

УДК 544.478.42

## МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ДЕАЛЮМИНИРОВАННЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА ДЛЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКОЙ ФРАКЦИИ С-8

© 2021 г. Н. Р. Демихова<sup>1</sup>, \*, С. С. Боев<sup>1</sup>, М. В. Решетина<sup>1</sup>, К. А. Чередниченко<sup>1</sup>, В. А. Винокуров<sup>1</sup>, А. П. Глютов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский пр., 65/1, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: natashademihova@gmail.com

Поступила в редакцию 10.09.2021 г.

После доработки 12.10.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Получен и исследован микро-мезопористый композит, состоящий из цеолита типа ZSM-5 и алюмосиликатных нанотрубок галлуазита, прошедших предварительную обработку серной кислотой. Текстурные и структурные характеристики композита, носителя и катализатора на его основе изучены методами просвечивающей электронной микроскопии, элементного рентгенофлуоресцентного анализа, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака. Исследованы активность и селективность Pt-содержащего катализатора на основе полученного композитного материала в изомеризации ароматической фракции С-8. Проведено сравнение результатов, полученных в процессе с использованием микро-мезопористого катализатора и промышленного образца при варьировании условий процесса (температура, объемная скорость подачи сырья). Установлено, что микро-мезопористый катализатор Pt/ZSM-5+T-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивает количественное превращение этилбензола и повышенное содержание *пара*-изомера в смеси ксилолов при 360°C, объемной скорости подачи сырья = 6 ч<sup>-1</sup>, давлении водорода 1.0 МПа и соотношении Н<sub>2</sub>/сырье = 1200 нл/л по сравнению с промышленным аналогом.

**Ключевые слова:** галлуазит, алюмосиликаты, цеолит ZSM-5, микро-мезопористые материалы, изомеризация, *пара*-ксилол, этилбензол

**DOI:** 10.56304/S2414215821020039

Основная часть ароматической фракции С-8, полученной в процессе реформинга, идет на переработку с целью извлечения *пара*- и *орто*-ксилолов, поскольку они являются важнейшими полупродуктами нефтехимической промышленности [1–3]. *Пара*-ксилол – наиболее предпочтительный изомер ксилола, использующийся в качестве сырья для производства полиэтилентерефталата, который в свою очередь используется для получения полиэфирного волокна, пленок и смол [4]. Усовершенствование процессов, связанных с получением *пара*-ксилола из ароматической фракции С-8, содержащей изомеры ксилолов и этилбензол, – актуальная задача.

Традиционно изомеризацию ароматической фракции С-8 проводят с использованием бифункциональных катализаторов, содержащих гидро/дегидрирующий металл и кислотный носитель, структурные особенности пористой системы которого определяют механизм протекания изомеризации: мономолекулярный (изоме-

ризация метильной группы, протекающая через образование карбокатиона) и бимолекулярный (диспропорционирование и трансалкилирование) [5, 6]. Мономолекулярный механизм реализуется при наличии стерических ограничений вблизи кислотных центров цеолита, которые ингибируют образование объемных интермедиатов по реакциям диспропорционирования и трансалкилирования. Носитель катализатора с большим диаметром пор в значительной степени способствует протеканию бимолекулярного маршрута изомеризации с образованием бициклических интермедиатов [7].

Катализатор для изомеризации ксилолов и этилбензола должен состоять из цеолитов/алюмосиликатов различной структуры и благородных металлов, чтобы обеспечить полное превращение этилбензола в целевые продукты [8]. Трансформация этилбензола сначала происходит на металлических центрах (гидрирование до этилциклогексена), затем на кислотных центрах

(превращение в диметилциклогексен) и затем снова на металлических центрах (дегидрирование до ксилолов) [6, 9, 10]. Диссоциативная адсорбция водорода на частицах платины позволяет значительно снизить дезактивацию катализатора, обусловленную коксообразованием, а также повысить конверсию этилбензола.

В качестве кислотных компонентов носителей катализаторов изомеризации могут быть использованы различные пористые системы, такие как цеолиты или упорядоченные мезопористые алюмосиликаты [11]. Наиболее предпочтительным является использование цеолита структурного типа MFI, характеризующегося наличием большого числа кислотных центров Бренстеда и обеспечивающего высокую селективность по *para*-изомеру. Этот алюмосиликат имеет 10-кольцевую структуру пор, состоящую из двух перпендикулярно пересекающихся каналов, размеры которых ( $5.1 \times 5.5$  и  $5.1 \times 5.6$  Å) близки к кинетическому диаметру *para*-ксилола ( $5.8$  Å) и значительно меньше, чем у *ortho*- и *meta*-ксилолов ( $6.8$  Å) [12–14]. Однако микропористая структура ZSM-5 препятствует протеканию бимолекулярных превращений из-за возникновения стерических затруднений образования крупных молекул интермедиатов, а также изомеров триметилбензола [15, 16]. Для реализации мономолекулярного и бимолекулярного механизмов требуется наличие более крупных пор, которые могут быть получены путем кислотного или щелочного травления цеолита [17], использования крупнопористых цеолитов типа бета, морденит, ZSM-4 [3, 4, 18–20], а также применения структурированных мезопористых алюмосиликатов [21, 22].

Одно из современных направлений разработки новых катализаторов, характеризующихся низкой себестоимостью – использование природных алюмосиликатов, например, минерала галлуазита [23]. Было показано, что его введение в состав катализатора позволяет направлять процесс по пути межмолекулярной изомеризации [21]. Его свойства как компонента носителей для катализаторов (химический состав, текстурные характеристики) подробно описаны в работах [24–28].

Однако галлуазитные нанотрубки характеризуются достаточно низкой кислотностью ( $\sim 0.2$  ммоль/г), что в целом снижает активность катализатора изомеризации. Решением проблемы, связанной с низкой кислотностью, может стать кислотное травление нанотрубок галлуазита. Помимо повышения количества и силы кислотных центров за счет образования новых связей Si–O–Al–OH этот метод позволяет увеличить внутренний диаметр нанотрубок и удельную площадь поверхности (до  $200$  м<sup>2</sup>/г) [29, 30].

