

УДК 66.095.253.7+543.422.25+665.738

## ИЗУЧЕНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА ГЕКСЕНОМ-1 МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ: ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ<sup>1</sup>

© 2020 г. Е. Pérez-Guevara<sup>1,2,3,\*</sup>, J. M. G. Molinillo<sup>1,\*\*</sup>, M. J. Franco<sup>1</sup>,  
E. J. Martínez de la Ossa<sup>3</sup>, J. Frontela<sup>1</sup>, J. Lázaro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Cepsa Research Center, Compañía Española de Petróleos S.A.U., Av. Punto Com 1, Alcalá de Henares, Madrid, 28850 Spain

<sup>2</sup>Department of Organic Chemistry, School of Sciences, Institute of Biomolecules (INBIO), University of Cadiz, C/República Saharaui, 7, Puerto Real, Cádiz, 11510 Spain

<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering and Food Technology, School of Sciences, University of Cadiz, C/República Saharaui 7, Puerto Real, Cádiz, 11510 Spain

\*E-mail: elena.perez@cepsa.com

\*\*E-mail: chema.gonzalez@uca.es

Поступила в редакцию 01.04.2019 г.

После доработки 06.06.2019 г.

Принята к публикации 11.03.2020 г.

В данной работе изучалась селективность различных твердых катализаторов в реакции алкилирования толуола гексен-1 с целью оптимизации образования монозамещенных продуктов. Реакцию проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора при 120°C. Наряду с тремя коммерчески доступными кислотными цеолитами разной структуры (фожазит, морденит и бета), в качестве эталона использовался промышленный катализатор процесса алкилирования. Все катализаторы обеспечивали полную конверсию сырья. Во всех случаях селективность образования моноалкилтолуолов была более 95%, а образования диалкилтолуолов – менее 4.5%. Методом ЯМР-спектроскопии были идентифицированы основные продукты реакции (моноалкилтолуолы). В данной работе исследуется влияние физико-химических и структурных свойств твердых катализаторов на селективность образования различных продуктов алкилирования.

**Ключевые слова:** алкилирование толуола, селективность катализатора, ЯМР-спектроскопия, кислотные цеолиты, гексен-1

DOI: 10.31857/S0028242120040127

В настоящее время отмечается снижение уровня потребления таких видов топлива, как бензин и дизельное топливо. Присутствующие в топливе ароматические углеводороды могут быть превращены в ценные нефтехимические продукты посредством реакции алкилирования. В связи с этим увеличение активности и селективности твердых кислотных катализаторов алкилирования является актуальной задачей.

Реакция алкилирования ароматических углеводородов (УВ) олефинами широко применяется в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности [1–4]. Традиционно в данной реакции используются гомогенные катализаторы с высокой кислотностью (HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>). Данный тип катализаторов обладает значительными недостатками, такими как опасность при обращении и транспортировке, коррозионная активность, токсичность и опасность загрязнения окружающей среды. Кроме того, необходимо отделять кислотный катализатор от полученных продуктов. По этим причинам в последние десятилетия были предприняты значительные усилия для замены гомогенных катализаторов на гетерогенные, такие как цеолиты, мезопористые молекулярные сита или иммобилизованная фосфорная кислота [5, 6].

Поэтому реакция алкилирования на гетерогенных катализаторах все чаще вызывает интерес

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0028242120040127 для авторизованных пользователей. Дополнительные рисунки и таблицы идут с индексом S, например, рис. S1.

Использованные сокращения: МА – изомеры моноалкилтолуола; ДА – изомеры диалкилтолуола; С-1МА – первый атом углерода моноалкилтолуольных соединений (первичный углерод); С-2МА – второй атом углерода моноалкилтолуольных соединений (вторичный углерод); С-3МА – третий атом углерода моноалкилтолуольных соединений (вторичный углерод); П-МА – перегруппированная цепь моноалкилтолуольных соединений (третичный углерод).

для получения множества нефтехимических полупродуктов. Так, например, алкилированием бензола на цеолите H-MCM-22 получают кумол [7, 8], а прекурсоры поверхностно-активных веществ, такие как линейные алкилбензолы (ЛАБ), могут быть получены с помощью реакций алкилирования на цеолитах различного типа, мезопористых материалах или ионах гетерополикислот, нанесенных на оксид циркония или титана [9–11]. Кроме того, в нефтепереработке также возрастает интерес к применению подобных реакций алкилирования вследствие необходимости адаптации производственных цепочек к постоянно меняющейся конъюнктуре рынка. Это вызвано как ужесточением требований к топливам, так и удобством переработки некоторых промышленных фракций [12, 13]. В связи с этим поиск активных твердых катализаторов алкилирования с высокой селективностью к монозамещенным продуктам все еще продолжается [14, 15].

