

Ф. Ш. Керimli (к.х.н., доц.), С. Э. Мамедов (д.х.н., проф.)

СЕЛЕКТИВНОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕНТАСИЛАХ

Бакинский государственный университет, кафедра физической и коллоидной химии
AZ1148, Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, 23; тел. (99412)5381049,
e-mail: fuadkarimli@bsu.edu.az, sabitmamedov51@mail.ru

F. Sh. Kerimli, S. E. Mamedov

SELECTIVE DISPROPORTIONATION OF TOLUENE OVER MODIFIED PENTASILS

Baku State University
23, Z. Khalilova Str., AZ1148, Baku, Azerbaijan Republic; ph. (99412)5381049,
e-mail: fuadkarimli@bsu.edu.az, sabitmamedov51@mail.ru

В интервале температур 500–550 °С на проточной установке в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении изучено влияние концентрации модификаторов (P, La, Yb, Ho) на текстурные, кислотные и каталитические свойства пентасила в реакции диспропорционирования толуола. Установлено, что селективность катализатора по *n*-ксилолу (ПС) существенно зависит от способа модифицирования цеолита. Катионные формы цеолита ЦВМ проявляют более высокую селективность по сумме бензол+ксилолы, чем H-форма цеолита. Введения катионов в состав цеолита ЦВМ уменьшает количество сильных кислотных центров и тем самым снижает его диспропорционирующую активность. При введении катионов редкоземельных элементов в состав ЦВМ происходит незначительное возрастание селективности по *n*-ксилолу (с 25.2 до 28.3 %). Это связано с тем, что при ионном обмене мало изменяются удельная поверхность и объем пор цеолита. Показано, что, при модифицировании H-пентасила методом пропитки фосфором и металлами происходит уменьшение концентрации сильных протонных центров, образование новых более сильных апротонных центров и уменьшение объема пор цеолита, что приводит к увеличению стерических препятствий для диффузии *o*- и *m*-ксилолов и повышению *para*-селективности катализатора. Показана возможность получения *n*-ксилола с высокой селективностью (59.2–78.2 %) путем диспропорционирования толуола на оптимальном катализаторе 10.0% La 3.0% P/H-пентасил при конверсиях толуола, равных 16.1–21.5 %.

Ключевые слова: бензол и ксилолы; диспропорционирование; модифицирование; H-пентасил; P, La, Yb, Ho, толуол.

The effect of the concentration of modifiers (P, La, Yb, Ho) on the textural, acid, and catalytic properties of pentasil in toluene disproportionation reaction was studied on ideal displacement reactor with a flow-through installation at atmospheric pressure and temperature range of 500–550 °C. It has been found that the *p*-xylene (PS) selectivity of the catalyst significantly depends on the method of modifying the zeolite. The cationic forms of zeolite HЦВМ exhibit higher total (benzene+xylenes) selectivity than the H-form of zeolite. The incorporation of cations into the composition of zeolite HЦВМ decreases the number of strong acid sites and thereby reduces its disproportionate activity. The incorporation of rare-earth cations into the composition of HЦВМ leads to a slight increase in *p*-xylene selectivity (from 25.2 to 28.3%). This is due to the fact that upon ion exchange the specific surface and pore volume of the zeolite change insignificantly. It has been shown that when H-pentasil is modified by impregnation with phosphorus and metals, the concentration of strong proton centers decreases, new stronger aprotic centers form, and the pore volume of the zeolite decreases, which leads to an increase in steric hindrances on diffusion of *o*- and *m*-xylenes and an increase in *para*-catalyst selectivity. The possibility of *p*-xylene obtaining with high selectivity (59.2–78.2%) by disproportionation of toluene on an optimal catalyst of 10.0% La 3.0% P / H-pentasil with toluene conversions of 16.1–21.5 % was shown.

Key words: benzene and xylenes; disproportionation; H-pentasil; modifiers; P, La, Yb, Ho; toluene.

Дата поступления 29.04.20

Бензол и ксилолы являются важными мономерами в основном органическом синтезе^{1,2}. Среди ксилолов наиболее ценным изомером является *n*-ксилол — исходное вещество для производства терефталевой кислоты, которую используют для синтеза полимеров.