Цель работы – синтез и изучение физико-химических свойств микро-мезопористого композита, состоящего из коммерческого цеолита типа ZSM-5 и алюмосиликатных нанотрубок галлуазита, прошедших предварительную обработку серной кислотой. Исследование характеристик Pt-содержащего катализатора на основе полученного композитного материала в изомеризации ароматической фракции С-8.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композитного материала, носителя и катализатора на его основе, определения их физико-химических характеристик и каталитического испытания использовали следующие реагенты: цеолит H-ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ , CBV 8014, Zeolyst), галлуазит (Halloysite nanoclay, кат. номер 685445, Sigma-Aldrich),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (х.ч., кат. номер 7664-93-9, АО “ЭККОС-1”), бемит (Pural SB, Sasol),  $\text{HNO}_3$  (х.ч., кат. номер 7697-37-2, АО “ЭККОС-1”), полиэтиленгликоль (Mg-3000, кат. номер 25322-68-3, Sigma-Aldrich),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (массовая доля платины не менее 37.68%, ОАО “Аурат”),  $\text{H}_2$  (99.9999%, ООО “НИИ КМ”), Ag (99.9999%, ООО “НИИ КМ”), He (99.9999%, ООО “НИИ КМ”) и дистиллированная вода (дистиллятор ДЭ-10М, ООО “Завод ЭМО”). В качестве сырья для изомеризации использовали ароматическую фракцию риформинга (мас. %: этилбензол 10.0, *para*-ксилол 3.0, *meta*-ксилол 66.1, *ortho*-ксилол 16.1, толуол 0.4 и неароматические углеводороды 4.4). В качестве образца сравнения был использован промышленный Pt-содержащий катализатор на основе цеолита типа пентасил.

Кислотная обработка нанотрубок позволяет избирательно удалять оксид алюминия, который находится на внутренней поверхности галлуазита. Галлуазит обрабатывали 2М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , далее промывали дистиллированной водой до достижения pH = 6–7 [29]. Перед дальнейшими физико-химическими исследованиями деалюминированный галлуазит (Т-ГНТ) прокачивали при  $600^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Носитель катализатора был получен путем смешения деалюминированного галлуазита с коммерческим цеолитом ZSM-5 (массовое соотношение 1 : 1). Связующим был выбран бемит (30 мас. %), который при высокотемпературном разложении обеспечивает образование фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В качестве пептизатора использовали 1М водный раствор  $\text{HNO}_3$ , содержащий 5 мас. % полиэтиленгликоля [31]. Пластичную пасту, полученную при добавлении пептизирующего раствора после выпаривания избыточной влаги, формовали с помощью экструдера через фильеру цилиндрической формы диаметром 2 мм. Полу-

ченный носитель (ZSM-5+T-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) сушили на воздухе 24 ч, а затем в сушильном шкафу в диапазоне температур 80–110°C (с увеличением температуры с шагом 10°C при выдерживании по 2 ч при каждой температуре), после чего прокаливали в муфельной печи при 550°C в токе воздуха в течение 4 ч, размалывали и отбирали фракцию 0.2–0.5 мм.

Нанесение платины на катализатор осуществляли в одну стадию методом пропитки носителя по влагеомкости H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Количество кислоты рассчитывали исходя из того, чтобы содержание платины в катализаторе составило 0.5 мас. %. Полученный образец поэтапно сушили при комнатной температуре, а затем при 60, 65, 85, 120 и 160°C. Перед испытаниями катализатор подвергали восстановлению в токе водорода (10 мл/мин) при ступенчатом повышении температуры от комнатной до 250°C (со скоростью 2°C/мин), выдерживали в течение 1 ч, а затем температуру поднимали до 450°C (скорость нагрева 10°C/мин) и восстанавливали в течение 3 ч. В результате был получен катализатор состава Pt/ZSM-5+T-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Текстурные характеристики исследуемых образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Micromeritics Gemini VII 2390t при температуре 77 К. Измерения проводили после предварительной дегазации образцов при 330°C в течение 4 ч. Удельную площадь поверхности образцов определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (в диапазоне относительных давлений ( $P/P_0$ ) = 0.04–0.25), объем и распределение пор по размерам – по методу Баррета–Джойнера–Халенды из данных десорбционной ветви изотермы. Объем и площадь внутренней поверхности микропор рассчитывали методом *t*-plot.

Структура носителей и катализаторов на их основе была исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL) с разрешением изображения 0.19 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Распределение частиц платины по размерам рассчитывали на основе данных ПЭМ с использованием программного интерфейса Image-Pro Plus 7.0.

Кислотность образцов исследовали методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>) на приборе AutoChem 2950HP (Micromeritics). Образец нагревали в токе азота до 700°C для удаления адсорбированной воды, охлаждали до 60°C, насыщали аммиаком и после удаления физически адсорбированного аммиака проводили анализ в диапазоне температур 100–700°C со скоростью нагрева 10°C/мин и регистрацией сигнала детектором по теплопроводности. Деконволюцию полученной кривой проводили с помощью программного обеспечения Micromeritics. Пики с температурными максима-

ми ниже 300°C относили к кислотным центрам слабой и средней силы, выше 300°C – к сильным.

Элементный состав образцов определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе Thermo Fisher Scientific – ARL Quant'X в вакууме. Обработку результатов производили с помощью метода UniQuant без использования стандарта.

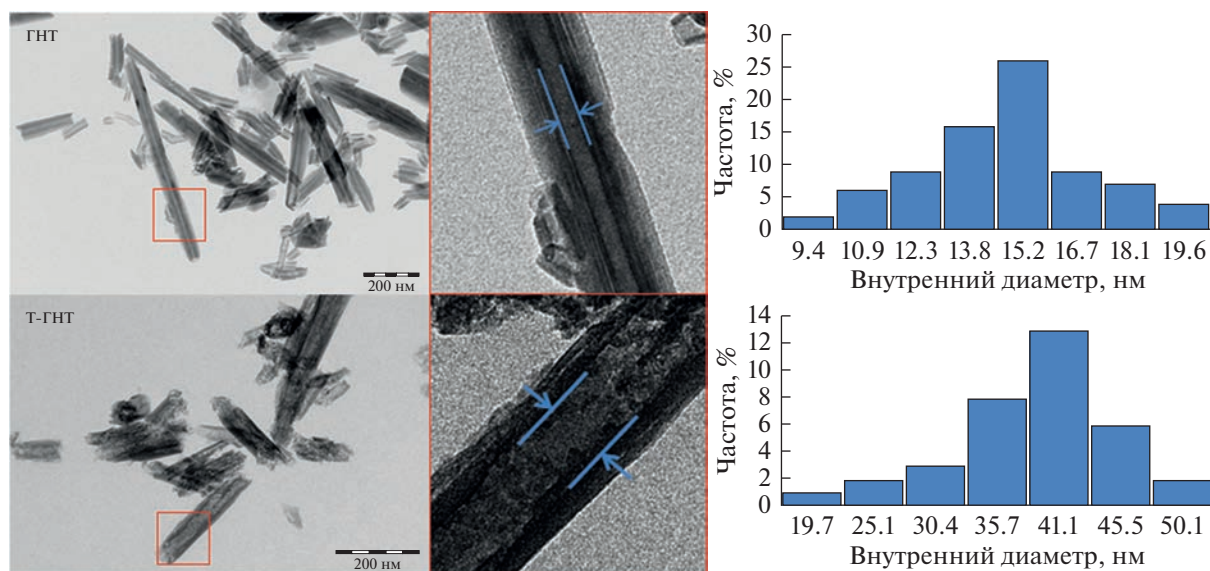
Оценку активности катализаторов проводили на установке проточного типа с закрепленным слоем катализатора (УлКат-1, ООО “Унисит”) (объем катализатора 5 мл) при следующих условиях: диапазон температур – 360–420°C с шагом 20°C, давление водорода – 1.0 МПа, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) – 4–6 ч<sup>-1</sup>, соотношение H<sub>2</sub> / сырье – 1200 нл/л.

