

В. Ю. Кирсанов (к.х.н., н.с.) ^{1а}, Л. Ф. Коржова (к.х.н., с.н.с.) ², С. В. Бубеннов (к.х.н., н.с.) ^{1б},
А. С. Артемьева (стаж.-иссл.) ^{1б}, В. Р. Бикбаева (Ph.D., н.с.) ^{1б},
С. Г. Карчевский (нач. отд.) ², Н. Г. Григорьева (д.х.н., доц.) ^{1б}

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО ИЕРАРХИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА NaYh НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИНТЕЗЕ 3,5-КСИЛЕНОЛА ИЗ ИЗОФОРОНА

¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

^а лаборатория молекулярного дизайна

и биологического скрининга веществ-кандидатов для фарминдустрии,

^б лаборатория приготовления катализаторов

450075, Уфа, пр. Октября, 141; e-mail:ngg-ink@mail.ru

² АО «Институт Нефтехимпереработки», центр предметных компетенций в области химии и технологий
450065, Уфа, ул. Инициативная, 12; e-mail: klf-inhp@mail.ru

V. Y. Kirsanov ¹, L. F. Korzhova ², S. V. Bubennov ¹, A. S. Artem'eva ¹,
V. R. Bikbaeva ¹, S. G. Karchevsky ², N. G. Grigoryeva ¹

MODIFICATION EFFECT OF GRANULATED HIERARCHICAL ZEOLITE NaYh ON ITS CATALYTIC PROPERTIES IN THE ISOPHORONE-TO-3,5-XYLENOL TRANSFORMATION

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Ufa Federal Research Center of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail:ngg-ink@mail.ru

² Joint Stock Company «Institute of Petrochemical Processing»

12, Initiativnaya Str., 450065, Ufa, Russia; e-mail: klf-inhp@mail.ru

Изучены физико-химические свойства ряда катализаторов на основе модифицированного гранулированного цеолита NaYh с иерархической (микро-мезо-макро) пористой структурой (NaYh, HYh, Mg-NaYh, La-NaYh, MgO/NaYh, La₂O₃/NaYh), исследована их активность и селективность в превращении изофорона. Установлено, что в присутствии цеолита NaYh идут преимущественно реакции изомеризации изофорона и синтез триметилбензолов. На цеолитах HYh, Mg-NaYh, La-NaYh конверсия изофорона была максимальной (до 100.0% при 400 °C, 1 ч⁻¹), а основными продуктами реакции являются ди- и триметилбензолы (селективность до 72.9%). Цеолиты MgO/NaYh и La₂O₃/NaYh способствуют синтезу 3,5-диметилфенола, селективность образования которого в их присутствии достигает 31–45 % при конверсии изофорона 33–41 %.

Ключевые слова: ароматизация; гранулированный иерархический цеолит NaYh; изофороны; 3,5-ксиленол; ксилолы; модифицированные цеолиты NaYh; триметилбензолы.

The physicochemical properties of catalysts based on modified granulated zeolite NaYh with a hierarchical (micro-meso-macro) porous structure (NaYh, HYh, Mg-NaYh, La-NaYh, MgO/NaYh, La₂O₃/NaYh) have been studied and their activity and selectivity in the isophorone conversion have been investigated. It was found that isophorone isomerization and trimethylbenzene synthesis are predominantly taking place over zeolite NaYh. On zeolites H-Yh, Mg-NaYh, La-NaYh, the isophorone conversion was maximal (up to 100.0% at 400 °C, 1 h⁻¹), and the major products are di- and trimethylbenzenes (selectivity up to 72.9%). Zeolites MgO/NaYh and La₂O₃/NaYh contribute to the synthesis of 3,5-dimethylphenol (selectivity up to 45%) with an isophorone conversion of 33–41 %.

Key words: aromatization; isophorone; granulated hierarchical zeolite NaYh; modified zeolites NaYh; trimethylbenzenes; xylene; 3,5-xyleneol.

Дата поступления 27.11.24

Изофорон – продукт тримеризации ацетона, который является основным сырьевым компонентом при производстве поликарбонатов и полиуретанов ¹.

Другим важным направлением использования изофорона может быть получение из него 3,5-ксиленола, используемого в качестве интермедиата в производстве высокоэффективных дезинфицирующих средств, инсектицидов, лекарственных препаратов, антиоксидантов, красителей, гидравлических и смазочных огнестойких жидкостей ^{1–5}.

