

УДК 665.652.4:661.183.6

МЕТИЛИРОВАНИЕ И ЭТИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА НА ЦЕОЛИТАХ**Т.О.Гахраманов, С.Э.Мамедов, Э.И.Ахмедов, Р.М.Мустафаева***Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова 23; e-mail:taleh_bdu@mail.ru*

Рассмотрены реакции метилирования и этилирования толуола на цеолитных катализаторах. Особое внимание уделено реакции алкилирования толуола на высококремнеземных цеолитах типа ZSM-5 - аналогах пентасила. Обсуждаются пара-ориентирующие свойства модифицированных пентасилов.

Ключевые слова: *цеолит, алкилирование, метанол, этанол, толуол, пентасил, ультрасил, диэтилбензол, этилтолуол.*

Алкилирование на цеолитах типа фожазита и морденита

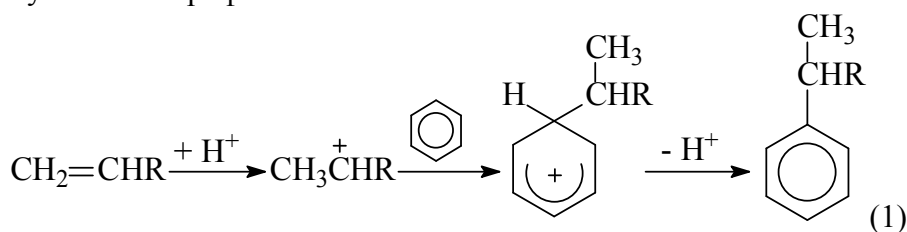
Продукты этилирования толуола и этилбензола п- и м-этилтолуолы и п-диэтилбензол очень важные промышленные продукты. Этилтолуолы (ЭТ) применяют для получения метилстиролов [1-3]. Полимеры на основе последних обладают рядом преимуществ по сравнению с полистиролом: более низкой плотностью и более высокой температурой стеклования [2]. В ближайшие годы намечается производство и полиметилстиролов, применение которых открывает новые пути утилизации толуола [4], что позволяет заменить им дефицитный бензол в нефтехимическом синтезе. Диэтилбензолы (ДЭБ), получаемые в промышленности, используются в основном как сырье для производства ионообменных смол, потребность в которых неуклонно возрастает. Пара-диэтилбензол применяется в качестве десорбента при получении п-ксилола адсорбционным методом. ДЭБ являются перспективным сырьем в различных органических синтезах [5-7]. В настоящее время для производства диэтилбензолов применяется процесс диспропорционирования этилбензола, а для производства этилтолуолов - процесс алкилирования толуола этиленом или этанолом на традиционных кислотных катализаторах типа $AlCl_3 \cdot HCl$ [8]. Кислотные катализаторы типа Фриделя-Крафтса, используемые в диспропорционировании и алкилировании, имеют

существенные недостатки (коррозия аппаратуры, большой расход катализатора, загрязнение окружающей среды и т.д.), при использовании этих катализаторов образуется большое количество о-ЭТ (около 11.0 мас.%) [3,8,9], который крайне нежелателен, так как при дегидрировании он может циклизоваться с образованием индена и индана, ухудшающих качество полимера. Отделение же его от п- и м-изомеров крайне затруднительно из-за близких температур кипения изомеров. В отличие от катализаторов Фриделя-Крафтса алкилирование на цеолитах протекает более селективно. Поэтому в последние годы огромный интерес вызывает возможность разработки новых стереоспецифических каталитических процессов получения пара-замещенных ароматических углеводородов на цеолитных катализаторах [6,10-16.]

Результаты работ, проведенных в 60-х годах XX века Венуто и сотрудниками Mobil oil [8,9], а также исследователями под руководством Х.М.Миначева [17,18,19], показали, что алкилирование ряда ароматических соединений можно проводить на цеолитных катализаторах. Каталитические реакции на цеолитах протекают при значительно низких температурах, чем на аморфных катализаторах, что позволяет подавить многие побочные реакции. Алкилирование является основной реакцией, которая протекает при

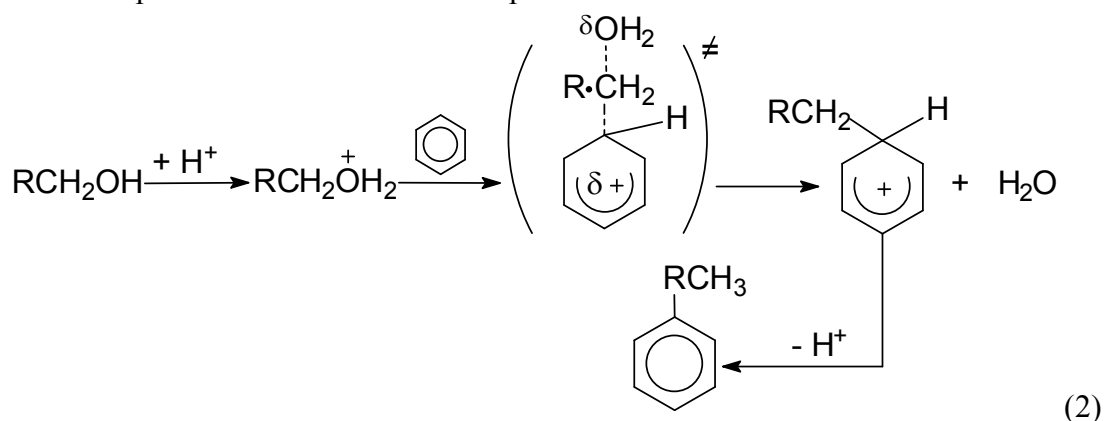
взаимодействии олефиновых углеводородов или спиртов с ароматическими углеводородами при температурах $\leq 350^\circ\text{C}$ на цеолитах с различной кислотностью. Алкилирование ароматических соединений в присутствии кислотных катализаторов начинается путём электрофильной атаки

ароматического кольца ионом карбония, который образуется из олефина. На цеолитах можно проводить каталитическое алкилирование не только олефинов или ароматических углеводородов, но и соединений, содержащих гетероатомы [8].



Алкилирование бензола простыми спиртами на цеолите CaY при $250\text{--}325^\circ\text{C}$ впервые было описано Х.М.Миначевым [8,20]. Основным продуктом н-пропанола является разветвленный изомер-

изопропилбензол, что соответствует обычным представлениям о химии карбониевых ионов, поскольку первичные катионы менее стабильны, чем вторичные.