Количественный анализ жидких продуктов изомеризации проводили на газожидкостном хроматографе “Хромос GX-1000” (ООО “Хромос Инжиниринг”) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой MEGA-WAX Spirit (0.32 мм × 60 м × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий. Отбор проб жидких продуктов реакции осуществляли каждые 30 мин. Анализ хроматограмм производили при помощи программного обеспечения “Хромос”. Концентрацию компонентов в жидких продуктах изомеризации рассчитывали методом простой нормализации. Для расчета количественных показателей процесса выбирали результаты трех экспериментов, погрешность которых не превышала 1%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изомеризация ксилолов – процесс, сочетающий большое количество параллельно и последовательно протекающих реакций, инициируемых в основном на кислотных центрах катализатора. Нанотрубки галлуазита имеют низкое содержание кислотных центров (~0.2 ммоль/г), поэтому их использование как компонентов носителя катализаторов изомеризации приводит к снижению активности полученной каталитической системы [21, 22]. Увеличить количество кислотных центров можно путем деалюминирования галлуазитных нанотрубок. После такой обработки содержание алюминия во внутренней полости алюмосиликата снижается (~32%), что приводит к увеличению внутреннего диаметра в среднем в 2.5 раза (рис. 1). При этом внешний диаметр трубок не подвергается структурным изменениям [30].

Данные термопрограммируемой десорбции аммиака подтверждают, что проведение обработки галлуазита кислотой приводит к увеличению концентрации как слабых, так и сильных кислотных центров за счет образования связей Si–O–Al–OH (табл. 1). Также отмечено значительное увеличение удельной площади поверхности обработан-



**Рис. 1.** Микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии и гистограммы распределения внутренних диаметров нанотрубок галлуазита по размерам (на основе измерений 50 трубок) до (ГНТ) и после (Т-ГНТ) обработки 2М раствором  $H_2SO_4$  при температуре  $85^\circ C$  в течение 12 ч.

ного образца галлуазита, значение которой составило  $173 \text{ м}^2/\text{г}$ , что в 2.7 раза больше, чем у исходного галлуазита.

Количество металла, нанесенного на катализатор, определяли методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. Приготовленный катализатор содержит 0.47 мас. % платины, в то время как в промышленном образце количество металла составляет 0.41 мас. %. Частицы платины распределены по всей поверхности катализатора с преимущественной локализацией крупных кластеров на поверхности оксида алюминия. Микропористая структура цеолита препятствует агрегированию наночастиц платины, поэтому они равномерно распределены во внутреннем пространстве и не видны на снимках просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2) [32].

Исходный образец цеолита типа ZSM-5 характеризуется изотермой адсорбции I типа с узкой петлей гистерезиса в диапазоне относительных

давлений  $0.4\text{--}0.8 P/P_0$  (рис. 3а) [33]. Носитель и катализатор на его основе имеют более широкую петлю гистерезиса, что указывает на наличие мезопор вследствие добавления галлуазитных нанотрубок и оксида алюминия. Для катализатора Pt/ZSM-5+Т-ГНТ/ $Al_2O_3$  характерно бимодальное распределение пор по размеру с узким пиком в области  $50\text{--}90 \text{ \AA}$  (оксид алюминия) и широким пиком в области  $90\text{--}400 \text{ \AA}$ , относящимся к мезопорам галлуазита (рис. 3б) [31, 34].

Добавление  $Al_2O_3$  (удельная площадь поверхности –  $285 \text{ м}^2/\text{г}$  и средний диаметр пор  $65 \text{ \AA}$ ) к функциональному материалу состава ZSM-5+Т-ГНТ в качестве связующего вещества, формовка и прокаливание приводят к уменьшению удельной площади поверхности и увеличению количества мезо-пор (табл. 2). Тем не менее, изотермы адсорбции азота носителя и катализатора соответствуют IV типу с петлей гистерезиса в области относительных давлений  $P/P_0$   $0.6\text{--}1.0$ , что характерно для мезопористых материалов, однако при

**Таблица 1.** Характеристики исходного и обработанного образцов галлуазита

Образец	Соотношение Si/Al, мас. %	Средний внутренний диаметр, нм	Кислотность, мкмоль/г			$S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
			слабые и средние кислотные центры	сильные кислотные центры	общее количество кислотных центров	
Нанотрубки галлуазита	0.91	14.3	60	170	230	64
Деалюминированные нанотрубки галлуазита	1.72	36.3	157	509	666	173