Одним из современных промышленных способов получения 3,5-ксиленола является весьма неэффективное его извлечение из фракций каменноугольной смолы ⁶. Среди других способов синтеза 3,5-ксиленола можно отметить алкилирование фенола, дегидрирование 3,5-диметил-2-циклогексен-1-она, метод щелочного плавления *m*-ксилола. Процессы характеризуются низкими выходами и селективностью по 3,5-ксиленолу ввиду образования большого количества побочных продуктов. С точки зрения экономики и экологии наиболее перспективным процессом получения 3,5-ксиленола представляется гетерогенно-каталитическая ароматизация изофорона.

Предложено осуществлять ароматизацию изофорона в присутствии таких гетерогенных катализаторов, как оксиды металлов, например $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁷, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁸, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_2\text{-Na}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁹, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ¹⁰. Для достижения высоких значений конверсии изофорона (76–98 %) и селективности по 3,5-ксиленолу (61–94 %) реакцию необходимо вести при высоких температурах 500–600 °С. Подобные условия проведения процесса снижают его эффективность из-за высоких энергозатрат, приводят к быстрой дезактивации катализаторов вследствие образования значительного количества кокса. Небольшого снижения температуры до 400–500 °С удалось добиться авторам работы, использовавшим в качестве катализатора CeO_2 ¹¹. Конверсия сырья составила 65–95 % при селективности по 3,5-ксиленолу 62–98 %.

Механизм трансформации изофорона в 3,5-ксиленол, предложенный в работе ¹², предусматривает наличие в катализаторе как основных, так и кислотных центров. На основных центрах генерируется енолят-анион изофорона, после деметилирования которого образуется 3,4,4,5-тетраметилциклогекса-2,5-диен-1-он. Последний в результате диенон-фенольной перегруппировки на кислотном центре и деметанирования превращается в 3,5-ксиленол.

Создание каталитически активных материалов, на поверхности которых присутствуют как кислотные, так и основные центры, возможно при использовании цеолитов, структура которых позволяет формировать в них различные активные центры. Предварительное изучение превращений изофорона на традиционных микропористых цеолитах показало, что они мало активны в указанной реакции вследствие быстрой дезактивации продуктами коксообразования. В лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН разработан новый класс цеолитных материалов – гранулированные цеолиты с иерархической (микро-мезо-макро) пористой структурой ^{13–15}, которая позволяет уменьшить диффузионные затруднения для перемещения молекул внутри катализатора и, что особенно важно – обеспечивает условия для образования объемных молекул, таких как изофорон и 3,5-ксиленол, получение которых с участием активных центров, находящихся в микропорах традиционных цеолитов, осложнено или даже невозможно.

Целью данной работы было исследование каталитических свойств гранулированного цеолита с иерархической пористой структурой Na-Yh и ряда полученных на его основе образцов (H-Yh, MgO/NaYh, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{NaYh}$, Mg-NaYh, La-NaYh), обладающих активными центрами различной природы, в синтезе 3,5-ксиленола ароматизацией изофорона.

Экспериментальная часть

Реагенты и катализаторы. В работе использовали изофорон (97.0%, Sigma-Aldrich), толуол (99.9%, Acros Organics). Газообразный азот (марка ОСЧ, 1 сорт, чистота 99.999%, ООО «Паритет», Россия) применяли без дополнительной очистки.

Цеолит NaYh ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.0$) синтезировали в виде гранул без связующих веществ в Na-форме по методике, описанной в ^{13–15}. В H-форму цеолит NaYh переводили с помощью ионного обмена в растворе NH_4NO_3 при 70 °С и последующей термообработки на воздухе при 540 °С в течение 4 ч. Получен образец H-Yh со степенью обмена ионов Na^+ на H^+ (α_{Na}), равной 0.95. Ионообменные образцы Mg-NaYh и La-NaYh, в которых катион Na^+ замещен на катионы Mg^{2+} или La^{3+} , получены ионным обменом исходного цеолита NaYh с водорастворимыми солями указанных металлов. Образцы MgO/Na-Yh и $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Na-Yh}$ получали пропиткой по влагоемкости цеолита Na-

Yh растворами солей $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Содержание оксидов составляло 10.4% мас. MgO и 10.9% мас. La_2O_3 .

Характеристика катализаторов. Химический состав полученных каталитических систем анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе Shimadzu EDX-7000P (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм).

Фазовый состав и степень кристалличности образцов определяли методом рентгенофазового (РФА) анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в монохроматизированном $CuK\alpha$ -излучении в области углов от 5 до 80° по 2θ с шагом $0.5^\circ/\text{мин}$.