Основным источником бензола и ксилолов является каталитический риформинг бензиновых фракций. Повышенный спрос на бензол и ксилолы и преобладание в продуктах каталитического риформинга толуола стимулирует разработку процесса диспропорционирования последнего. В этой реакции хорошей эффективностью обладают цеолитные катализаторы. Для повышения стабильности катализаторов на основе цеолитов типа морденита и Y вводят переходные металлы, препятствующие коксообразованию^{1,2}. Однако широкопористые цеолиты типа морденита и фожазита не проявляют молекулярно-ситовые свойства по отношению к изомерам ксилолов. Поэтому на модифицированных морденитах и фожазитах содержание *n*-ксилола в смеси ксилолов близко к термодинамически равновесному и составляет 24.0–26.0 %. В последние годы для диспропорционирования толуола стали использовать пентасилы^{3–5} — аналоги цеолитов типа ZSM-5. Особенностью пентасилов является их способность длительное время сохранять каталитическую активность, что обусловлено невозможностью образования в узких каналах высококремнеземных цеолитов высших конденсированных ароматических углеводородов, являющихся источником кокса^{6–8}. В работах^{9–12} показано что, селективность образования *n*-ксилола повышается при модифицировании цеолитов различными модификаторами.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния концентрации модификаторов (P, La, Yb, Ho) на физико-химические и каталитические свойства H-пентасила в реакции диспропорционирования толуола.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовали высококремнеземный цеолит типа пентасила с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$, который путем ионного обмена переводили в NH_4 -форму по методике, описанной ранее¹². H-форму цеолита получали термическим разложением NH_4 -формы при 500 °C в течение 4 ч. Модифицирование пентасила модификаторами (La, Yb, Ho) проводили методами ионного обмена и пропитки^{11,12}. Фосфор наносили на цеолит путем пропитки с использованием водного ра-

створа гидрофосфата аммония¹¹. Образцы Me-P-H-пентасил получали методом пропитки P-H-пентасила водными растворами нитратов редкоземельных элементов. Содержание фосфора и металлов в катализаторе составляло 3.0 и 1.0–10.0 % мас. соответственно. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч, затем 4 ч в сушильном шкафу при 110 °C и, наконец, прокачивали 4 ч в муфельной печи при 550 °C. Исследование пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP-2000 фирмы Micromeritics¹³.

Кислотные свойства модифицированных цеолитов исследовали на термодесорбционной установке по адсорбции аммиака в потоке газоносителя гелия в интервале 50–650 °C со скоростью линейного нагрева 10 °C/мин по методике⁹. Концентрации кислотных центров (мкмоль/г катализатора) в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, содержащегося в десорбционных пиках⁹. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см³ в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале температур 250–400 °C, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ при мольном отношении $\text{C}_7\text{H}_8:\text{H}_2$, равном 3:1. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографии^{11,13}.

Результаты и их обсуждение

H-форма пентасила обладает достаточно высокой активностью в реакции диспропорционирования толуола. При температуре реакции 450 °C конверсия толуола составляет 31.5%, селективность по бензолу и ксилолам — 47.9 и 45.2 % соответственно. Увеличение температуры до 550 °C приводит к росту селективности по бензолу и ее снижению по ксилолам.

Однако при этом происходит увеличение содержания в продуктах реакции триметилбензолов (ТМБ). Селективность по ТМБ возрастает с 6.9 до 11.3 %, что свидетельствует о существенном протекании трансалкилирования продуктов реакции (табл. 1). В интервале температур 450–550 °C на H-пентасиле селективность по *n*-ксилолу (ПХ) близка к равновесному значению.

