УДК 547.534

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КСИЛОЛОВ (ОБЗОР)

© 2021 г. Н. Р. Демихова^{1,*}, М. И. Рубцова¹, В. А. Винокуров¹, А. П. Глотов¹

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия *E-mail: natashademihova@gmail.com

> Поступила в редакцию 28 мая 2021 г. После доработки 5 сентября 2021 г. Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Данный обзор посвящен катализаторам процесса изомеризации ароматической фракции С-8, направленного на получение ценных нефтехимических продуктов – *орто*- и *пара*-ксилолов, необходимых для дальнейшего производства фталевого ангидрида, диметилтерефталата и терефталевой кислоты. В обзоре рассмотрены моно- и бимолекулярный механизмы изомеризации ксилолов и маршруты превращения этилбензола (изомеризация, деалкилирование, диспропорционирование, трансалкилирование и гидрирование) на различных катализаторах. Рассмотрены катализаторы, содержащие цеолиты структурных типов MFI, MTW, MOR, TUN, NES, CON и BEA, а также композитные материалы на основе цеолитов и упорядоченных мезопористых алюмосиликатов (MCM-41, MCM-48). Показано влияние структурных и кислотных свойств носителей, природы металлического компонента и промоторов на протекание основных и побочных реакций процесса изомеризации ксилолов. Систематизированы данные о ключевых промышленных процессах и катализаторах.

Ключевые слова: ксилолы, изомерзация, ароматическая фракция С-8, композитные материалы, цеолиты, упорядоченные мезопористые алюмосиликаты

DOI: 10.31857/S0028242121060010

Ароматические углеводороды С-8, к которым относятся три изомера ксилола (o-, м-, n-) и этилбензол, являются одними из основных полупродуктов нефтехимии [1-3]. Среди ксилолов наибольший промышленный интерес представляет пара-изомер, который является сырьем для производства терефталевой кислоты и диметилтерефталата, выступающих, в свою очередь, прекурсорами в производстве полиэтилентерефталата [4-10]. Вторым по значимости изомером является о-ксилол, основное направление использования которого – окисление во фталевый ангидрид – сырье для производства пластификаторов и красителей. Наименее ценен для промышленности м-ксилол, который находит весьма ограниченное применение, например, в производстве изофталевой кислоты. Этилбензол – наиболее крупнотоннажный продукт среди ароматических углеводородов С-8 – сырье для производства стирола [11, 12].

Основные промышленные способы производства ароматических углеводородов С-8 – пиролиз и

каталитический риформинг бензиновых фракций, диспропорционирование толуола и его трансалкилирование с ароматическими углеводородами С-9 [13]. Содержание ксилолов в получаемых фракциях находится в пределах, определяемых термодинамическим равновесием (50-60 мас. % м-, 20-25 мас. % о- и п-ксилолов), в то время как содержание этилбензола зависит от процесса, после которого поступило сырье (15-30 мас. %) [2]. Необходимость выделения и изомеризации менее ценных продуктов (м- и о-ксилолы, этилбензол) в более ценный (п-ксилол) вызвана растущим спросом на сырье для производства терефталевой кислоты, поскольку в настоящее время технологические мощности производства и структура ее потребления промышленностью не соответствуют друг другу (рис. 1) [13, 14].

Так как разница температур кипения между *n*- и *м*-ксилолами составляет 0.8°С (табл. 1), то *n*-изомер невозможно выделить из фракции С-8 простой ректификацией.



Рис. 1. Текущий и прогнозируемый объем производства и потребления терефталевой кислоты на территории Российской Федерации, тыс. т [14].

На сегодняшний день существуют три технологии выделения и производства *n*-ксилола: низкотемпературная кристаллизация; адсорбция; гибридный метод (кристаллизация + адсорбция). Однако данные технологии позволяют отделить только уже имеющийся в сырье *n*-ксилол. Повысить выход целевого ксилола можно с помощью изомеризации оставшегося после кристаллизации или адсорбции сырья, содержащего большое количество *о*- и *м*-ксилолов [2, 15–17].

Традиционно изомеризацию фракции С-8 осуществляют в газовой фазе при атмосферном давлении или под давлением водорода (в зависимости от наличия этилбензола в сырье). В обоих случаях чаще всего используют цеолитсодержащие катализаторы, способствующие протеканию кислотнокатализируемых превращений ксилолов [18]. При наличии этилбензола в сырье также необходимо включение благородного металла в состав катализатора [11].

В настоящем обзоре рассмотрены основные реакции, протекающие в ходе процесса изомеризации ароматических фракций С-8, существующие катализаторы, основные факторы, оказывающие влияние на ход процесса, а также разработанные технологические решения.

Ароматическое соединение С-8	Температура кипения, °С	Температура кристаллизации, °С
Этилбензол	136.21	-94.97
<i>п</i> -Ксилол	138.37	13.26
м-Ксилол	139.12	-47.87
о-Ксилол	144.41	-25.18

Таблица 1. Физические свойства ароматических соединений С-8 [15]



Схема 1. Механизм мономолекулярной изомеризации ксилола.

Маршруты реакций, протекающих в процессе изомеризации ароматической фракции С-8

Ксилолы. Изомеризация смеси ксилолов может протекать по двум механизмам: 1) мономолекулярный – изомеризация метильной группы, протекающая через образование карбкатиона; 2) бимолекулярный – диспропорционирование и трансалкилирование. При этом относительная доля моно- и бимолекулярного механизмов зависит от условий реакции, состава и структуры катализатора [19]. Помимо изомеризации, могут протекать реакции деалкилирования и гидрирования ароматических углеводородов с последующим крекингом образующихся нафтенов [15].

Механизм мономолекулярной изомеризации (схема 1) включает быстрое обратимое присоединение к ароматическому кольцу протона, донором которого являются кислотные центры катализатора, что приводит к возникновению 1,2-метильных сдвигов в молекулах ксилолов [20].

Изомеризовать *о*-ксилол напрямую в *n*-изомер довольно сложно – процесс проходит через образование промежуточного *м*-изомера [21]. В результате протекания мономолекулярной изомеризации образуется равновесная смесь ксилолов, концентрация которых лишь незначительно зависит от температуры. На фактический состав изомеров оказывает влияние скорость диффузии молекул субстратов к активным центрам катализатора, определяемая структурой пор последнего и начальными концентрациями каждого ксилола в смеси [22]. Помимо мономолекулярной изомеризации, существует и иной механизм, включающий в себя последовательное протекание двух бимолекулярных реакций (схема 2).

На первой стадии две молекулы ксилола подвергаются диспропорционированию с образованием промежуточного дифенилметана, который при протонировании на кислотных центрах катализатора образует смесь триалкилбензолов с преобладанием 1,2,4-триметилбензола и толуола (маршрут I) [23-25]. На второй стадии происходит трансалкилирование между триметилбензолами и ксилолами, что приводит к преимущественному образованию о- и м-изомеров (маршрут II) [26]. Полученный на первой стадии толуол впоследствии может подвергаться диспропорционированию с образованием бензола и ксилола (маршрут III). При этом строение образующихся ксилолов зависит в основном от структурной селективности применяемого катализатора. При высоких температурах молекула ксилола подвергается деалкилированию, в результате чего образуются толуол и метан (маршрут IV) [27]. Толуол, в свою очередь, также может вступать в реакцию деалкилирования с образованием бензола и метана (маршрут V). Поскольку в смеси продуктов возможно присутствие 1,2,4-триметилбензола, то в случае применения мезопористых каталитических систем он вступает в реакцию трансалкилирования с толуолом с получением двух новых молекул ксилолов (маршрут VI).

Исходные и образующиеся ксилолы в результате избытка водорода в системе подвергаются гидри-



Схема 2. Маршруты превращения ксилолов в процессе изомеризации на примере *м*-ксилола [13–15].

рованию через образование промежуточных диметилциклогексадиенов и диметилциклогексенов с получением диметилциклогексана (маршрут VII), который под действием температуры крекируется на кислотных центрах катализатора с образованием легких алканов. Кроме того, может также протекать конденсация ароматических углеводородов с образованием высокомолекулярных соединений, что приводит к появлению кокса.

Во избежание протекания побочных реакций крекинга, изомеризацию следует проводить на катализаторах с умеренной кислотностью. Кроме того, важным фактором является температурный режим процесса – при понижении температуры химическое равновесие смещается в сторону образования продуктов гидрирования, при повышении – в сторону продуктов крекинга [28]. Этилбензол. Этилбензол, присутствующий в смеси ксилолов, подвергается следующим превращениям: изомеризация в ксилолы, деалкилирование, диспропорционирование, трансалкилирование и гидрирование (схема 3).

Если изомеризация ксилолов – типичная кислотно-катализируемая реакция, то изомеризация этилбензола протекает только в присутствии бифункционального катализатора, содержащего как кислотные, так и металлические центры (схема 3.1). Процесс изомеризации этилбензола в *о*-ксилол включает в себя следующие превращения: этилбензол \rightarrow этилциклогексан \rightarrow этил-2-метилциклогексан \rightarrow орто-ксилол [29]. На катализаторах с высокой кислотностью происходит перенос водорода с образованием вторичного карбкатиона, который далее превращает-



Схема 3. Механизмы превращения этилбензола в процессе изомеризации фракции С-8 [16-21].

ся в изомеры ксилола [30]. При изомеризации на бифункциональных металлических катализаторах нафтеновые интермедиаты могут подвергаться изомеризации шестичленного цикла в пятичленный. Реакции изомеризации нафтенов протекают по карбкатионному механизму, который предполагает образование циклоалкена при дегидрировании соответствующего нафтена с последующей изомеризацией цикла на кислотных центрах катализатора и гидрированием до алкилциклопентана.

