

УДК 544.476.2: 544.478.6

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.31.017>

Алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг, модифікування та дезактивація цеолітних каталізаторів

Ю.Г. Волошина, О.П. Пертко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Харківське шосе, 50, Київ, Україна, 02160,
yule.v444@gmail.com, o.pertko@gmail.com

В огляді розглянуто основні аспекти реакції метилування толуолу на основних каталізаторах. Одержанню високих виходів цільових продуктів – стиролу та етилбензолу – заважають побічні реакції розкладу метанолу до CO та H_2 на сильних основних центрах і алкілування толуолу в кільце на льюїсових кислотних центрах (катіонах високої поляризуєчої здатності). Обидва типи центрів необхідні для перебігу цільової реакції, отже оптимізація їхньої сили та кількості є важливою передумовою селективності каталізаторів алкілування в бічний ланцюг. Роботами багатьох дослідників підтверджується перевага для цієї реакції систем на основі фозжаситу, але вивчаються можливості використання цеолітів інших структурних типів і представників нового покоління молекулярних сит, а також способи модифікування таких матеріалів з метою підвищення їхньої каталітичної ефективності. Основним напрямком модифікування є регулювання балансу кислотності та основності. Ефективний заряд каркасних атомів кисню, що визначає основність цеолітного каркасу, збільшується внаслідок введення до складу каталізатора гостьових сполук, і цей ефект переважає вплив на основність іонного обміну на катіони елементів низької електронегативності. Проте роль цього способу модифікування у підвищенні селективності залишається визначальною, оскільки саме він дає можливість знижувати льюїсову кислотність катіонів. Для модифікування каталізаторів використовують також сполуки інших елементів, перехідні метали, промотують металічними міддю та сріблом, не дуже широко, але застосовують прийом позбавлення зовнішньої поверхні кристалітів активних центрів. Такий спосіб модифікування ефективно уповільнює їх дезактивацію коксом. Найчастіше серед центрів, відповідальних за коксоутворення, виокремлюють кислотні, зокрема БКЦ. Пропонується також механізм утворення коксу у відсутності таких центрів. Загалом, це питання до кінця не розкрито і потребує більш глибоких досліджень.

Ключові слова: алкілування у бічний ланцюг, етилбензол, стирол, модифікування цеолітів, основні центри, кислотні центри, зовнішня поверхня, дезактивація, кокс

Вступ

За даними статистичного аналізу, число промислових процесів з використанням твердофазних кислотних, основних та кислотно-основних каталізаторів двадцять років тому становило 103, 10 та 14 відповідно [1], що яскраво ілюструє превалювання тоді твердих кислот у різних промислових сферах. Проте реакції на основних каталізаторах є комерційно важливими, оскільки сьогодні при розробці нових процесів постає питання їхньої екологічності. У зв'язку з цим слід очікувати розширення промислового застосування основних каталізаторів, що вимагає більш глибокого вивчення предмету.

Тверді основні каталізатори виявляють високу активність та селективність у низці реакцій (табл.), проте традиційно ці процеси у промисловому масштабі ведуть, використовуючи як каталізатори рідкі основи [2, 3]. Їх заміна твердими основами дозволить легше відокремлювати продукти і уникнути проблем із корозією, а також передбачає регенерацію та повторне використання каталізаторів.

Однією з таких реакцій, що проходять на основних цеолітах типу FAU, є реакція алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг з утворенням стиролу та/або етилбензолу. Вона реалізується за досить м'яких умов, що відкриває перспективу одностадійного одержання стиролу – одного з найважливіших мономерів сучасного нафтохімічного виробництва – як альтернативи існуючому двостадійному процесу [4], який характеризується високими експлуатаційними затратами і застосуванням вартісних сировинних компонентів. Проте, незважаючи на тривалу історію досліджень з часу її відкриття у 60-х рр. минулого століття [5], стан розробки одностадійної технології не дозволяє їй конкурувати із традиційним процесом, що підтримує теоретичний інтерес до цієї реакції. Метою даного огляду є систематизація існуючих на даний час літературних даних щодо різних аспектів алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг, зокрема тих, що стосуються способів модифікування каталізаторів і дезактивації останніх.