Однако Венуто и Ландису [8] удалось, проводя алкилирование первичных спиртов, получить значительные количества н-алкилароматических соединений, и они допускают возможность прямой атаки бензола протонированной молекулой спирта по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ (реакция 2) и последующих перегруппировок образующегося на этой стадии иона карбония. Алкилирование первичными спиртами, особенно метанолом, протекает по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$. Побочным продуктом алкилирования бензола спиртами является вода, которая способна изменить кислотность исходного цеолита.

Исследование реакции алкилирования толуола этиленом и этанолом впервые было проведено Яшимой [21,22]. На основе выполненных им работ показано, что на модифицированных цеолитах типа У при алкилировании толуола этиленом

содержание п-ЭТ в смеси ЭТ выше равновесного (33.6 %) и составляет 50%. Однако В.В.Кайединг [23] и авторы работ [8, 22, 24, 25, 26] показали, что несмотря на высокую активность цеолитов типа X, У и морденита в процессе алкилирования, они быстро отравлялись в результате коксообразования. Влияние структуры цеолита на стабильную алкилирующую активность и селективность в алкилировании толуола этиленом изучено Х.М.Миначевым [17,27]. Выявлено, что структура кристаллического алюмосиликата, включая размеры и геометрию полостей, концентрация и сила кислотных центров определяют во многом направление превращений исходных веществ и тип образующихся продуктов основной и побочных реакций, протекающих в системе. В Н-мордените каналы пористой структуры не связаны между собой [8,27,28]. Поэтому при блокировке

данного канала в каком-либо месте прочно сорбируемыми органическими соединениями - предшественниками кокса, дальнейшая диффузия молекул реагентов и продуктов реакции становится невозможной, и после начальной активности наблюдается быстрое старение катализатора.

Структура оффретита и цеолита типа У характеризуется наличием параллельных каналов, связанных между собой поперечными каналами, достаточно широкими, чтобы обеспечить прохождение через них молекул, участвующих в химическом процессе. Это облегчает диффузию веществ из полостей кристаллов в газовую фазу, уменьшая время пребывания молекул в зоне катализа, следовательно, и скорость протекания вторичных реакций, ведущих к образованию продуктов уплотнения. Поскольку активные центры неоднородны, то происходит постепенная и, вероятно, последовательная их блокировка, что приводит к изменению соотношения скоростей различных реакций и селективности действия катализатора [8,17,27]. В изученных условиях самые низкие конверсии этилена имели место на Н-мордените и Н-омега. Обращает внимание тот факт, что если при 250° С цеолит

HZSM-5 уступает по активности и селективности как Н-оффретиту, так и НУ, а при 300° С только первому, то при 350° С он превосходит исследованные цеолиты по всем показателям [27]. Авторы работ [27] объяснили это влиянием адсорбционно-десорбционных факторов, которое при использовании цеолитов - микропористых твердых тел проявляется особенно сильно. При катализе цеолитными системами реакции протекают, главным образом внутри полостей кристаллов (определенный вклад вносят и центры, локализованные на внешней поверхности микрокристаллов) [28-30]. Размеры же полостей (каналов) и ведущих к ним окон близки к эффективным сечениям («критическим диаметрам») молекул исходных веществ и продуктов их химических превращений, так что массоперенос осуществляется в «конfigurационном режиме» [31,32,33]. Лимитирующей стадией алкилирования ароматических углеводородов в зависимости от катализатора, природы реагентов и условий процесса может быть адсорбция исходных веществ или десорбция образующихся продуктов [33]. В случае цеолитов Х, У и морденита скорость алкилирования бензола этиленом, согласно [9], лимитируется десорбцией этилбензола.

Селективное параалкилирование на высококремнеземных цеолитах

Весьма перспективное направление цеолитного алкилирования открывается в связи с разработкой синтезов так называемых пентасилов – высококремнеземных цеолитов типа ZSM (по отечественной номенклатуре - ультрасилы). Эти цеолиты характеризуются высокими значениями силикатного модуля (отношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ может варьироваться от 15-20 до 200 и выше) и содержат в своей структуре регулярную систему каналобразных микропор эллиптического сечения со средним диаметром около 0.6 нм [31]. Благодаря такой уникальной структуре алюмосиликатного каркаса ультрасилы представляют большой интерес как катализаторы для селективного

параалкилирования: внутри указанных микропор замещение в *орто*- и *мета*-положениях должно быть стерически затруднено [12]. Однако эта предпосылка оказалась неадекватной целому ряду экспериментальных данных. Существует мнение [31], что такой причиной является наличие в структуре цеолитов ZSM объемных клеток со средним диаметром 0.9 нм, образованных пересекающимися прямыми и синусоидальными каналами. Указанные каналы доступны для всех трех изомеров ксилола. Однако диффузионные измерения показали, что скорость проникновения *n*-изомера в пористую структуру на 3 порядка выше, чем у *o*- и *m*-изомеров. Как следствие этого, изомерный

состав продуктов метилирования толуола зависит от размеров цеолитных кристаллов - чем больше длина диффузионных путей, тем выше содержание линейного изомера *n*-ксилола [31].

На пентасиле H-ZSM-5 при 250°C, по-видимому, вследствие затрудненности диффузии молекул ароматических углеводородов (сечение прямолинейных и зигзагообразных каналов в структуре составляет 0.56 нм, критический диаметр молекул C₆H₆ и C₆H₅C₂H₅ также приблизительно 0.55 нм) протекание побочных реакций, приводящих к образованию кумола и втор-бутилбензола, взаимодействие C₆H₆ с C₂H₄ идет с меньшей скоростью, чем на H-оффретите и H-Y, имеющих более открытую пористую структуру и большую концентрацию кислотных центров [34]. При повышении температуры усиливаются колебания решетки цеолита (каналы расширяются), возрастает кинетическая энергия молекул и производительность активных центров увеличивается, причем скорость алкилирования на H-ZSM-5 растет сильнее, чем на других цеолитах.

В работе [35] изучено алкилирование толуола этанолом на цеолитах NiY, HY и H-ZSM-5. Показано, что на широкопористом цеолите HY при конверсии толуола равном 55.8% выход этилтолуолов составляет 24.1 мас.%. Доля *p*-этилтолуола в смеси этилтолуолов составляла 34.1%. Однако на цеолите HY интенсивно протекают побочные реакции с образованием 28.1мас.% алкилароматических углеводородов C₉-C₁₂. Среди побочных алкилароматических углеводородов большая доля приходилась на 1,3-диэтил-5 метилбензол (4.8мас.%), диэтилметилбензола (4.2мас.%) и этилметилбензола (9.9мас.%). В отличие от широкопористого цеолита HY, H-ZSM-5 проявляет более высокую активность и селективность. На микропористом цеолите H-ZSM при конверсии толуола равном 55.4% выход этилтолуолов составляет 47.1 %. Причем в смеси этилтолуолов содержание *p*-этилтолуола достигает 57%, т.е. HZSM-5 проявляет высокую пара-селективность.