Из табл.1 видно, что катионные формы цеолитов типа ЦВМ проявляют более высокую селективность по сумме бензол+ксилолы, чем H-форма цеолита. Это связано с тем, что в результате модифицирования ЦВМ катионами

Диспропорционирование толуола на модифицированных пентасилах

Катализаторы	Т, °С	Конверсия толуола, %	Селективность по продуктам %			ПС, %
			Бензол	Ксилол	ТМБ	
Н-ЦВМ	450	31.5	47.9	45.2	6.9	25.2
	500	40.5	48.2	42.2	9.1	24.4
	550	49.4	50.4	38.3	11.3	24.1
0.73 La ЦВМ	450	22.7	49.1	46.9	4.0	28.3
	500	36.2	51.4	43.7	4.9	26.7
	550	43.6	52.7	40.8	6.5	25.8
0.68 Yb- ЦВМ	500	38.8	53.0	41.4	5.6	25.7
	550	46.2	53.4	39.5	7.1	25.2
0.73 Ho- ЦВМ	500	39.3	53.2	41.0	5.8	25.1
	550	46.8	53.6	39.0	7.4	24.6

происходит существенное снижение концентрации сильных кислотных центров (табл. 2), что способствует снижению селективности по ТМБ. На катионных формах селективность образования ТМБ снижается с 6.9–11.3 % до 4.0–7.4 %.

Введение многозарядных катионов в состав пентасила методом ионного обмена уменьшает количество сильных кислотных центров, и тем самым снижает его диспропорционирующую активность (табл.2).

Таблица 2

Кислотные характеристики модифицированных катализаторов по ТПД аммиака

Образец	Т _{max} , °С		Концентрация кислотных центров, мкмоль·г ⁻¹	
	Форма I	Форма II	Форма I	Форма II
0.85 Н-ПС*	198	418	628	542
0.71 La- ПС	185	377	430	339
0.73 Ho- ПС	186	382	437	342
0.68 Yb- ПС	184	374	429	335

Н-ПС* – Н-пентасил

Видно что, в результате ионного обмена происходит уменьшение концентрации средних и сильных кислотных центров. Наиболее существенно уменьшается концентрация сильных кислотных центров (с 542 до 327–342 мкмоль·г⁻¹). Однако при ионном обмене мало изменяются удельная поверхность и объем пор цеолита. Из табл. 3 видно, что удельная поверхность и объем пор катионных форм цеолитов уменьшается всего с 266.3 до 257.7 м²/г и 0.226–0.213 см³/г соответственно.

Поэтому при модифицировании Н-пентасила методом ионного обмена многозарядными катионами ПС возрастает незначительно. Из табл.1 видно что, ПС на катионных формах цеолита по сравнению с Н формой цеолита заметно различается при температуре 450 °С. Например, при температуре 450 °С на La-форме цеолита ПС составляет 28.5%.

Таблица 3

Текстурные характеристики катализаторов

Катализатор	S _{bet} (м ² /г)	V _{por} (см ³ /г)
0.85 Н-ПС	266.3	0.226
0.73 La- ПС	258.8	0.213
0.68 Yb- ПС	257.7	0.217
0.73 Ho- ПС	259.1	0.223
3% Р-НПС	222.6	0.177
10% La-НПС	213.5	0.157
6% La-3% Р-НПС	216.3	0.161
10% La-3% Р-НПС	211.2	0.152

Изменение размеров каналов структуры цеолита, адсорбционно-десорбционных и диффузных характеристик катализаторов можно достичь методом пропитки. С этой целью было изучено влияние модифицирования Н-пентасила фосфором и металлами (La, Yb, Ho) на его каталитические свойства в диспропорционировании толуола. Из табл.4 видно, что модифицирование Н-пентасила фосфором в количестве 3.0% мас. заметно снижает конверсию толуола, но существенно повышает селективность по *n*-ксилолу. Например, при температуре 500 °С модифицирование Н-пентасила фосфором снижает конверсию толуола с 40.5 до 28.4 % и повышает ПС с 24.4 до 38.1 %. Более существенное повышение ПС достигается при увеличении содержания металлов в фосфорсодержащих пентасилах. Видно что, с увеличением содержания лантана до 10.0% мас. в Н-пентасиле существенно возрастает ПС. Так, например, при температуре 500 °С увеличение содержание лантана с 3.0 до 10.0 % мас. приводит к повышению ПС с 50.4 до 70.3 %. При повышении температуры до 550 °С происходит снижение ПС до 56.2% мас.

