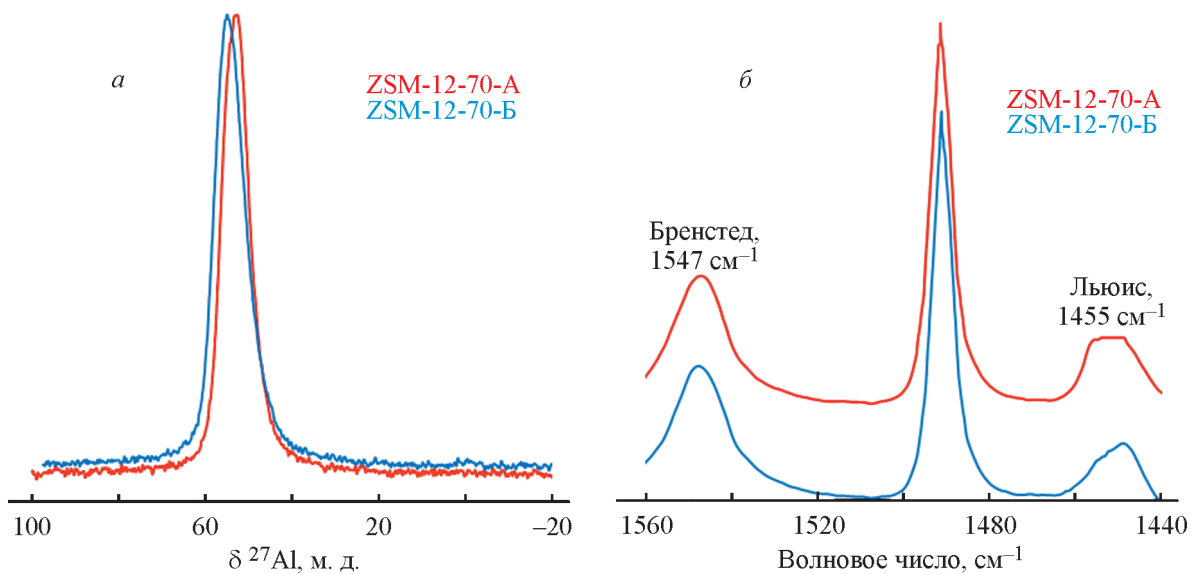


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{27}Al образцов цеолитов (а) и ИК-спектры поглощенного пиридина, адсорбированного на синтезированных цеолитах ZSM-12 (б).

Используемые при синтезе темплаты: ZSM-12-70-A — хлорид метилтриэтиламмония, ZSM-12-70-B — бромид моноэтанола-N,N-диметил-N-этиламмония.

частичное закоксовывание материала ZSM-12-70-A, характеризующегося более высокой кислотностью и, следовательно, большей плотностью каталитических центров. Состав продуктов в конечных смесях схож для обоих катализаторов и практически не зависел от температуры.

На катализаторе ZSM-12-70-B при массовой скорости подачи сырья 3 ч^{-1} (4 г катализатора, скорость по-

дачи $12 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1}$) с увеличением температуры от 300 до 420°C наблюдался рост селективности по бензолу и толуолу, стабилизация значения конверсии толуола на уровне 22% достигалась при $T = 450\text{--}480^\circ\text{C}$. Состав продуктов, как и в предыдущем случае, практически не зависел от температуры.

На катализаторе ZSM-12-70-A при массовых скоростях подачи сырья 3 и 6 ч^{-1} (4 г катализатора, ско-

