

УДК 544.478.42

## ИССЛЕДОВАНИЕ Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ УПОРЯДОЧЕННОГО АЛЮМОСИЛИКАТА ТИПА Al-MCM-41 И ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА В ИЗОМЕРИЗАЦИИ КСИЛОЛОВ

© 2019 г. А. П. Глотов<sup>1, \*</sup>, М. И. Артемова<sup>1</sup>, Н. Р. Демихова<sup>1</sup>, Е. М. Смирнова<sup>1</sup>,  
Е. В. Иванов<sup>1</sup>, П. А. Гущин<sup>1</sup>, С. В. Егазарьянц<sup>2</sup>, В. А. Винокуров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: [glokov.a@gubkin.ru](mailto:glokov.a@gubkin.ru)

Поступила в редакцию 13.06.2019 г.

После доработки 01.07.2019 г.

Принята к публикации 02.07.2019 г.

Синтезированы и исследованы иерархические композитные материалы на основе упорядоченных алюмосиликатов типа Al-MCM-41 и галлузитных нанотрубок (ГНТ) с различным массовым соотношением Al-MCM-41/галлузит в качестве компонентов носителей Pt-содержащих катализаторов изомеризации ароматической фракции С-8 риформинга. На каждом этапе синтеза материалы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгенофазового анализа (РФА) и термопрограммируемой десорбцией аммиака (ТПД NH<sub>3</sub>). В изомеризации ксилолов наиболее эффективно проявили себя каталитические системы с массовым соотношением Al-MCM-41/ГНТ = 90 : 10 мас. %, обеспечив большую конверсию этилбензола и *m*-ксилола, чем катализатор на основе ГНТ. Установлено, что синтезированные катализаторы обладают большей селективностью по целевому продукту процесса, *n*-ксилолу, чем промышленный аналог в диапазоне температур 360–440°C. Максимальное значение селективности по *n*-ксилолу достигнуто в присутствии катализатора Pt/Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 360°C (70%).

**Ключевые слова:** галлузит, алюмосиликаты, MCM-41, изомеризация, *n*-ксилол, мезопористые материалы

**DOI:** 10.1134/S0028242119060030

Фракция, поступающая с установок риформинга, богата ароматическими соединениями состава C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (*пара*-, *орто*-, *мета*-ксилолы и этилбензол). Основная часть ксилолов идет на дальнейшую переработку с целью извлечения изомеров, в первую очередь *n*- и *о*-ксилолов. Так фталевый ангидрид, получаемый из *о*-ксилола, является сырьем для производства пластификаторов и алкидных смол, а переработка *n*-ксилола в терефталевую кислоту и диметилтерефталат создает сырьевую базу для производства синтетических (полиэфирных) волокон и пластмасс, в частности, полиэтилентерефталата (ПЭТ) [1].

На сегодняшний день катализаторы и процессы изомеризации нефтехимического ароматического сырья достаточно хорошо изучены [2–4]. Несмотря на это, по-прежнему актуальна задача разработки и модификации катализаторов процесса изомеризации С-8 фракции с целью достижения высокого выхода *n*-ксилола при одновре-

менном снижении общих потерь ксилолов, а также возможностью переработки сырья с высоким содержанием этилбензола.

Ключевую роль в активности катализатора играют природа и свойства используемого носителя, важными характеристиками которого являются удельная площадь поверхности, кислотность, объем пор, термостабильность и др. [5–8]. В качестве активной фазы носителя, как правило, используют цеолиты. В литературе чаще всего упоминаются цеолиты типа ZSM-5 и MOR [9]. Однако их микропористая структура затрудняет диффузию углеводородного сырья к активным центрам катализатора, что снижает конверсию и увеличивает коксообразование с последующей дезактивацией катализатора [10]. Потенциальным решением данной проблемы является применение в качестве компонента носителя мезопористых аналогов цеолитов [11]. Наиболее известным и хорошо изученным представителем

семейства структурированных мезопористых материалов на основе оксида кремния является материал типа МСМ-41, обладающий регулярной гексагональной упаковкой с диаметром пор в диапазоне 2–4 нм и высокой удельной площадью поверхности ( $1000\text{--}1200\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$ ). [12]. Для получения такой структуры используют метод темплатного синтеза, подробно описанный в [13]. Однако сам по себе оксид кремния обладает низкой кислотностью. В тоже время наличие в катализаторах изомеризации сильных кислотных центров во многом определяет их активность. Дополнительно увеличить кислотность МСМ-41 можно за счет внедрения в его структуру атомов алюминия на этапе синтеза. Получаемые в ходе такой процедуры мезопористые алюмосиликаты типа Al-МСМ-41 содержат большое количество сильных кислотных центров и представляют интерес в качестве компонентов носителей катализаторов [14].

Тем не менее, алюмосиликаты Al-МСМ-41 обладают существенным недостатком: стенки их пор на молекулярном уровне аморфны и имеют малую толщину (порядка 0.8 нм), что обуславливает их плохую термическую стабильность по сравнению с кристаллическими алюмосиликатами. Стабильность таких материалов можно улучшить путем их армирования на стадии синтеза более прочными материалами, например галлуазитом.