Однако при модифицировании Н-пентасила как фосфором, так и металлами, заметно снижается конверсия толуола. Дополнительное модифицирование Р-содержащего пентасила металлами (La, Yb, Ho) способствует резкому возрастанию ПС. Так, в присутствии Р-содержащего пентасила, модифицированного 10.0% мас.

Влияние концентрации модификаторов на каталитические свойства Н-пентасила в реакции диспропорционирования толуола

Катализатор	Т, °С	Конверсия толуола, % мас.	Селективность, %		Содержание <i>p</i> -ксилола в смеси ксилолов, %
			Бензол	Ксилолы	
3% Р- НПС	500	28.4	51.5	47.5	38.1
	550	37.6	53.4	44.6	32.3
3% La-НПС	500	24.7	51.2	47.8	41.3
	550	34.2	52.2	45.8	34.1
6% La-НПС	500	15.9	50.6	48.9	50.4
	550	24.2	51.2	47.8	40.1
10% La-НПС	500	9.6	50.3	49.4	70.3
	550	14.8	50.9	48.5	56.2
6% La-3% Р- НПС	500	14.1	50.8	48.6	71.3
	550	21.5	51.1	48.0	59.2
10% La-3% Р- НПС	500	8.5	50.4	49.4	92.4
	550	16.1	50.7	48.6	78.2
6% Yb-3% Р-НПС	500	17.6	50.9	48.2	68.6
	550	27.4	51.6	47.3	57.8
10% Yb-3% Р-НПС	500	10.3	50.4	49.0	83.1
	550	19.4	51.1	47.9	64.7
6% Ho-3% Р-НПС	500	16.2	50.9	48.3	66.5
	550	25.7	51.3	47.8	54.3
10% Ho-3% Р- НПС	500	9.1	50.4	49.2	88.2
	550	18.2	51.9	48.1	69.1

Таблица 5

Распределение числа кислотных центров (мкмоль·г⁻¹) по величинам энергии активации (Е, кДж/моль) для цеолитов, модифицированных различными модификаторами

Образец	Е<95 кДж/моль	95≤Е<130 кДж/моль	Е>130 кДж/моль	Высокотемпературное плечо (>170 °С)	130<Е<(160–175), кДж/моль
НЦВМ	618	216.4	328.1	-	-
3% Р-НЦВМ	242.6	280.6	108.4	33.8	74.6
6 % La -НУС	294.5	286.4	95.4	31.2	94.2
10% La -НУС	252.8	278.2	63.4	38.5	98.8
6% La-3% Р-НПС	252.7	278.6	59.6	62.5	119.5
10% La-3%Р-НПС	242.5	257.5	48.8	74.5	125.2

La, при 500 °С селективность по *n*-ксилолу достигает 92.4%. Однако такая высокая ПС достигается при низкой конверсии толуола (8.5%). При увеличении конверсии толуола до 16.1% мас. происходит снижение *para*-селективности (78.2%) катализатора. Высокую *para*-селективность (83.1–88.2 %) при температуре реакции 500 °С проявляют также катализаторы, модифицированные 10.0% мас. Но и 3% мас. Р. Однако Н-пентасилы, модифицированные Yb и Ho, проявляют несколько низкую *para*-селективность, чем образцы, модифицированные La.

Следует отметить, что образцы, модифицированные 3.0% мас. Р и 6.0–10.0 % мас. La при конверсиях толуола, равных 16.1–21.5 %, проявляют достаточно высокую ПС (59.2–78.2 %). Следовательно, Н-пентасилы, модифицированные методом пропитки Р и РЗЭ-металлами, проявляют высокую ПС в диспропорционировании толуола.

Увеличение ПС катализаторов на основе пентасилов, модифицированных РЗЭ-металлами и Р, связано с уменьшением эффективного

диаметра каналов цеолита и снижением концентрации сильных Бренstedовских кислотных центров. Действительно, при модифицировании Н-пентасила модификаторами происходит существенное уменьшение концентрации сильных протонных кислотных центров (табл. 5). Видно, что при этом происходит перераспределение кислотных центров: уменьшается концентрация сильных протонных центров и происходит образование новых, более сильных апротонных центров. Наибольшая концентрация сильных апротонных центров наблюдается на образцах, содержащих 3.0% мас. Р и 10.0% мас. металлов.