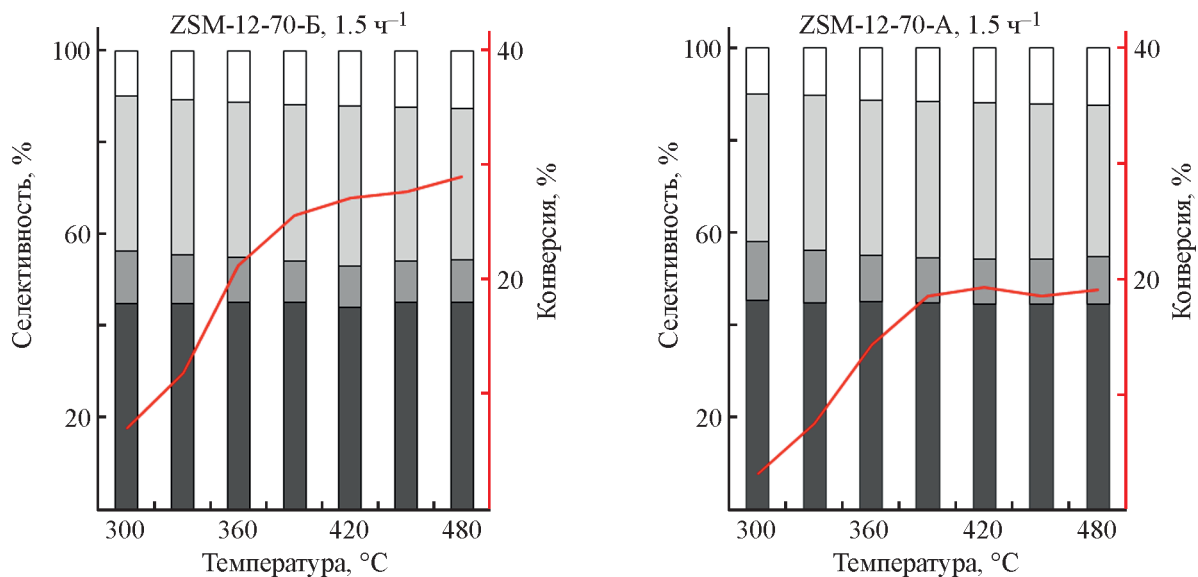


Рис. 5. Результаты каталитических испытаний цеолитов ZSM-12 в реакции диспропорционирования толуола при различном времени проведения реакции.

Используемые при синтезе темплаты: ZSM-12-70-A — хлорид метилтриэтиламмония, ZSM-12-70-B — бромид моноэтанола-N,N-диметил-N-этиламмония.