Удельную поверхность, объем микро- и мезопор измеряли методом низкотемпературной (-196°C) адсорбции-десорбции азота на сорбтометре NOVA 1200e «Quantachrome». Образцы перед анализом подвергались вакуумной обработке при 350°C в течение 6 ч. Удельную поверхность рассчитывали по теории БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Распределение пор по размерам рассчитывали по кривой десорбции BJH (Barrett-Joiner-Halenda); общий объем пор определяли методом BJH при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$. Объем микропор при наличии мезопор рассчитывали с помощью t -метода де Бюра и Липпенса.

Кислотные свойства цеолитов определяли методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. ИК-спектры адсорбированного пиридина регистрировали на Фурье-спектрометре Bruker Vertex-70V. Спектры записывали с разрешением 4 см^{-1} в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Соотношение массы к диаметру таблетки для регистрации ИК-спектров составляло 10 мг/см. Образцы прокаливали при 450°C в вакууме (0.5 Па) 2 ч. Адсорбцию пиридина проводили при 150°C и давлении 300 Па в течение 30 мин, затем вакуумировали при 150°C 30 мин. ИК-спектры снимали при комнатной температуре до адсорбции и сразу после десорбции пиридина при 150, 250 и 350°C с интервалами в 30 мин. Количественную оценку Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) проводили путем интегрирования пика в области $1515\text{--}1565\text{ см}^{-1}$, Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) – пика при $1435\text{--}1470\text{ см}^{-1}$, исходя из известных в литературе интегральных молярных коэффициентов экстинкции пиридина для центров каждого типа ¹⁶.

Основные свойства определяли методом ИК-спектроскопии адсорбированной молекулы зонда-хлороформа. Адсорбцию хлороформа проводили при 25°C и давлении 400 Па в течение 1 ч, затем вакуумировали 1 ч при 25°C .

Каталитические испытания. Исследования проводили на лабораторной проточной установке Combi Flow (Швейцария) в реакторе с внутренним объемом 5 см^3 с неподвижным слоем катализатора (2 г), при 400°C , атмосферном давлении, массовой скорости подачи сырья (WHSV) 1 ч^{-1} . Перед началом опыта катализатор в течение 1 ч продували азотом при температуре реакции. Продолжительность опыта 1 ч. Реакционную массу анализировали методом ГЖХ на хроматографе Хроматек Кристалл 5000 (капиллярная колонка $50\text{ м} \times 0.25\text{ мм}$; фаза HP-1; газ-носитель – гелий, программирование температуры $50\text{--}290^\circ\text{C}$; детектор – ПИД).

Результаты и их обсуждение

Физико-химические свойства катализаторов. Согласно данным РФА, для цеолита NaYh и модифицированных образцов характерна степень кристалличности, близкая к 100%.

Характеристики пористой структуры приготовленных образцов представлены в табл. 1.

Исходный цеолит NaYh имеет иерархическую пористую структуру, в которой присутствуют микро-мезо-макропоры (составляют 52, 12, 36 %, соответственно, от общего объема пор). «Кажущаяся» удельная поверхность исходного (NaYh) и декатионированного образца (HYh) по БЭТ максимальны. При введении катионов или оксидов металлов в образец NaYh удельная площадь поверхности модифицированных образцов снижается, наблюдается уменьшение объема микропор, что обусловлено частичной блокировкой пор.

Таблица 1

Характеристика текстуры образцов цеолитов Yh

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$S_{\text{внеш}}$, м ² /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$V_{\text{макро}}$, см ³ /г	$V_{\text{общ}}$, см ³ /г
NaYh	627	36	0.27	0.06	0.19	0.52
H-Yh	619	184	0.23	0.10	0.20	0.53
MgO/NaYh	439	57	0.19	0.09	0.20	0.48
La ₂ O ₃ /NaYh	503	70	0.22	0.10	0.19	0.52
Mg-NaYh	510	54	0.21	0.06	0.20	0.47
La-NaYh	476	35	0.20	0.06	0.20	0.46

В ИК-спектрах пиридина, адсорбированного на полученных образцах (рис. 1), наблюдаются полосы поглощения с частотой 1630 и 1544 см^{-1} , которые соответствуют протонированному пиридину и характеризуют БКЦ ¹⁷; полосы поглощения в области 1597 и $1442\text{--}1444\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют пиридину, образовавшему слабую координационную связь с металлами, и характеризуют ЛКЦ; полосы поглощения при $1619\text{--}1620$ и 1454 см^{-1} соответствуют пиридину, адсорбирован-

ному на сильных кислотных центрах Льюиса¹⁸, полоса поглощения в области 1489 см^{-1} появляется в результате взаимодействия пиридина с кислотными центрами Льюиса и Бренстеда.