Однако в смеси этилтолуолов содержание нежелательного продукта *o*-этилтолуола составляет 3.9 мас.% [24,35]. Благодаря микропористой структуре и сравнительно меньшей кислотности по сравнению с HY, на HZSM протекание побочных реакций, приводящих к образованию ароматических углеводородов C₁₀-C₁₁, идет с меньшей скоростью. Выход ароматических углеводородов C₁₀-C₁₁ составляет 3.8 мас.% против 18.6 % на цеолите HY [35,36]. В работе [37] показано, что при продолжительности метилирования толуола метанолом на декатионированной форме цеолита ZSM-5 менее 1ч состав образующихся ксилолов близок к равновесному. При увеличении рабочего цикла наблюдается повышение параселективности до 41.4%. Этот феномен, по мнению авторов, может быть обусловлен уменьшением объемов каналов вследствие постепенного отложения продуктов уплотнения. С другой стороны, была обнаружена корреляция между селективностью по *n*-ксилолу и диффузионными затруднениями для *o*-ксилола. Заслуживает внимания сообщение Миначева с соавт. [20] о перспективности использования модифицированных пентасилов HЦВМ (SiO₂:Al₂O₃=45.5). При пропускании смеси толуола и метанола (2:1) над нагретым до температуры 450° C катализатором целевая конверсия спирта составила 28% при содержании *n*-ксилола в смеси изомеров 69%. Более высокая селективность достигается на сверхвысококремнеземных цеолитах, модифицированных введением бора [9,50]. Согласно [39], образцы хромосиликата со структурой H-ZSM-5 обладают более высокой параселективностью по сравнению с Al-ZSM при условии предварительной термоактивации в атмосфере водорода. Введение в Cr-ZSM-5 бора и магния существенно увеличивает выход *n*-ксилола. Установлено, что на селективность реакции значительное влияние оказывает также размер цеолитных кристаллов. Кейдинг и соавт. [23] детально исследовали реакцию толуол – метанол с участием цеолитов типа ZSM. Они констатировали тот факт, что на

немодифицированных образцах получается близкая к равновесной смесь ксилолов. Модифицирование соединениями фосфора или бора методом пропитки значительно повышает параселективность (до 90% и выше). Отмечено повышение селективности и при покрытии поверхности цеолита коксом или кремнийорганическим полимером. Авторами выдвинута концепция бифункциональности модификантов: они регулируют уменьшение эффективных диаметров каналов наряду с дезактивацией кислотных центров на внешней поверхности цеолита, ответственных за изомеризацию первичного продукта. В работе [10] с помощью метода PMX рассмотрена задача селективного параалкилирования толуола метанолом на Mg-содержащем ZSM-5. Результаты расчетов для упрощенной квантово-химической модели цеолитного канала показывают, что при вхождении молекулы толуола в канал возрастает плотность отрицательного заряда C-атома в пара-положении. Введение в канал одного или двух атомов магния (MgO) усиливает электронную плотность в пара-положении. Дальнейшее развитие представлений о природе модифицирования ZSM-5 дается в работе Кавалларо с сотр. [36]. При анализе данных по изомерному составу продуктов метилирования толуола, в том числе приведенных в работах [23,40], был выведен следующий ряд возрастания параселективности: $ZSM-5 \approx FeZSM-5 < BZSM-5 < PZSM-5$.

Обратив внимание на аналогичный порядок расположения катализаторов с учетом электроотрицательности атомов алюминия (для исходной формы HZSM-5) и атомов-«гостей» (Fe, B, P), авторы [36] сделали заключение о чисто химической роли модификантов: высокую параориентирующую способность B- и P-содержащих образцов они связывают с подавлением сильных кислотных центров типа Al и соответствующим ослаблением взаимо-

действия *n*-ксилола с поверхностью. Ранее к аналогичному выводу пришли авторы [40], исследовавшие термодесорбцию аммиака на Mg-модифицированных образцах ZSM-8. По данным [41], селективное отравление 2,4-диметилхинолином или термодеоалюминирование его в присутствии $SiCl_4$ позволяет избирательно получать 1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол) метилированием 1,2,4-триметилбензола. Полученные авторами [7,23,42] результаты подтверждают высокую эффективность цеолита H-ZSM-5 в алкилировании толуола этанолом. При конверсии толуола равном 15.2-20.5% содержание *n*-этилтолуола в смеси этилтолуолов достигает до 57.0 % (табл). В катализате содержится 2.3-3.0 мас.% *o*-этилтолуола и до 6.1 мас.% алкилароматических углеводородов C_{10} - C_{11} .

Интерес к *n*-этилтолуолу обусловлен возможностью получения из него *n*-винилтолуола [32]. В работе [2,43,44] изучено этилирование толуола этанолом на высококремнеземном цеолите при 350-460°C, массовой скорости подачи 5-12 ч⁻¹ соотношении толуол:этанол = 1:1 при атмосферном давлении. Показано, что в этих условиях этилирование осложняется образованием целого ряда побочных продуктов: алифатических газообразных и жидких углеводородов, бензола, этилбензола, ксилолов, триметилбензолов и других алкилароматических углеводородов. В интервале температур 360-410°C селективность по *n*-этилтолуолу составляла 47.0-55.0%. Однако, за счет интенсивного протекания побочных реакций селективность по этилтолуолам не превышала 87%. Введение добавок хинонов приводит к увеличению селективности этилирования от 67 до 95%, что свидетельствует о радикальном характере образования побочных продуктов. Интерес к *n*-этилтолуолу обусловлен возможностью получения из него *n*-винилтолуола [2].

Алкилирование толуола этанолом на цеолитах H-ZSM-5

Параметры процесса и состав алкилтолуолов	[7]	[23]	[42]
Температура, °С	350	400	450
W/F г/Г _{кат} час	30	42.5	17.5
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	25	15	50
P, МПа	1.0	1.0	1.0
Мольное отношение толуол/ этанол	4.0	5.0	4.0
Содержание алкилтолуолов в катализате, масс % :			
п-этилтолуол	57.0	56.5	52.6
м- этилтолуол	40.0	40.8	39.0
о- этилтолуол	3.0	3.0	2.3
АРУ C ₁₀ -C ₁₁	-	-	6.1

Модифицирование H-ZSM-5 обработкой NH₄NO₃ с последующей термоактивацией парами воды или модифицированием 4-метилхинолином значительно повышает параселективность [45].