Таблиця. Реакції, що проходять на основних цеолітних катализаторах [2]

Реакція	Катализатор
Алкилування толуолу метанолом	Na-, K-, Rb-, Cs-форми цеолітів типу FAU, у т.ч., імпрегновані CsOH
Алкилування толуолу етиленом	CsX; CsOx/CsX
Ізомеризація 1-бутену	Na-, K-, Rb-, Cs-форми цеоліту X, CsOx/CsX
Реакція Міхаеля та Кновенагеля (реакції СН-кислот з карбонільними сполуками)	Cs-форма цеоліту beta
Окиснення метил-ізобутил-кетону	Na-, Cs-форми цеолітів типу FAU
Циклоприєднання CO ₂ до епоксидів	Лужні форми цеоліту X
Перетворення <i>n</i> -гексану (дегідроциклізація, ізомеризація, дегідрування, гідрокрекінг та гідрогеноліз, ароматизація)	Na та Cs-форми цеоліту BEA з нанесеною Pt
Альдольна конденсація	Na-, K-, Cs-форми цеоліту X
Синтез акрилофенону з ацетофенону та формальдегіду	K-, Rb-, Cs, Ca-форми цеоліту X
Перетворення ізопропанолу (дегідрування, дегідратація)	Na-, Cs-форми цеолітів типу FAU

Розвиток уявлень про перебіг метилування толуолу на основних катализаторах

На катализаторах, модифікованих сполуками металів груп ІА або ІІА, залежно від способу модифікування і природи модифікатора алкилування толуолу метанолом може відбуватись як в ароматичне кільце, так і в метильну групу з утворенням суміші ксилолів або стиролу й етилбензолу відповідно [6, 7]. Останнє реалізується із залученням як основних, так і кислотних центрів [8, 9]. Маршрут реакції для іонообмінних форм цеолітів корелює з величиною від'ємного заряду на атомах кисню каркасу [10], а основні центри надмірної сили інтенсифікують газифікацію метанолу [11, 12].

Запропонована першовідкривачами цієї реакції Ю.М. Сидоренком зі співавторами схема її перебігу [5] включала утворення формальдегіду з метанолу:



і конденсацію формальдегіду з толуолом до стиролу:



Останній частково гідрується до етилбензолу:

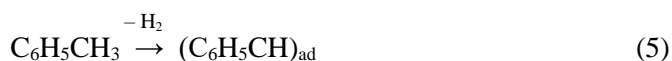


Основною побічною реакцією є розклад формальдегіду до CO і H₂, що знижує селективність за продуктами алкилування:



Згодом Freeman'ом і Unland'ом було висунуто ідею про утворення стиролу в реакції алкилування толуолу метанолом у бічний ланцюг за механізмом, першою стадією якого є активація молекули толуолу [13]. Механізм полягає у дисоціації С–Н-зв'язків

метильної групи молекули толуолу при її адсорбції на катализаторі з наступною взаємодією метанолу з утвореним інтермедіатом:



Itoh зі співавторами [8] промотували дегідрування метильних груп толуолу введенням у реакційну систему кисню, а до складу катализаторів – металів, які мають дегідруючу активність, що ніяк не прискорило реакцію алкилування толуолу метанолом, а отже заперечило такий альтернативний механізм. Результати експериментів показали, що утворення стиролу й етилбензолу відбувається послідовно за рівняннями (1)–(3). Перерозподіл кислотно-основних властивостей катализаторів, як впливає із зроблених у роботі квантовохімічних розрахунків, спричиняє значну зміну селективності алкилування толуолу метанолом.

Алкилування у кільце з утворенням ксилолів відбувається на кислотних центрах. Добре відоме перетворення толуольно-метанольної суміші до ксилолів на H-цеолітах за участі кислотних центрів Бренстеда (БКЦ) [14], механізм дії яких полягає у формуванні іона метоксонію, проте утворення ксилолів спостережено також і на лужноземельних формах цеолітів X та Y [15]. Для утворення ксилолів на лужно-катионообмінних цеолітах постулюється існування слабких кислотних ОН-груп, походження яких пов'язано з дефектами структури [16]. На думку авторів цієї роботи, лужні катіони не здатні достатньо поляризувати метанол для генерування іонів метоксонію або метильних карбеній-іонів, проте не виключається їх вплив на силу цих слабких кислотних центрів. Однак дослідження методом твердотілого ЯМР [17], доповнені розрахунками за

методом функціоналу густини [18], показали можливість генерування на катіонообмінних формах цеолітів високоактивних метильних груп, які у подальшому здатні алкілювати толуол у кільце з утворенням ксилолів. Спрямування алкілювання толуолу в ароматичне кільце відбувається, якщо від'ємний заряд каркасу компенсують катіони з високим електростатичним потенціалом, які характеризуються відносно сильною кислотністю Льюїса [18]. Vogna та ін. [9] показали, що на цеоліті MgY утворюються переважно ксилоли, і в алкілюванні у кільце беруть участь виключно кислотні центри, ймовірно, БКЦ.