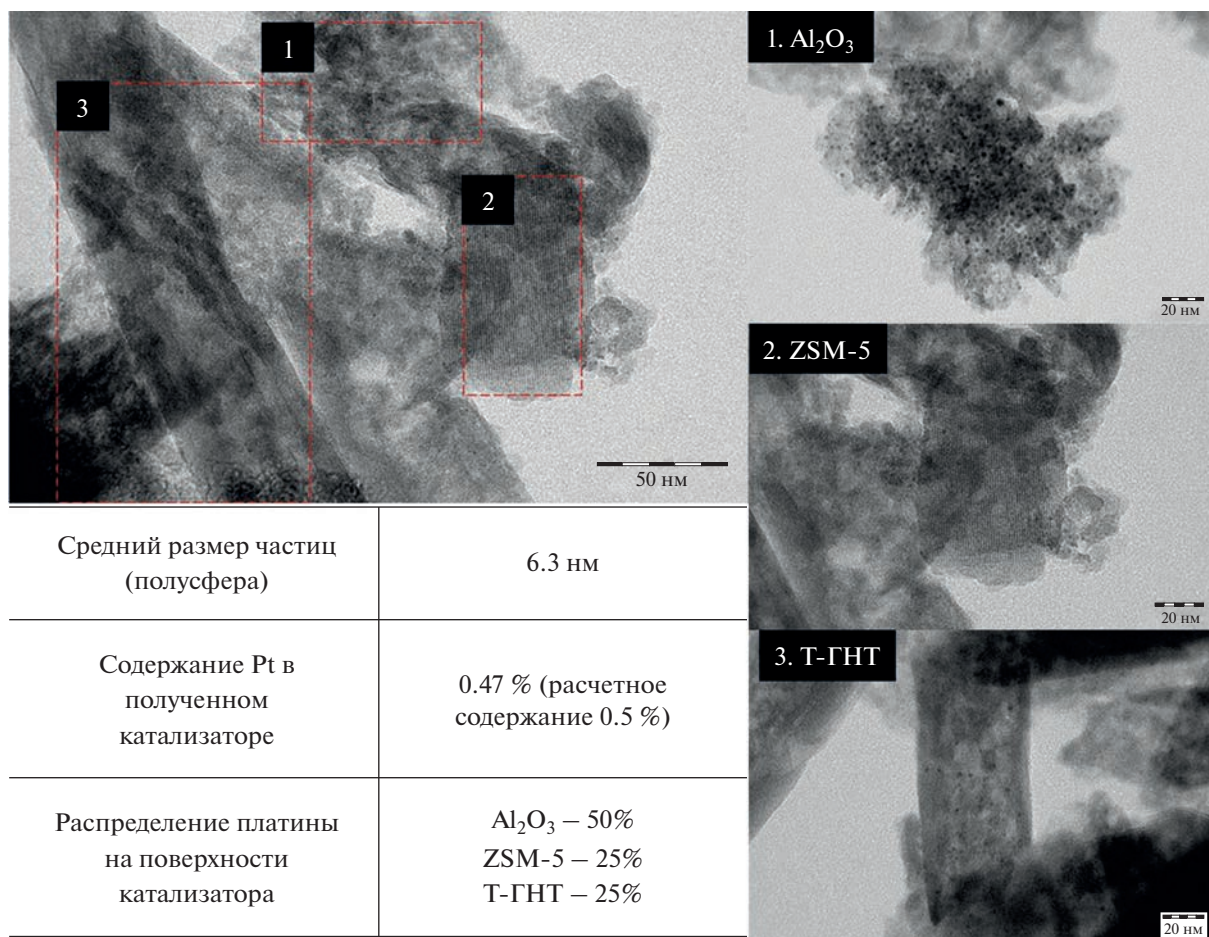


Рис. 2. Микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии Pt-содержащего катализатора Pt/ZSM-5+T-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе цеолита ZSM-5 и деалюминированных нанотрубок галлуазита (Т-ГНТ).

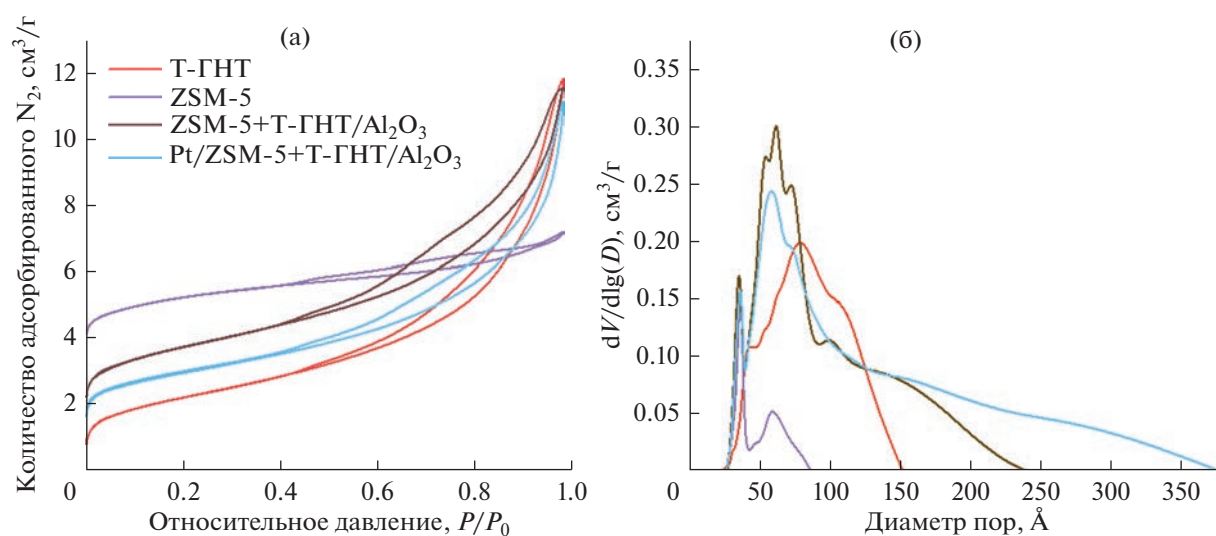


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для образцов цеолита ZSM-5, деалюминированных нанотрубок галлуазита (Т-ГНТ), носителя (ZSM-5+Т-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и катализатора (Pt/ZSM-5+Т-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *D* – диаметр пор, *V* – объем адсорбата.

Таблица 2. Текстуальные характеристики

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{пор}$ , Å	$V_{микропор}$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{микропор}$ , м <sup>2</sup> /г
ZSM-5	336	0.10	48	0.18	204
T-ГНТ	173	0.38	99	0.01	6
ZSM-5+T-ГНТ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	264	0.33	93	0.12	82
Pt/ZSM-5+T-ГНТ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	210	0.32	84	0.10	61
Промышленный катализатор	272	0.56	63	0.02	49

низком относительном давлении изотермы соответствуют I типу, что свидетельствует о наличии микропор. После нанесения платины текстуальные характеристики носителя меняются незначительно, небольшое снижение удельной площади поверхности, диаметра и объема пор можно объяснить частичной блокировкой пор наночастицами металла [4].

Изомеризация ксилолов идет по мономолекулярному пути в большей степени благодаря сильным кислотным центрам, о чем свидетельствует корреляция между скоростью изомеризации и их концентрацией в аморфных алюмосиликатах и цеолитах [35, 36], в то время как реакции диспропорционирования и трансалкилирования протекают в основном на кислотных центрах слабой и средней силы [16, 37–39]. Добавление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на стадии формирования носителя приводит к увеличению общего количества кислотных центров, однако следует отметить, что количество слабых кислотных центров в 4.5 раза превышает количество сильных. При нанесении активного металла кислотность несколько снижается, что может быть обусловлено частичным экранированием металлом кислотных центров носителя (рис. 4, табл. 3) [32].

Промышленные процессы газовой изомеризации фракции С-8 с использованием бифунк-

циональных катализаторов традиционно проводят в реакторе с неподвижным слоем катализатора под давлением водорода (0.5–1.5 МПа) [40]. Важными параметрами промышленного процесса являются соотношение H<sub>2</sub>/сырье (1200–2400 моль/моль) и ОСПС, которая варьируется от 2 до 8 ч<sup>-1</sup> в зависимости от температуры (360–440°C) и состава сырья [41, 42]. Основные реакции, протекающие в процессе изомеризации ксилолов, приведены в таблице 4 [43].