В работе [12] представлены результаты систематического изучения особенностей каталитического действия различных цеолитов (структурных звеньев ZSM-5, ZSM-12, БETA) в реакциях селективного алкилирования ароматических углеводородов. Найдено, что активность и селективность действия этих систем определяется концентрацией кислотных центров, схематично представляемых как [SiO(EI₂)](CEI₂)ⁿ⁺(JH)_{n-1} (т.е. как протонных, так и льюисовских), сила которых зависит от природы элементов EI₁, EI₂, особенностями структуры, влияющими путем наложения стерических ограничений на этапе переходного комплекса реакции.

Авторами работы [6,46] исследован процесс алкилирования этилбензола (I) этанолом и диспропорционирования (I) с получением п-диэтилбензола в присутствии цеолита HZSM-5, модифицированного Mg. Показано, что распределение продуктов реакции в значительной степени зависит от температуры реакции. Обнаружено, что наличие воды в спирте в концентрациях до 25 об.% не влияет на селективность катализатора. Отмечено, что уменьшая время контакта, можно добиться ингибирования реакции деалкилирования диэтилбензола (II). Установлено, что актив-

ность катализатора, выход II и пара – селективность этилалкилирования при 370°С составляют 25.42 %, 20.94% и 99.54% соответственно. Влияние модифицирования цеолита ZSM-5 добавками P и La на его каталитические свойства в реакции алкилирования толуола этанолом, устойчивость по отношению к отравлению коксом изучено в работе [38]. Обработка водяным паром и введение P (до 6%) приводит к значительному увеличению селективности по этилбензолу и снижению скорости отравления коксом при некотором уменьшении конверсии. Введение La вызывает дальнейшее улучшение каталитических свойств цеолита. Перспективность применения модифицированных ВК-цеолитов типа пентасила в алкилировании толуола этанолом было также сообщено нами в работах [43,47-50]. Показано, что в результате химического модифицирования H-пентасилов бором, фосфором, цинком, кадмием и редкоземельными элементами происходит существенное изменение концентрации сильных кислотных центров и адсорбционной емкости цеолитов, что обуславливает повышение селективности катализатора по п-этилтолуолу. На модифицированных катализаторах селективность по п-этилтолуолу достигает 80.0 %.

Авторами работ [51,52] показано, что высококремнезёмные цеолиты типа пентасила (ЦВМ, ЦВК, ЦВН и ультрасил) в водородных и катионных формах, содержащих переходные металлы (Zn, Cd,

РЗЭ), - активные катализаторы алкилирования толуола метанолом при 300°- 400° С. Свойства последних можно регулировать, изменяя природу, заряд, размер катионов M^{n+} и степень обмена Na^+ в исходном цеолите на H^+ или M^{n+} . Установлено, что ответственными за протекание реакции алкилирования являются не только брэнстедовские (В), но и льюисовские (L) кислотные центры. Замещение Na^+ на катионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , $ЦЗЭ^{2+}$ или $РЗЭ^{3+}$ способствует формированию на поверхности цеолитов определенного соотношения L- и В- кислотных центров, которые позволяют проводить реакцию с повышенным выходом п-ксилола [51,53]. При химическом модифицировании Н-пентасилов соединениями фосфора и РЗЭ происходит перераспределение кислотных центров и уменьшение сорбционной емкости цеолита по отношению к о- и м- ксилолам. В результате, в цеолите более выражено увеличивается соотношение L- и В-кислотных центров, а также происходит сужение каналов цеолита, что и обуславливает повышение пара-селективности катализатора [52-54].

Повышение пара-селективности цеолита ZSM-5 в реакции этилирования этилбензола было достигнуто путем модифицирования Н-формы цеолита нитрованием с использованием NH_4NO_3 [11]. При содержании 10.0-15.0 мас.% азота в составе цеолита селективность по отношению п-диэтилбензолу составляет 80-85%. Высокую пара-селективность в реакции этилирования этилбензола проявляет цеолит HZSM, модифицированный смесью растворов нитратов редкоземельных элементов и ортосиликата тетраэтила в растворе циклогексана [55]. Повышение пара-селективности цеолита HZSM в реакции этилирования толуола и этилбензола достигается путем замещения катионов H^+ в цеолите на катионы Fe, Mn и Al [46]. При *n*-алкилировании толуола этанолом эффективными катализаторами оказались модифицированные пентасилы [40,56]. По данным [35], даже на исходной форме HZSM-5 реализуется селективное

параалкилирование этиленом. Очевидно, что этот феномен обусловлен возрастанием роли стерического фактора при образовании в каналах ультрасила этилтолуолов, молекулы которых более объемные по сравнению с ксилолами [34]. Первый промышленный процесс параалкилирования толуола этиленом с использованием в качестве катализатора модифицированного HZSM-5 был осуществлен в 1982 г. [26].

Селективное получение пара-этилтолуола с использованием толуола и этанола было показано в работе [7] при изучении модифицированных и немодифицированных форм цеолита HZSM-5. Реакция была изучена в температурном диапазоне 573-723 К и атмосферном давлении. Исходный цеолит HZSM-5 был модифицирован неорганическими добавками типа фосфора, магния, и бора, используя методы пропитки и ионного обмена, модификация HZSM-5 привела к увеличению энергии активации от 61.78 кДж/моль (немодифицированный HZSM-5) до 97.03 кДж/моль (Mg-HZSM-5). Увеличение очевидной энергии активации измененного катализатора приписано более низкой кислотной силе, а не уменьшенному числу кислотных участков, ответственных за реакцию алкилирования. Влияние совместного модифицирования цеолитов типа ультрасила, ЦВМ и ЦВН соединениями фосфора, иттрия, скандия и редкоземельных элементов на пара-селективность в реакции этилирования этилбензола изучено нами в работах [44, 47-50]. Алкилирование в присутствии катализаторов РЗЭ-Р-пентасил привело к повышению пара-селективности до 80-85%. Высокая пара-селективность происходит из-за уменьшения сильных кислотных центров на поверхности цеолита и изменения адсорбционно-диффузионных характеристик катализатора. Алкилирование этилбензола в присутствии других соединений ароматического ряда было изучено на цеолитах MFI с регулируемыми размерами пор [57,58]. Выбранные соединения ароматического ряда имели