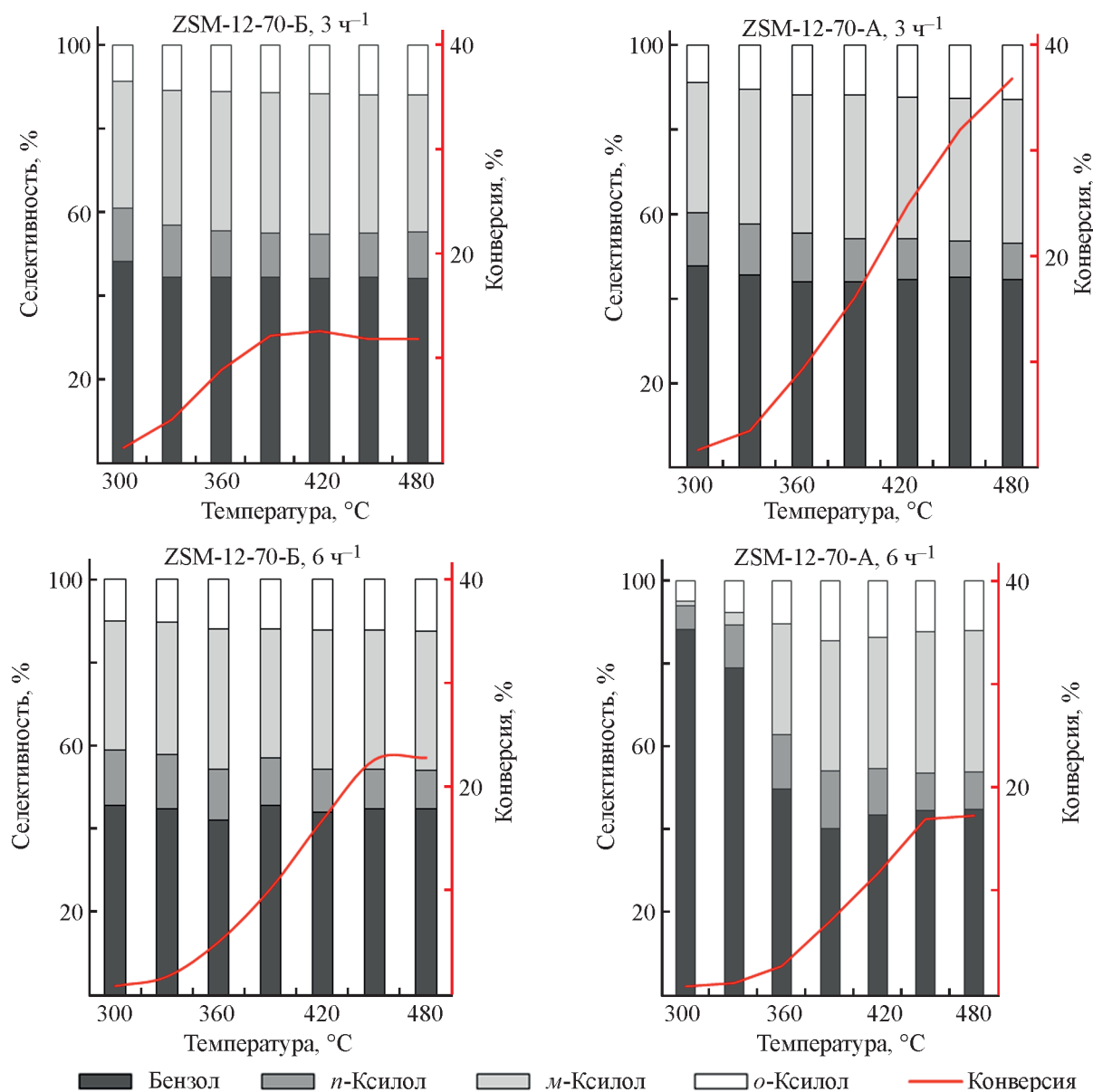


Рис. 5. Продолжение.

рость подачи 24 г·ч⁻¹) конверсия составляла 19 и 12% соответственно и оставалась неизменной в интервале температур 390–480°C. Состав продуктов, полученных на обоих катализаторах, также был схож и от температуры и массовой скорости подачи сырья практически не зависел. Однако при массовой скорости подачи сырья, равной 6 ч⁻¹, и низких температурах на цеолите ZSM-12-70-A селективность по *n*-ксилолу выше, чем по *o*-ксилолу. Это объясняется более высокой концентрацией кислотных центров Льюиса (22 мкмоль·г⁻¹) и относительно небольшим размером кристаллитов данного цеолита (4–6 мкм), способствующим достаточно кратковременному контакту субстрата с кислотными центрами материала. Следует

отметить, что глубина протекания диспропорционирования толуола определяется химическим равновесием: скорость диспропорционирования толуола значительно ниже скорости последующей изомеризации ксилола, поэтому соотношение образующихся *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолов является равновесным и составляет приблизительно 1 моль:2 моль:1 моль.

Выводы

В ходе исследования были определены физико-химические характеристики цеолитов ZSM-12, синтезированных с использованием темплатов хлорида метилтриэтиламмония и бромид моноэта-

нол-N,N-диметил-N-этиламмония. Подтверждена их микропористая структура и высокая степень кристалличности, а также оценена кислотность. Показано, что тип темплата, используемого в синтезе цеолитов семейства ZSM-12, определяет физико-химические характеристики получаемых материалов, влияющие на их каталитические свойства в реакции диспропорционирования толуола. Установлено, что катализатор, полученный с использованием бромид моноэтанол-N,N-диметил-N-этиламмония, является более эффективным в процессе каталитического превращения толуола, обеспечивает получение большего количества жидких продуктов реакции, в том числе ксилолов, а также более высокую долю наиболее ценного компонента — *пара*-ксилола.