На катализаторах с высокой кислотностью этилбензол может подвергаться деалкилированию с образованием бензола и этилена. В отсутствие водорода образовавшийся этилен выступает алкилирующим агентом для другой молекулы этилбензола, что приводит к образованию нежелательного продукта – диэтилбензола [31]. Кроме того, отсутствие водорода в системе провоцирует побочные реакции трансэтилирования и трансметилирования между этилбензолом и ксилолами на кислотных центрах катализатора [32]. Поскольку в реакционной смеси зачастую присутствует толуол, следует отметить возможность протекания реакции трансалкилирования этилбензола и толуола. Таким образом, во избежание образования побочных продуктов процессы изомеризации смесей, содержащих этилбензол, необходимо проводить под давлением водорода [33, 34].

Катализаторы изомеризации ксилолов

Основная задача катализаторов изомеризации ксилолов – обеспечить преимущественное образование *n*-ксилола, а также предотвратить накопление этилбензола за счет его преобразования либо в ксилолы, либо в бензол и легкие углеводороды [35].

Исторически первыми катализаторами процесса изомеризации ароматической фракции C-8 являлись катализаторы типа Фриделя–Крафтса, например, $HF \cdot BF_3$, но ввиду их высокой коррозионной активности и токсичности, они были вытеснены пришедшими им на смену цеолитами [36, 37]. Последние оказались намного эффективнее, поскольку обладают развитой площадью поверхности, контролируемым на стадии синтеза размером пор и достаточным количеством кислотных центров Бренстеда, а также высокой гидротермальной и химической стабильностью [38]. В настоящее время исследования в области изомеризации ароматических углеводородов С-8 посвящены в основном изучению цеолитов в качестве основных компонентов носителей катализаторов и методам их модифицирования. При этом эффективность цеолитсодержащих катализаторов в изомеризации фракции С-8 зависит в первую очередь от баланса структурных и кислотных характеристик, а также от свойств активной металлической фазы.

Влияние структурных характеристик носителя. Широкое распространение цеолитов в качестве компонентов катализаторов изомеризации фракции С-8 во многом обусловлено их структурной селективностью по отношению к *п*-ксилолу, которая является результатом наличия системы микропор [39]. Селективность изомеризации зависит главным образом от скорости диффузии ксилолов в порах катализатора, в то время как селективность трансалкилирования и диспропорционирования зависит от размера и формы полостей или пересечений каналов носителя [19]. В изомеризации ксилолов чаще всего применяют среднепористые цеолиты, каналы которых образованы 10- или 12-членными кольцами. Исследование цеолитов с различной топологией в изомеризации м-ксилола позволило сделать некоторые обобщающие выводы о связи их структуры с протекающими в них реакциями [40].

Прежде всего, различия в топологии пор обуславливают разные скорости диффузии ксилолов. Так, расчетное значение энергии активации диффузии *о*-ксилола в 10-членных каналах практически в 6 раз превышает данный показатель для *n*-изомера, что позволяет селективно отводить образующийся целевой ксилол из реакционной зоны (табл. 2). При этом в 12-членных каналах энергии активации диффузии *о*- и *n*-изомеров очень близки и составляют 7.03 и 6.21 ккал/моль соответственно [41]. Именно поэтому цеолиты, образованные 12-членными кольцами, как правило, обеспечивают меньшую селективность катализатора по *n*-ксилолу по сравнению с ZSM-5 (MFI, 10-членные кольца).

Кроме того, различия в структуре цеолитов накладывают индивидуальные стерические ограничения, определяющие строение интермедиатов и, следовательно, продуктов изомеризации. Цеолиты с 12-членной кольцевой системой и как следствие

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КСИЛОЛОВ

Соединение	Топология пор	Энергия активации, ккал/моль
п-Ксилол	12	6.21
	10	20.93
о-Ксилол	12	7.03
	10	110.31

Таблица 2. Расчетные значения энергии активации диффузии ксилолов в различных канальных системах

Таблица 3. Структурные характеристики различных типов цеолитов [30–31]

Цеолит	IZA код	Топология пор	Размеры пор, Å
ZSM-5	MFI	10 × 10	5.1 × 5.5, 5.3 × 5.6
TNU-9	TUN	10×10	$5.4 \times 5.5, 5.5 \times 6.0$
NU-87	NES	10×12	$4.8 \times 5.7, 5.3 \times 7.8$
SSZ-33	CON	10×12	$4.5 \times 5.1, 6.4 \times 7.0$
Морденит	MOR	8×12	$2.6 \times 5.7, 6.5 \times 7.0$
Цеолит β	BEA	12×12	$5.6 \times 5.6, 6.6 \times 6.7$

бо́льшим диаметром пор (табл. 3) в большей степени способствуют протеканию реакций по бимолекулярному маршруту изомеризации с образованием бициклических промежуточных соединений [42, 43]. Мономолекулярный механизм реализуется при наличии стерических ограничений вблизи кислотных центров цеолита, которые ингибируют образование объемных интермедиатов в результате протекания реакций диспропорционирования и трансалкилирования (рис. 2).

Среди всех представленных цеолитов ZSM-5 в наибольшей степени способствует инициированию механизма мономолекулярной изомеризации и наиболее избирателен по отношению к *п*-ксилолу, что связано со структурой его системы пор и каналов (рис. 3) [44]. Каркас ZSM-5 содержит два типа пересекающихся каналов: синусоидальные, имеющие почти круглое сечение пор диаметром 0.54-0.56 нм, и прямые, имеющие эллиптические отверстия диаметром 0.52-0.58 нм. В местах пересечения каналов критический размер достигает 0.9 нм [45], при этом кинетический диаметр молекулы п-ксилола составляет около 0.58 нм, м- и *о*-ксилолов ~ 0.68 нм [46, 47]. Важно отметить, что протонирование молекулы ксилола происходит на кислотных центрах, в основном расположенных в местах пересечения каналов, а микропористая система цеолита препятствует диффузии м- и о-изомеров, инициируя их дальнейшие превраще-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

ния [48]. Конечным результатом этого процесса является более высокий выход *n*-ксилола, о чем свидетельствует соотношение *n*-/*o*-изомеров, в два раза превышающее равновесное значение (рис. 2) [49].

Таким образом, благодаря своим структурным особенностям, цеолит типа ZSM-5 в составе катализатора направляет реакцию изомеризации ксилолов по мономолекулярному механизму, при этом способствует деалкилированию этилбензола, препятствуя протеканию реакций диспропорционирования и трансалкилирования ксилолов [52]. Тем не менее, ограниченная доступность активных цен-



Рис. 2. Расположение 1,3-диметил-5-(3-метилбензил)бензола в порах цеолитов [9, 32–33].

ДЕМИХОВА и др.



■ Конверсия МК - *пара-/орто-* - Равновесное значение *пара-/орто-*

Рис. 3. Зависимость показателей изомеризации м-ксилола (при 350°С) от типа цеолитного носителя [42, 50, 51].

тров и значительные диффузионные ограничения внутри цеолитных каналов ZSM-5 зачастую влекут медленный массоперенос реагентов и отрицательно сказываются на степени превращения субстратов, тем самым делая актуальной задачей поиск новых каталитических систем на основе структурированных алюмосиликатов [39].

В качестве альтернативы цеолитам были исследованы упорядоченные мезопористые алюмосиликаты в качестве компонентов катализаторов изомеризации. В присутствии систем на основе мезопористого алюмосиликата типа МСМ-41 наблюдается предпочтительное образование о-ксилола (соотношение *о-/п*-ксилол > 2.5) в соответствии с бимолекулярным механизмом, включающем диспропорционирование м-ксилола с последующим трансалкилированием между молекулами триметилбензола и ксилола [22, 53]. Высокая селективность по о-изомеру обусловлена регулярной структурой несвязанных между собой гексагональных каналов МСМ-41, в которых молекулы ксилолов вступают в последовательные реакции диспропорционирования и трансалкилирования. Такая конфигурационная селективность не может наблюдаться в узких порах цеолитов из-за стерических ограничений, препятствующих образованию объемных промежуточных продуктов диспропорционирования и трансалкилирования. Помимо невысокой селективности по целевому *n*-изомеру, мезопористые алюмосиликаты также не обеспечивают необходимую стабильность в условиях процесса. Поэтому в последние годы вектор исследований в данной области направлен на объединение преимуществ обоих типов носителей – высокой структурной селективности и ускоренного массопереноса [53, 54].

Композитные материалы на основе микропористого цеолита ZSM-5 и мезопористых алюмосиликатов типа MCM-41 и MCM-48 (ZSM-5/MCM-41 и ZSM-5/MCM-48) были исследованы в реакции изомеризации *м*-ксилола и продемонстрировали крайне высокую селективность по *n*-изомеру (рис. 4). Такой эффект связан с параллельным протеканием изомеризации по моно- и бимолекулярному механизмам. Мезопористые алюмосиликаты участвуют в образовании *о*- и *n*-ксилолов посредством последовательных реакций диспропорционирования и трансалкилирования, а микропористый ZSM-5 отвечает за селективное отведение *n*-ксилола [18, 55].

Повысить селективность мезопористых алюмосиликатов по *n*-ксилолу также возможно путем «сужения» пор материалов, например за счет силанизации тетраэтоксиланом [56, 57]. Сужение пор приводит к более длительному пребыванию в них молекул *м*-ксилола (и их локальной концентрации) по сравнению с молекулами *о*- и *n*-ксилолов, что приводит к предпочтительному образованию по-следнего.

В свою очередь, повысить доступность активных кислотных центров в цеолитных носителях можно двумя способами: за счет уменьшения размеров кристаллов цеолита, что приводит к существенному увеличению площади внешней поверхности, или же путем создания в них вторичной мезопористой структуры [58, 59].