Наиболее нежелательным компонентом ароматической фракции С-8 является этилбензол. Его трудно отделить от смеси ксилолов, так как их температуры кипения очень близки [44]. Основными способами исключения этилбензола из реакционной смеси являются dealкилирование до бензола либо изомеризация в ксилолы [45].

Увеличение температуры приводит к возрастанию конверсии этилбензола, что характерно для микро-мезопористого и промышленного катализаторов (рис. 5). При этом катализатор Pt/ZSM-5+T-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> демонстрирует значительно более высокую активность, чем промышленный аналог: при 360°C и ОСПС = 4 конверсия этилбензола в 2.5 раза выше на микро-мезопористом катализаторе, а при 420°C ее значение достигает 100% [9]. Наличие в жидких продуктах изомеризации на катализаторе Pt/ZSM-5+T-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> этилциклогексана (около 1.5% при 360°C) свидетельствует о протекании реакции гидрирования этилбензола. Этилциклогексан при изомеризации на бифункциональных металлических катализаторах может подвергаться изомеризации до диметилциклогексана (около 1.5% при 360°C) через образование промежуточного пятичленного цикла с последующим дегидрированием диметилциклогексана до ксилолов [46]. Общее количество нафтеновых соединений при 360°C на катализаторе Pt/ZSM-5+T-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 2 раза выше, чем на промышленном катализаторе, однако при температуре 420°C их содержание не превышает 1% от всех продуктов на обоих катализаторах. Из этого можно сделать вывод, что при возрастании температуры процесса этилбензол подвергается не только гидрированию, но и

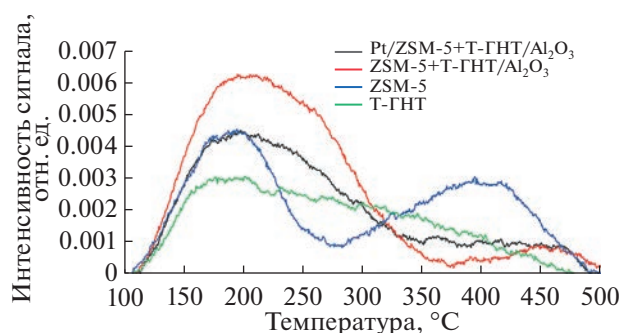


Рис. 4. Кривые термопрограммируемой десорбции NH<sub>3</sub> dealюминированных нанотрубок галлуазита (T-ГНТ), цеолита ZSM-5, носителя (ZSM-5+T-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и катализатора (Pt/ZSM-5+T-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Таблица 3.** Кислотные характеристики и соотношение Si/Al в исследуемых образцах

Образец	Кислотность, мкмоль/г аммиака			Сильные/ слабые + средние кислотные центры	Si/Al
	слабые и средние кислотные центры*	сильные кислотные центры**	общее количество		
Деалюминированные нанотрубки галлуазита	156	509	666	3.0	1.8
ZSM-5+T-ГНТ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	856	561	1418	0.7	1.6
Pt/ZSM-5+T-ГНТ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	773	590	1363	0.8	1.8
Промышленный катализатор	743	263	1007	0.3	0.4

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

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

**Таблица 4.** Основные реакции, протекающие в процессе изомеризации ксилолов (по данным [43])

	Схема	Реакция
Мономолекулярный механизм	ПК ↔ МК	Изомеризация
	МК ↔ ОК	Изомеризация
	ЭБ ↔ МК/ОК/ПК	Изомеризация
Бимолекулярный механизм	2МК/ОК/ПК ↔ Т + ТМБ	Диспропорционирование
	ТМБ + МК/ОК/ПК → ТМБ + МК/ОК/ПК	Трансалкилирование
	2Т → Б + МК/ОК/ПК	Диспропорционирование
	МК/ОК/ПК → Т + СН <sub>4</sub>	Деалкилирование
	Т → Б + СН <sub>4</sub>	Деалкилирование
	ТМБ + Т → 2МК/ОК/ПК	Трансалкилирование
	МК/ОК/ПК + Н <sub>2</sub> → ДМЦГ	Гидрирование
	ЭБ → Б + С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	Деалкилирование
	ЭБ + С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub> → ДЭБ	Алкилирование
	ЭБ + МК/ОК/ПК → ДМЭ + Б	Трансэтилирование
	ЭБ + МК/ОК/ПК → ЭТ + Т	Трансметиление
ЭБ + Т → ЭТ + Б	Трансалкилирование	

Примечание: ПК – *para*-ксилол, МК – *meta*-ксилол, ОК – *ortho*-ксилол, ЭБ – этилбензол, Т – толуол, ТМБ – триметилбензол, Б – бензол, ДМЦГ – диметилциклогексан, ДЭБ – диэтилбензол, ДМЭ – диметилэтилбензол, ЭТ – этилтолуол.

деалкилированию, о чем также свидетельствует увеличение концентрации бензола в продуктах.

Поскольку изомеризация ароматической фракции С-8 сопровождается “стоп-эффектом” при достижении термодинамического равновесия, эффективность катализаторов процесса обычно обсуждается с точки зрения их способности превращать сырье в равновесную смесь изомерных ксилолов [47]. Для оценки и сравнения

активности катализаторов рассчитывали содержание *para*-ксилола в смеси ксилолов и соотношение *para/ortho*-изомеров в полученном продукте (табл. 5).

Концентрация *para*-ксилола в продуктах изомеризации при 360°C на микро-мезопористом катализаторе на 0.5% выше по сравнению с промышленным катализатором при одинаковом значении соотношения *para/ortho*-изомеров [11].