Хорошо известно, что активность цеолитов зависит от их кислотности, а также от диффузионных свойств катализатора. Бренстедовские кислотные центры играют важную роль в реакции алкилирования, причем оптимальное распределение кислотных центров по силе также важно. В то же время, важно использовать широкопористые материалы с высокой доступностью активных центров и легкой десорбцией продуктов [5, 9]. При использовании кислотных катализаторов может быть легко достигнута высокая степень превращения, однако селективность и распределение продуктов сильно зависят от свойств катализатора [14].

Благодаря одновременному разветвлению и двойной связи изомеризации олефина, алкилирование толуола гексеном-1 позволяет получить все типы изомеров моноалкилированных продуктов толуола. Разные авторы сообщают о полизамещенных ароматических веществах и некоторых соединениях, получаемых в ходе изомеризации и олигомеризации олефинов в качестве возможных побочных продуктов реакции [6, 16].

Цель данной работы – изучение селективности алкилирования толуола гексеном-1 на катализаторах с различной топологией и физико-химическими свойствами для оптимизации образования монозамещенных продуктов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения данного исследования были выбраны катализаторы с разной структурой: аморфный промышленный катализатор алкилирования, используемый в процессе алкилирования бензола, и три коммерчески доступных кислотных цеолита с разной структурой (фожазит, морденит и бета). Сравнительные испытания четырех выбранных катализаторов проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора в жидкой фазе.

Для того чтобы соотнести свойства катализаторов с селективностью образования продуктов реакции, было тщательно изучено распределение продуктов методом ЯМР-спектроскопии, идентификация и количественная оценка выхода продуктов.

**Физико-химические свойства катализаторов.** В качестве эталона был использован промышленный катализатор алкилирования (REF) фирмы Cepsa SAU – аморфный алюмосиликатный катализатор с размером частиц 0.5–0.84 мм. Были исследованы три коммерчески доступных цеолита: бета (BETA), морденит (MOR) и фожазит (FAU). Перед реакцией цеолиты, поставляемые в виде порошка, прессовали в таблетки с помощью гидравлического пресса, а затем измельчали и просеивали. Для экспериментов использовали фракцию 0.5–0.84 мм.

Изотермы адсорбции/десорбции азота измеряли при 77 К с помощью прибора Micromeritics ASAP 2010. Перед измерением образцы вакуумировали при 300°C в течение 4 ч. Удельную поверхность рассчитывали, применяя модель БЭТ к полученным данным. Объем пор и внешнюю поверхность определяли методом *t*-plot. Количество кислотных центров катализаторов измеряли с помощью температурно-программируемой десорбции (ТПД) *n*-пропиламина. Измерения проводили на приборе TA SDT 2960 Simultaneous и DTA-TGA. Катализаторы активировали *in situ* при 600°C в течение 20 мин в токе He. Адсорбцию *n*-пропиламина (Merck, реактивной чистоты) проводили при 150°C до полного насыщения катализатора. После удаления физически адсорбированного амина при комнатной температуре проводили ТПД со скоростью нагрева 10°C/мин с 150 до 700°C в токе He. Значения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были предоставлены поставщиками.

**Испытание активности.** Активность катализатора оценивали в непрерывном проточном реакторе из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора при 120°C, под общим давлением 2.0 МПа и LHSV, равной 15 ч<sup>-1</sup> (по толуолу). Для контроля давления использовали поток чистого N<sub>2</sub> с объемным расходом 1.5 ч<sup>-1</sup>. Слой катализатора поддерживали в изотермическом режиме с помощью трехзонной электрической печи с внутренним контролем температуры (рис. S1). Для каждого эксперимента в реактор загружали 5 мл катализатора. Перед началом реакции катализатор активировали *in situ* сушкой в среде N<sub>2</sub> при 140°C в течение 8 ч, а затем при 260°C в течение 12 ч. Затем на протяжении 48 ч проводили жидкофазную реакцию.

Сырье, предварительно высушенное, представляло собой смесь толуола (Scharlau, особо чистый >99.5%) и гексена-1 (Aldrich, 97%) с мольным соотношением 20 : 1.

**Таблица 1.** Физико-химические и структурные свойства исследуемых цеолитов

Катализатор	$S_{\text{БЭГ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внешн}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Кислотность, мкмоль $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2/\text{г}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Структура
БЕТА	643	186	0.22	0.182	746.8	250	12MR ( $6.6 \times 6.7 \text{ \AA}$ ) 12MR ( $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$ ) (3-х мерный)
FAU	930	305	0.28	0.25	1066.8	30	12MR ( $7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$ ) (3-х мерный)
MOR	507	112	0.24	0.154	1098.3	6	12MR ( $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ ) 8MR ( $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$ ) (1-мерный)