Так называемые иерархические цеолиты, содержащие как микро-, так и мезопоры, способствуют более эффективному массопереносу молекул, в результате чего повышается активность, а иногда и селективность катализаторов на их основе [60–62]. Авторами статьи [63] было проведено исследование влияния иерархической структуры на процесс изомеризации *м*-ксилола. Катализаторы на основе модифицированного цеолита ZSM-5, обладающего достаточной мезопористотью, демонстрировали относительно высокие конверсии (37.0–46.3%), в то время как конверсия на катализаторах на основе обычного цеолита ZSM-5 не превышала 30% (табл. 4).

Существуют различные стратегии создания иерархических структур [59]. Весьма эффективным



Рис. 4. Сравнение селективности по *n*-ксилолу, *o*-ксилолу, бензолу, толуолу и триметилбензолу на различных каталитических системах (ZSM-5, MCM-41, MCM-48, ZSM-5/MCM-41 и ZSM-5/MCM-48) в реакции изомери-

зации м-ксилола [18].

считается метод кислотно-щелочного травления, в ходе которого происходит последовательное десилилирование–деалюминирование путем обработки исходного цеолита сначала щелочным, а затем кислотным агентом [67]. При этом именно щелочная обработка приводит к образованию системы взаимосвязанных мезопор, способствующей ускоренному массопереносу. Тем не менее, в ходе щелочного десилилирования существенно снижается степень кристалличности материала и образуется

Катализатор	Si/Al	Сырье	<i>T</i> , °C	K ^a , %	С _{ПК} ^б , %	МСПС, ч ⁻¹	Источник
	96		300	18.2	32.9		
ZSM-5			400	27.1	29.8		
			500	35.7	25.7	52.9	[64]
		o Vouror	300	21.3	24.2	32.8	[64]
Иерархический ZSM-5	103	о-ксилол	400	38.7	26.5		
			500	51.6	22.4		
ZSM-5	44		380	12.0	45.0	1.3	[65]
HSZ (иерархический)	47		380	54.0	35.0		
ZSM-5	82	м-Ксилол	350	32.3	58.2	6.0	[62]
Me30-ZSM-5	78		350	46.3	56.8	0.0	[03]
MCM-68	11		300	53.6	28.0	10.37	
			400	69.3	19.3	1.73	[66]
Иерархический МСМ-68	24		300	40.6	31.2	10.37	[00]
			400	73.1	16.1	1.73	

Таблица 4. Влияние иерархической структуры катализатора на показатели изомеризации

^а *К* – конверсия субстрата.

⁶ $C_{\Pi K}$ – селективность по *n*-ксилолу.



Рис. 5. Дифрактограммы (a) [49] и распределение пор по размерам (б) [52] для десилилированного и деалюминированного цеолита ZSM-5, (ZSM-5 – коммерческий ZSM-5, a-ZSM-5 – десилилированный ZSM-5, б-ZSM-5 – десилилированный деалюминированный ZSM-5).

внекаркасный алюминий, блокирующий поры и каналы цеолита. Перечисленные негативные факторы обуславливают необходимость проведения последующей процедуры кислотного деалюминирования, которая позволяет извлечь внекаркасный алюминий и повысить кристалличность (рис. 5).

Авторам работы [64] удалось достичь увеличения выхода *n*-изомера на 26% в ходе изомеризации *o*-ксилола при 400°С на десилилированном ZSM-5 по сравнению с немодифицированным аналогом. Применение десилилированного–деалюминированного ZSM-5 позволило увеличить выход *n*-ксилола на 70% при 350°С [68]. При этом в обеих работах было отмечено, что селективность по *n*-ксилолу снижалась, однако ускоренный массоперенос в мезопорах компенсировал данный фактор, обеспечивая высокие значения конверсии субстрата.

Возможно также совместное использование 10-членного ZSM-5 с цеолитами, образованными 12-членными кольцевыми каналами [27]. Применение бицеолитного катализатора обеспечивает более высокую конверсию субстратов (в частности, этилбензола), а также способствует образованию дополнительного количества *n*-ксилола по пути бимолекулярной изомеризации.

Влияние кислотных свойств носителя. Активность и селективность катализаторов изомеризации зависит не только от их текстурных характеристик, но также от количества и соотношения слабых и сильных кислотных центров. Разные типы носителей могут содержать различные типы кислотных центров, и зачастую не все из них демонстрируют одинаковую активность и селективность в изомеризации ксилолов.

В цеолитах обычно присутствуют два типа кислотных центров: Бренстеда, приписываемые протонам, связанным с Si–O–Al, и Льюиса, обусловленные присутствием электроноакцепторных атомов алюминия [54, 69]. Мономолекулярный механизм катализируется в большей степени центрами Бренстеда, о чем свидетельствует корреляция между скоростью изомеризации и концентрацией протонных центров в алюмосиликатах [70] и цеолитах [45], в то время как реакции диспропорционирования и трансалкилирования протекают в основном на Льюисовских и суперкислотных центрах [45, 47, 71].

Наличие в структуре носителя суперкислотных центров существенно повышает конверсию этилбензола за счет увеличения доли реакций диспропорционирования и трансалкилирования. И хотя выход ксилолов при этом уменьшается на 3%, конверсия этилбензола увеличивается примерно на 40% по сравнению с катализатором на основе



Рис. 6. Кислотные характеристики до и после десилилирования–деалюминирования ZSM-5 [68]: a-ZSM-5 – десилилированный ZSM-5, б-ZSM-5 – десилилированный-деалюминированный ZSM-5.

ZSM-5 [72]. Такие центры могут быть получены наряду с мезопорами в ходе десилилирования цеолитов в щелочной среде [11]. Однако селективное извлечение каркасного кремния отрицательно влияет на общую кислотность и баланс слабых и сильных центров в носителе. Решить проблему возможно за счет последующей обработки кислотой в «мягких» условиях, что приводит к повышению селективности по *n*-ксилолу и снижению скорости дезактивации катализатора за счет восстановления кислотного баланса (рис. 6) [68].

Баланс кислотных центров и, следовательно, направление протекания реакций также во многом определяются соотношением Si/Al в структуре носителя (рис. 7) [73].

С увеличением соотношения Si/Al наблюдается тенденция к снижению содержания *n*-изомера в смеси продуктов. Исключение составляют катализаторы на основе цеолитов с 10-членными каналами (ZSM-5, ZSM-48, SSZ-44), селективность по *n*-ксилолу в которых определяется низкими скоростями диффузии других изомеров.

Авторы работы [22] также исследовали влияние соотношения Si/Al на кислотные характеристики и эффективность в изомеризации *м*-ксилола мезопористого алюмосиликата типа MCM-41. Наличие однородных несвязанных между собой каналов диаметром 34 Å, а также относительно низкое со-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021



Рис. 7. Соотношение *n*-/*o*-ксилолов в продуктах изомеризации *м*-ксилола в зависимости от соотношения Si/Al в цеолитах [73]: ZSM – Zeolite Sokoni Mobil; USY – ультрастабильный цеолит типа Y (Faujasite); OFF – Offretite; MOR – Mordenite; LTL –Linde Type L; β –Beta (BEA); CIT-5 – California Institute of Technology-five; SSZ – Standard Oil Synthetic Zeolite; UTD-1 – University of Texas at Dallas-one.

отношение кислотных центров Бренстеда/Льюиса способствуют протеканию изомеризации по бимолекулярному механизму, включающему ряд последовательных реакций диспропорционирования и трансалкилирования. Чем больше значение Si/Al в MCM-41, тем меньше соотношения диспропорционирование/изомеризация (Д/И) и *n-/о*-ксилолы (табл. 5). Увеличение соотношения Si/Al также приводит к общему снижению активности MCM-41.

Такое специфическое поведение MCM-41 связано с резким уменьшением количества кислотных центров Льюиса и Бренстеда (табл. 6). Общее снижение кислотности оказывает отрицательный эффект на активность материала в кислотно-катализируемых реакциях изомеризации [22].

Регулирование кислотных характеристик катализатора возможно за счет введения в каркас носителя различных модификаторов. Например, добавление железа к ZSM-5 приводит к существенному снижению количества льюисовских центров, практически не изменяя количество протонных кислотных центров, что снижает выход кокса и повышает стабильность катализатора [75]. Увеличить

Si/Al	10	30	100
Д/И	0.5	0.4	0.3
<u></u> <i>n-/о</i> -Ксилол	0.4	0.2	0.15

Таблица 5. Влияние отношения Si/Al в структуре MCM-41 на изомеризацию *м*-ксилола

Таблица 6. Влияние соотношения Si/Al на кислотность алюмосиликата типа MCM-41 [74]

	Текстурные		Кислотность, мкмоль пиридина/г					
Si/Al	характеристики		центры Бренстеда			центры Льюиса		
	$S_{ m yd}$, м $^2/\Gamma$	$V_{\text{пор}}, \mathrm{cm}^3/\mathrm{r}$	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
14	900	0.5	25	14	менее 5	105	80	52
100	1112	0.5	5	_	_	20	15	13

концентрацию кислотных центров Бренстеда в ZSM-5 можно также за счет введения атомов цинка в каркас цеолита, а присутствие платины в цинксодержащем катализаторе позволяет достичь высокого выхода *n*-ксилола (32.6 мас. %) при конверсии этилбензола 68% и общих потерях ксилолов не более 2% [76].

Помимо природы кислотных центров, важное значение имеет и их расположение. Кислотные центры, находящиеся на внешней поверхности кристаллов цеолита, провоцируют нежелательные превращения, такие как алкилирование и олигомеризация, приводящие к более низкой селективности по целевому продукту, ввиду отсутствия стерических ограничений, препятствующих образованию объемных молекул [77]. Увеличение селективности по *п*-ксилолу может быть достигнуто за счет модификации (дезактивации) поверхности цеолита. «Мягкое» коксование приводит к блокировке сильных кислотных центров на внешней поверхности цеолита, что подавляет реакции диспропорционирования ксилолов; при этом дальнейшая обработка катализатора пропаном и/или водородом приводит к преимущественному удалению кокса из внутренних полостей, в меньшей степени затрагивая более плотный кокс на внешней поверхности [56, 78]. Химическое осаждение кремния, адсорбция 5,6-бензохинолина и приводят к аналогичному результату [79].