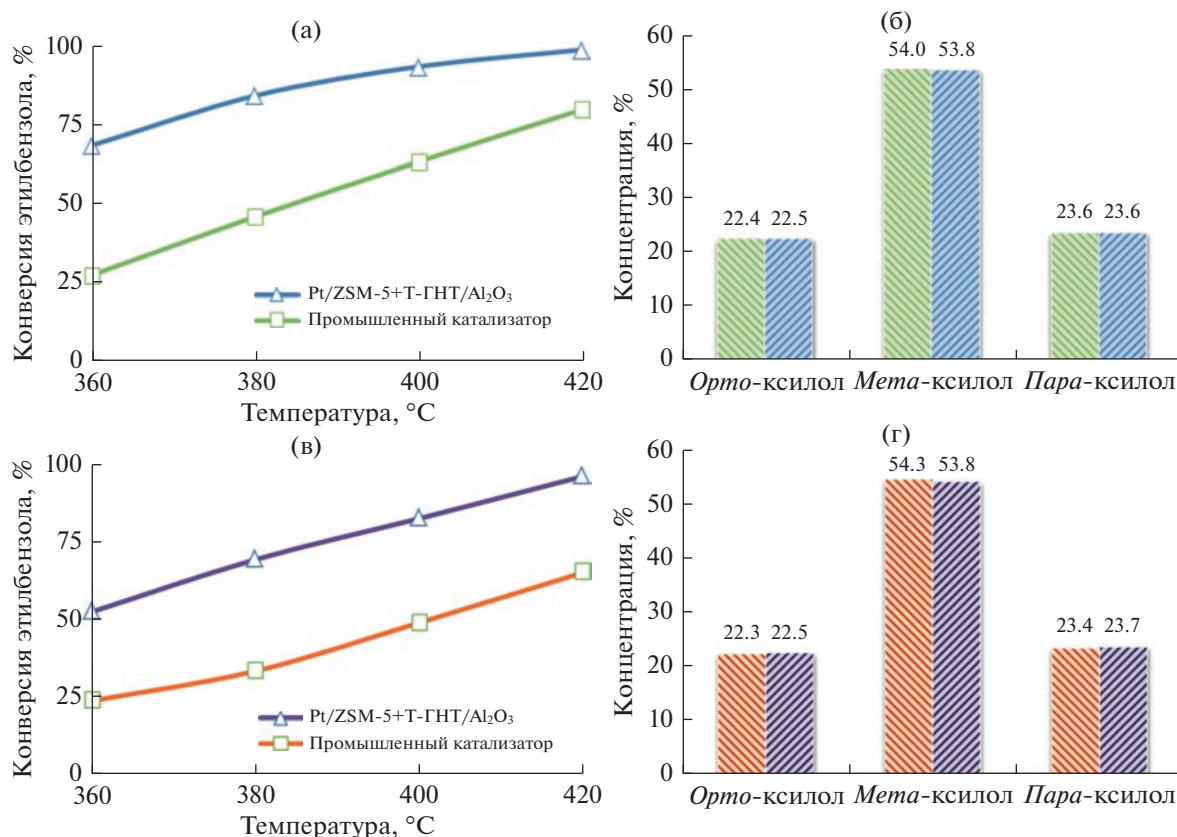


Рис. 5. Зависимость конверсии этилбензола от температуры и изомерный состав смеси ксилолов при температуре 360°C при объемной скорости подачи сырья: а, б – 4 ч<sup>-1</sup>, в, г – 6 ч<sup>-1</sup>.

В присутствии Pt/ZSM-5+T-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в результате реакции диспропорционирования образуются изомеры триметилбензола, преимущественно 1,2,4-триметилбензол [48]. Из этого можно сделать вывод, что при использовании микро-мезопористого катализатора осуществляется не только мономолекулярная изомеризация ксилолов, но и протекают реакции по бимолекулярному механизму. Полученный в результате диспропорционирования ксилолов триметилбензол может вступать в реакцию трансалкилирования с ксилолами с преимущественным образованием *орто*- и *мета*-ксилолов. При использовании промышленного катализатора характерно почти полное отсутствие в продуктах триметилбензолов, это можно объяснить присутствием стерических затруднений образования бимолекулярных интермедиантов и, как следствие, невозможностью протекания процесса изомеризации по бимолекулярному механизму. О протекании реакции деалкилирования ксилолов свидетельствует увеличение содержания толуола, который впоследствии может вступить в реакцию деалкилирования до бензола и метана. Концентрация толуола почти вдвое выше, чем содержание 1,2,4-триметилбензола, из чего можно сделать вывод, что толуол образу-

ется как при деалкилировании ксилолов, так и при их диспропорционировании [49]. С ростом температуры происходит увеличение содержания бензола, что может быть связано с протеканием реакций деалкилирования этилбензола, диспропорционированием и деалкилированием ксилолов [11].

Таким образом, микро-мезопористый катализатор Pt/ZSM-5+T-ГНТ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> демонстрирует синергетический эффект мезопористых деалюминированных алюмосиликатных нанотрубок галлузита и микропористого цеолита ZSM-5, благодаря чему обеспечивается высокая степень превращения этилбензола, а также образуется дополнительное количество *пара*-ксилола. Наличие в продуктах диспропорционирования ксилолов изомеров триметилбензола свидетельствует о протекании реакций по бимолекулярному механизму.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в лаборатории функциональных алюмосиликатных наноматериалов (руководитель Ю.М. Львов), созданной в рамках выполнения П220 (конкурс “Мегагрантов”, 14.Z50.31.0035).



**Таблица 5.** Концентрация компонентов в жидких продуктах реакции изомеризации

	Промышленный катализатор				Pt/ZSM-5+T-ГНТ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Соотношение Н <sub>2</sub> /сырье, нл/л	1200							
Объемная скорость подачи сырья	4							
Температура, °С	360	380	400	420	360	380	400	420
Бензол	1.65	3.13	4.23	5.46	1.78	3.40	4.09	5.17
Толуол	0.88	1.39	1.97	2.98	1.65	2.61	3.50	5.19
1,3,5-Триметилбензол	–	–	–	0.17	0.23	0.44	0.72	0.97
1,2,4-Триметилбензол	0.32	0.55	0.89	1.21	1.84	2.29	2.93	3.30
Пара/орто-ксилол	1.05	1.05	1.03	1.01	1.05	1.03	0.94	1.01
Объемная скорость подачи сырья	6							
Бензол	1.43	2.17	3.24	4.61	1.54	3.33	4.62	5.86
Толуол	0.79	1.01	1.39	2.07	1.20	1.91	2.59	4.05
1,3,5-Триметилбензол	–	–	–	0.08	0.11	0.21	0.32	0.56
1,2,4-Триметилбензол	0.26	0.35	0.55	0.78	1.17	1.47	1.69	2.15
Пара/орто-ксилол	1.05	1.05	1.02	1.02	1.05	1.03	1.03	1.02

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90267/20. Работа В.А. Винокурова и А.П. Глотова выполнена в рамках Государственного задания РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина FSZE-2020-0007 (0768-2020-0007).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Боев Севастьян Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8094-1403>

Решетина Марина Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8060-9400>

Чередниченко Кирилл Алексеевич, Ph.D., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1868-8232>