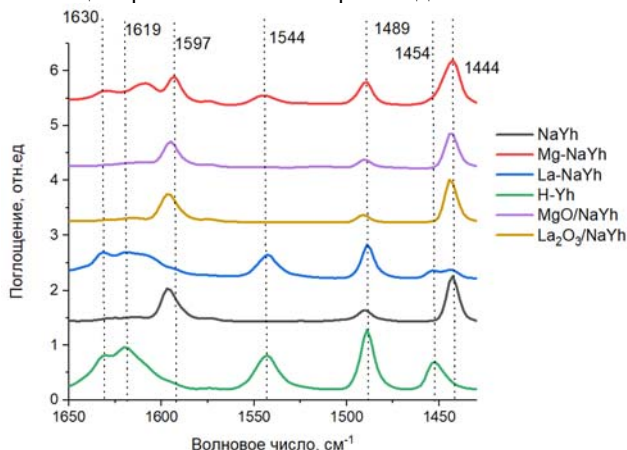


Рис. 1. ИК-спектры пиридина, адсорбированного на образцах цеолита NaYh

В исходном цеолите NaYh присутствует минимальное количество БКЦ и значительное количество ЛКЦ (рис. 1, табл. 2). Декатионирование (замена катионов Na^+ на H^+) приводит к появлению большого количества БКЦ и снижению количества ЛКЦ. Судя по концентрации адсорбированного пиридина при 350°C (характеризует сильные центры), образец H-Yh содержит максимальное количество наиболее сильных БКЦ и ЛКЦ. Модифицирование цеолита NaYh оксидами магния и лантана сопровождается практически исчезновением БКЦ и уменьшением количества ЛКЦ. Катионообменные образцы Mg-NaYh и La-NaYh отличаются как природой кислотных центров, так и их концентрацией. В цеолите Mg-NaYh присутствует максимальное количество ЛКЦ среди всех приготовленных образцов, в то время как образец La-NaYh характеризуется высоким содержанием БКЦ.

Таблица 2
Кислотные свойства образцов цеолита Yh

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г					
	БКЦ			ЛКЦ		
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
NaYh	9	0	0	548	22	9
HYh	682	596	422	311	166	149
MgO/NaYh	7	0	0	420	9	0
La ₂ O ₃ /NaYh	1	0	0	495	5	0
Mg-NaYh	198	138	53	618	68	4
La-NaYh	464	246	41	164	57	32

В ИК-спектрах адсорбированной молекулы хлороформа (рис. 2) видно присутствие полосы поглощения в области 2976 см^{-1} , которая относится к взаимодействию атома водорода хлороформа

с атомами кислорода цеолита и оксидов металла, что свидетельствует о наличии основных центров Льюиса¹⁹.

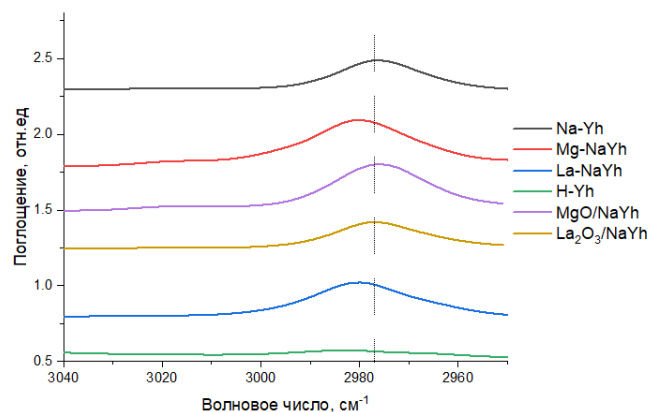


Рис. 2. ИК-спектры хлороформа, адсорбированного на образцах цеолита Yh

Полоса поглощения в области 2976 см^{-1} относится к взаимодействию атома водорода хлороформа с атомами кислорода цеолита и оксидов металла, что свидетельствует о наличии основных центров Льюиса¹⁹.

В спектрах образцов с катионами Mg и La наблюдается широкая полоса поглощения при $2980\text{--}2981\text{ см}^{-1}$, которую можно приписать хлороформу, адсорбированному на основных центрах (каркасные атомы кислорода), находящихся рядом с катионом Na и катионами Mg, La²⁰.