При модифицировании Н-пентасила методом пропитки Р и металлами наблюдается изменение его удельной поверхности и объема пор (табл. 3). Модифицирование Н-пентасила Р в количестве 3.0% мас. приводит к снижению его удельной поверхности с 266.3 до 222.6 м²/г и объема пор с 0.226 до 0.177 см³/г. При увеличении концентрации La до 10.0% мас. наблюдается более существенное снижение

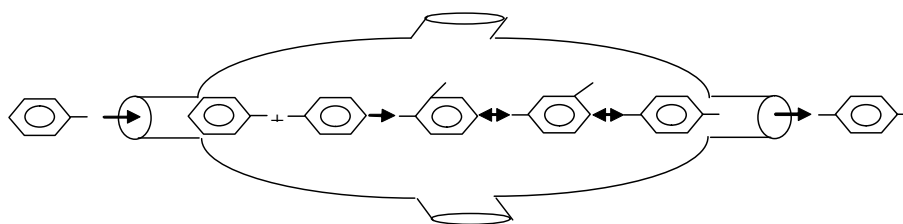


Схема. Механизм протекания реакции диспропорционирования толуола в каналах цеолита типа пентасила.

удельной поверхности (до $213.5 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема пор (до $0.157 \text{ см}^3/\text{г}$) цеолита. Совместное модифицирование Н-пентасила Р и La приводит к дальнейшему снижению удельной поверхности и объема пор. Так, на образце пентасила, содержащего 3.0% мас./ Р и 10.0% мас. La, удельная поверхность снижается до $211.2 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем пор до $0.152 \text{ см}^3/\text{г}$.

Полученные данные свидетельствуют о том, что с уменьшением объема пор цеолита происходит возрастание пара- селективности. Известно ^{7,10,15}, что модифицированные пентасилы обладают селективностью по отношению к размерам реагирующих молекул ^{10,15–17}, обусловленной размером пор, через которые могут проходить молекулы лишь определенных размеров и формы. Это касается как исходных веществ, так и продуктов реакции. Например, вследствие стерических ограничений *n*-ксилол образуется легче, чем более объемные *o*- и *m*-изомеры. Последние оказываются «запертыми» в порах цеолита (схема).

Поэтому молекулы *m*- и *o*-ксилолов, которые будут дольше находиться в порах цеолита, будут подвергаться дальнейшей изомеризации. Высокая ПС модифицированных пентасилов и проявление ими молекулярноситовых свойств указывает на диффузионный характер превращений и на протекание реакции в каналах цеолита. Очевидно, активные центры диспропорционирования локализованы в каналах цеолитов.

Таким образом, при модифицировании Н-пентасилов, наряду с заметным снижением доли сильных бренstedовских кислотных центров и образованием новых сильных льюисовских кислотных центров изменяется также геометрия адсорбционного пространства пентасила, т.е., увеличиваются стерические препятствия для диффузии *o*- и *m*-ксилолов. Уменьшение доли сильных протонных центров и увеличение доли сильных апротонных центров, т.е., уменьшение соотношения В/Л-центров, приводит к замедлению реакции изомеризации первичного продукта *n*-ксилола в *o*- и *m*-изомеры.

Литература

1. Kaeding W.W., Barile G.C., Wu M.M. Mobil Zeolite Catalysts for Monomers // *Catal. Rev. Sci. Eng.*— 1984.— V.26.— Pp.597-612.
2. Abdal Kareem M.A., Shri C., Mishra I.M. Disproportionation of toluene to produce benzene and a review, *p*-xylene. // *J. Scien. Ind. Res.*— 2001.— V.60(04).— Pp.319-327.
3. Meshram N.R., Hegde S.G., Kulkarn S.B. Active sites on ZSM-5 zeolites for toluene disproportionation // *J. Zeolites.*— 1986.— V.6.— Pp.434-438.
4. Tsaia T., Liub S., Wangc I. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts // *Appl. Catal. A.*— 1999.— V.181, pp.355-398.
5. Al-Khattaf S.S., Ali S.A., Osman M.S., Aitani A.M. Influence of toluene-tetramethyl-benzene transalkylation on heavy aromatics conversion to xylenes // *Ind. Eng. Chem.*— 2015.— V.21, pp.1077.
6. Nai Y. Chen. Personal perspective of the development of para selective ZSM-5 catalysts // *Ind. Chem. Res.*— 2001.— V.40, pp.4157-4161.
7. 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