Галлуазит способен выдерживать воздействие высоких температур, его кристаллическая структура сохраняется до  $400^\circ\text{C}$ , а трубчатая морфология – до  $1100^\circ\text{C}$  [15, 16]. Помимо термической устойчивости, галлуазит обладает уникальными химическими свойствами. При сворачивании алюмосиликата в трубки слой положительно заряженного оксида алюминия находится внутри, а отрицательно заряженного оксида кремния – снаружи. Это позволяет проводить селективную модификацию внутренней/внешней поверхностей нанотрубок, что делает галлуазит перспективной основой для синтеза иерархической структуры алюмосиликатов [17–19].

Ранее нами было показано, что введение галлуазитных нанотрубок в структуру МСМ-41 позволяет значительно улучшить термомеханические характеристики материала [20]. В этой же работе было предположено, что полученные наноконкомпозиты могут быть эффективно использованы в качестве катализаторов или сорбентов.

Таким образом, представляло интерес исследование возможности использования композитных материалов на основе алюмосиликатов типа Al-МСМ-41 и нанотрубок галлуазита в качестве компонентов катализаторов изомеризации фракции С-8 риформинга.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез упорядоченных мезопористых алюмосиликатов Al-МСМ-41-ГНТ.** Упорядоченный мезопористый композит типа Al-МСМ-41/ГНТ был синтезирован методом темплатного синтеза по модифицированной методике [21]. Для определения допустимого содержания галлуазита в функциональном материале были изготовлены два образца с различным массовым соотношением Al-МСМ-41 : ГНТ – 90 : 10 и 60 : 40 мас. %

Галлуазит (фирмы Aldrich) диспергировали в смесь цетилтриметиламмоний бромид (СТМАВr, Aldrich) и изопропилового спирта (ИПС, ЭКОС-1) непосредственно перед стадией добавления тетраэтоксисилана (Aldrich). В качестве источника алюминия использовали изопропоксид алюминия (Aldrich).

Полученный гель состава  $\text{Al}_2\text{O}_3/40\text{ SiO}_2/2\text{ СТМАВr}/1555\text{ H}_2\text{O}/150\text{ ИПС}/3.76\text{ ГНТ}$  термостатировали при  $90^\circ\text{C}$  в течение 48 ч, фильтровали и промывали дистиллированной водой до отсутствия бромид-ионов в маточном растворе, сушили при 80, 90, 100 и  $110^\circ\text{C}$  по 4 ч, а затем прокаливали в токе воздуха при  $550^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

**Формовка носителя Al-МСМ-41-Галлуазит/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** В качестве связующего вещества для приготовления носителя катализаторов в виде экструдатов использовали бемит фирмы Sasol марки Pural SB в соотношении алюмосиликат : бемит = 60 : 40 мас. %; пептизирующий раствор состоял из 94 мас. % дистиллированной воды, 1 мас. % азотной кислоты и 5 мас. % полиэтиленгликоля. После сушки и прокаливания были получены носители состава Al-МСМ-41-ГНТ(60 : 40)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Al-МСМ-41-ГНТ(90 : 10)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  в виде экструдатов диаметром около 1 мм и длиной 1.5–2 мм.

**Синтез катализаторов Pt/Al-МСМ-41-ГНТ(60 : 40)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Pt/Al-МСМ-41-ГНТ(90 : 10)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** В качестве активного металла использовали платину, способность которой эффективно переносить водород позволяет значительно снизить дезактивацию катализатора, обусловленную коксообразованием, а также повысить эффективность изомеризации этилбензола, протекающую через стадию образования продуктов гидрирования – нафтеновых интермедиатов [22]. Нанесение платины на сформованные в виде экструдатов носители осуществляли в одну стадию методом пропитки по влажностности. В качестве источника платины использовали хлорид тетрааминплатины(II) (Аурат). Количество соли рассчитывали исходя из того, чтобы содержание платины в катализаторе составило 0.5 мас. % Полученные образцы катализаторов поэтапно сушили при комнатной температуре, а затем при 60, 65, 85, 120 и  $160^\circ\text{C}$ . Катализаторы подвергали восстановлению в токе водорода ( $10\text{ мл мин}^{-1}$ ) при ступенчатом повышении тем-

пературы от комнатной до 250°C (со скоростью 2°C мин<sup>-1</sup>), выдерживали в течение 1 ч, а затем температуру поднимали до 450°C (скорость нагрева 10°C мин<sup>-1</sup>) и восстанавливали в течение 3 ч.

**Физико-химические методы исследования материалов и катализаторов на их основе.** Удельную площадь поверхности образцов определяли на приборе Micromeritics Gemini VII 2390t с использованием модели полимолекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера на основании адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений ( $P/P_0$ ) = 0.04–0.25. Объем и распределение пор по размерам определяли с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда.

Кислотность образцов определяли на приборе Micromeritics AutoChem HP2950 в кварцевом реакторе. Насыщение проводили в токе аммиака, разбавленного азотом при температуре 100°C в течение 30 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100°C в токе азота в течение 30 мин со скоростью продувки азотом 50 мл мин<sup>-1</sup>. Для получения кривой ТПД-NH<sub>3</sub> постепенно повышали температуру до 700°C со скоростью 10 град мин<sup>-1</sup>.

Структуру и морфологию поверхности полученных образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на проборе Jeol JEM-2100 с кратностью увеличения 50–1500000 раз и разрешением изображения 0.19 нм при 200 кВ.

Атомное соотношение Si/Al в образцах определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе Thermo Fisher Scientific-ARLQuant'X в вакууме. Обработку результатов производили с помощью нестандартного метода UniQuant.