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

Глов Александр Павлович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

## ВКЛАД АВТОРОВ

Н.Р. Демихова – синтез катализатора, проведение каталитических экспериментов; С.С. Боев – элементный анализ, кислотная обработка нанотрубок галлузита; М.В. Решетина – исследование катализаторов физико-химическими методами анализа (адсорбция азота и ТПД-NH<sub>3</sub>); К.А. Чередниченко – изучение катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии; В.А. Винокуров – разработка плана каталитических экспериментов, подготовка обзора литературы; А.П. Глов – постановка целей и задач исследования, интерпретация полученных результатов, подготовка статьи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shah J., Jan M.R.* Effect of polyethylene terephthalate on the catalytic pyrolysis of polystyrene: Investigation of the liquid products // *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 2015. V. 51. P. 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.01.015>
2. *Rasouli M., Yaghobi N.* Synthesis and characterization of platinum impregnated Zn-ZSM5 nanocatalysts for xylene isomerization reactions // *Catal. Lett.* 2018. V. 148. № 8. P. 2325–2336. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2439-8>
3. *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 // *Appl.*

- Catal., A. 2020. V. 603. P. 117764–117777.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117764>
4. *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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydroisomerization of C-8 fraction with various ethylbenzene content // *Catal. Today*. 2021. V. 378. P. 83–95.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.02.008>
  5. *Guisnet M., Gnep N., Morin S.* Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts // *Microporous Mesoporous Mater.* 2000. V. 35. P. 47–59.  
[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00207-3)
  6. *Farahani S.H., Alavi S.M., Falamaki C.* Improved performance of HZSM-5 for the ethylbenzene/xylene isomerization reaction under industrial operating conditions // *RSC Adv*. 2017. V. 7. № 54. P. 34012–34022.  
<https://doi.org/10.1039/C7RA05924H>
  7. *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 Catal.* 2014. V. 4. № 6. P. 1764–1776.  
<https://doi.org/10.1039/C7RA05924H>
  8. *Guisnet M.* “Ideal” bifunctional catalysis over Pt-acid zeolites // *Catal. Today*. 2013. V. 218. P. 123–134.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.028>
  9. *Farshadi M., Falamaki C.* Ethylbenzene disproportionation and *p*-xylene selectivity enhancement in xylene isomerization using high crystallinity desilicated H-ZSM-5 // *Chin. J. Chem. Eng.* 2018. V. 26. № 1. P. 116–126.  
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.03.023>
  10. *Al-Khattaf S.* Xylenes reactions and diffusions in ZSM-5 zeolite-based catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. № 1. P. 59–69.  
<https://doi.org/10.1021/ie060631n>
  11. *Toch K., Thybaut J., Vandegheuchte B., Narasimhan C., Domokos L., Marin G.* A single-event microkinetic model for “ethylbenzene dealkylation/xylene isomerization” on Pt/H-ZSM-5 zeolite catalyst // *Appl. Catal., A*. 2012. V. 425. P. 130–144.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.011>
  12. *Gu X., Dong J., Nenoff T.M., Ozokwelu D.E.* Separation of *p*-xylene from multicomponent vapor mixtures using tubular MFI zeolite membranes // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 280. № 1–2. P. 624–633.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.02.020>
  13. *Yu Y., Li X., Su L., Zhang Y., Wang Y., Zhang H.* The role of shape selectivity in catalytic fast pyrolysis of lignin with zeolite catalysts // *Appl. Catal., A*. 2012. V. 447. P. 115–123.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.012>
  14. *Иванова И.И., Московская И.Ф., Пономарева О.А., Родионова Л.И., Смирнов А.В.* Научный вклад Б.В. Романовского в теорию и практику гетерогенного катализа (Обзор) // *Современные молекулярные сита*. 2020. Т. 1. № 1. С. 19–42. [*Ivanova I., Moskovskaya I., Ponomareva O., Rodionova L., Smirnov A.* The contribution of BV Romanovsky to the theory and practice of heterogeneous catalysis // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. № 4. P. 396–419.  
<https://doi.org/10.1134/S096554412004009X>]
  15. *Yuan W., Lin Y., Yang W.* Molecular sieving MFI-type zeolite membranes for pervaporation separation of xylene isomers // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 15. P. 4776–4777.  
<https://doi.org/10.1021/ja031653t>
  16. *Gołqbek K., Tarach K.A., Góra-Marek K.* Xylenes transformation over zeolites ZSM-5 ruled by acidic properties // *Spectrochim. Acta, Part A*. 2018. V. 192. P. 361–367.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.028>
  17. *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 Journal*. 2010. V. 16. № 21. P. 6224–6233.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200903426>
  18. *Corma A., Sastre E.* Evidence for a bimolecular isomerization of xylenes on some large pore zeolites // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991. № 8. P. 594–596.  
<https://doi.org/10.1039/C39910000594>
  19. *Alario F., Guisnet M.* *Para*-xylene manufacturing: catalytic reactions and processes, in *Zeolites for Cleaner Technologies* // *Catal. Sci. Ser.* 2002. P. 189–207.  
[https://doi.org/10.1142/9781860949555\\_0009](https://doi.org/10.1142/9781860949555_0009)
  20. *John H., Neubauer H., Birke P.* Zeolite containing catalysts for the conversion of C8-aromatics fractions // *Catal. Today*. 1999. V. 49. № 1–3. P. 211–220.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00426-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00426-X)
  21. *Глотов А.П., Артемова М.И., Демихова Н.Р., Смирнова Е.М., Иванов Е.В., Гуцин П.А., Егазарьянц С.В., Винокуров В.А.* Исследование Pt-содержащих катализаторов на основе упорядоченного алюмосиликата типа Al-MCM-41 и природных нанотрубок галлуазита в изомеризации ксилолов // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 6. С. 674–683. [*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. Chem.* 2019. V. 59. № 11. P. 1226–1234.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544119110033>  
<https://doi.org/10.1134/S002824211906003>
  22. *Глотов А.П., Ролдугина Е.А., Артемова М.И., Смирнова Е.М., Демихова Н.Р., Стыценко В.Д., Егазарьянц С.В., Максимов А.Л., Винокуров В.А.* Изомеризация ксилолов в присутствии Pt-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита // *Журнал прикладной химии*. 2018. Т. 91. Вып. 8. С. 1173–1183. [*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. Appl. Chem.* 2018. V. 91. № 8. P. 1353–1362.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427218080141>  
<https://doi.org/10.1134/S0044461818080108>
  23. *Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Y.* Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 9240–9277.  
<https://doi.org/10.1039/D1CS00502B>