Благодарности

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

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 22-79-10294).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Д. Е. Цаплин — проведение синтеза цеолитов в натриевой форме и катализаторов на их основе; В. А. Остроумова — проведение процедур ионного обмена для получения аммонийных форм цеолитов; Д. Н. Горбунов — проведение каталитических экспериментов; Л. А. Куликов — проведение физико-химических анализов методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, твердотельной спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{27}Al ; Е. Р. Наранов — проведение физико-химических анализов методами термопрограммируемой десорбции аммиака, инфракрасной спектроскопии адсорбированного пиридина и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии; С. В. Егзарьянц — формулирование целей и задач исследования по постановке синтеза цеолитов и подбору условий каталитических экспериментов.

Информация об авторах

- Цаплин Дмитрий Евгеньевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6100-2451>
- Остроумова Вера Александровна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2870-6534>
- Горбунов Дмитрий Николаевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1603-8957>
- 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>
- Егзарьянц Сергей Владимирович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9160-4050>

Список литературы

- [1] Tsai T.-C., Chen W.-H., Liu S.-B., Tsai C.-H., Wang I. Metal zeolites for transalkylation of toluene and heavy aromatics // *Catal. Today*. 2002. V. 73. N 1–2. P. 39–47. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00516-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00516-8)
- [2] Krejčí A., Al-Khattaf S., Ali M. A., Bejblova M., Cejka J. Transalkylation of toluene with trimethylbenzenes over large-pore zeolites // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 377. N 1–2. P. 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.026>
- [3] Al-Khattaf S., Tukur N. M., Al-Amer A. 1,2,4-Trimethylbenzene transformation reaction compared with its transalkylation reaction with toluene over USY zeolite catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. N 13. P. 4459–4467. <https://doi.org/10.1021/ie0702781>
- [4] Wu P., Komatsu T., Yashima T. Selective formation of p-xylene with disproportionation of toluene over MCM-22 catalysts // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1998. V. 22. N 1–3. P. 343–356. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00114-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00114-0)
- [5] Куликов Л. А., Цаплин Д. Е., Князева М. И., Левин И. С., Кардашев С. В., Филиппова Т. Ю., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Влияние структуры темплата на особенности кристаллизации цеолита ZSM-12 // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 8. С. 904–910. <https://doi.org/10.53392/00282421-2019-59-8-904> [Kulikov L. A., Tsaolin D. E., Knyazeva M. I., Levin I. S., Kardashev S. V., Filippova T. Yu., Maximov A. L., Karakhanov E. A. Effect of template structure on the zeolite ZSM-12 crystallization process characteristics // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N S1. P. 60–65. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130097>].
- [6] Kamimura Y., Iyoki K., Elangovan S. P., Itabashi K., Shimojima A., Okubo T. OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite from sodium aluminosilicate gels with zeolite beta seeds // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012. V. 163. P. 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.014>

- [7] *Araujo A. S.* Catalytic properties of HZSM-12 zeolite in the n-heptane catalytic cracking // *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 2005. V. 84. N 2. P. 287–293.
<https://doi.org/10.1007/s11144-005-0221-6>
- [8] *Araujo A. S., Silva A. O. S., Souza M. J. B., Coutinho A. C. S. L. S., Aquino J. M. F. B., Moura J. A., Pedrosa A. M. G.* Crystallization of ZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio // *Adsorption.* 2005. V. 11. N 2. P. 159–165. <https://doi.org/10.1007/s10450-005-4909-8>
- [9] *Sanhoob M. A., Muraza O., Yoshioka M., Qamaruddin M., Yokoi T.* Lanthanum, cerium, and boron incorporated ZSM-12 zeolites for catalytic cracking of n-hexane // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2018. V. 129. P. 231–240.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.007>
- [10] *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>
- [11] *Wu W., Wu W., Kikhtyanin O. V., Li F., Toktarev A. V., Ayupov A. B., Khabibulin J. F.* 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>
-