Влияние присутствия металлов в катализаторах. Традиционно процессы изомеризации, в том числе ксилолов, проводят на бифункциональных катализаторах, содержащих алюмосиликаты или цеолиты (кислотный компонент) и металл (гидро-дегидрирующий компонент), преимущественно платиновой группы [34, 80, 81]. Наличие металлического компонента обусловлено, прежде всего, присутствием в сырье этилбензола, превращение которого протекает через последовательные стадии гидрирования, изомеризации и дегидрирования [75]. При этом металлические центры не оказывают никакого эффекта на равновесие в смеси ксилолов, однако препятствуют образованию продуктов их уплотнения [82]. Так, добавление платины позволяет решить проблему быстрой дезактивации цеолита типа ZSM-35 в процессе изомеризации м-ксилола за счет снижения коксообразования [83]. Превращение этилбензола на том же цеолите приводит к образованию п-диэтилбензола с высокой селективностью, при этом добавление платины способствует его деалкилированию до бензола. Аналогично, в присутствии катализаторов на основе MOR и ZSM-5 платина снижает скорость диспропорционирования этилбензола и незначительно повышает скорость его деалкилирования [82]. В работе [84] исследовано влияние добавления Pt, Pd, Ni и Мо к цеолиту ZSM-5 на деалкилирование этилбензола. Наибольшая конверсия этилбензола наблюдалась на Pt/ZSM-5 при одновременно наименьшем выходе кокса и этилена.

По сравнению с Pt-содержащим катализатором Pd-катализатор обладает рядом преимуществ: он проявляет лучшую термическую и гидротермаль-

ную стабильность при схожей каталитической активности [85]. Однако платина более доступна и поэтому выбор ее в качестве активного компонента катализатора зачастую более предпочтителен из соображений экономии.

Рений существенно увеличивает активность катализаторов на основе ZSM-5 в деакилировании этилбензола, снижает крекинг и гидрирование ароматических углеводородов, при этом ускоряя гидрирование олефинов и обеспечивая, таким образом, более длительный межрегенерационный пробег катализатора [86]. Однако высокая стоимость металла ограничивает его широкое применение.

Таким образом, эффективность катализаторов изомеризации ксилолов определяется двумя ключевыми факторами – характеристиками системы пор и каналов алюмосиликата и соотношением кислотных центров в носителе. В случае изомеризации сырья, содержащего этилбензол, необходимо также соблюсти баланс между металлическими и кислотными центрами катализатора, чтобы не допустить образования нежелательных продуктов крекинга.

Промышленные процессы изомеризации

Технический ксилол, выделенный из жидких продуктов каталитического риформинга, наиболее широко применяется в качестве сырья для комплекса установок изомеризации, однако используются также и другие смеси ароматических углеводородов С-8, полученные в различных процессах нефтепереработки. Основное отличие всех промышленных процессов изомеризации ксилолов заключается в способе утилизации этилбензола. Принципиальное различие всех вышеперечисленных процессов заключается в превращении этилбензола. Он может быть выделен из исходного сырья (технического ксилола) и не подвергаться химическим превращениям, либо, напротив, он может быть вовлечен в совместный процесс изомеризации. Также его можно вывести из технологической цепочки в виде продуктов диспропорционирования и деалкилирования.

Помимо комплекса установок изомеризации в общую схему процесса также входит блок выделения целевых продуктов [87]. Так, для выделения *n*-ксилола используют процессы низкотемпературной кристаллизации и адсорбции.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

Isomar (UOP), ХуМах и Advanced MHAI (ExxonMobil) – одни из наиболее широко используемых технологий во всем мире. Основная разница между технологиями заключается в возможности изомеризации этилбензола, и как следствие, в типе используемого катализатора [88, 89].

Проиесс MGCC. Компания Mitsubishi ввела в промышленную эксплуатацию процесс разделения и производства *п*-ксилола высокой чистоты. Помимо его получения, этот процесс значительно упрощает разделение оставшихся ароматических изомеров С-8. В процессе изомеризации ксилолов в процессе MGCC катализатором служит смесь фтористого водорода с фтористым бором; реакцию проводят в жидкой фазе при температуре около 100°С и давлении 3.0 МПа. *м*-Ксилол образует стабильный комплекс с HF-BF₃, и далее путем фазового разделения отделяется от оставшихся углеводородов. HF-BF₃ подвергается термическому разложению, в результате чего высвобождаются компоненты комплекса. Данный процесс позволяет выделить из рафината около 99% п-ксилола. Основная отличительная черта данного процесса заключается в том, что изомеризации подвергается почти чистый м-ксилол. Большая глубина изомеризации и низкий выход побочных продуктов реакции определяет высокую селективность процесса изомеризации, в результате чего состав полученных диметилбензолов близок к термодинамической концентрации при 100°С [91] (табл. 7).

Процесс LTI «Low Temperature Isomerization». Этот процесс представляет собой низкотемпературную жидкофазную изомеризацию ксилолов с использованием катализатора на основе цеолита типа X при температуре 200-260°С. Для предотвращения реакции диспропорционирования температуру процесса немного увеличивают, но не выше 260°С. В данном процессе этилбензол не трансформируется, следовательно, его необходимо полностью извлекать из системы. Особенность этого процесса – добавление толуола в реакционную зону. Его присутствие препятствует образованию продуктов диспропорционирования и, соответственно, повышает селективность по о- и п-ксилолам. При содержании толуола в сырье более 15 мас. % селективность изомеризации существенно повышается, что свидетельствует о протекании реакции диспропорционирования толуола с образованием

Название процесса изомеризации ксилолов	Фаза	Температура, °С	Давление, МПа	Катализатор	Возможность изомеризации этилбензола
MGCC	Жидкая	100	3.0	Смесь HF с BF ₃	Нет
LTI «Low Temperature Isomerization»	Жидкая	200–260	2.1	Алюмосиликатный катализатор на основе цеолита типа Х	Нет
ВНИИ НП	Газовая	380–480	Атмосферное	Алюмосиликатный катализатор	Нет
XIS «Xylene Isomerization-Separation»	Газовая	450–550	Атмосферное	Алюмосиликатный катализатор	Нет
ICI	Газовая	470	Атмосферное	Алюмосиликатный катализатор	Нет
Atlantic Richfield Co	Газовая	380-400	Атмосферное	Алюмосиликатный катализатор	Нет
Изоформинг	Газовая	370–455	1.4–3.5	Цеолитный катализатор, содержащий Сг и Мо	Нет
				Octafining I:	
				Pt-содержащий алюмосиликатный катализатор	
Octafining	Газовая	420-85	1.14-2.51	Octafining II:	
				Рt-содержащий катализатор, основанный на Al ₂ O ₃ и H-MOR	Дa
Isomar	Газовая	388	1.68	Pt/Al ₂ O ₃	Дa
				Два типа катализаторов:	Частично
Isolene	Газовая	250–500	1–3	 алюмосиликатный катализатор, не содержащий благородного металла; Pt-содержащий катализатор 	
		Процессы фи	омы Exxon Mobi		
MLPI	Газовая	290–380	0.27	H–ZSM-5 с Al ₂ O ₃ в качестве связующего	_
MVPI	Газовая	315–380	1.48	Ni–H–ZSM-5 с Al ₂ O ₃ в качестве связующего	_
MHAI	Газовая	427–460	1.82-4.48	Pt-содержащий катализатор на основе цеолита ZSM-5	Да
				Два типа катализаторов:	
XyMax	Газовая	400–482	0.45–2.86	Рt-содержащие катализаторы на основе цеолита ZSM-5 с разным размером кристаллов цеолита	Дa

750

бензола и ксилолов. Также для этого процесса характерно высокое содержание *о*-ксилола, это связано с использованием цеолитного катализатора [92].

Процесс ВНИИ НП. Данный процесс проводят при атмосферном давлении и температуре 380– 480°С на алюмосиликатном катализаторе. Исходным сырьем служит ксилольная фракция, полученная с установки каталитического риформинга, в составе которой присутствует до 20 мас. % этилбензола. Для проведения процесса изомеризации на алюмосиликатном катализаторе могут быть реализованы различные подходы к «взаимодействию» с этилбензолом.

В первом случае весь этилбензол, содержащийся в сырье, при изомеризации превращается в продукты крекинга и диспропорционирования; однако для достижения такого превращения необходимо проводить процесс при температурах выше 500°С, что, в свою очередь, приводит к снижению селективности реакции изомеризации. Время работы катализатора без регенерации не превышает 30 ч [93]. При содержании этилбензола в сырье в количестве 10–13 мас. % межрегенерационный пробег катализатора увеличивается до 70–100 ч. Во втором случае этилбензол может быть частично выделен в качестве товарного продукта.

Данный процесс нацелен на одновременное получение этилбензола, *n*- и *о*-ксилолов, так как попытки направить процесс на получение одного изомера ксилола приводят к снижению выхода целевого продукта за счет большего образования побочных продуктов реакции.

Процесс XIS «Xylene Isomerization-Separation». Данный процесс осуществляется при атмосферном давлении на алюмосиликатных катализаторах, предварительно обработанных водяным паром при температуре от 450 до 550°С [94]. Отличительная особенность процесса – подача водяного пара в зону реакции для снижения парциального давления паров углеводородов, в результате чего скорость реакции диспропорционирования уменьшается по сравнению со скоростью изомеризации. Вследствие этого проведение процесса при пониженном парциальном давлении углеводородов приводит к снижению количества побочных продуктов. Изомеризация ксилолов протекает почти до термодинамического равновесия, однако конверсия

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

этилбензола невысока. При 500°С она составляет всего 5%, а с увеличением температуры до 530°С ее значение достигает всего 11%. Этилбензол целесообразно удалять из исходного сырья, так как в этом процессе он не подвергается изомеризации. Однако перерабатывать сырье с повышенным содержанием этилбензола возможно, но для этого необходимо значительно повысить температуру, что неизбежно приводит к сокращению срока службы катализатора до его окислительной регенерации (15–20 ч). Данный процесс может быть направлен как на получение одного целевого *n*-ксилола, так и на совместное получение этилбензола, *о*- и *n*-ксилолов.