различный кинетический диаметр, следовательно, они не препятствовали движению молекул реагента и на внешней поверхности, и в пределах каналов цеолита. Наблюдалось, что некоторые из соединений ароматического ряда были алкилированы наряду с этилбензолам. Были обсуждены эффекты влияния изменения концентрации соединений ароматического ряда на конверсию и распределение продукта. Согласно [59] образцы AlPO_4 , MAPO-5 , MnAPO-5 и ZAPO-5 со структурой цеолита также обладают высокой параселективностью. Среди изученных металло-силикатов MnAPO-5 проявляет более высокую пара-селективность по п-диэтилбензолу (84.4%). Однако на металло-силикатах содержание нежелательных продуктов о-диэтилбензола и полиалкилароматических углеводородов существенно выше, чем на модифицированных цеолитах и составляет 3.3 и 4.6 мас.% соответственно.

Повышение пара-селективности цеолита ZSM-5 в реакциях метилирования толуола и изомеризации м-ксилола было достигнуто путем модифицирования H-форм цеолита соединениями H_3PO_4 , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и $(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}_4$. Увеличение пара-селективности, по мнению авторов, связано с уменьшением силы кислотных центров и адсорбционной емкости цеолита [54, 60, 61]. Изучение механизма реакции показало, что в условиях цеолитного метилирования достаточно четко прослеживается эффект орто-, пара- ориентации [24-26, 62, 63]. Поэтому многие исследователи в вопросе механизма реакции исходят из классических представлений теории электрофильного замещения и усматривают формальную аналогию с гомогенно-каталитическим метилированием [8]. Так, согласно [8], при жидкофазном метилировании толуола отмечается явно выраженная орто-селективность, независимо от химической природы метилирующего агента и катализатора. Роль кислотного катализатора заключается в ионизировании молекулы алкилирующего агента CH_3X , с последующим взаимодействием образовавшегося электрофиль-

ного агента—метилкарбониевого иона CH_3^+ и ароматического ядра. Однако, современные представления в теории карбоний-ионов ставят под сомнение участие CH_3^+ -ионов в каталитических превращениях, ввиду его чрезвычайной стабильности, связанной с наличием в атоме углерода на внешней орбите только 6 электронов вместо сбалансированного октета. Авторы [25-26] постулируют, что молекула CH_3OH , имея кислородный атом с неподеленными (свободными) парами электронов, взаимодействует с протоном, образуя ионизированный комплекс, с последующим элиминированием метилового бирадикала. Величина сродства к протону для CH_3OH и H_2O соизмерима [26]. Бирадикал CH_3 (полупериод его существования вдвое больше, чем у свободного метила) атакует одну из связей C-H молекулы толуола, в результате чего образуется ксилол. Кейдинг и соавт. [3, 62] предполагают, что образовавшийся при протонировании метанола оксониевый ион не превращается в метиленовый бирадикал, а участвует в переносе метильной группы к ароматическому ядру, с последующей передачей протона к каталитическому центру. Изучению кинетики реакции алкилирования толуола метанолом в присутствии H-форм цеолитов типа ZSM посвящено всего несколько работ, в которых на основе экспериментальных данных выявлено, что алкилирование толуола протекает медленнее и с меньшей энергией активацией, чем изомеризация ксилолов. Экспериментальные данные, полученные авторами, удовлетворительно описывались кинетической моделью на основе двухцентрового механизма Лэнгмюра-Хиншельвуда [64-66]. Рассмотренные выше сведения об алкилировании толуола метанолом и этанолом в присутствии высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 дают основания считать такие исследования весьма актуальными, так как они открывают возможности создания параселективных катализаторов и новых технологических процессов получения ценных мономеров на базе более дешевого сырья толуола.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cato D. Способы получения п-метилстирола. // Shokubai. Catalyst, 1983. v.25, № 3, p.233-236.*
2. Элисондо Н.В., Иванова И.И., Романовский Б.В. Этилирование толуола на цеолитах типа пентасила. // Нефтехимия, 1989, т. 29, N 6, с. 756.
Jelisondo N.V., Ivanova I.I., Romanovskij B.V. Jetilirovanie toluola na ceolitah tipa pentasila. // Neftehimija, 1989, t. 29, N 6, s. 756.
3. *Kaeding W.W., Young L.B. Para-methylstyrene. // Chem. Technol, 1982, V. 12, №9, p.556-560.*
4. Мельникова Л.М., Маркарова С.А. Толуол как сырье в производстве продуктов органического синтеза. // Хим. Промышленность за рубежом. 1984. №7. с.1–3.
Melnikova L.M., Markarova S.A. Toluol kak syre v proizvodstve produktov organicheskogo sinteza. // Him. Promyshlennost' za rubezhom. 1984. №7. s.1–3.
5. *Rajesh B., Palanichamy M., Kazansky V.B. Ethylation of ethylbenzene with ethanol over substituted medium pore aluminophosphate - based molecular sieves // J. Mol. Catalysis.A: Chemical, 2002, v.187, p.259-267.*
6. *Wang I., Ay C.L., Lee B.J., Chen M.H. Para-selectivity of dialkylbenzenes over modified HZSM-5 by Vapor Phase Deposition of silica // Appl. Catal. 1989, v.54, p. 257-262.*
7. *Bhandarkar V., Bhatia S. Selective formation of ethyltoluene by alkylation of toluene with ethanoe over modified HZSM-5 zeolites. // Zeolites, 1994, V.14, P.439.*
8. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М: Мир, 1980, т.2, 422 с.
9. *Kaeding W.W., Barile G.C., Wu M.M. Mobil Zeolite Catalyst for Monomers. // Catal. Rev. 1984. V. 26. № 3-4 p. 597–602.*
10. *Feng Xinghong, Zhou Ri-xin, Xinguan. Selective catalysis of zeolite ZSM-5.3. EMO calculation of the selectivity for para-xylene in the alkylation of toluene //Chihua Xuebao. J.Catal.(China).1984.V.5.N 2.P.154.*
11. *Xinxin G., Na Li, Guangjum Wn., Juxin Ch. Para-selectivity of modified HZSM-5 zeolites bu nitridation for ethylation of ethylbenzene with ethanol // J.molekular catalysis, 2006, v.248, p.220-225.*
12. Романников В.Н. Селективное алкилирование ароматических углеводородов на химически модифицированных цеолитных катализаторах. // Химия и компьютерное моделирование, Бутлеровские сообщения, 2000, №3, с. 123–125.
Romannikov V.N. Selektivnoe alkilirovanie aromaticheskikh uglevorodov na himicheski modifitsirovannyh ceolitnyh katalizatorah. // Himija i komp'juternoe modelirovanie, Butlerovskie soobshhenija, 2000, №3, s. 123–125.
13. Мамедов Э.С., Алиев И.А. Гахраманов Т.О. Ахмедов Э.И. Влияние содержания фосфора на физико-химические и каталитические свойства Н-ультрасила в реакции этилирования этилбензола. // Ж. Прикладная Химия. 2010, Т.83, вып 6, с.1035-1037.
Mamedov Je.S., Aliev I.A. Gahramanov T.O. Ahmedov Je.I. Vlijanie sodержanija fosfora na fiziko-himicheskie i kataliticheskie svojstva N-ul'trasila v reakcii jetilirovanija jetilbenzola. // Zh. Prikladnaja Himija. 2010, T.83, vyp 6, s.1035-1037.
14. Алиев И.А. Ахмедов Э.И. Мамедов Э.С. Гахраманов Т.О. Влияние содержания фосфора на физико-химические и каталитические свойства Н-ультрасила в реакции этилирования толуола. //Журнал прикладной химии. 2009,Т.82, 3, с.518-520.
Aliev I.A. Ahmedov Je.I. Mamedov Je.S. Gahramanov T.O. Vlijanie sodержanija fosfora na fiziko-himicheskie i kataliticheskie svojstva N-ul'trasila v reakcii jetilirovanija toluola. //Zh. Prikladnaja Himija. 2009,T.82, 3, s.518-520.
15. *Gakhramanov T., Mamedov A.S., Akhmedov E. et al. Influence of the rare-earth elements concehtration on catalytic and physiscochemical properties of pentasils in toluene alkylation with metanol. //Young Scientist USA NATURAL SCIENCE.Y.S. PHYSICAL SCIENCE.Lulu, 2104.p.3-8 http: // www.YoungScientistUSA.com/ ISBN 978-1-312-13256-6.*
16. Гахраманов Т.О., Ахмедов Э.И., Мамедов Э.С., Ахмедова И.Ф. Физико-химические и каталитические свойства Н-ультрасила, модифицированного бромом в реакции алкилирования толуола этанолом. //Сборник научных трудов Всероссийской научной школы для молодежи. Томск, 6-9 декабря 2010,с.53-54.
17. Исаков Я.И., Исакова Т.А., Миначев Х.М. Новые применения цеолитных катализаторов в органическом синтезе. // Изв. АН СССР, Сер. хим, 1989, №3, с. 608–621.
Isakov Ja.I., Isakova T.A., Minachev H.M. Noveye primenenija ceolitnyh katalizatorov v organicheskom sinteze. // Izv. AN SSSR, Ser. him, 1989, №3, s. 608–621.