References

1. Kaeding W.W., Barile G.C., Wu M.M. [Mobil Zeolite Catalysts for Monomers]. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1984, vol.26, pp.597-612. doi.org/10.1080/01614948408064727.
2. Abdal Kareem M.A., Shri C., Mishra I.M. [Disproportionation of toluene to produce benzene and a review, *p*-xylene]. *J. Scien. Ind. Res.*, 2001, vol.60(04), pp.319-327.
3. Meshram N.R., Hegde S.G., Kulkarn S.B. [Active sites on ZSM-5 zeolites for toluene disproportionation]. *J. Zeolites*, 1986, vol.6, pp.434-438. doi.org/10.1016/0144-2449(86)90026-6.
4. Tsaia T., Liub S., Wangc I. [Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts]. *Appl. Catal. A*, 1999, vol.181, pp.355-398. doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00396-2.
5. Al-Khattaf S.S., Ali S.A., Osman M.S., Aitani A.M. [Influence of toluene-tetramethyl-benzene transalkylation on heavy aromatics conversion to xylenes]. *Ind. Eng. Chem.*, 2015, vol.21, pp.1077. doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.018.
6. Nai Y. Chen. [Personal perspective of the development of para selective ZSM-5 catalysts]. *Ind. Chem. Res.*, 2001, vol.40, pp.4157-4161. doi.org/10.1021/ie000870p
7. Li Y., Wang H., Dong M., Li J., Qin Z., Wang J., Fan W. [Effect of zeolite pore structure on the

transalkylation of toluene with 1,2,4-trimethylbenzene // *RSC Advances*.— 2015.— V.5, pp.66301-66310.