Процесс ICI. Принципиальная схема данного процесса не отличается от других процессов изомеризации, проводимых на алюмосиликатных катализаторах. Изомеризацию проводят при температуре 470°С и атмосферном давлении. Этилбензол не изомеризуется, а вступает в реакцию диспропорционирования с образованием бензола и диэтилбензолов. Последние подвергаются изомеризации с образованием смеси, находящейся в состоянии, близком к равновесному, при этом образуются продукты диспропорционирования – толуол и триметилбензолы [94].

Процесс Atlantic Richfield Co. Процесс проводят при атмосферном давлении на движущемся шариковом алюмосиликатном катализаторе. Температура проведения данного процесса существенно ниже (380–400°С), так как активность движущегося катализатора значительно выше, чем у стационарного. Исходным сырьем является технический ксилол, полученный в процессе диспропорционирования толуола и характеризующийся почти полным отсутствием этилбензола [95].

Процесс Изоформинг. Процесс проводится под давлением водорода в присутствии цеолитного катализатора, содержащего хром и молибден. Температура проведения процесса 370–455°С, давление 1.4–3.5 МПа, также необходима циркуляция водородсодержащего газа. Этилбензол в процессе Изоформинг также подвергается диспропорционированию с образованием бензола и диэтилбензолов. Сырьем процесса является выделенный из дистиллята каталитического риформинга технический ксилол с содержанием этилбензола около 20 мас. %. Характерной особенностью данного процесса является выделение этилбензола из свежего сырья (остаточное содержание этилбензола не должно превышать 5 мас. %) [94].

Проиесс Octafining I и Octafining II. Octafining I разработан и коммерциализирован компанией Atlantic Richfield и Engelhard в начале 1960-х годов. Данный процесс проводят на алюмосиликатном катализаторе, содержащем 0.5 мас. % платины, в диапазоне температур 420-485°С и давлении около 2.0 МПа. Для поддержания конверсии температуру реакции постепенно повышают по мере дезактивации катализатора до максимальной температуры около 485°С, затем катализатор регенерируют. В системе циркулирует водородсодержащий газ с соотношением водород : сырье = 10 : 1. Исходное сырье процесса - смесь ароматических углеводородов С-8. Основные реакции, протекающие при Octafining-процессе: изомеризация ароматических и нафтеновых углеводородов, гидрирование ароматических углеводородов, дегидрирование нафтеновых углеводородов, диспропорционирование и деалкилирование ароматических углеводородов и гидрокрекинг насыщенных углеводородов. Последние три реакции являются нежелательными, так как приводят к снижению выхода целевых продуктов. Содержание этилбензола в сырье не нормируется, потому что в ходе процесса он на 60-70% превращается в ксилолы. Однако с повышением концентрации этилбензола в сырье увеличивается расход водорода и степень закоксованности катализатора. Несмотря на отличные показатели процесса, компания приняла решение усовершенствовать используемый катализатор, в результате чего был разработан платиносодержащий катализатор второго поколения О-750 на основе смеси оксида алюминия и H-MOR. Этот катализатор, наряду с рядом других усовершенствований процесса, составляет основу процесса Octafining II. Продолжительность цикла работы нового катализатора обычно превышает 3 года [94].

Процесс Isomar: Процесс компании UOP проводят на платиносодержащем катализаторе I-210 при давлении 1.68 МПа, температуре 388°С при циркуляции водородсодержащего газа [90, 91]. Катализатор I-210 является усовершенствованной версией I-9 и в отличие от своего предшественника не требует добавления хлора. Характерна особенность процесса - возможность проводить реакции изомеризации ароматических углеводородов в смеси с нафтеновыми углеводородами С-9, содержание которых близко к термодинамически равновесной концентрации. Гидрирование ароматических углеводородов в таких условиях практически не происходит, за исключением незначительного гидрирования легких углеводородов, возникающих в ходе частичной деструкции нафтенов [96]. Важное преимущество данного процесса – возможность осуществления глубокой изомеризации этилбензола, содержание которого в сырье может достигать 40 мас. % [97]. Конверсия этилбензола в ксилолы составляет около 22-25% с потерями ароматических углеводородов С-8 за один проход около 1.2-1.5%.

Процесс Isolene. Процесс изомеризации ксилолов Isolene осуществляется при 1–3 МПа и температуре 250–500°С. В зависимости от используемого катализатора различают два типа процесса: не содержащий благородного металла Isolene-1 и Isolene-2 – на основе платино-содержащего катализатора. Процесс изомеризации может быть направлен на получение как *n*-, так и *о*-ксилола. При использовании катализатора Isolene-1 этилбензол не изомеризуется и должен быть выделен из смеси в виде товарного продукта. В присутствии катализатора Isolene-2 основная часть этилбензола, находящегося в сырье, превращается в ксилолы [98].

Компания Exxon Mobil внедрила несколько процессов изомеризации ксилолов, основанных на использовании в качестве катализатора цеолита типа ZSM-5 [90, 99].

Процесс MLPI протекает при низком давлении и не использует водород. В данном процессе этилбензол превращается в бензол и диэтилбензол через диспропорционирование. В качестве катализатора используется цеолит ZSM-5 со связующим на основе оксида алюминия. Температура начала работы 290–380°С при давлении 0.27 МПа. Конверсия этилбензола составляет около 25–40% в зависимости от условий реакции при потерях ксилола 2.5–4%.

Второй процесс фирмы Mobil – MVPI представляет собой парофазную изомеризацию. Катализатор, используемый в этом процессе, состоит из Ni–H-ZSM-5 и оксида алюминия. Температура

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КСИЛОЛОВ

Название завода, компания- владелец	Мощность, загрузка (2020 г.)	Используемый технологический процесс	Ссылка
«Башнефть-Уфанефтехим»	Проектная мощность по производству	Isomar (UOP, CIIIA)	[100–103]
(ОАО «Роснефть»),	параксилола 165 тыс. тонн в год, в 2020 г.		
	мощность увеличена до 260 тыс. тонн в год.		
«Омский НПЗ»	Комплекс производства ароматических	Isomar (UOP, CIIIA)	[104, 105]
(ПАО «Газпромнефть»)	углеводородов загружен почти полностью,		
	проектная мощность установки 60 тыс. тонн		
	параксилола в год		
ООО «ПО «Киришинефте-	Проектная мощность установки 165 тыс. тонн	Octafining (Engelhard	[106]
оргсинтез»	параксилола в год	Industries и Atlantic	
		Richfield, CША)	

Таблица 8. Описание мощностей отечественных заводов, производящих *п*-ксилол

проведения процесса 315-370°C, давление обычно составляет 1.48 МПа, мольное соотношение H_2 : сырье около 6 : 1.

Процесс высокотемпературной изомеризации (MHAI) использует платиносодержащий катализатор на основе цеолита ZSM-5 для изомеризации ксилолов и деалкилирования этилбензола до бензола и этилена. Этот процесс особенно подходит для сырья, содержащего алифатические соединения С-8+, поскольку используемый катализатор способен крекировать их до легких парафинов. Реакция происходит в паровой фазе с образованием *п*-ксилола в количестве, немного превышающем равновесное (102-104%). Конверсия этилбензола составляет около 40-65%, потери ксилолов - около 2%. Условия реакции: температура 427-460°С, давление 1.48-1.82 МПа и мольное соотношение H₂: сырье 1.5–2: 1. По сравнению с МVPI, процесс МНАІ характеризуется более низкими потерями ксилолов и меньшим количеством образующихся тяжелых ароматических углеводородов. В начале 1990-х гг. фирма Mobil коммерциализировала процесс высокоактивной изомеризации (XyMax) [35, 99], отличающийся использованием системы из двух катализаторов. Первый катализатор состоит из благородного металла (предпочтительно платины), нанесенного на цеолит ZSM-5 с размером кристаллов не менее 1 микрона. Основная функция этого катализатора – гидродеалкилирование этилбензола до бензола и этана. Второй катализатор состоит также из благородного металла (платина) на цеолите ZSM-5, но имеющем размер кристал-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

лов менее 1 микрона. Основная функция второго катализатора – изомеризация ксилолов. Предпочтительные рабочие условия: 400-480°C, 0.45-2.86 МПа, мольное соотношение H₂ : сырье = (1-5) : 1. Для сырья, содержащего 15% этилбензола, степень превращения последнегосоставляет 65% с потерями ксилолов 1.8%. По сравнению с МНАІ, для аналогичной конверсии этилбензола потери ксилола в процессе ХуМах ниже, а конверсия неароматических соединений выше.

В процессах, проводимых под давлением водорода, глубина превращения этилбензола почти в два раза выше, чем в процессах при атмосферном давлении. Кроме того, этилбензол под давлением водорода на бифункциональных катализаторах превращается в ксилолы, а на кислотных – в продукты деалкилирования и диспропорционирования. Поэтому при изомеризации на алюмосиликатном катализаторе этилбензол целесообразно выделять в качестве целевого продукта.