Продукты охлаждали в газо-жидкостном сепараторе и собирали в виде жидкости. Для каждого катализатора несколько образцов были отобраны при разном времени реакции и проанализированы методом газовой хроматографии (ГХ). Конверсию гексена-1 ( $X_{\text{гекс}}$ ) и селективность образо-

вания моно- ( $S_{\text{МА}}$ ) и диалкилтолуолов ( $S_{\text{ДА}}$ ) рассчитывали, используя следующие уравнения:

$$X'_{\text{гекс}} = \frac{\text{гекс}^0 (\text{мас. \%}) - \text{гекс}^t (\text{мас. \%})}{\text{гекс}^0 (\text{мас. \%})} \times 100,$$

$$S'_{\text{МА}} = \frac{\text{МА}^t (\text{мас. \%})}{\text{МА}^t (\text{мас. \%}) + \text{ДА}^t (\text{мас. \%}) + \text{ДР}^t (\text{мас. \%})} \times 100,$$

$$S'_{\text{ДА}} = \frac{\text{ДА}^t (\text{мас. \%})}{\text{МА}^t (\text{мас. \%}) + \text{ДА}^t (\text{мас. \%}) + \text{ДР}^t (\text{мас. \%})} \times 100,$$

где гекс – гексен-1, МА – моноалкилтолуолы, ДА – диалкилтолуолы, ДР – другие побочные продукты, индекс “0” означает начальный момент времени (в сырье), а индекс “t” соответствует времени реакции.

**Анализ продуктов.** Для глубокого анализа продуктов реакции все жидкие продукты, собранные в стационарном состоянии, нагревали для испарения непрореагировавшего сырья и концентрирования продуктов реакции. Концентрированные образцы анализировали методом ГХ на приборе Agilent Technologies 6890N GC с капиллярной колонкой (J&M Scientific DB-1) и пламенно-ионизационным детектором. Предварительно моно- и диалкилтолуолы, собранные в группу, идентифицировали методом ГХ-МС с помощью масс-спектрометра Agilent Technologies 5975 VLMSD, совмещенного с газовым хроматографом Agilent Technologies 7890A GS, снабженном капиллярной колонкой (Agilent Technologies HP-1).

Дополнительно образцы анализировали методом ЯМР-спектроскопии. Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  так же, как и двумерные спектры, были сняты при комнатной температуре с использованием  $\text{CDCl}_3$  в качестве растворителя на спектрометре Agilent INOVA при разрешении 600 и 150 МГц соответственно. Концентрация образцов в растворе со-

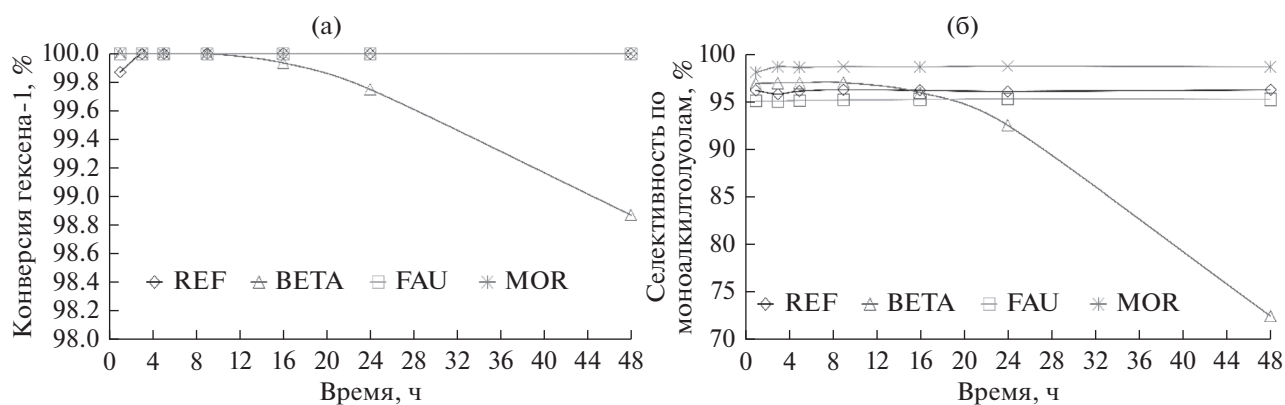
ставляла 5 об. %. Резонансный сигнал остаточного хлороформа был установлен при  $\delta$  7.25 ppm в спектре  $^1\text{H}$  и  $\delta$  77.0 ppm в спектре  $^{13}\text{C}$ . В ходе предварительных экспериментов на МК-72 в качестве растворителя использовали хлороформ и метанол.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Физико-химические свойства катализаторов.** В табл. 1 приведены физико-химические и структурные характеристики цеолитных катализаторов. Катализатор REF не может быть охарактеризован по причине коммерческой тайны.