РФА-анализ образцов проводили на приборе Rigaku SmartLab в диапазоне углов 1.5–8°2θ с шагом 0.05°2θ и временем накопления сигнала не менее 0.3 с/точка.

**Каталитические эксперименты.** Активность каталитических систем Pt/Al-MCM-41-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе полученных материалов была изучена в реакции изомеризации ксилольной фракции С-8, полученной с промышленной установки риформинга, состав которой представлен в табл. 1.

Активность полученных образцов исследовали на установке проточного типа с закрепленным слоем катализатора. Загрузка катализатора составляла 5 мл. Каталитические испытания проводили в следующих условиях: давление водорода 1 МПа, объемная скорость подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение водород/сырье = 0.5 в диапазоне температур 360–440°C с шагом 20°C. В качестве образца сравнения использовали промышленный цеолитсодержащий катализатор изомеризации, испытанный в тех же условиях.

**Таблица 1.** Состав сырья для изомеризации\*

Компонент	Содержание, мас. %
Сумма неароматических углеводородов	4.39
Толуол	0.38
Этилбензол	10.00
<i>n</i> -Ксилол	3.04
<i>m</i> -Ксилол	66.12
Изопропилбензол	0.03
<i>o</i> -Ксилол	16.04

\* Согласно методике UOP 744.

**Анализ состава продуктов изомеризации.** Анализ газообразных продуктов изомеризации проводили на газовом хроматографе “Хромос ГХ-1000”, снабженном четырьмя детекторами (3 ДТП, 1 ПИД), тремя набивными насадочными и одной капиллярной колонкой ValcoPiotVP-AluminaNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 м × 0.53 мм × 10.0 мкм, газы-носители – аргон и гелий. Количественный анализ жидких продуктов изомеризации проводили на газожидкостном хроматографе “Хромос ГХ-1000” с детектором ПИД и капиллярной колонкой MEGA-WAXSpirit (0.32 мм × 60 м × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий. Обсчет хроматограмм производили при помощи программного обеспечения “Хромос”. Концентрацию компонентов в жидких продуктах изомеризации рассчитывали методами простой нормализации.

Отбор проб газообразных и жидких продуктов реакции осуществляли раз в час. Для расчета количественных показателей процесса выбирали результаты трех экспериментов, погрешность которых не превышала 1%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Физико-химические характеристики*

Результаты исследования физико-химических свойств синтезированных функциональных материалов Al-MCM-41/ГНТ(60 : 40), Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10) и ГНТ, а также носителей и катализаторов на их основе представлены в табл. 2.

Исходный галлуазит обладает весьма малой удельной площадью поверхности (49 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>), добавление фазы Al-MCM-41 значительно увеличивает данный показатель. Для материалов Al-MCM-41/ГНТ(60 : 40) и Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10) характерна изотерма низкотемпературной адсорбции/десорбции азота IV типа с петлей гистерезиса, что свидетельствует о наличии в образцах мезопористой структуры (рис. 1). Изотерма адсорбции азота природного галлуазита относится

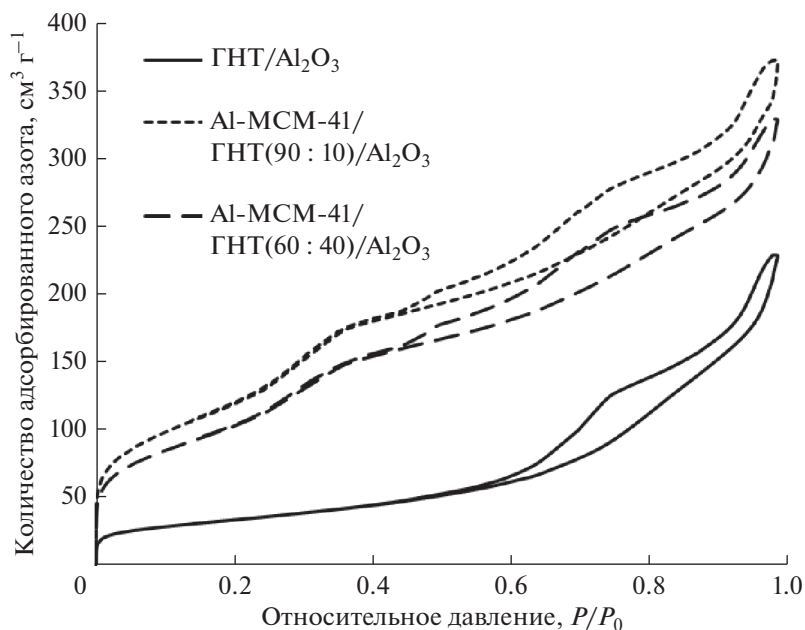


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцов Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al-MCM-41/ГНТ(60 : 40)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

ко второму типу, такая изотерма присуща непористым или макропористым адсорбентам.