В настоящий момент отечественное производство *n*-ксилола, с использованием газофазной изомеризации под давлением водорода, реализовано на трех нефтеперерабатывающих заводах с использованием исключительно зарубежных технологий и катализаторов (табл. 8). В связи с этим разработка отечественных катализаторов газофазной изомеризации под давлением водорода является актуальной задачей для развития современной нефтехимической отрасли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор многочисленной литературы показал, что катализаторы изомеризации ксилолов должны обеспечивать преимушественное образование *п*-ксилола, а также предотвращать накопление этилбензола за счет его преобразования либо в ксилолы, либо в бензол и легкие углеводороды. Микропористая структура катализатора способствует протеканию мономолекулярной изомеризации ксилолов, а также инициирует деалкилирование этилбензола до бензола. В то же время малый размер пор зачастую ограничивает доступ молекул сырья к активным центрам катализатора и отрицательно сказывается на степени превращения. Повысить доступность активных центров можно за счет применения мезопористых катализаторов, в которых ксилолы, напротив, подвергаются бимолекулярной изомеризации, предполагающей возникновение крупных интермедиатов. Наиболее перспективным подходом считается объединение свойств микро- и мезопористых материалов и создание так называемых иерархических носителей, обеспечивающих одновременно высокие значения конверсии сырья и высокую селективность по бензолу и пара-ксилолу за счет протекания обоих маршрутов изомеризации. Помимо структуры носителя, необходимо учитывать соотношение активных кислотных центров, природа и сила которых также оказывают влияние на механизм изомеризации.

Наиболее перспективными методами повышения эффективности катализатора являются:

 деалюминирование-десилилирование с помощью щелочной/кислотной обработки, обеспечивающих формирование мезопор и повышение кислотности катализатора;

 – создание иерархических материалов с контролируемой системой микро-/мезопор за счет объединения материалов с разными размерами пор, что позволяет контролировать кислотность и направлять реакцию изомеризации;

– введение в носитель благородных (Pt, Pd) и неблагородных (Fe, Zn) металлов, оптимизирующих кислотные характеристики, снижающих скорость дезактивации катализатора;

 – силилирование внешней поверхности цеолита оксидом кремния (SiO₂), позволяющее снизить реакционную способность поверхностных активных центров. Промышленное производство *n*-ксилола в данный момент реализовано на трёх российских НПЗ с применением зарубежных технологий Isomar и Octafining.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Демихова Наталия Руслановна, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0492-4094

Рубцова Мария Игоревна, инженер, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3048-8495

Глотов Александр Павлович, к.х.н., зав. лаб., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2877-0395

Винокуров Владимир Арнольдович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0570-6577

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Robert P.D., Meyers A. Handbook of Petroleum Refining Processes, 4th ed. New York: McGraw-Hill Education, 2016. P. 894.
- Alario F., Guisnet M. Para-xylene manufacturing: catalytic reactions and processes. In "Zeolites for Cleaner Technologies". London: Imperial College Press, 2002. P. 189–207.
- Guillon E., Lacombe S., Sozinho T., Magnoux P., Gnep S., Moreau P., Guisnet M. How to improve the selectivity of zeolitic catalysts in C8 aromatic cut isomerization // Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP. 2009. V. 64. № 6. P. 731–744. https://doi.org/10.2516/ ogst/2009030
- Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Vinokurov V., Ivanov E., Glotov A. Manganese and Cobalt doped hierarchical mesoporous halloysite-based catalysts for selective oxidation of *p*-xylene to terephthalic acid // Catalysts. 2020. V. 10. № 1. P. 7–22. https://doi.org/10.3390/ catal10010007
- Glotov A., Stavitskaya A., Chudakov Y., Ivanov E., Huang W., Vinokurov V., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E., Lvov Y. Mesoporous metal catalysts templated on clay nanotubes // Bulletin of the Chem.

Soc. of Japan. 2019. V. 92. № 1. P. 61–69. https://doi. org/10.1246/bcsj.2018020

- Naranov E., Dement'ev K., Gerzeliev I., Kolesnichenko N., Roldugina E., Maksimov A. The role of zeolite catalysis in modern petroleum refining: contribution from domestic technologies // Petrol. Chemistry, 2019. V. 59. № 3. P. 247–261. https://doi.org/10.1134/ S096554411903010
- Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Y. Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // Chem. Soc. Reviews. 2021. V. 50. P. 9240– 9277. https://doi.org/10.1039/d1cs00502b
- Gonçalves J.C., Rodrigues A.E. Industrial xylene/ethylbenzene isomerization unit using a radial-flow reactor and EUO-type zeolite // Chem. Engineering & Technology. 2013. V. 36. № 10. P. 1658–1664. https://doi. org/10.1002/ceat.201300181
- 9. Jajko G., Tarach K., Góra-Marek K., Kozyra P., Piskorz W. Toward the mechanism of o-xylene isomerization in selected zeolites of different Si/Al ratios and channel sizes–experiment corroborated by periodic DFT + D simulations // J. of Physic. Chemistry C. 2021. V. 125. № 19. P. 10334–10348. https://doi.org/10.1021/ acs.jpcc.1c01307
- Qu G. Opportunities and developments in para-xylene production. 2014. China PX Development Forum, UOP: Beijing, China (2014). P. 275
- Farshadi M., Falamaki C. Ethylbenzene disproportionation and *p*-xylene selectivity enhancement in xylene isomerization using high crystallinity desilicated H-ZSM-5 // Chinese J. of Chem. Engineering, 2018. V. 26. № 1. P. 116–126. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.03.023
- Wittcoff H.A., Reuben B.G., Plotkin J.S. Industrial organic chemicals. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. 848 p.
- Wei W. Advance in and development of aromatics production technologies for an aromatics complex // Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2015. V. 31. № 2. P. 275–281. https://doi.org/10.3969/j. issn.1001-8719.2015.02.008
- Приказ Министерства энергетики РФ от 28 декабря 2017 г. № 1243 «О внесении изменений в приказ Минэнерго России от 01.03.2012 № 79» Available from: https://www.garant.ru/products/ipo/ prime/doc/71763574/.
- Franck H.G., Stadelhofer J.W. Industrial aromatic chemistry: raw materials processes products. New York: Springer Science & Business Media, 2012. P. 99–130.
- 16. *Alario F., Barraque M., Marcilly C.* Genie des Procedes. Paris: Techniques de Tlngenieur, 1996. P. 189.
- 17. John H., Neubauer H., Birke P. Zeolite containing catalysts for the conversion of C8-aromatics fractions //

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

Catalysis today, 1999. V. 49. № 1–3. P. 211–220. https:// doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00426-X

- Balasamy R., Odedairo T., Al-Khattaf S. Unique catalytic performance of mesoporous molecular sieves containing zeolite units in transformation of *m*-xylene // Applied Catalysis A: General. 2011. V. 409. № 1. P. 223–233. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.007
- Al-Shammari A., Akhtar M.N., Odedairo T., Tukur N.M., Al-Khattaf S. Kinetic studies of xylene transformation reactions over ZSM-5 zeolite // Arabian J. for Science and Engineering. 2014. V. 39. № 5. P. 3423–3440
- 20. *Suslick K.S.* Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. New York : John Wiley & Sons, 2000. P. 635
- Shi Q., Gonçalves J.C., Ferreira A.F., Plaza M.G., Rodrigues A.E. Xylene isomerization side reactions over Beta zeolite: Disproportionation and transalkylation of C8 aromatics and toluene // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 562. P. 198–205. https://doi. org/10.1016/j.apcata.2018.06.011
- 22. Morin S., Ayrault P., El Mouahid S., Gnep N., Guisnet M. Particular selectivity of *m*-xylene isomerization over MCM-41 mesoporous aluminosilicates // Applied Catalysis A: General. 1997. V. 159. № 2. P. 317–331. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00057-4
- Almulla F.M., Ali S.A., Aldossary M.R., Alnaimi E.I., bin Jumah A., Garforth A.A. Transalkylation of 1,2,4-trimethylbenzene with toluene over large pore zeolites: role of pore structure and acidity // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 608. P. 117886–117897. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117886
- 24. Li Y., Wang H., Dong M., Li J., Qin Z., Wang J., Fan W. Effect of zeolite pore structure on the diffusion and catalytic behaviors in the transalkylation of toluene with 1,2,4-trimethylbenzene // RSC Advances. 2015. V. 5. № 81. P. 66301–66310. https://doi.org/10.1039/C5RA09236A
- Cha S.H., Hong S.B. Reaction intermediates and mechanism of the zeolite-catalyzed transalkylation of 1,2,4-trimethylbenzene with toluene // J. of Catalysis. 2018. V. 357. P. 1–11. https://doi.org/10.1016/j. jcat.2017.10.015
- Guisnet M., Gnep N. Morin S. Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. V. 35. P. 47–59. https:// doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00207-3
- Glotov A., Demikhova N., Rubtsova M., Melnikov D., Tsaplin D., Gushchin P., Egazar 'yants S., Maximov A., Karakhanov E., Vinokurov V. Bizeolite Pt/ZSM-5: ZSM-12/Al₂O₃ catalyst for hydroisomerization of C-8 fraction with various ethylbenzene content // Catalysis today. 2021. V. 378. № 1. P. 83–95. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2021.02.008