Изотермы адсорбции азота свидетельствуют о том, что образец FAU обладает наибольшими удельной внешней поверхностью и объемом пор. Следует отметить, что наличие мезопор в катализаторе приводит к большей доступности кислотных центров [17]. В отношении кислотности цеолиты FAU и MOR демонстрируют очень близкие значения, в то время как цеолит БЕТА обладает гораздо меньшим значением кислотности.

Структура катализатора значительно влияет на его селективность и на свойства конечного продукта. Аморфные материалы не обладают упорядоченной решеткой, поэтому конфигурационная селективность не характерна для данного вида твердых катализаторов. Напротив, цеолиты обла-



**Рис. 1.** Зависимости конверсии гексена-1 (а) и селективности образования моноалкилтолуолов (б) от времени для всех образцов, исследованных в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Реакционные условия: 120°C, 2 МПа, LHSV = 15 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение толуол/гексен-1 = 20.

дают упорядоченной структурой, причем строение решетки зависит от типа цеолита [18]. Цеолит FAU имеет широкие прямые каналы в трех плоскостях, что позволяет реагентам и продуктам легко перемещаться в них. Этот факт позволяет формировать более объемные молекулы в процессе реакции. Каналы в BETA имеют меньший размер, чем у FAU, поэтому селективность образования меньших молекул в BETA выше. Кроме того, каналы BETA достаточно извилистые, что может затруднить прохождение молекул через катализатор. Одномерные прямые и эллиптические каналы в MOR образуют особую структуру, обуславливающую образование определенных продуктов.

**Испытание активности.** На рис. 1 показана зависимость конверсии гексена-1 от времени в потоке для всех образцов. Согласно результатам, на всех катализаторах была достигнута 100%-ная конверсия. Все катализаторы, за исключением BETA, были стабильны как минимум в ходе 48 ч реакции. Деактивация BETA может быть объяснена за счет структуры ее извилистых каналов, которые могут вызывать задержку соединений в порах, блокирующих кислотные центры.

Как видно на рис. 1, селективность образования МА при 100%-ной конверсии была выше 95% для всех катализаторов. В случае катализатора BETA селективность по МА начала снижаться после 16 ч реакции из-за деактивации катализато-

ра. В табл. 2 показаны селективности образования МА и ДА при 100%-ной конверсии. Цеолит MOR является наиболее селективным по МА, возможно благодаря своим эллиптическим микропористым каналам (6.5 × 7.0 Å). На цеолите BETA достигается высокая селективность по МА, однако он быстро дезактивируется в потоке. Катализаторы REF и FAU обладают малой селективностью по МА из-за отсутствия конфигурационной селективности в аморфном катализаторе и большого размера пор цеолита FAU.

Как видно из табл. 2, во всех случаях образование ДА было относительно низким. Наибольшее значение селективности по ДА получено на катализаторе FAU. Это связано с наибольшей мезопористостью образца и наибольшим размером каналов FAU, которые позволяют образовываться крупным молекулам. Результаты, полученные на BETA и MOR, свидетельствуют об ограничении образования ДА в цеолитах из-за малого размера пор. В этой связи уместно обратить внимание на тот факт, что на катализаторе MOR диалкилтолуолы не образовывались.

**Анализ состава моноалкилтолуолов.** *Результаты газовой хроматографии.* Как видно на рис. S2, в газовой хроматограмме реакционных продуктов существует две основные группы соединений: шесть интенсивных пиков и другие менее интенсивные пики, отнесенные к тяжелым соединени-

**Таблица 2.** Селективность образования моноалкилтолуолов и диалкилтолуолов при 100%-ной конверсии на различных катализаторах

Катализатор	Селективность по моноалкилтолуололам, %	Селективность по диалкилтолуололам, %
REF	96.30	3.14
BETA	97.02	0.67
FAU	95.21	4.12
MOR	98.71	0.00

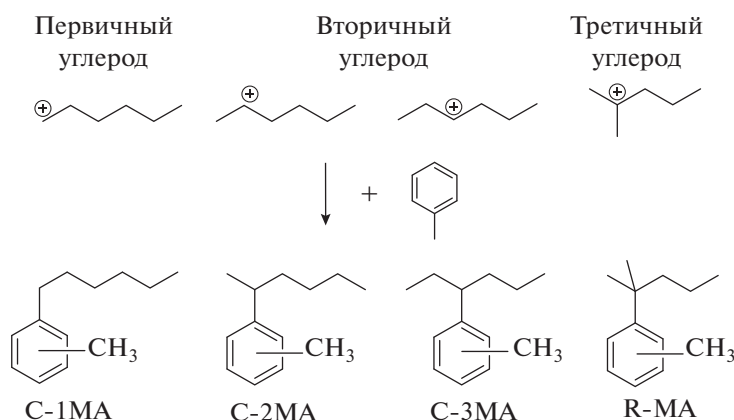


Рис. 2. Возможные продукты реакции алкилирования толуола гексенем-1.