Для доказательства наличия мезопористой структуры функциональные материалы были ис-

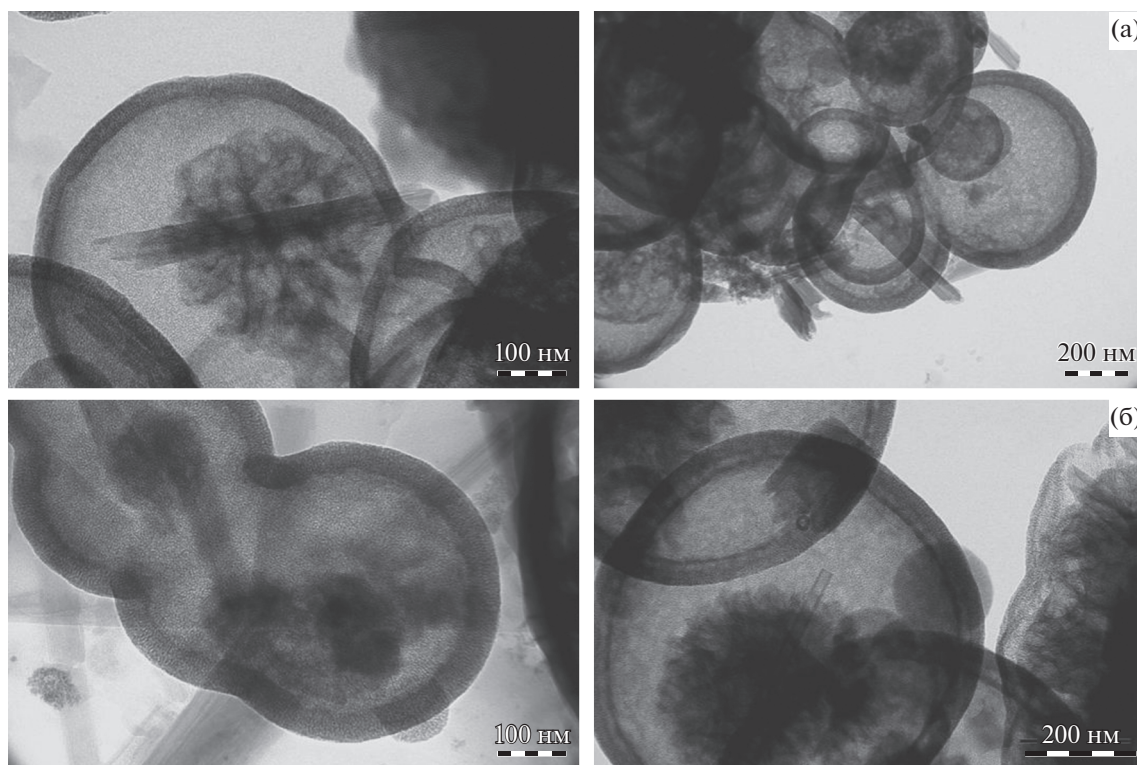
следованы методом ПЭМ. На микрофотографиях ПЭМ образцов Al-MCM-41/ГНТ (рис. 2) отчетливо видно наличие фазы Al-MCM-41, закристаллизованной внутри и на поверхности нано-

Таблица 2. Текстуальные характеристики и показатели кислотности материалов, носителей и катализаторов на их основе

Этап синтеза	Образец	Текстуальные характеристики			Показатели кислотности		
		$S_{уд},$ м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup>	$D_{пор},$ Å	$V_{пор},$ см <sup>3</sup> г <sup>-1</sup>	кислотные центры слабой и средней силы*	сильные кислотные центры**	общее количество аммиака, мкмоль/г
Функциональный материал	ГНТ	49	157	0.22	22	122	144
	Al-MCM-41/ГНТ(60 : 40)	286	62	0.43	35	495	530
	Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10)	597	36	0.82	91	592	683
	Al-MCM-41	635	35	0.41	150	613	763
Носитель	ГНТ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	118	91	0.35	137	56	193
	Al-MCM-41/ГНТ(60 : 40)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	246	40	0.50	278	192	470
	Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	416	39	0.56	342	211	553
Катализатор	Pt/ ГНТ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114	88	0.34	140	126	266
	Pt/Al-MCM-41/ГНТ(60 : 40) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	239	41	0.49	250	189	439
	Pt/Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	397	36	0.41	403	127	530
	Промышленный катализатор	313	72	0.61	259	1318	1577

\* Количество аммиака (мкмоль г<sup>-1</sup>), десорбированного до 300°C.

\*\* Количество аммиака (мкмоль г<sup>-1</sup>), десорбированного выше 300°C.



**Рис. 2.** Микрофотографии ПЭМ образцов материалов Al-MCM-41/ГНТ(60 : 40) (а) и Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10) (б).  
\*Микрофотографии для каждого образца с разрешением 100 и 200 нм.

трубок галлуазита в виде глобул, обладающих упорядоченной гексагональной упаковкой.

Формирование мезопористой фазы Al-MCM-41 также подтверждено результатами РФА (рис. 3) в области малых углов ( $2\theta = 1.5^\circ - 8^\circ$ ). На рентгенограмме образца присутствуют рефлексы с индексами  $hkl$  100, 110, 200, характерные для упорядоченных молекулярных сит с гексагональной симметрией и полностью согласующиеся с литературными данными для Al-MCM-41 [23].

При добавлении к галлуазиту бемита удельная площадь поверхности и объем пор материала существенно возрастают ( $118 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  и  $0.35 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$  соответственно). После формовки носителей в виде экструдатов у образцов Al-MCM-41/ГНТ(60 : 40)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, напротив, наблюдается снижение удельной площади поверхности, а также незначительные изменения диаметра и объема пор.