- Toch K., Thybaut J., Vandegehuchte B., Narasimhan C., Domokos L., Marin G. A single-event microkinetic model for "ethylbenzene dealkylation/xylene isomerization" on Pt/H-ZSM-5 zeolite catalyst // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 425. P. 130–144. https:// doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.011
- 29. Farahani S.H., Falamaki C., Alavi S.M. Kinetic modeling of the ethylbenzene/xylene isomerization reaction over HZSM-5 zeolites revisited // Int. J. of Chem. Kinetics. 2020. V. 52. № 6. P. 368–377. https://doi. org/10.1002/kin.21356
- Hsu Y, Lee T., Hu H. Isomerization of ethylbenzene and m-xylene on zeolites // Industrial & engineering chemistry research. 1988. V. 27. № 6. P. 942–947. https://doi. org/10.1021/ie00078a008
- Karge H., Ladebeck J., Sarbak Z., Hatada K. Conversion of alkylbenzenes over zeolite catalysts. I. Dealkylation and disproportionation of ethylbenzene over mordenites // Zeolites. 1982. V. 2. № 2. P. 94–102. https://doi. org/10.1016/S0144-2449(82)80008-0
- Moreau F., Moreau P., Gnep N.-S., Magnoux P., Lacombe S., Guisnet M. Ethylbenzene isomerization over bifunctional platinum alumina–EUO catalysts: Location of the active sites // Microporous and Mesoporous Materials. 2006. V. 90. № 1–3. P. 327–338. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.032
- Glotov A., Roldugina E., Artemova M., Smirnova E., Demikhova N., Stytsenko V., Egazar'yants S., Maksimov A., Vinokurov V. Isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes // Russ. J. of Appl. Chemistry. 2018. V. 91. № 8. P. 1353–1362. https://doi.org/10.1134/ S1070427218080141
- Guisnet M. "Ideal" bifunctional catalysis over Pt-acid zeolites // Catalysis today. 2013. V. 218. P. 123–134. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.028
- 35. *Cannella W.J.* Xylenes and ethylbenzene. In "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology". New York: John Wiley & Sons, 2000. P. 141–149.
- Marcilly C. Acido-basic catalysis: application to refining and petrochemistry. Ed. Technip, 2006. 423 p.
- Marcilly C.R. Where and how shape selectivity of molecular sieves operates in refining and petrochemistry catalytic processes // Topics in Catalysis. 2000. V. 13. № 4. P. 357–366. https://doi.org/10.1023/A:1009007021975
- Weitkamp J., Raichle A., Traa Y., Rupp M., Fuder F. Direct conversion of aromatics into a synthetic steamcracker feed using bifunctional zeolite catalysts // Chem. Communications. 2000. V. 13. P. 1133–1134. https://doi. org/10.1039/B003422N
- Groen J.C., Peffer L.A.A., Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J. Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a

pore-directing agent // Chemistry – A European J. 2005. V. 11. № 17. P. 4983–4994. https://doi.org/10.1002/ chem.200500045

- 40. Martens J., Perez-Pariente J., Sastre E., Corma A., Jacobs P. Isomerization and disproportionation of m-xylene: selectivities induced by the void structure of the zeolite framework // Applied catalysis, 1988. V. 45. № 1. P. 85–101. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82395-7
- 41. Sastre G., Raj N., Catlow C.R.A., Roque-Malherbe R., Corma A. Selective diffusion of C8 aromatics in a 10 and 12 MR zeolite. A molecular dynamics study // J. of Physic. Chemistry B. 1998. V. 102. № 17. P. 3198–3209. https://doi.org/10.1021/jp980053r
- 42. Byun Y., Jo D., Shin D.N., Hong S.B. Theoretical investigation of the isomerization and disproportionation of m-xylene over medium-pore zeolites with different framework topologies // ACS Catalysis. 2014. V. 4. № 6. P. 1764–1776. https://doi.org/10.1021/cs500186y
- Corma A., Costa-Vaya V., Díaz-Cabañas M. Llopis F. Influence of pore-volume topology of zeolite ITQ-7 in alkylation and isomerization of aromatic compounds // J. of Catalysis. 2002. V. 207. № 1. P. 46–56. https://doi. org/10.1006/jcat.2002.3507
- Gonçalves J.C., Ferreira A.F., Rodrigues A.E. Minimum cross diameter for C6–C10 aromatic compounds // Chem. Engineering & Technology. 2019. V. 42. № 5. P. 1169–1173. https://doi.org/10.1002/ceat.201800406
- 45. Goląbek K., Tarach K.A., Góra-Marek K. Standard and rapid scan infrared spectroscopic studies of o-xylene transformations in terms of pore arrangement of 10-ring zeolites-2D COS analysis // Dalton Transactions. 2017. V. 46. № 30. P. 9934–9950. https://doi.org/10.1039/C7DT00644F
- 46. *Yuan W., Lin Y.S., Yang W.* Molecular sieving MFI-type zeolite membranes for pervaporation separation of xylene isomers // J. of the Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 15. P. 4776–4777. https://doi.org/10.1021/ja031653t
- Goląbek K., Tarach K.A., Góra-Marek K. Xylenes transformation over zeolites ZSM-5 ruled by acidic properties // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. V. 192. P. 361–367. https://doi. org/10.1016/j.saa.2017.11.028
- 48. Nguyen, Q.P., Nguyen K.T., Nguyen T.A., Tetsuo F. Overcome the equilibrium limitation in para-xylene production by using reactive distillation method // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. V. 778. № 1. P. 012047–012064. https://doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012047
- Min H.-K., Cha S.H., Hong S.B. Mechanistic insights into the zeolite-catalyzed isomerization and disproportionation of *m*-xylene // ACS Catalysis. 2012. V. 2. № 6. P. 971–981. https://doi.org/10.1021/cs300127w

- Tukur N.M., Al-Khattaf S. Comparison studies of xylene isomerization and disproportionation reactions between SSZ-33, TNU-9, mordenite and ZSM-5 zeolite catalysts // Chem. Engineering J. 2011. V. 166. № 1. P. 348–357. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.004
- Llopis F.J., Sastre G., Corma A. Isomerization and disproportionation of *m*-xylene in a zeolite with 9-and 10-membered ring pores: Molecular dynamics and catalytic studies // J. of Catalysis. 2006. V. 242. № 1. P. 195–206. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.034
- Olson D., Haag W. Structure-Selectivity Relationship in Xylene Isomerization and Selective Toluene Disproportionation // ACS Symp. Series. 1984. V. 248. P. 275. https://doi.org/10.1021/bk-1984-0248.ch014
- Glotov A., Artemova M., Demikhova N., Smirnova E., Ivanov E., Gushchin P., Egazar'yants S., Vinokurov V. A study of platinum catalysts based on ordered Al– MCM-41 aluminosilicate and natural halloysite nanotubes in xylene isomerization // Petrol. Chemistry. 2019.
 V. 59. № 11. P. 1226–1234. https://doi.org/10.1134/ S0965544119110033
- 54. Serrano D.P., García R.A., Vicente G., Linares M., Procházková D., Čejka J. Acidic and catalytic properties of hierarchical zeolites and hybrid ordered mesoporous materials assembled from MFI protozeolitic units // J. of Catalysis. 2011. V. 279. № 2. P. 366–380. https://doi. org/10.1016/j.jcat.2011.02.007
- 55. Glotov A., Vutolkina A., Artemova M., Demikhova N., Smirnova E., Roldugina E., Stavitskaya A., Ivanov E., Egazar'yants S., Vinokurov V. Micro-mesoporous MCM-41/ZSM-5 supported Pt and Pd catalysts for hydroisomerization of C-8 aromatic fraction // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 603. № 1. P. 117764–117777. https:// doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117764
- 56. Bauer F., Bilz E., Freyer A. C-14 studies in xylene isomerization on modified HZSM-5 // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 289. № 1. P. 2–9. https:// doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.008
- 57. Zheng S., Jentys A., Lercher J.A. Xylene isomerization with surface-modified HZSM-5 zeolite catalysts: An in situ IR study // J. of Catalysis. 2006. V. 241. № 2. P. 304–311. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.04.026
- Al-Khattaf S., Ali S.A., Aitani A.M., Žilková N., Kubička D., Čejka J. Recent advances in reactions of alkylbenzenes over novel zeolites: the effects of zeolite structure and morphology // Catalysis Rev. 2014. V. 56. № 4. P. 333– 402. https://doi.org/10.1080/01614940.2014.946846
- 59. Chaida-Chenni F.Z., Belhadj F., Grande Casas M.S., Márquez-Álvarez C., Hamacha R., Bengueddach A., Pérez-Pariente J. Synthesis of mesoporous-zeolite materials using Beta zeolite nanoparticles as precursors and their catalytic performance in m-xylene isomerization and disproportionation // Applied Catalysis A: General.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

2018. V. 568. P. 148–156. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.10.005

- Pérez-Ramírez J., Christensen C.H., Egeblad K., Christensen C.H., Groen J.C. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design // Chem. Soc. Rev. 2008.
 V. 37. № 11. P. 2530–2542. https://doi.org/ 10.1039/ B809030K
- Roldugina E., Glotov A., Isakov A., Maksimov A., Vinokurov V., Karakhanov E. Ruthenium catalysts on ZSM-5/MCM-41 micro-mesoporous support for hydrodeoxygenation of guaiacol in the presence of water // Russ. J. of Appl. Chemistry, 2019. V. 92. № 8. P. 1170–1178. https://doi.org/10.1134/S1070427219080172
- Naranov E., Golubev O., Guseva A., Nikulshin P., Maksimov A., Karakhanov E. Hydrotreating of middle-distillate fraction on sulfide catalysts containing crystal-line porous aluminosilicates // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 12. P. 1151–1155. https://doi.org/10.1134/S0965544117060226
- Liu Y., Zhou X., Pang X., Jin Y., Meng X., Zheng X., Gao X., Xiao F.S. Improved para-xylene selectivity in metaxylene isomerization over ZSM-5 crystals with relatively long b-axis length // ChemCatChem. 2013. V. 5. № 6. P. 1517–1523. https://doi.org/10.1002/cctc.201200691
- 64. *Zhou J., Liu Z., Li L., Wang Y., Gao H., Yang W., Xie Z., Tang Y.* Hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with increased external surface acid sites and high catalytic performance in *o*-xylene isomerization // Chinese J. of Catalysis. 2013. V. 34. № 7. P. 1429–1433. https://doi. org/10.1016/S1872-2067(12)60602-0
- 65. Lv J., Hua Z., Zhou J., Liu Z., Guo H., Shi H. Surface-passivated hierarchically structured ZSM5 zeolites: High-performance shape-selective catalysts for paraxylene production // ChemCatChem, 2018. V. 10. № 10. P. 2278–2284. https://doi.org/10.1002/cctc.201800044
- Hao H., Chang Y., Yu W., Lou L.-L., Liu S. Hierarchical porous MCM-68 zeolites: synthesis, characterization and catalytic performance in *m*-xylene isomerizatio // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 263. P. 135– 141. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.009
- 67. Sun H., Peng P., Wang Y., Li C., Subhan F., Bai P., Xing W., Zhang Z., Liu Z., Yan Z. Preparation, scale-up and application of meso-ZSM-5 zeolite by sequential desilication–dealumination // J. of Porous Materials. 2017. V. 24. № 6. P. 1513–1525. https://doi.org/10.1007/ s10934-017-0391-4
- Fernandez C., Stan I., Gilson J.P., Thomas K., Vicente A., Bonilla A., Pérez-Ramírez J. Hierarchical ZSM-5 zeolites in shape-selective xylene isomerization: role of mesoporosity and acid site speciation // Chemistry – A European J. 2010. V. 16. № 21. P. 6224–6233. https://doi. org/10.1002/chem.200903426