ям. Результаты ГХ-МС свидетельствовали о том, что молекулярная масса шести основных пиков была 176 г/моль, что соответствует моноалкилированному толуолу с заместителем  $C_6$  ( $C_{13}H_{20}$ ). Молекулярная масса, определенная для пиков с низкой интенсивностью, была 260 г/моль, что соответствует диалкилированному толуолу с двумя заместителями  $C_6$  ( $C_{19}H_{32}$ ). Предполагаемая схема реакции показана на рис. S3.

Хотя с помощью метода ГХ можно оценить количество каждого моноалкилтолуольного соединения (табл. S1), полная идентификация состава продуктов данным методом невозможна. Таким образом, библиотека масс-спектров не позволила определить разные МА-изомеры, а спектры не предоставили убедительных доказательств для полной идентификации.

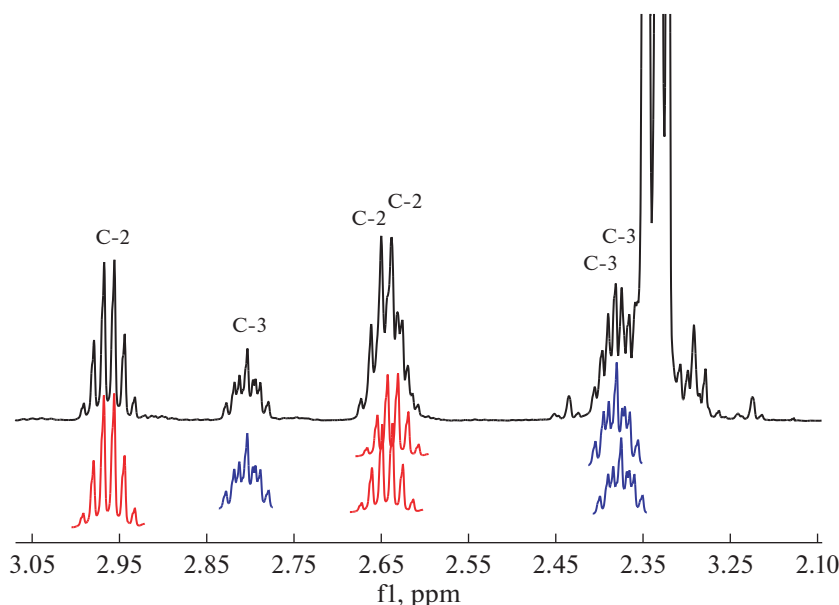
**Результаты спектроскопии ядерно-магнитного резонанса.** ЯМР-спектры продуктов реакции были чрезвычайно сложными, как минимум шесть разных основных соединений в каждом образце. Реакция алкилирования толуола гексенем-1 протекает по карбокатионному механизму [19]; следовательно, С-С-связь может образовываться между ароматическим кольцом и первичным, вторичным или третичным атомом углерода алифатической цепи, как показано на рис. 2. Кроме того, они могут присоединяться в *орто*-, *мета*- или *пара*-положения ароматического кольца относительно метильной группы. На  $^{13}C$  ЯМР-спектрах присутствуют как шесть сигналов, соответствующих ароматическому углероду, связанному с алифатической цепью, так и шесть сигналов, соответствующих ароматическому углероду, связанному с метильной группой (рис. S4), что подтверждает присутствие шести различных соединений. Оба спектра  $^1H$  и  $^{13}C$  были очень сложными с большим количеством сигналов (рис. S5–S8).

Алкилтолуольные продукты с первичным (С-1МА) и третичным (П-МА) углеродом не бы-

ли обнаружены. Поэтому не было триплетных сигналов в зоне  $\delta$  2.30–2.80, характерных для бензильного протона, приписываемого С-1МА. Соответственно, нельзя было наблюдать какие-либо синглетные сигналы при  $\delta$  1.25, которые должны были бы присутствовать у соединений П-МА. В действительности, сигналы при  $\delta$  1.25 являются дублетами. Аналогично, не были найдены олефиновые протоны в образцах, поэтому можно заключить, что димеризация гексена-1 не происходит. Поэтому единственным оставшимся реакционным путем было алкилирование толуола вторичным карбокатионом с зарядом на атомах С-2 и С-3. Для определения данных компонентов внимание в спектре  $^1H$  ЯМР было сфокусировано на область  $\delta$  2.0–3.5, в которой проявляются бензильные протоны алифатической цепи.