После нанесения платины текстурные характеристики образцов практически не изменяются, однако наблюдается незначительное снижение удельной площади поверхности, а также диаметра и объема пор, что может быть связано с блокировкой пор частицами металла. Для всех образцов характерно наличие петли гистерезиса IV типа, что свидетельствует о сохранении мезопористой

структуры на всех стадиях синтеза катализатора (рис. 4).

Кривые, полученные в результате анализа спектров термопрограммируемой десорбции аммиака для материалов на основе ГНТ имеют максимумы десорбции при температурах до 300°C, соответствующие кислотным центрам слабой и средней силы, и после 300°C, что соответствует сильным кислотным центрам (табл. 1). Следует отметить, что общее число кислотных центров в образцах Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10) и Al-MCM-41/ГНТ(60 : 40) ( $683$  и  $530 \text{ мкмоль г}^{-1}$  соответственно) в несколько раз превышает их количество в немодифицированном галлуазите ( $144 \text{ мкмоль г}^{-1}$ ). Наибольшей кислотностью обладает материал Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10), что объясняется наличием на поверхности Al-MCM-41 сильных брэнстедовских кислотных центров [22].

После формовки экструдатов общее число кислотных центров у всех образцов практически не меняется. Однако значительно возрастает количество средних и слабых центров, в то время как число центров сильной кислотности уменьшается. При нанесении активного металла кислотность несколько снижается, что может быть обусловлено как частичной блокировкой пор частицами металла, так и их взаимодействием с кислотными центрами композита.

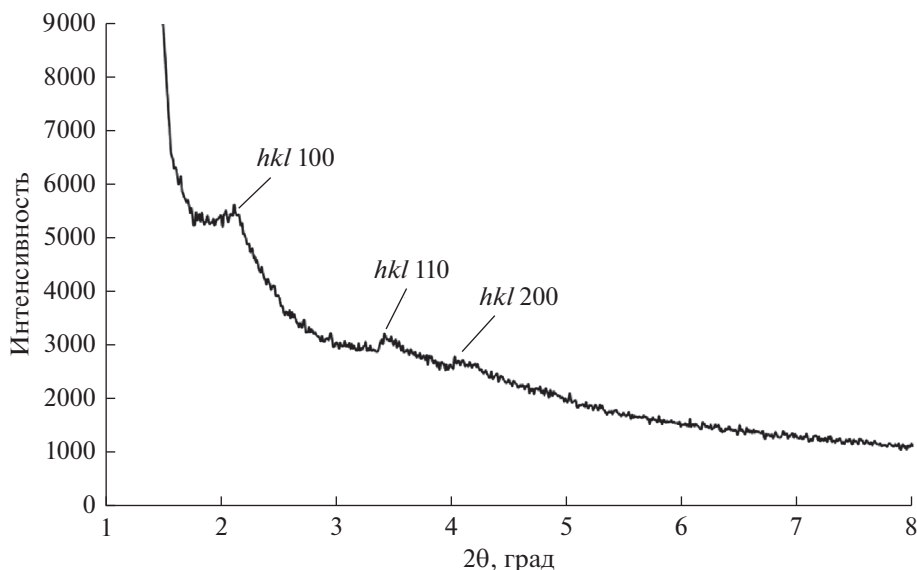


Рис. 3. Данные РФА для материала Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10).

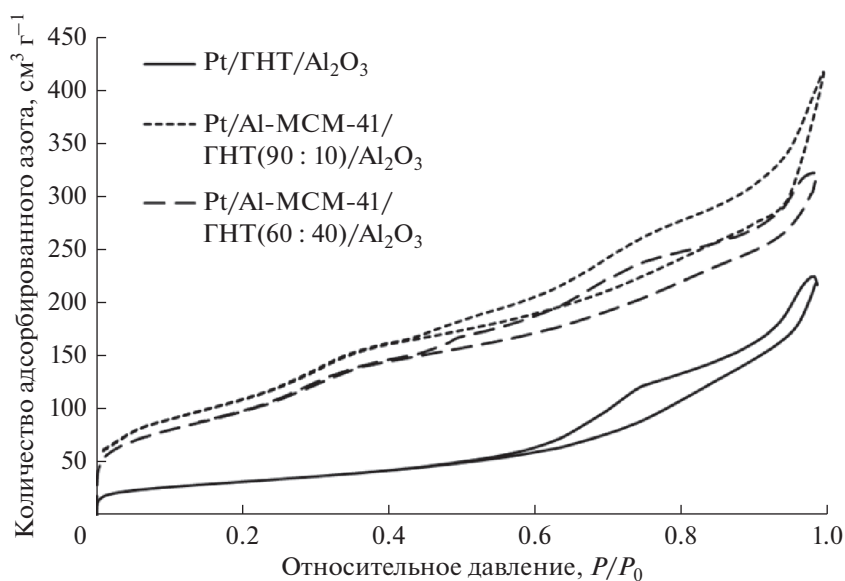


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для катализаторов Pt/Al-MCM-41/ГНТ(60 : 40)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Также необходимо отметить тот факт, что результаты элементного анализа состава полученных катализаторов адекватно согласуются с расчетным содержанием платины, введенной на стадии синтеза.

По текстурным характеристикам катализаторы на основе Al-MCM-41 и галлуазита превосходят катализатор, используемый в промышленности. Однако кислотные характеристики полученных образцов значительно уступают характеристикам промышленного экземпляра.