18. Миначев Х.М., Исакова Т.А., Исаков Я.И. Совместное получение ксилолов и этилтолуола из толуола и метанола на цеолитных катализаторах. // «Применение цеолитов в катализе». Тез. Докл. всесоюзн, конф. Москва, 28-30 ноября 1989, М.: Наука, 1989, с.164.
19. Исаков Я.И., Исакова Т.А., Миначев Х.М. Алкилирование толуола на высококремнеземных цеолитах ЦВМ. // Нефтехимия, 1986, т.26. №3. С.335.
Isakov Ja.I., Isakova T.A., Minachev H.M. Alkilirovanie toluola na vysokokremnezemnyh ceolitah CVM. // Neftehimija, 1986, t.26. №3. С.335.
20. Миначев Х.М., Исаков Я.И., Исаков Т.А. и др. Каталитические свойства цеолитов ЦВМ в реакции алкилирования толуола метанолом. Тез. докл. Третьей Всесоюз.конф. «Применение цеолитов в катализе». М.: Наука, 1985. С.113.
21. Yashima T., Ahmad H., Jamasaki K. et al. Alkylation on syntetic zeolites. Alkylation of toluene with methanol. // *J.Catal.* 1970, V.16, N 3, P.273.
22. Coughlen B., Caroll W.M., Nunan J.S. Alkylations reactions over ion-exchanged molecular sieve zeolite catalysts. Alkylation of toluene whis methans, considerations of the effects of catalyst deactivation on the primary product distribution// *J.Chem.Soc. Farad.Trans.(1).*1983,v.79, N 2, p.297.
23. Kaeding W.M., Chu C., Young L.B. et al. Selective alkylation of toluene with methanol of produce para-xylene // *J.Catal.* 1981,v.67, N 1, p.159.
24. Bhat S.G.T. Selectivity of xylene isomers in the reaction of alkylation of toluene with methanol on zeolite catalysts. // *J.Catal* 1982.V. 75.N 1.P196.
25. Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н. О механизме реакции метилирования толуола метиловым спиртом на цеолитных катализаторах. // Рос.Хим жур. 1970, т.36, №12, с.1234.
Sidorenko Ju.N., Galich P.N. O mehanizme reakcii metilirovanija toluola metilovym spirtom na ceolitnyh katalizatorah. // Ros.Him zhur. 1970, t.36, №12, s.1234.
26. Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н. Селективное алкилирование метилзамещенных ароматических углеводородов на цеолитах кислой и основной природы. // Нефтехимия, 1991, г.31, №1, с.54.
Sidorenko Ju.N., Galich P.N. Selektivnoe alkilirovanie metilzameshennyh aromaticeskikh uglevodorodov na ceolitah kisloj i osnovnoj prirody. // Neftehimija, 1991, g.31, №1, s.54.
27. Исаков Я.И., Миначев Х.М., Савилов А.Л. Алкилирование ароматических соединений этиленом на цеолитных катализаторах. // Нефтехимия, 1979, т.19, №2, с.181-186.
Isakov Ja.I., Minachev H.M., Savilov A.L. Alkilirovanie aromaticeskikh soedinenij jetilenom na ceolitnyh katalizatorah. // Neftehimija, 1979, t.19, №2, s.181-186.
28. Akervoid I., Bakke J.M., Stansvik E. Alkylation of arenes with ethylene over H-ZSM-5 and mordenite-H catalysts. // *Acta chem. Scand.*1985,v.39, N6, p.434.
29. Чукин Г.Д., Хусид Б.Л., Ждан П. А. Изменение химического состава и свойств поверхности высококремнеземных цеолитов при активирующих обработках и в ходе каталитической реакции. // Кинетика и катализ, 1988, т.29, №1, с.231-234.
Chukin G.D., Husid B.L., Zhdan P. A. Izmenenie himicheskogo sostava i svojstv poverhnosti vysokokremnezemnyh ceolitov pri aktivirujushih obrabotkah i v hode kataliticheskoj reakcii. // Kinetika i kataliz, 1988, t.29, №1, s.231-234.
30. Чукин Г.Д., Хусид Б.Л., Коновальчиков Л.Д., Нефедов Б.К. Строение внешней поверхности кристаллов высококремнеземных цеолитов. // Кинетика и катализ, 1988, т.29, с. 1012-1015.
Chukin G.D., Husid B.L., Konovalchikov L.D., Nefedov B.K. Stroenie vneshnej poverhnosti kristallov vysokokremnezemnyh ceolitov. // Kinetika i kataliz, 1988, t.29, s. 1012-1015.
31. Derounane E.G., Gabelica Z. A novel effect of shape selectivity: Molecular traffic control in zeolite ZSM-5. // *J.Catal.*, 1980, v.65, N 2, p.486
32. Weitkamf I. Alkylation of hydrocarbons with zeolite catslysts - commertial applications and mechanistic aspects. // *Acta phys. Chem. Sxegeed (hungary).*1985, v.31, N1-2, p.271.
33. Weisz P.B. Molekular shape selective catalysis // *Pure and Appl. Chem.* 1980. v.52. №9, p.2091-2103.
34. Миначев Х. М., Исакова Т.А. Исаков Я.И. и др. Каталитическое алкилирование бензола этиленом на высококремнеземных цеолитах различных структурных типов. // Нефтехимия, 1987, т.27, №4, с.510.
Minachev H. M., Isakova T.A. Isakov Ja.I. i dr. Kataliticheskoe alkilirovanie benzola jetilenom na vysokokremnezemnyh ceolitah razlichnyh strukturnyh tipov. //Neftehimija, 1987, t.27, №4, s.510.
35. Csicsery S.M. Shape selective catalysis in zeolites. // *Zeolites*, 1984, v.4, p.202-205.
36. Cavallero S., Pino L., Tsiakaras P. et al. Alkylation of toluene with methanol. 3. Para-