В С-2-моноалкилтолуольных соединениях (С-2МА) бензильные протоны связаны метильной и метиленовой группами. Отсутствие стерических препятствий должно было привести к сигналу в виде секстеплета. С другой стороны, С-3-моноалкилтолуолы (С-3МА), в которых вращение связи должно быть более ограниченным, будут вызывать более сложный сигнал (dddd). В результате, существуют три С-2МА и три С-3МА соединения, что вероятно соответствует *пара*-, *мета*- и *орто*-положениям. На рис. 3 показаны все сигналы бензильных протонов, соответствующих образцу REF. Для подтверждения данной гипотезы были проведены COSY-эксперименты. Очевидно, что каждый сигнал бензильных протонов С-2МА был в паре с дублетом концевых метильных групп, существующих только в С-2МА молекулах (рис. S9). Поскольку было подтверждено, что эти сигналы возникают за счет С-2МА, другие сигналы были вследствие наличия С-3МА.

Были проведены COSY-эксперименты для идентификации сигналов *орто*-, *мета*- и *пара*-заместителей в С-2МА продуктах (рис. S10). С-2 сигналы были связаны с сигналом метильного



**Рис. 3.** Фрагмент 3.05–2.1 <sup>1</sup>H ЯМР-спектра смеси продуктов REF, на котором можно определить по три сигнала (*орто*-, *мета*- и *пара*-) для двух групп (C-2 и C-3) соединений.

заместителя толуола. Таким образом, сигнал при  $\delta = 2.63\text{--}2.7$  может быть отнесен к *орто*-алкилированному соединению. Сигнал при  $\delta = 2.62\text{--}2.68$ , в сочетании с дублетным сигналом в зоне ароматического протона, соответствует *пара*-производному. Третий сигнал C-2 алкилатов, не обладающих данным взаимодействием, должен соответствовать *мета*-соединению. Поскольку сигналы бензильных протонов в C-3MA соединениях были менее интенсивными, чувствительность COSY-экспериментов была недостаточной. Кроме того, два сигнала перекрывались сигналами метильных групп толуола. Для того чтобы предотвратить данные проблемы, необходимо было провести HSQC-эксперименты. На рис. S11 показано сравнительное соотношение между

бензильными углеродами и протонами в C-2MA и C-3MA. Из-за схожести соотношения можно считать, что изолированные C-3 алкильные сигналы соответствуют *мета*-соединениям, а другие сигналы – *пара*- и *орто*-заместителей – перекрываются. НМВС-эксперимент (рис. S12) позволил подтвердить *пара*- и *орто*-сигналы в C-3MA. Первый сигнал – бензильного углерода – оказался связан с дублетом ароматических протонов, что характерно для *пара*-молекул. Другой сигнал бензильного углерода связан с метильными протонами толуола, поэтому данная молекула соответствует *орто*-продукту. Таким образом подтверждено, что другие сигналы при  $\delta 2.82$  в C-3 алкилате соответствуют *мета*-продукту. На рис. 4 показано окончательное распределение каждого соединения.

**Таблица 3.** Соотношение пиков ГХ со строением моноалкилтолуолов

№ пика	Соединение
1	1-(Гексан-3-ил)-4-метилбензол
2	1-(Гексан-2-ил)-3-метилбензол
3	1-(Гексан-3-ил)-3-метилбензол
4	1-(Гексан-2-ил)-4-метилбензол
5	1-(Гексан-2-ил)-2-метилбензол
6	1-(Гексан-3-ил)-2-метилбензол

После того, как сигналы были отнесены к различным соединениям, был проведен полуколичественный анализ сигналов ЯМР с помощью интегрирования (рис. S13). Результаты позволили узнать приблизительную долю каждого компонента в продуктах с каждым катализатором. Как видно из табл. 3, качественная информация, полученная методом ЯМР, может быть соотнесена с данными анализа ГХ.

*Селективность по моноалкилтолуольным изомерам.* Как известно, стабильность карбокатиона увеличивается в ряду: первичный < вторичный < третичный [20, 21]. В данном случае, карбокатионный интермедиат, образующийся в ходе реакции, должен быть вторичным. Хотя третичный карбокатион является более стабильным, скорость реакции алкилирования, вероятно, боль-