Превращение изофорона на цеолите NaYh – это многомаршрутная реакция, сопровождающаяся образованием различных соединений.

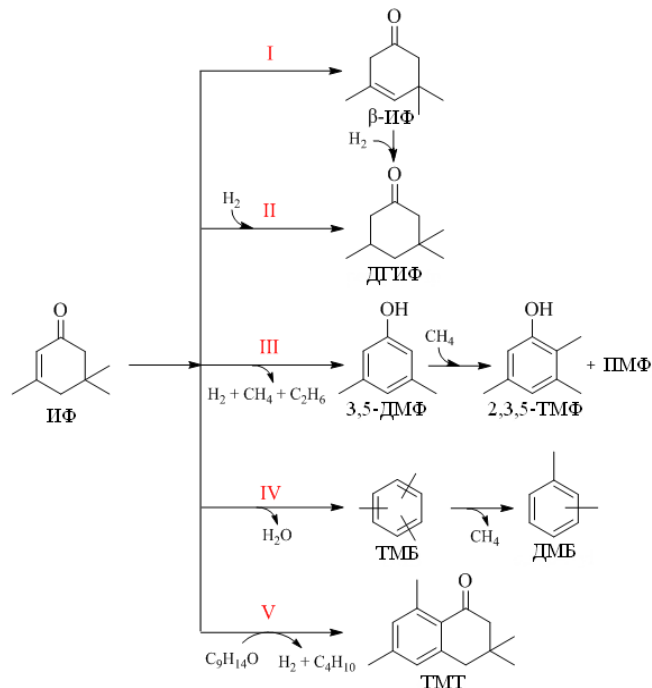


Рис. 3. Принципиальная схема химических превращений изофорона на цеолите NaYh

Как было установлено нами ранее ²¹, можно выделить пять основных направлений реакции (рис. 3): I – изомеризация изофорона в β -изофорон (β -ИФ); II – гидрирование изофорона и β -ИФ в дигидроизофорон (ДГИФ); III – ароматизация изофорона в 3,5-диметилфенол (3,5-ДМФ) и дальнейшее алкилирование последнего с получением 2,3,5-триметилфенола и других полиметилфенолов от монометил- до пентаметилфенола; IV – ароматизация изофорона в триметилбензолы (ТМБ) – мезитилен, псевдокумол, гемимеллитол; образовавшиеся триметилбензолы могут превратиться в диметилбензолы (ДМБ) – *o*-, *m*-, *p*-ксилолы; V – превращение изофорона в тетраметилтетралон (ТМТ). Кроме указанных соединений, в реакционной массе присутствуют линейные и циклические олефины (ΣC_4H_8 – C_7H_{12}); непредельные кетоны линейного строения ($\Sigma C_9H_{14}O$); «тяжелые» продукты конденсации изофорона (Σ остальных).

Превращения изофорона на синтезированных катализаторах изучали при 400 °С и WHSV = 1 ч⁻¹. Результаты экспериментов (конверсия изофорона, селективность образования основных продуктов или групп продуктов) приведены в табл. 3.

Максимальная конверсия изофорона ($\approx 100\%$) достигнута на цеолите H-Yh и ионообменных образцах Mg-NaYh и La-NaYh. На исходном цеолите NaYh и содержащих оксиды металлов MgO/NaYh, La₂O₃/NaYh конверсия кетона ниже и составляет 33–36 %.

В реакционной массе, полученной на исходном образце NaYh, преобладают продукты изомеризации и гидрирования изофорона (β -ИФ + ДГИФ), селективность образования которых достигает 30.5%. Второй по значимости группой продуктов являются ТМБ (24.6%), в составе которых доминирует мезитилен. Протекает также ароматизация изофорона, в результате чего образуется 3,5-ксиленол.

Модифицированные оксидами Mg и La образцы демонстрируют довольно высокую селективность в ароматизации изофорона. Так, на цеолите MgO/NaYh селективность образования 3,5-ксиленола достигает 45.0%, а на образце La₂O₃/NaYh – 31.0%. Как и на исходном образце, на цео-

литах MgO/Na-Yh и La₂O₃/Na-Yh довольно интенсивно идут реакции изомеризации и гидрирования изофорона. Селективность образования ТМБ самая низкая среди испытанных катализаторов – 7.0 и 3.0 %, соответственно.