- 69. Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Vatsouro I.M., Maximov A.L. The mechanism of promoter-induced zeolite nanosheet crystallization under hydrothermal and microwave irradiation conditions // Inorganic Chemistry Frontiers. 2020. V. 7. № 6. P. 1400–1410. https://doi. org/10.1039/d0qi00012d
- Guisnet M., Pinard L. Characterization of acid-base catalysts through model reactions // Catalysis Reviews. 2018. V. 60. № 3. P. 337–436. https://doi.org/10.1080/0 1614940.2018.144668
- Vinek H., Lercher J.A. Production and reactions of xylenes over H-ZSM5 // J. of Molecular Catalysis. 1991.
 V. 64. № 1. P. 23–39. https://doi.org/10.1016/0304-5102(91)85125-L
- 72. Šponer J. E., Šponer J., Čejka J. Ab initio quantum chemical study on the zeolite catalyzed transformations of para-xylene //Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 2001. V. 540. № 1–3. P. 145–152. https:// doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00732-6
- Jones C.W., Zones S.I., Davis M.E. m-Xylene reactions over zeolites with unidimensional pore systems // Applied Catalysis A: General, 1999. V. 181. № 2. P. 289– 303. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00401-3
- 74. Corma A., Fornes V., Navarro M., Perezpariente J. Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates // J. of Catalysis. 1994. V. 148. № 2. P. 569–574. https:// doi.org/10.1006/jcat.1994.1243
- Rasouli M., Atashi H., Mohebbi-Kalhori D., Yaghobi N. Bifunctional Pt/Fe-ZSM-5 catalyst for xylene isomerization // J. of the Taiwan Institute of Chem. Engineers. 2017. V. 78. P. 438–446. https://doi.org/10.1016/j. jtice.2017.05.018
- 76. Rasouli M., Yaghobi N. Synthesis and characterization of platinum impregnated Zn-ZSM5 nanocatalysts for xylene isomerization reactions // Catalysis Letters. 2018.
 V. 148. № 8. P. 2325–2336. https://doi.org/10.1007/s10562-018-2439-8
- 77. Inagaki S., Sato K., Hayashi S., Tatami J., Kubota Y., Wakihara T. Mechanochemical Approach for Selective Deactivation of External Surface Acidity of ZSM-5 Zeolite Catalyst // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. V. 7. № 8. P. 4488–4493. https://doi.org/10.1021/ am507982n
- Bauer F., Chen W.-H., Zhao Q., Freyer A., Liu S.-B. Improvement of coke-induced selectivation of H-ZSM-5 during xylene isomerization // Microporous and Mesoporous Materials. 2001. V. 47. P. 67–77. https://doi. org/10.1016/S1387-1811(01)00318-3
- Tsai T.-C., Wang I., Huang C.-K., Liu S.-D. Study on ethylbenzene and xylene conversion over modified ZSM-5 // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 321. № 2. P. 125–134. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.041

- Vinogradov N., Rubtsova M., Glotov A., Tochilin N., Vinokurov V., Pimerzin A. Hydroconversion of n-hexadecane on zeolite-containing sulfide-based catalysts: Influence of nitrogen impurity in the feedstock on the hydroisomerization selectivity // Petrol. Chemistry. 2021, V. 61. P. 739–747. https://doi.org/10.1134/ S0965544121070057
- Pimerzin A., Savinov A., Vutolkina A., Makova A., Glotov A., Vinokurov V. Transition metal sulfides-and noble metal-based catalysts for n-hexadecane hydroisomerization: a study of poisons tolerance // Catalysts, 2020. V. 10. № 6. P. 594–610. https://doi.org/10.3390/catal10060594
- Silva J.M., Ribeiro M.F., Ribeiro F.R.a., Benazzi E., Guisnet M. Transformation of an ethylbenzene-oxylene mixture on HMOR and Pt-HMOR catalysts. Comparison with ZSM-5 catalysts // Applied Catalysis A: General. 1995. V. 125. № 1. P. 15–27. https://doi. org/10.1016/0926-860X(94)00259-2
- 83. Rane S.J., Satyanarayana C., Chakrabarty D. Shape selective catalysis by ZSM-35 zeolites: Disproportionation of ethylbenzene and isomerization of *m*-xylene // Applied catalysis. 1991. V. 69. № 1. P. 177–186. https:// doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83300-X
- 84. Hu C., Li J., Jia W., Liu M., Hao Z., Zhu Z. Influence of metallic modification on ethylbenzene dealkylation over ZSM-5 zeolites // Chinese Journal of Chemistry. 2015. V. 33. № 2. P. 247–252. https://doi.org/10.1002/ cjoc.201400677
- Huang S., Zhang C., He H. Complete oxidation of o-xylene over Pd/Al₂O₃ catalyst at low temperature // Catalysis today. 2008. V. 139. № 1. P. 15–23. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2008.08.020
- Meyers R.A. Handbook of petroleum refining processes. New York: McGraw-Hill Education, 2016. P. 698
- 87. *Qian S.* New Processes and Adsorbents for *p*-Xylene production // Dissert. presented to Faculdade de Engenharia da Universidade do Portofor the degree of PhD in Chemical and Biological Engineering. 2019. 264 p.
- Silva J.C.G. Hybrid Separations and adsorption/reaction processes: the case of isomerization/separation of xylenes. In PhD dissertation. Porto: Editor. 2015. P. 204.
- 89. Arpe H.J., Hawkins S. Industrial Organic Chemistry. New York: Wiley. 2010. 207 p.
- 90. Shi Q., Gonçalves J.C., Ferreira A.F.P., Rodrigues A.E. A Review of Advances in Production and Separation of Xylene Isomers // Chem. Engineering and Processing – Process Intensification. 2021. V. 169. P. 108603–108614. https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108603
- 91. *Silady P.J.* UOP Isomar Process. Handbook of Petroleum Refining Processes. 2004. P. 3246.
- 92. Ohayon D., Le Van Mao R., Ciaravino D., Hazel H.,

Cochennec A., Rolland N. Methods for pore size engineering in ZSM-5 zeolite // Applied Catalysis A: General. 2001. V. 217. № 1–2. P. 241–251. https://doi. org/10.1016/S0926-860X(01)00611-1

- 93. Хавкин В.А., Капустин В.М., Комбинирование процессов переработки нефти // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2015. V. 8. № 1. Р. 9–13
- 94. Kulprathipanja S., Rekoske J.E., Wei D., Slone R.V., Pham T., Liu C. Modern petrochemical technology: methods, manufacturing and applications. John Wiley & Sons, 2021. 269 p.
- Deshayes A.L., Miró E.E., Horowitz G.I. Xylene isomerization in a membrane reactor: Part II. Simulation of an industrial reactor // Chem. Engineering J. 2006. V. 122. № 3. P. 149–157. https://doi.org/10.1016/j. cej.2006.06.010
- Wantanachaisaeng P., O'Neil K. Capturing opportunities for para-xylene production. UOP LLC, Des Plaines, IL, USA, 2007. 16 p
- 97. Santos K., Neto A.D., Moura M., Dantas T.C. Separation of xylene isomers through adsorption on microporous materials: a review // Brazilian J. of Petroleum and gas. 2011. V. 5. № 4. P. 103–115. https://doi.org/10.5419/bjpg2011-0024
- Gilson J.-P., Guisnet M. Zeolites for cleaner technologies // Singapore: World Scientific, 2002. 176 p.
- 99. *Mohr G.* XyMax (sm): ExxonMobil's State-of-the-art Xylenes Isomerization Technology. USA:American

Institute of Chemical Engineers, 2002. P. 103.

- Официальный сайт ПАО Сибур Холдинг. В 2018 г. «ПОЛИЭФ» выпустил рекордный объем ПЭТ. Available from: https://www.sibur.ru/polief/press-center/ news/v-2018-godu-polief-vypustil-rekordnyy-obempet/.
- 101. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 28 февраля 2019 г. № 348-р «Об утверждении плана мероприятий (дорожной карты) по развитию нефтегазохимического комплекса в РФ до 2025 г.» (вместе с «Планом мероприятий («дорожной картой) по развитию нефтегазохимического комплекса в РФ на период до 2025 г.»). Available from: http://static.government. ru/media/files/6JYMjf310u2AR6d9uK3ALBRA0z-BxLc35.pdf.
- Информационное агентство «Девон» Available from: http://iadevon.ru/news/chemistry/% c2%abufaneftehim%c2%bb_v_poltora_raza_uvelichit_proizvodstvo_paraksilola-4390/.
- 103. Мустафина Э.М. Становление и развитие основных нефтехимических производств АО «Уфанефтехим», Уфа: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т, 2006.
- 104. AO "Газпромнефть-Омский НПЗ". [cited дата обращения 10.08.2021; Available from: https://pronpz.ru/neftepererabatyvayushchie-zavody/onpz.html.
- 105. Кубатова Е.Ю. Комплекс по производству ароматических углеводородов. Б.О.С. ОПЭК, 2013: Омск. 40 с.
- 106. *Xylene Isomerization*. Available from: https://nefthim. com/manual/xylene-isomerization/.