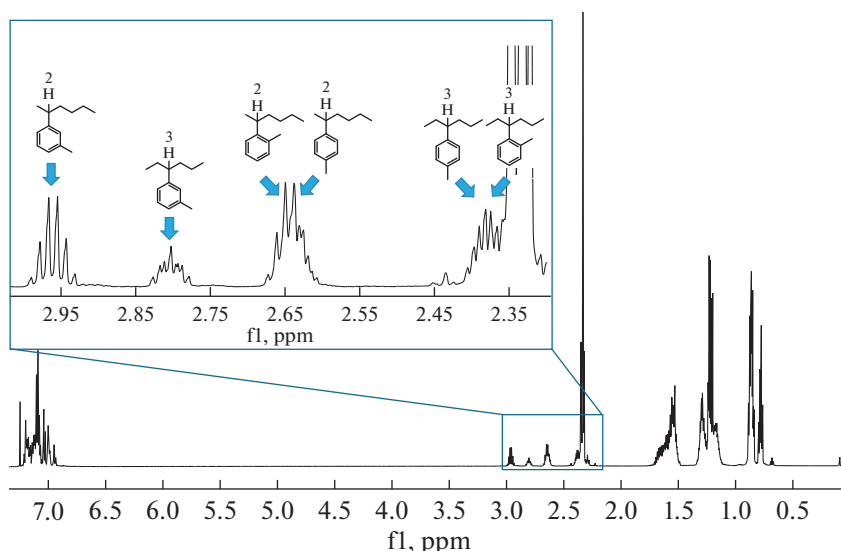


Рис. 4. Распределение бензильных протонов в спектре <sup>1</sup>H ЯМР реакционной смеси REF согласно результатам двумерных экспериментов.

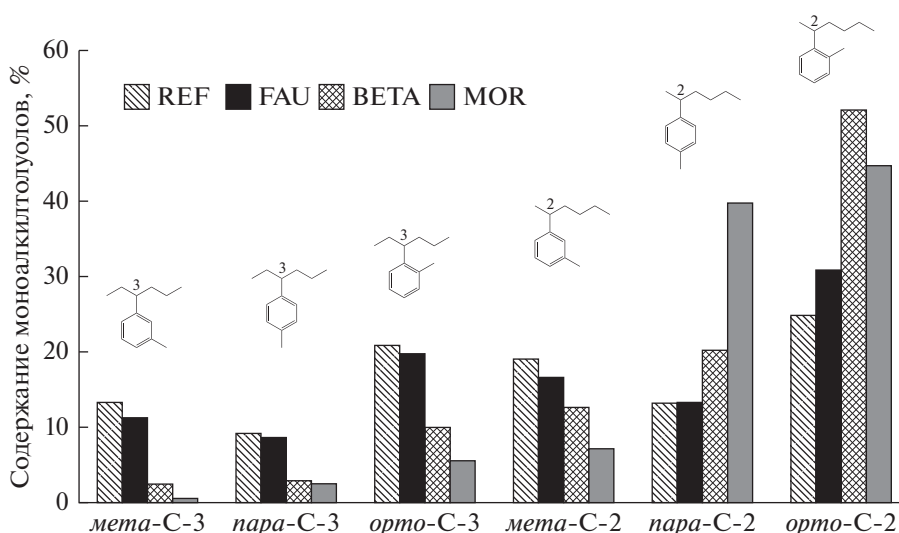


Рис. 5. Относительное процентное содержание моноалкильных соединений.

ше, чем скорость скелетной перегруппировки. С другой стороны, региоселективность данной реакции благоприятствует *орто*- и *пара*-замещению, тогда как образование *мета*-продукта является наименее вероятным [22, 23]. *Орто*-продукт статистически является более предпочтительным, чем *пара*-, однако *пара*-продукт менее затруднен стерически.

На рис. 5 показано различие распределения моноалкилтолуолов в продуктах реакции на каждом катализаторе. Во всех случаях доля С-2МА соединений превосходила долю С-3МА, особенно для более селективных катализаторов. Данный

факт может быть вызван большей подвижностью алкильной цепи в С-2МА. Такая цепь может вращаться в С-2МА молекулах, что приводит к образованию менее крупной молекулы, чем С-3МА. По этой причине С-2МА может легче образоваться в порах катализатора, особенно в самых малых. В общем, среди всех С-2МА продуктов было больше *орто*- и *пара*-изомеров, чем *мета*-, особенно на более селективных катализаторах. Во всех случаях было больше С-2 *орто*-соединений.

Катализаторы REF и FAU обладали недостаточной селективностью; в их присутствии изомерные моноалкилтолуолы образовывались при-

мерно в равном количестве. Напротив, ВЕТА и MOR обладали высокой селективностью по отношению и к *орто*-, и к *пара*-С-2- продуктам. Эти результаты совпадают с данными по селективности по диалкилтолуам (табл. 2).

ВЕТА был более избирателен по отношению к *орто*-С-2 возможно потому, что он является катализатором с наименьшим размером пор. Селективность по МА на ВЕТА снижалась в ряду *пара*-С-2 > *мета*-С-2 > *орто*-С-3 > *пара*-С-3 > *мета*-С-3. По-видимому, С-3-продукты являются более объемными, чем С-2, из-за меньшей вращательной степени свободы алифатической цепи. Для MOR получены похожие результаты. Однако, этот катализатор был более избирательным, поскольку в его присутствии образовывалось большее количество двух соединений (*орто*- и *пара*-С-2), чем на других образцах. Это поведение может быть объяснено специфическим строением 12-членных каналов MOR, которые при диффузии выступают в качестве одномерных трубок. Более низкая селективность REF и FAU может быть вызвана их структурными свойствами. REF является аморфным катализатором, а FAU имеет длинные трехмерные цеолитные каналы. Кроме того, данный материал обладает большей удельной поверхностью и мезопористостью, чем другие цеолиты. Данные свойства FAU позволяют образовываться соединениям с более крупными молекулами [18].