### Катализ

Изомеризация ксилолов может протекать по двум механизмам: мономолекулярному – прямая изомеризация *m*-ксилола [3] – и бимолекулярному, в котором *m*-ксилол подвергается диспропорционированию с последующим трансалкилированием и образованием *n*-ксилола [24]. Бимолекулярный механизм практически не реализуется при использовании цеолитсодержащих катализаторов вследствие стерических затруднений, воз-

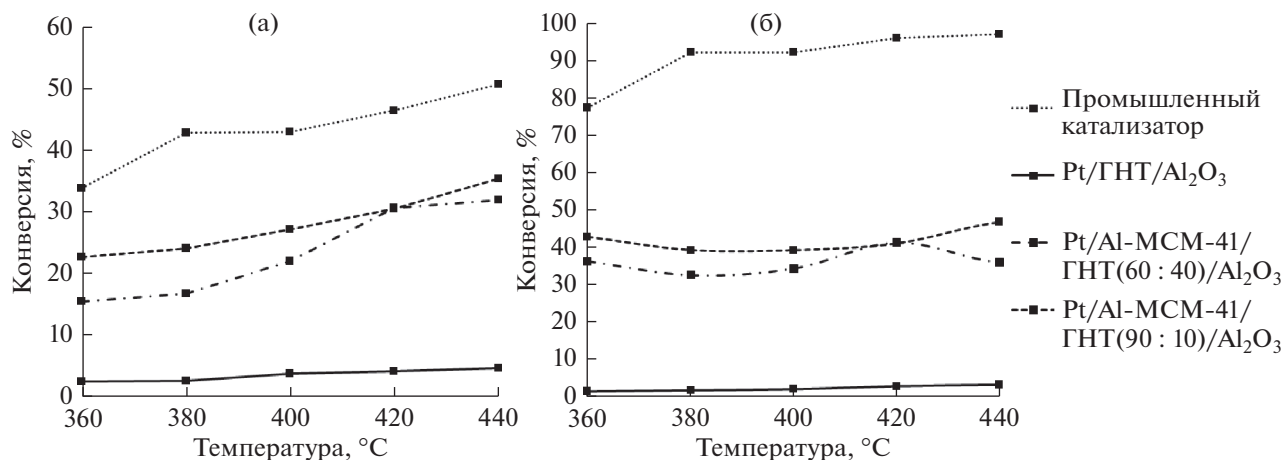


Рис. 5. Зависимость конверсии *m*-ксилола (а) и этилбензола (б) от температуры.

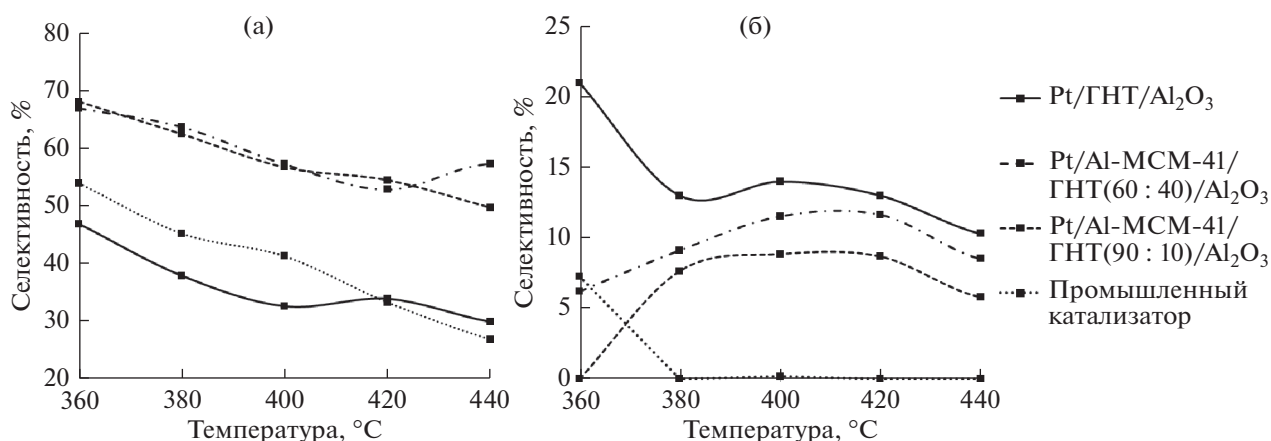


Рис. 6. Зависимость селективности по *n*-ксилолу (а) и *o*-ксилолу (б) от температуры.

никающих при диффузии молекул субстрата в порах носителя [25].

С ростом температуры конверсии *m*-ксилола и этилбензола плавно возрастают, причем конверсия *m*-ксилола для всех образцов катализаторов всегда выше. Конверсии *m*-ксилола и этилбензола на катализаторе Pt/GHT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не превышают 5% (рис. 5). Для катализатора Pt/Al-MCM-41/GHT(60 : 40)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> максимальная конверсия *m*-ксилола достигается при 440°C и составляет 30%, а конверсия этилбензола – уже при 420°C (41%). В присутствии катализатора Pt/Al-MCM-41/GHT(90 : 10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ростом температуры конверсии *m*-ксилола и этилбензола постепенно возрастают в диапазоне от 20 до 45%.