- selectivity on modified ZSM-5 zeolites. // *Zeolites*. 1987, v.7, N9, P.408.
37. Ashion A.G., Barri S.A.I., Dwyer H. The synthesis and properties of Theta -1, the first unidimensional medium pore high silica zeolite. // *Acta phys.chem.Szeged(Hungary)*. 1985. V.31.N1-2P.25.
38. Angelesu E., Constantinesu F., Gheorghe G. Investigation of phosphorus location on P-HZSM-5 zeolites related to their shape selectivity. // *Progress in catalysis*, 1996, v. 5, p.25.
39. Borade R.B., Harger A.B., Rao T.S.R. Selective formation of p-xylene by alkylation of toluene with methanol over chromosilicate zeolites. // *Adventures in catalysis science and technology/New Delhi*, 1985, p.209.
40. Park Sang Eon, Chon Hak-ze. Selective formation of alkylaromatics over zeolite catalysts. alkylation of toluene with ethanol. // *Proc. 3. Pacific chem. eng. congr. Seoul*. 1983.v.2.p.197.
41. Yashima T. Shape selective alkylation of methyl benzenes with methanol on ZSM-5 type zeolite catalyst. // *J. Jap. Petrol. Inst*, 1985, v.28, №1, p.13-17.
42. Paparotto G., Albert G. // *J.Catal*, 1989, V.115, P.484.
43. Алиев И.А., Гахраманов Т.О., Мамедов Э.С., Ахмедов Э.И. Этилирование толуола этанолом на высококремнеземном цеолите, модифицированном кадмием. // *Нефтехимия*, 2010, т.50, №5, с.1-3.
- Aliiev I.A., Gahramanov T.O., Mamedov Je.S., Ahmedov Je.I. *Jetilirovanie toluola jetanolom na vysokokremnezemnom ceolite, modifitsirovannom kadmiem*. // *Neftehimija*, 2010, t.50, №5, s.1-3.
44. Мамедов Э.С., Ахмедов Э.И., Гахраманов Т.О., Алиев И.А. Алкилирование толуола этанолом на пентасилах, модифицированных редкоземельными металлами. // *Вестник Бакинского Университета, серия естественных наук*, 2010, №1, с.5-8.
45. Xu Quinhua, Zhu Jisnhua. Ethylation of toluene on HZSM-5 zeolite prepared without organic compounds. // *Acta phys.chem. Szeged(Hungary)*. 1985, v.31, N1-2, p.181.
46. Wichterlova B, Cejka J. A composition of the ethylation of ethylbenzene and toluene on acid cationic and silylated ZSM-5 zeolites. // *Catalysis Letters*, 1992, v.16, p.421-429.
47. Гахраманов Т.О., Мамедов Э.С., Ахмедов Э.И. Этилирование толуола этанолом на высококремнеземном цеолите, модифицированном цинком. // *Журнал «Успехи Современного естествознания» №7, 2011, с.152-153.*
Gahramanov T.O., Mamedov Je.S., Ahmedov Je.I. *Jetilirovanie toluola jetanolom na vysokokremnezemnom ceolite, modifitsirovannom cinkom*. // *Zhurnal «Uspehi Sovremennogo estestvoznaniya» №7, 2011, s.152-153.*
48. Гахраманов Т.О., Мамедов Э.С., Азмамедова Х.М. и др. Селективная изомеризация и алкилирование ароматических углеводородов на модифицированных пентасилах. Цеолиты и Мезопористые Материалы: Достижения и перспективы. Тезисы докладов 5^{ой} Всероссийской Цеолитной Конференции. Звенигород 14-16 июня, 2011г.
49. Gakhramanov T.O., Mamedov S.E., Akhmedov E.I., Mamedov E.S. Toluene ethylation with ethanol on zinc-promoted HZSM-5 zeolite. // *Journal of Qafqaz University Chemistry and Biology. An International Journal*, 2013, №34, p.15-17.
50. Мамедов Э.С., Гахраманов Т.О., Ахмедов Э.И. Физико-химические и каталитические свойства борсодержащих ультрасилов в реакции этилирования толуола. // *Журнал «Вопросы химии и химической технологии»*. 2012, №1, с.35-37.
- Mamedov Je.S., Gahramanov T.O., Ahmedov Je.I. *Fiziko-himicheskie i kataliticheskie svojstva borsoderzhashih ul'trasilov v reakcii jetilirovaniya toluola*. // *Zhurnal «Voprosy himii i himicheskoy tehnologii»*. 2012, №1, s.35-37.
51. Гахраманов Т.О. Влияние природы обменного катиона на каталитические и кислотные свойства Н-пентасилов в реакции алкилирования толуола метанолом. // *Ж. Химические проблемы*. 2013, №1, с. 45-50.
- Gahramanov T.O. *Vlijanie prirody obmennogo kationa na kataliticheskie i kislotnye svojstva N-pentasilov v reakcii alkilirovaniya toluola metanolom*. // *Zh. Himicheskie problemy*. 2013, №1, s. 45-50.
52. Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э., Махмудова Н.И., Кадырова Л.А. Алкилирование толуола метанолом на модифицированных цеолитах типа пентасила. // *Ж. Химические проблемы*. 2005, №2, с.81-85.
- Ahmedov E.I., Mamedov S.E., Mahmudova N.I., Kadyrova L.A. *Alkilirovanie toluola metanolom na modifitsirovannyh ceolitah tipa pentasila*. // *Zh. Himicheskie problemy*. 2005, №2, s.81-85.
53. Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Махмудова Н.И. Влияние высокотемпературной обработки пентасилов на их кислотные и каталитические свойства в процессе алкилирования толуола метанолом. // *Вестник Бакинского Университета, серия естественных наук*, 2006, №4, с.18-25.

54. Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э., Керимли Ф.Ш., Махмудова Н.И. Влияние содержания фосфора на физико-химические и каталитические свойства H-пентасила в реакции изомеризации м-ксилола и метилирования толуола. //Журнал прикладной химии. 2006, т.79, №10, с.1741-1743.
Ahmedov Je.I., Mamedov S.Je., Kerimli F.Sh., Mahmudova N.I. Vlijanie soderzhaniya fosfora na fiziko-himicheskie i kataliticheskie svojstva N-pentasila v reakcii izomerizacii m-ksilola i metilirovanija toluola. //Zhurnal prikladnoj himii. 2006, t.79, №10, s.1741-1743.
55. Jacobs P.A., Martens J.A. Exploration of the void size and structure of zeolites and molecular sieves using chemical reactions. // In: Proc.8 th Intern. Zeolite Conf. Tokyo, Amsterdam Elseviere, 1986, v.58, №10, p.1329–1338.
56. Ishibara T., Arai H., Seiyama T. Alkylation of toluene over zeolite catalysts. //J.Jap. Petr. Inst. Sekiyu Gakkai-Shi.1985.v.27, №6, p.463.
57. Haag W.O. Catalysis by intermediate pore zeolites. // Heterogeneous Catal: 2d. Symp. Ind.-Univer. Coop. Chem. Prog. Depart. Chem. Nexas. 1984, Proceedings, p.95.
58. Kozova L. Penchev V. Conversion of alkylaromatics over zeolites with various crystal structures. // Proc. V.Jnt. Symp. Heterog. Catalysis, Varna, 1988, p.411.
59. Joseph R., Antony K. Ethylation and disproportionation of ethylbenzene over substituted AFI type molecular sieves. // *J.Mol.Catal.*, 2007, v. 270, № 1-2, p.195-200.
60. Armando B., Sepúlveda J., Magni S.I. and Apesteguía C.R. Side-chain alkylation of toluene with methanol // *Appl. Catal. A:General*, 2001, v.139, p. 213–220.
61. Faramawy S., El-Sabagh S.M., Al-Mehbad N.Y. Selective alkylation of toluene with methanol over P-modified H-ZSM-5: effect of treatment with chromium and nickel . // *Reaction Kinetics and Catalysis*, 1999, Volume (issue): 66 (2), p.257–263.
62. Kaeding W.W., Young L.B., Chu C.-C. Shape-selective reactions with zeolite catalysts IV Alkylation of toluene with ethylene to produce p-ethyltoluene. // *J. Catal*, 1984, V. 89, №2, p. 267–271.
63. Namba S., Kim J. H., Yashima T. Para-selectivity on pentasil zeolites. // *Proc. 9-th Soviet-japanese seminar on catalysis, Novosibirsk, 1990, p.143.*
64. Мамедов С.Э. Кинетика алкилирования толуола метанолом на модифицированном пентасиле типа ЦВН. // Ученые записки АГНА, 1997, №2, с. 134–136.
65. Vinek H. et al. Alkylation of toluene with methanol over alkali exchanged ZSM-5. // *Applied Catalysis* 1991, v.68, №1-2, p.277–284.
66. Wugeng L., Songying C., Shaoyi A. Model for highly para-selective reactions in H-ZSM -5 zeolite catalysis. // *Chem. Eng. Sci.*, 1995, v.50, №15, p.2391–2396.

SEOLİTLƏR İŞTİRAKINDA TOLUOLUN METİLLƏŞMƏSİ VƏ ETİLLƏŞMƏSİ

T.O.Qəhrəmanov, S.E. Məmmədov, E.İ.Əhmədov, R.M.Mustafayeva

Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail:taleh_bdu@mail.ru

Seolit katalizatorları üzərində toluolun metilləşməsi və etilləşməsi reaksiyalarına dair ədəbiyyat məlumatları araşdırılmışdır. Pentasilin analoqu olan yüksəksilisiumlu ZSM-5 tipli seolitelərdə toluolun alkilləşmə reaksiyalarına xüsusi diqqət verilmişdir. Modifikasiya olunmuş pentasillərin paraorientasiya edici xüsusiyyətləri müzakirə olunur.
Acar sözlər: Seolit, alkilləşmə, metanol, etanol, toluol, pentasil, ultrasil, dietilbenzol, etiltoluol.

TOLUENE METHYLATION AND ETHYLATION ON THE BASIS OF ZEOLITES

T.O.Qakhramanov, S.E.Mammadov, E.I.Akhmadov, P.M.Mustafayeva

Baku State University

Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148, Azerbaijan Republic; e-mail:taleh_bdu@mail.ru

Reaction of the toluene methylation and ethylation on the basis of zeolite catalysts has been analyzed. A special emphasis is laid on the toluene alkylation on high-silicon zeolites (ZSM-5 type)by pentasyles analogue. Para-orienting properties of modified pentasyles have been discussed.

Keywords: zeolite, alkylation, methanol, ethanol, toluene, pentasyle, ultrasyle, diethylbenzol, ethyltoluene.

Поступила в редакцию 14.12.2014.