24. Vinokurov V.A., Stavitskaya A.V., Chudakov Y.A., Glotov A.P., Ivanov E.V., Gushchin P.A., Lvov Y.M., Maximov A.L., Muradov A.V., Karakhanov E.A. Core-shell nanoarchitecture: schiff-base assisted synthesis of ruthenium in clay nanotubes // *Pure Appl. Chem.* 2018. V. 90. № 5. P. 825–832. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-0913>
25. Kadi S., Lellou S., Marouf-Khelifa K., Schott J., Gener-Batonneau I., Khelifa A. Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite // *Microporous Mesoporous Mater.* 2012. V. 158. P. 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.014>
26. Lvov Y., Wang W., Zhang L., Fakhrullin R. Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds // *Adv. Mater. Catal.* 2016. V. 28. № 6. P. 1227–1250. <https://doi.org/10.1002/adma.201502341>
27. Vinokurov V., Glotov A., Chudakov Y., Stavitskaya A., Ivanov E., Gushchin P., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E., Lvov Y. Core/shell ruthenium-halloysite nanocatalysts for hydrogenation of phenol // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. № 47. P. 14043–14052. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03282>
28. Vinokurov V.A., Stavitskaya A.V., Chudakov Y.A., Ivanov E.V., Shrestha L.K., Ariga K., Darrat Y.A., Lvov Y.M. Formation of metal clusters in halloysite clay nanotubes // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2017. V. 18. № 1. P. 147–151. <https://doi.org/10.1080/14686996.2016.1278352>
29. Fu L., Yang H., Tang A., Hu Y. Engineering a tubular mesoporous silica nanocontainer with well-preserved clay shell from natural halloysite // *Nano Res.* 2017. V. 10. № 8. P. 2782–2799. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1482-x>
30. Abdullayev E., Joshi A., Wei W., Zhao Y., Lvov Y. Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide // *ACS nano.* 2012. V. 6. № 8. P. 7216–7226. <https://doi.org/10.1021/nn302328x>
31. Демикхова Н.Р., Поплавский А.В., Решетина М.В., Боев С.С., Пимерзина А.О., Вутолкина А.В., Пимерзин А.А., Глотов А.П. Синтез и исследование физико-химических свойств, прочностных характеристик носителей на основе алюмосиликатных нанотрубок галлузита для катализаторов гидропроцессов // *Химия и технология топлив и масел.* 2021. № 2. С. 30–36. [Demikhova N., Poplavskii A., Reshetina M., Boev S., Pimerzina A., Vutolkina A., Pimerzin A., Glotov A. Synthesis, physicochemical properties, and strength profile of hydroprocessing catalyst supports based on aluminosilicate halloysite nanotubes // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 2021. V. 57. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10553-021-01245-8> <https://doi.org/10.32935/0023-1169-2021-624-2-30-36>
32. Hu C., Li J., Jia W., Liu M., Hao Z., Zhu Z. Influence of metallic modification on ethylbenzene dealkylation over ZSM-5 zeolites // *Chin. J. Chem.* 2015. V. 33. № 2. P. 247–252. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201400677>
33. Wang D., Xu L., Wu P. Hierarchical, core-shell meso-ZSM-5@ mesoporous aluminosilicate-supported Pt nanoparticles for bifunctional hydrocracking // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. № 37. P. 15535–15545. <https://doi.org/10.1039/C4TA02740J>
34. Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Дроздов В.А., Белый А.С. Влияние пептизации псевдобемита органическими кислотами на текстурные характеристики получаемых оксидов алюминия // *Журнал прикладной химии.* 2011. Т. 84. № 1. С. 10–17. [Tregubenko V.Y., Udras I., Drozdov V., Belyi A. Effect of pseudobohmite peptization by organic acids on texture characteristics of obtained aluminum oxides // *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. V. 84. № 1. P. 9–16. <https://doi.org/10.1134/S1070427211010022>]
35. Hansford R.C., Ward J.W. The nature of active sites on zeolites: VII. Relative activities of crystalline and amorphous aluminosilicates // *J. Catal.* 1969. V. 13. № 3. P. 316–320. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(69\)90406-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(69)90406-0)
36. Babu G., Hegde S., Kulkarni S., Ratnasamy P. Active centres over HZSM5 zeolites: I. Xylene isomerization // *J. Catal.* 1983. V. 81. № 2. P. 471–477. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90185-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90185-9)
37. Akyalcin S., Akyalcin L., Bjørgen M. Optimization of desilication parameters of low-silica ZSM-12 by Taguchi method // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. V. 273. P. 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.014>
38. Glotov A., Levshakov N., Vutolkina A., Lysenko S., Karakhanov E., Vinokurov V. Aluminosilicates supported La-containing sulfur reduction additives for FCC catalyst: correlation between activity, support structure and acidity // *Catal. Today.* 2019. V. 329. P. 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.009>
39. Vutolkina A., Glotov A., Zanina A., Makhmutov D., Maximov A., Egazar'yants S., Karakhanov E. Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 supported Ni-Mo sulfide catalysts for HYD and HDS via in situ hydrogen generation through a WGSR // *Catal. Today.* 2019. V. 329. P. 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.030>
40. Kirk R.E., Othmer D.F., Grayson M., Eckroth D. Kirk-Othmer concise encyclopedia of chemical technology. USA: Wiley, 1985. P. 168–187.
41. Shi Q., Gonçaves J.C., Ferreira A.F., Rodrigues A.E. A Review of advances in production and separation of xylene isomers // *Chem. Eng. Process.* 2021. V. 169. P. 108603–108637. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2021.108603>
42. Rasouli M., Atashi H., Mohebbi-Kalhari D., Yaghoobi N. Bifunctional Pt/Fe-ZSM-5 catalyst for xylene isomerization // *JJ. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. V. 78. P. 438–446. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.018>
43. Rajaei H., Esmailzadeh F., Mowla D. Synthesis and characterization of nano-sized Pt/HZSM-5 catalyst for application in the xylene isomerization process // *Catal. Lett.* 2021. V. 3. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03604-w>
44. Seo C.H., Kim Y.H. Separation of ethylbenzene and *p*-xylene using extractive distillation with *p*-dinitrobenzene // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 209. P. 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.004>

45. *Amelse J.A.* On the mechanism for ethyl transfer and removal from ethylbenzene during commercial xylene isomerization // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. V. 278. P. 275–279.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.005>
46. *Farahani S.H., Falamaki C., Alavi S.M.* Kinetic modeling of the ethylbenzene/xylene isomerization reaction over HZSM-5 zeolites revisited // *Int. J. Chem. Kinet.* 2020. V. 52. № 6. P. 368–377.  
<https://doi.org/10.1002/kin.21356>
47. *Das J., Halgeri A.B.* Design and development of zeolite-based catalytic processes for aromatics production // *Catal. Surv. Asia.* 2003. V. 7. № 1. P. 3–9.  
<https://doi.org/10.1023/A:1023424422731>
48. *Almulla F.M., Ali S.A., Aldossary M.R., Alnaimi E.I., Jumah A., Garforth A.A.* Transalkylation of 1,2,4-trimethylbenzene with toluene over large pore zeolites: role of pore structure and acidity // *Appl. Catal., A.* 2020. V. 608. P. 117886–117898.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117886>
49. *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 Adv.* 2015. V. 5. № 81. P. 66301–66310.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA09236A>