Максимальная селективность по целевому *n*-ксилолу достигается на катализаторах состава Pt/Al-MCM-41/GHT(60 : 40)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Al-MCM-41/GHT(90 : 10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 360°C (69 и 68% соответственно), при дальнейшем увеличении температуры процесса наблюдается снижение выхода

*n*-ксилола (рис. 6). Селективность по целевому продукту на катализаторе Pt/GHT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с повышением температуры изменяется в диапазоне от 47 до 28%. Повышенная селективность по *n*-ксилолу катализаторов на основе Al-MCM-41/GHT может быть связана с их мезопористой структурой [26] и большим числом кислотных центров по сравнению с катализатором Pt/GHT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это свидетельствует о невысокой изомеризирующей способности катализатора на основе немодифицированного ГНТ, которая, вероятно, связана с низкой кислотностью образца, а также большим объемом пор носителя, который, в отличие от катализаторов на основе Al-MCM-41/GHT, не обладает высокой субстратной селективностью [27].

Стоит также отметить, что селективность по *n*-ксилолу на промышленном катализаторе заметно ниже, чем значения, полученные на ката-

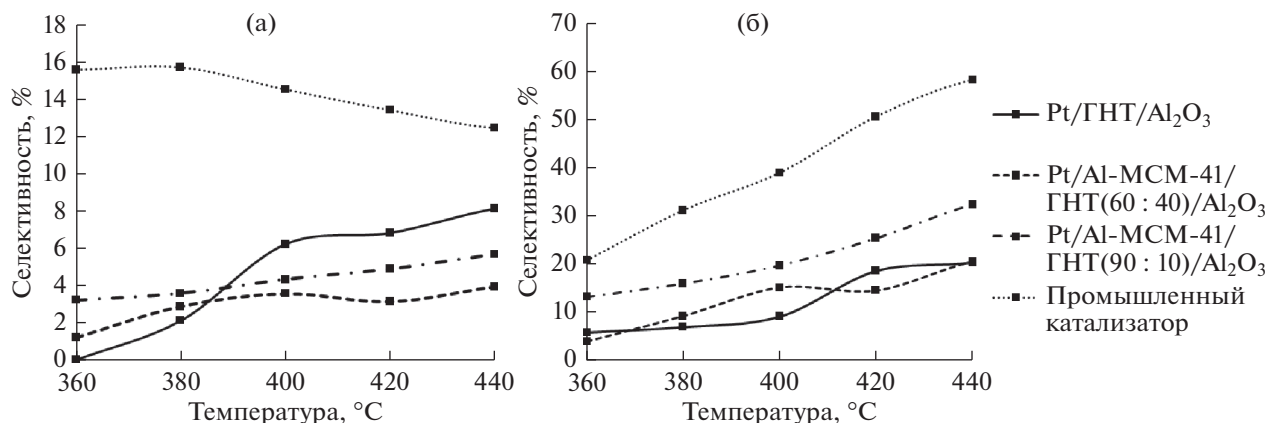


Рис. 7. Зависимость селективности по бензолу (а) и толуолу (б) от температуры.

лизаторах состава Pt/Al-MCM-41/GHT(60 : 40)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Al-MCM-41/GHT(90 : 10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Селективность по *o*-ксилолу с ростом температуры возрастает на обоих катализаторах на основе Al-MCM-41/GHT вследствие меньшего числа кислотных центров по сравнению с промышленным образцом [3]. Однако выше 400°C ее значение постепенно снижается вследствие преобладания реакций dealкилирования.

При изомеризации ксилолов протекают побочные реакции, в частности, dealкилирование и диспропорционирование этилбензола и ксилолов. Об этом свидетельствует наличие в продуктах реакции существенного количества бензола и толуола (рис. 7). Повышение температуры способствует протеканию реакций dealкилирования, что также подтверждается увеличением выхода газообразных продуктов — метана, этана и пропана (табл. 3). С ростом температуры суммар-

Таблица 3. Концентрации компонентов в газообразных продуктах реакции изомеризации на исследуемых катализаторах (мол. %)

Температура, °C	Pt/Al-MCM-41/GHT(60 : 40)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Pt/Al-MCM-41/GHT(90 : 10)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
360	18.5	4.4	18.7	29.5	9.7	27.3
380	27.9	6.2	18.6	30.9	7.2	19.5
400	31.8	7.1	15.1	32.0	8.4	18.9
420	36.7	10.4	18.7	42.1	11.4	12.4
440	43.7	12.0	16.7	58.0	15.7	12.2
Температура, °C	Pt/GHT/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Промышленный катализатор		
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
360	26.5	28.9	17.5	7.4	61.8	22.5
380	24.4	39.0	21.0	7.1	61.1	25.8
400	21.4	38.6	25.2	7.3	58.0	28.7
420	26.9	43.0	19.6	8.0	55.7	31.6
440	26.0	46.2	17.7	9.4	54.8	31.4



ная концентрация бензола и толуола в жидких продуктах реакции возрастает на всех катализаторах. Суммарная концентрация бензола и толуола на промышленном катализаторе достигает 72% при 440°C, что значительно выше, чем на катализаторе на основе ГНТ.

## ВЫВОДЫ

Синтезированы и исследованы иерархические композитные материалы на основе упорядоченных алюмосиликатов типа Al-MCM-41 и галлузитных нанотрубок. Показана активность катализаторов изомеризации на базе иерархических материалов. Полученные материалы испытаны в качестве носителей катализаторов изомеризации ароматической фракции C-8 риформинга.