Ионообменные образцы (HYh, Mg-NaYh, La-NaYh) близки по составу продуктов: 70–73 % в составе продуктов приходится на долю метилбензолов (ТМБ, ДМБ). Преобладание доли ДМБ над ТМБ в продуктах, полученных на цеолитах HYh, La-NaYh, свидетельствует о том, что на указанных образцах деалкилирование ТМБ в ксилолы идет наиболее интенсивно. Селективность образования 3,5-ксиленола на ионообменных цеолитах менее 1%.

При сопоставлении полученных результатов с физико-химическими характеристиками катализаторов видно, что наиболее сильное влияние на их активность и селективность в реакции оказывают кислотные и основные свойства. Наиболее высокая конверсия ИФ достигается на образцах H-Yh, La-NaYh, Mg-NaYh, обладающих высокой суммарной кислотностью, т.е. содержащих большое количество как БКЦ, так и ЛКЦ, в том числе сильных центров. Эти образцы катализируют преимущественно превращение изофорона в метиларены (направление IV) и подавляют реакции по другим направлениям. Отметим, что цеолиты HYh и La-NaYh, в которых присутствует максимальное количество БКЦ, наиболее активны в реакции деалкилирования триметилбензолов в ксилолы, как следует из соотношения Σ ТМБ/ДМБ, которое для указанных образцов составляет ≈ 0.6 , в то время как для образца Mg-NaYh, содержащего меньшее количество БКЦ, соотношение Σ ТМБ/ДМБ близко к 1.

Изменение природы, концентрации и силы активных центров оказывает существенное влияние на каталитические свойства. Исчезновение БКЦ, уменьшение концентрации ЛКЦ, появление основных центров, наблюдаемое на образцах MgO/NaYh и La₂O₃/NaYh, приводит к снижению их активности и изменению селективности действия: основными маршрутами превращения изофорона в этом случае становятся изомеризация изофорона, его гидрирование, ароматизация в 3,5-ксиленол.

Таблица 3

Превращения изофорона на исходном и модифицированных цеолитах Na-Yh (400 °С, 1ч⁻¹)

Образец	Конверсия ИФ, %	Селективность, %					
		3,5-ДМФ	Σ ТМБ	β -ИФ + ДГИФ	ТМТ	ДМБ	Σ Прочих
NaYh	36.4	19.8	24.6	30.5	6.3	–	18.8
HYh	100.0	–	26.1	–	0.2	45.7	28.0
MgO/NaYh	41.0	45.0	7.0	27.0	7.0	–	14.0
La ₂ O ₃ /NaYh	33.0	31.0	3.0	36.0	13.0	–	17.0
Mg-NaYh	99.9	0.3	33.7	–	–	36.5	29.5
La-NaYh	100.0	0.1	27.0	–	0.2	45.9	26.8

Таким образом, варьируя природу, концентрацию и силу активных центров в каталитических системах на основе гранулированного иерархического цеолита NaYh, можно регулировать его активность и селективность в реакции превращения изофороны.

Установлено, что в изученных условиях (400 °C, 1 ч⁻¹) наибольшую активность и селективность в синтезе 3,5-ксиленола из изофороны продемонстрировал образец MgO/NaYh, на котором селективность образования 3,5-ксиленола составляет 45.0% при конверсии изофороны 41.0%; близкие значения конверсии ИФ (33.0%) и селективности по 3,5-ДМФ (31.0%) достигнуты на образце La₂O₃/NaYh.

На исходном образце NaYh наиболее активно идут реакции ароматизации ИФ в ТМБ, изомеризации ИФ в β-ИФ и их гидрирования. Селективность по 3,5-ксиленолу составляет 19.8% при конверсии ИФ 36.4%.

Образцы H₂Yh, Mg-NaYh, La-NaYh проявили самую высокую активность в превращении изофороны, что обусловлено присутствием в них большого количества сильных БКЦ и ЛКЦ. На них достигается практически полная конверсия изофороны, а основными продуктами являются ДМБ и ТМБ. Селективность образования последних максимальна (72.9%) в присутствии цеолита La-NaYh.