8. Francesca B., Wegard S., Katia B., Marina K., Silvia B., Pablo B., Karl P.L., Stian S., Unni O. Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5 // *Phys. Chem. Chem. Phys.*— 2011.— V.13, pp.2539-2554.
9. Герзелиев И.М., Иванова И.И., Князева Е.Е., Пономарева О.А., Хаджиев С.Н., Шкуропатов А.В. Синтез и каталитические свойства цеолитов со структурой MWW в процессах нефтехимии. // *Нефтехимия*.— 2017.— Т.5, №6.— С.769-772.
10. Corma A., Chica A., Guil J.M., Llopis F.J., Mabilon G., Perdigon-Melon J.A., Valencia S. Determination of the pore topology of zeolite IM-5 by means of catalytic test reactions and hydrocarbon adsorption measurements // *J. Catalysis*.— 2000.— V.189.— Pp.382-394.
11. Akhmedov E.I., Aliev I.A., Azmamedova Kh.M., Kerimli F.Sh., Mamedov S.E. Influence of lanthanum concentration on acid and catalytic properties of H-pentasil in the μ -xylene isomerization reaction // *Russ. J. Appl. Chem.*— 2009.— V.82.— Pp.918-919.
12. Mammadov S.E., Akhmedov E.I., Ismailova S.B., Shamilov N.T. Effect of phosphorus content on the physicochemical and catalytic properties of pentasils in the ethylbenzene disproportionation reaction // *Petroleum chemistry*.— 2009.— V.49.— Pp.133-135.
13. Керимли Ф.Ш., Магерамов А.М., Мамедов С.Э. Влияние природы и концентрации редкоземельных элементов на физико-химические и каталитические свойства Н-пентасила в реакции диспропорционирования этилбензола // *Журнал химических проблем*.— 2017.— №4.— С.425-430.
14. Luqman A.A., Abdullah M.A., Sulaiman S.A. Experimental and kinetic studies of ethyltoluenes production via different alkylation reactions // *Chem. Eng. Res. and Design*.— 2015.— V.95.— Pp.34-46.
15. Janardhan H.L., Shannbhag G.V., Halgeri A.B. Shape-selective catalysis by phosphate modified ZSM-5: Generation of new acid sites with pore narrowing // *Appl. Catal. A*.— 2014.— V.471.— Pp.12-18.
16. Corma A., Costa-Vaya V., Diaz-Cabanas M., Llopis F. Influence of pore-volume topology of zeolite ITQ-7 in alkylation and isomerization of aromatic compounds // *J. Catal.*— 2002.— V.207, №1.— Pp.46-56.
17. Hui T., Jun W., Xiaoqian R., Demin C. Disproportionation of toluene by modified ZSM-5 zeolite catalysts with high shape-selectivity prepared using chemical liquid deposition with tetraethyl orthosilicate // *Chin. J. Chem. Eng.*— 2011.— V.19.— Pp.292-298.
8. Francesca B., Wegard S., Katia B., Marina K., Silvia B., Pablo B., Karl P. L., Stian S., Unni O. [Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol.13, pp.2539-2554. doi.org/10.1039/C0CP01982H.
9. Qerzeliyev I.M., Ivanova I.I., Knyazeva E.E., Ponomaryova O.A., Khadjiyev S.N., Shkuropatov A.V. *Sintez i kataliticheskie svoystva tseolitov so strukturoy MWW v protsessakh neftekhimii* [Synthesis and catalytic properties of zeolites with MWW structure in petrochemical processes]. *Neftechimiya* [Petroleum chemistry], 2017, vol.5, no.6, pp.769-772.
10. Corma A., Chica A., Guil J.M., Llopis F.J., Mabilon G., Perdigon-Melon J.A., Valencia S. [Determination of the pore topology of zeolite IM-5 by means of catalytic test reactions and hydrocarbon adsorption measurements]. *J. Catalysis*, 2000, vol.189, pp.382-394. doi.org/10.1006/jcat.1999.2718.
11. Akhmedov E.I., Aliev I.A., Azmamedova Kh.M., Kerimli F.Sh., Mamedov S.E. [Influence of lanthanum concentration on acid and catalytic properties of H-pentasil in the μ -xylene isomerization reaction]. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2009, vol.82, pp.918-919. doi.org/10.1134/S1070427209050334.
12. Mammadov S.E., Akhmedov E.I., Ismailova S.B., Shamilov N.T. [Effect of phosphorus content on the physicochemical and catalytic properties of pentasils in the ethylbenzene disproportionation reaction]. *Petroleum chemistry*, 2009, vol.49, pp.133-135. doi.org/10.1134/s0965544109020054.
13. Karimli F.Sh., Maharramov A.M., Mamedov S.E. [Effect of the nature and concentration of rare-earth elements on physical-chemical and catalytic properties of H-pentasye in ethylbenzene disproportionation reaction]. *J. Chemical Problems*, 2017, no.4, pp.425-430.
14. Luqman A.A., Abdullah M.A., Sulaiman S.A. [Experimental and kinetic studies of ethyltoluenes production via different alkylation reactions]. *Chem. Eng. Res. and Design*, 2015, vol.95, pp.34-46. doi.org/10.1016/j.cherd.2015.01.001.
15. Janardhan H.L., Shannbhag G.V., Halgeri A.B. [Shape-selective catalysis by phosphate modified ZSM-5: Generation of new acid sites with pore narrowing]. *Appl. Catal. A*, 2014, vol.471, pp.12-18. doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.029.
16. Corma A., Costa-Vaya V., Diaz-Cabanas M., Llopis F. [Influence of pore-volume topology of zeolite ITQ-7 in alkylation and isomerization of aromatic compounds]. *J. Catal.*, 2002, vol.207, no.1, pp.46-56. doi.org/10.1006/jcat.2002.3507.
17. Hui T., Jun W., Xiaoqian R., Demin C. [Disproportionation of toluene by modified ZSM-5 zeolite catalysts with high shape-selectivity prepared using chemical liquid deposition with tetraethyl orthosilicate]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2011, vol.19, pp.292-298. doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60168-7.