Таким образом, все изученные катализаторы обеспечивали полную конверсию сырья в реакции алкилирования толуола и были стабильны в течение 48 ч за исключением ВЕТА, который начал дезактивироваться через 16 ч, возможно из-за его извилистых каналов. Во всех случаях селективность образования моноалкилтолуолов (МА) была выше 95%, а селективность по диалкилтолуолам (ДА) – ниже 4.5%.

С помощью ЯМР-анализа было установлено, что МА образуются через С-2 и С-3 атомы алифатической цепи, присоединяясь в *орто*-, *мета*- и *пара*-положения. ВЕТА и MOR были наиболее избирательны по МА, особенно по *орто*- и *пара*-С-2 соединениям. Такая избирательность может быть вызвана меньшим размером каналов данных катализаторов. В присутствии MOR образовывалось гораздо большее, чем на других образцах, количество *орто*- и *пара*-С-2 соединений с большей селективностью по МА; образования ДА не наблюдалось. Это явление может объясняться строением его эллиптических 12-членных каналов. На FAU и REF получено очень схожее распределение МА соединений, поскольку оба катализатора обладают низкими диффузионными ограничениями. FAU был менее селективным катализатором по МА и единственным, в присутствии которого образовывалось большое количество ДА. Причиной этого может быть широкопористая структура и

большая мезопористость данного катализатора, что позволяет образовываться крупным молекулам.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Автор Elena Pérez-Guevara выражает благодарность CEPISA и Cadiz University за финансовую поддержку.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Elena Pérez-Guevara, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7326-3555>

Jose M. G. Molinillo, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7844-9401>

María José Franco, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7773-1333>

Enrique J. Martínez de la Ossa, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5213-9686>

Juana Frontela, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5621-0523>

Jesús Lázaro, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9542-8090>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley, 2004. V. 2. P. 177–196.
2. Berna J., Almeida J., López I. // Patent CEPISA WO. 2006. № 108883 A1.
3. Almeida J., Berna J. // Patent CEPISA WO. 2007. № 104805 A1.
4. Berna J., Almeida J. // Patent CEPISA US. 2010. № 0305373 A1.
5. Mayerová J., Pawlesa J., Zilková N., Kosová G., Cejka J. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2005. V. 158. P. 1945.
6. Cadenas M., Bringué R., Fité C., Iborra M., Ramírez E., Cunill F. // Appl. Catal. A Gen. 2014. V. 485. P. 143.
7. Rubin M.K., Chen P. // Patent Mobil Oil Corp US. 1990. № 4954325.
8. Rigoreau J., Laforge S., Gnep N.S., Guisnet M. // J. Catal. 2005. V. 236. P. 45.
9. Lucas N., Bordoloi A., Amrute A.P., Kasinathan P., Vinu A., Bohringer W., Fletcher J.C.Q., Halligudi S.B. // Appl. Catal. A Gen. 2009. V. 352. P. 74.
10. Da Z., Han Z., Magnoux P., Guisnet M. // Appl. Catal. A Gen. 2001. V. 219. P. 45.
11. Da Z., Magnoux P., Guisnet M. // Appl. Catal. A Gen. 1999. V. 182. P. 407.
12. Dong P., Li Z., Ji D., Wang X., Yun H., Du Z., Bian J., Li G.J. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2018. V. 90. P. 149.
13. Wang R., Wan J., Li Y., Sun H. // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 137. P. 59.



14. Craciun I., Reyniers M.-F., Marin G.B. // J. Mol. Catal. A Chem. 2007. V. 277. P. 1.
15. Nel R.J.J., De Klerk A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 2902.
16. Martínez-Armero M. E., Moliner M., Sastre G., Rey F., Martínez C., Corma A. // J. Catal. 2016. V. 333. P. 127.
17. Meiaudeau P., Ben Taarit Y., Thangaraj A., Almeida J.L.G., Naccache C. // Catal. Today. 1997. V. 38. P. 243.
18. Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, Amsterdam, 2007.
19. Yamamoto Y., Itonaga K. // Chem.: Eur. J. 2008. V. 14. P. 10705.
20. Arnett E.M., Hofelich T.C. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 2889.
21. Ferguson G.A., Cheng L., Bu L., Kim S., Robichaud D.J., Nimlos M.R., Curtiss L.A., Beckham G.T. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 11397.
22. Olah G.A., Olah J.A., Ohyama T. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5284.
23. Hajra S., Maity S., Roy S. // Adv. Synth. Catal. 2016. V. 358. P. 2300.