В изомеризации ксилолов наиболее эффективно проявляют себя каталитические системы на основе Al-MCM-41/ГНТ, обеспечивая большую конверсию этилбензола и *m*-ксилола, чем катализатор на основе ГНТ.

Установлено, что синтезированные катализаторы обладают большей селективностью по отношению к целевому продукту процесса, *n*-ксилолу, чем промышленный аналог в диапазоне температур 360–440°C. Максимальное значение селективности по *n*-ксилолу достигнуто в присутствии катализатора Pt/Al-MCM-41/ГНТ(90 : 10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 360°C (70%). Суммарное содержание продуктов dealкилирования (бензола и толуола) для исследуемых катализаторов увеличивалось по мере возрастания температуры.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00711).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Глотов Александр Павлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

Артемова Мария Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3048-8495>

Демихова Наталия Руслановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0492-4094>

Смирнова Екатерина Максимовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5638-9105>

Иванов Евгений Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6529-2321>

Гущин Павел Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4788-9137>

Егзарьянц Сергей Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9160-4050>

Винокуров Владимир Арнольдович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-6577>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Караханов Э.А., Максимов А.Л., Золотухина А.В., Винокуров В.А. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 5. С. 609.
2. Corma A., Llopis F., Monton J. B. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. 75. P. 1145.
3. Guisnet M., Gnep N.S., Morin S. // Microporous Mesoporous Materials. 2000. V. 35–36. P. 47.
4. Глотов А.П., Ролдугина Е.А., Артемова М.И., Смирнова Е.М., Демихова Н.П., Стыценко В.Д., Егзарьянц С.В., Максимов А.Л., Винокуров В.А. // ЖПХ. 2018. № 91. С. 1173.
5. Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A., Steele W.V. // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. № 4. P. 784.
6. Toch K., Thybaut J.W., Vandegheuchte B.D., Narasimhan C.S.L., Domokos L., Marin G.B. // Appl. Catal. A: General. 2012. V. 425–426. P. 130.
7. Young L.B., Butter S.A., Kaeding W.W. // J. Catal. 1982. V. 76. № 2. P. 418.
8. Marcilly C.R. // Top. Catal. 2000. V. 13. № 4. P. 357.
9. Guillon E., Lacombe S., Sozinho T., Magnoux P., Gnep S., Moreau P., Guisnet M. // Oil Gas Sci. Technol. 2009. V. 64. № 6. P. 731.
10. Baerlocher C., McCusker L.B. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier. 2007. P. 398.
11. Morin S., Ayrault P., El Mouahid S., Gnep N.S., Guisnet M. // Appl. Catal. A-Gen. 1997. V. 159. P. 317.
12. Kresge C., Vartuli J., Roth W., Leonowicz M. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 148. P. 53.
13. Bernal Y.P., Alvarado J., Juarez R.L., Mendez Rojas M., de Vasconcelos E.A., de Azevedo W.M., Iniesta S.A., Cab J.V. // Optik. 2019. V. 185. P. 429.
14. Čejka J., Krejčí A., Žilková N., Dědeček J., Hanika J. // Microporous Mesoporous Mater. 2001. № 44. P. 499.
15. Vinokurov V.A., Stavitskaya A.V., Chudakov Ya.A., Glotov A.P., Ivanov E.V., Gushchin P.A., Lvov Yu.M., Maximov A.L., Muradov A.V., Karakhanov E.A. // Pure Appl. Chem. 2018. V. 90. № 5. P. 825.
16. Kadi S., Lellou S., Marouf-Khelifa K., Schott J., Gener-Batonneau I., Khelifa A. // Microp. Mesopor. Mat. 2012. № 158. P. 47.
17. Lvov Y., Wang W., Zhang L., Fakhrullin R. // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 6. P. 1227.
18. Vinokurov V.A., Glotov A.P., Chudakov Ya.A., Stavitskaya A.V., Ivanov E.V., Gushchin P.A., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 47. P. 14043.
19. Vinokurov V.A., Stavitskaya A.V., Chudakov Ya.A., Ivanov E.V., Shrestha L.K., Ariga K., Darrat Y.A., Lvov Yu.M. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2017. V. 18. № 1. P. 147.

20. *Glotov A., Levshakov N., Stavitskaya A., Artemova M., Gushchin P., Ivanov E., Vinokurov V. Lvov Y.* // Chem. Commun. 2019. № 55. P. 5507.
21. *Kwak K.-Y., Kim M.-S., Lee D.-W., Cho Y.-H., Han J., Kwon T.S., Lee K.-Y.* // Fuel. 2014. V. 137. P. 230.
22. *Farshadi M., Falamaki C.* // Chin. J. Chem. Eng. 2018. V. 26. № 1. P. 116.
23. *Glotov A., Levshakov N., Vutolkina A., Lysenko S., Karakhanov E., Vinokurov V.* // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 156.
24. *Corma A., Sastre E.* // J. Catal. 1991. V. 129. P. 177.
25. *Morin S., Ayrault P., El Mouahid S., Gnep N.S., Guisnet M.* // Appl. Catal. A: General. 1997. V. 159. P. 317.
26. *Zhou Y., Liu H., Li Y., Zhou B., Jiang W., Han W., Lan G.* // Chin. J. Catal. 2013. V. 34. № 7. P. 1429.
27. *Fernandez C., Stan I., Gilson J. P., Thomas K., Vicente A., Bonilla A., Perez-Ramirez J.* // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. № 21. P. 6224.