Литература

1. Ruther T., Muller, M.A., Bonrath W., Eisenacher M. The Production of Isophorone // *Encyclopedia*. – 2023. – V.3, №1. – Pp.224-244.
2. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
3. David R. B., Rama R. K.S., Salvapathi G.S., Sai P. P.S., Kanta R. P. Role of Support and Promoter in the Selective Conversion of Isophorone to 3,5-Xylenol over Chromia Catalysts // *Topics in Catalysis*. – 2004. – V.29. – Pp.167-174.
4. Патент №2627402 РФ. Способ производства огнестойкой жидкости / Архипчук В.В., Козун А.Н. // Б.И. – 2017. – №22.
5. Иванов К.И. Огнестойкие турбинные масла. – М.: Химия, 1974. – 166 с.
6. Павлович О.Н. Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы. – Екатеринбург: изд-во УГТУ-УПИ. – 2006. – 41 с.
7. Salvapati G.S., Ramanamurty K.V., Janardanarao M., Vaidyeswaran R. Aromatization of isophorone to 3,5-xylenol // *Applied Catalysis A: General*. – 1989. – V.48. – Pp.223-233.
8. Sai Prasad P.S., David Raju B., Rama Rao K.S., Salvapathi G.S., Kanta Rao P. Influence of coke formation on the aromatization of isophorone // *Applied Catalysis A: General*. – 1992. – V.83. – P.141.
9. Palkar. A.P., Sawant D.S., Bhaduri S., Shende B.W., Kumbhar P.S. Conversion of isophorone to 3,5-metaxylenol with MO₂/Cr₂O₃ (M – Th, Zr) and Al₂O₃/Cr₂O₃ catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1998. – V.113. – Pp.1033-1038.
10. Kirichenko G.N., Glazunova V.I., Kirichenko V.Yu., Dzhemilev U.M. Promising Process for Synthesis of 3,5-Xylenol from Isophorone // *Petroleum Chemistry*. – 2006. – V.46, №6. – Pp.434-438.
11. Patent №1583697A China. Preparing method for 3, 5-dimethyl phenol / Chunshan L. // Espacenet: Patent search. – 2005. – 7 p.
12. Siva Kumar V., Nagaraja B.M., Shashikala V., Seetharamulu P., Padmasri A.H., David R.B., Rama R.K.S. Role of acidic and basic sites of Al₂O₃ in predicting the reaction pathway of isophorone transformation // *J. of Mol. Cat. A: Chemical*. – 2004. – V.223. – Pp.283-288.

References

1. Ruther T., Muller, M.A., Bonrath W., Eisenacher M. [The Production of Isophorone]. *Encyclopedia*, 2023, vol.3, pp.224-244.
2. Kharlampovich G.D., Churkin Yu.V. *Phenols* [Phenols]. Moscow, Khimiya Publ., 1974, 376 p.
3. David Raju B., Rama Rao K.S., Salvapathi G.S., Sai Prasad P.S., Kanta Rao P. [Role of Support and Promoter in the Selective Conversion of Isophorone to 3,5-Xylenol over Chromia Catalysts]. *Topics in Catalysis*, 2004, vol.29, pp.167-174.
4. Arhipchuk V.V., Kozun A.N. *Sposob proizvodstva ognestoykoy zhidkosti* [Method for producing fire-resistant liquid]. Patent RF no.2627402, 2017.
5. Ivanov K.I. *Ognestoykie turbinnnye masla* [Fire-resistant Turbine Oils]. Moscow, Khimiya Publ., 1974, 166 p.
6. Pavlovich O.N. *Sostav, svoystva i perspektivy pererabotki kamennougol'noy smoly* [Composition, properties and prospects for processing coal tar]. Ekaterinburg, Ural State Technical University Publ., 2006, 41 p.
7. Salvapati G.S., Ramanamurty K.V., Janardanarao M., Vaidyeswaran R. [Aromatization of isophorone to 3,5-xylenol]. *Applied Catalysis A: General*, 1989, vol.48, pp.223-233.
8. Sai Prasad P.S., David Raju B., Rama Rao K.S., Salvapathi G.S., Kanta Rao P. [Influence of coke formation on the aromatization of isophorone], *Applied Catalysis A: General*, 1992, vol.83, p.141.
9. Palkar. A.P., Sawant D.S., Bhaduri S., Shende B.W., Kumbhar P.S. [Conversion of isophorone to 3,5-metaxylenol with MO₂/Cr₂O₃ (M – Th, Zr) and Al₂O₃/Cr₂O₃ catalysts]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1998, vol.113, pp.1033-1038.
10. Kirichenko G.N., Glazunova V.I., Kirichenko V.Yu., Dzhemilev U.M. [Promising Process for Synthesis of 3,5-Xylenol from Isophorone]. *Petroleum Chemistry*, 2006, vol. 46, no.6, pp.434-438.
11. Chunshan L. [Preparing method for 3, 5-dimethyl phenol]. Patent China no.1583697A, 2005.
12. Siva Kumar V., Nagaraja B.M., Shashikala V., Seetharamulu P., Padmasri A.H., David R.B., Rama R.K.S. [Role of acidic and basic sites of Al₂O₃ in predicting the reaction pathway of isophorone transformation]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, vol.223, pp.283-288.

13. Патент №2456238 РФ. Способ получения высоко-модульного фожазита без связующих веществ / Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н., Басимова Р.А., Хазипова А.Н. // Б.И.– 2012.– №20.
14. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigoryeva N.G., Narender N., Pavlov M.L., Kutepov B.I. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure // RSC Advances.– 2017.– №7.– Pp.32581-32590.
15. Павлов М.Л., Травкина О.С., Хазипова А.Н., Басимова Р.А., Шавалеева Н.Н., Кутепов Б.И. Синтез высокодисперсного и гранулированного без связующих веществ цеолита Y из каолина // Нефтехимия.– 2015.– Т.55, №5.– С.406-411.
16. Di Cosimo J.I., Diez V.K., Apestegula C.R. Base catalysis for the synthesis of α,β -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone // Applied Catalysis A: General.– 1996.– V.137.– Pp.149-166.
17. Tamura M., Shimizu K., Satsuma A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides // Appl. Catal. A.– 2012.– V.433-434.– Pp.135-145.
18. Morterra C., Chiorino A., Ghiotti G., Garrone E. Surface acidity of η -alumina. Part 1. Pyridine chemisorption at room temperature // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.– 1979.– V.75.– Pp.271-288.
19. Huber S., Knozinger H. Adsorption of CH-acids on magnesia: An FTIR-spectroscopic study // J. Mol. Cat. A: Chem.– 1999.– V.141.– Pp.117-127.
20. Xie J., Huang M., Kaliaguine S. Zeolite basicity characterized by chloroform chemisorption. An infrared study // Reaction Kinetics and Catalysis Letters.– 1996.– V.58, №2.– Pp.217-227.
21. Grigor'eva N. G., Kirsanov V. Yu., Korzhova L. F., Karchevskii S. G., Khazipova A. N., Bubennov S. V., Bikbaeva V. R., Serebrennikov D. V., Kutepov B. I. Metal-Containing Granulated Yh Zeolites with Hierarchic Structure in Isophorone Aromatization // Petroleum Chemistry.– 2024.– V.64.– Pp.267-277.
13. Pavlov M.L., Travkina O.S., Kutepov B.I., Pavlova I.N., Basimova R.A., Hazipova A.N. *Sposob polucheniya vysokomodul'nogo fozhazita bez svyazuyushchikh veshhestv* [Method for producing high-modulus faujasite without binders]. Patent RF no.2456238, 2012.
14. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigoryeva N.G., Narender N., Pavlov M.L., Kutepov B.I. [Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure]. RSC Advances, 2017, no.7, pp.32581-32590.
15. Pavlov M.L., Travkina O.S., Hazipova A.N., Basimova R.A., Shavaleeva N.N., Kutepov B.I. *Sintez vysokodispersnogo i granulirovannogo bez svyazuyushchikh veshhestv tseolita Y iz kaolina* [Synthesis of highly dispersed and granulated zeolite Y from kaolin without binders]. Neftekhimiya [Petrochemistry], 2015, vol.55, no.5, pp. 406-411.
16. Di Cosimo J.I., Diez V.K., Apestegula C.R. [Base catalysis for the synthesis of α,β -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone]. Applied Catalysis A: General, 1996, vol.137, pp.149-166.
17. Tamura M., Shimizu K., Satsuma A. [Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides]. Applied Catalysis A: General, 2012, vol. 433-434, pp. 135-145.
18. Morterra C., Chiorino A., Ghiotti G., Garrone E. [Surface acidity of η -alumina. Part 1. Pyridine chemisorption at room temperature]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1979, vol. 75, pp. 271-288.
19. Huber S., Knozinger H. [Adsorption of CH-acids on magnesia: An FTIR-spectroscopic study]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, vol.141, pp.117-127.
20. Xie J., Huang M., Kaliaguine S. [Zeolite basicity characterized by chloroform chemisorption. An infrared study]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1996, vol.58, no.2, pp.217-227.
21. Grigor'eva N. G., Kirsanov V. Yu., Korzhova L. F., Karchevskii S. G., Khazipova A. N., Bubennov S. V., Bikbaeva V. R., Serebrennikov D. V., Kutepov B. I. [Metal-Containing Granulated Yh Zeolites with Hierarchic Structure in Isophorone Aromatization]. Petroleum Chemistry, 2024, vol.64, pp.267-277.