Алкілювання у бічний ланцюг вимагає наявності основних центрів, проте цього не достатньо для ефективного перебігу реакції [8]. Оскільки взаємодія адсорбованого толуолу з формальдегідом є лімітуючою стадією утворення стиролу і потребує значної енергії активації, необхідною є взаємодія формальдегіду з кислотним центром каталізатора, що підвищує реакційну здатність алкілюючого агента. Результатами дослідження перебігу реакції на каталізаторах із селективно отруєними активними центрами різної природи доведено [9], що на катіонних формах цеолітів, які алкілюють толуол у метильну групу, зокрема CsY, активними центрами для формування перехідного комплексу між адсорбованим формальдегідом і толуолом як ключової стадії реакційного механізму виступають льюїсові кислотньо-основні пари Cs^+-O^{2-} , потрібні також і для активації молекул толуолу й метанолу. Перебіг реакції вимагає специфічної конфігурації основних і кислотних центрів, тому вкрай важливою є відповідність пористої структури каталізатора певним стеричним умовам (рис. 1).

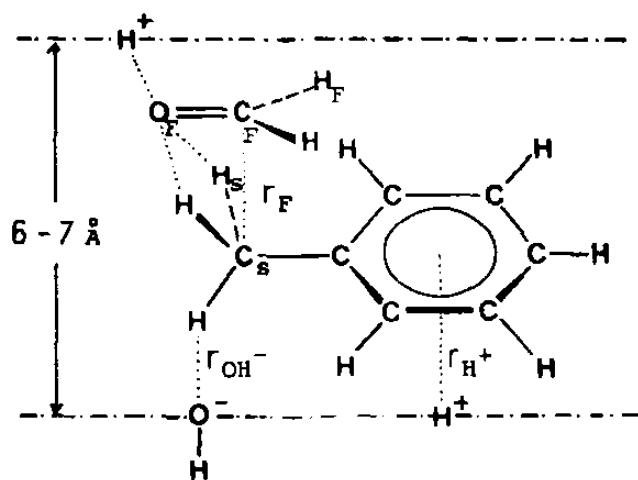


Рис. 1. Конфігурація кислотних і основних центрів каталізатора під час реакції толуолу і формальдегіду [8].

Взаємодією основного центру – каркасного кисню – з метильною групою толуолу

забезпечується селективність алкілювання у бічний ланцюг, водночас взаємодія кислотного центру з кільцем толуолу стабілізує його молекулу [8, 9]. Методом ЯМР-спектроскопії ^{133}Cs із застосуванням методики обертання зразка під "магічним кутом" зафіксовано сильну взаємодію між толуолом, адсорбованим на цеоліті CsY, і катіонами цезію з утворенням комплексу [19], чим підтверджено стабілізацію толуолу кислотними центрами. Спостереження у спектрах ЯМР ^{13}C продуктів розкладу метанолу опосередковано засвідчують перебіг ключової реакції – дегідрування метанолу до формальдегіду. Проте у роботі не підтверджено поляризації метильних груп толуолу при його адсорбції на CsY.

З метою вивчення шляхів активації метанолу і механізму його дегідрування з утворенням формальдегіду на основних катіонних формах цеолітів розраховано перехідні стани та адсорбційні комплекси реагентів, а також перехідні стани, продукти і відповідні активаційні бар'єри та енергії адсорбції у численних реакціях, що є складовими цих процесів [20]. За розрахунками, дегідрування метанолу до формальдегіду відбувається у фізсорбованому стані.

У результаті досліджень різних за активністю матеріалів з основними властивостями (лужних форм цеоліту X, цеоліту CsY, одержаного твердофазним іонним обміном, оксиду магнію і гідротальцитів різного співвідношення $Al/(Al^+Mg)$) Palomares зі співробітниками [21], у розвиток уявлень Сидоренко і співавторів [5] і на підтвердження розрахунків Itoh та ін. [8], запропонували схему алкілювання, яке відбувається подібно до реакції альдольної конденсації (рис. 2).

Згідно з [21], одним з елементарних актів реакції є відрив водню від метанолу, адсорбованого на основі (цеоліті), що веде до утворення формальдегіду і форміатів із позитивно поляризованим С-атомом. Паралельно, толуол міцно утримується на катіонах великого розміру завдяки взаємодії своїх π -електронів (донора електронної пари) з катіоном (акцептором електронної пари), електрон відривається від ароматичного кільця, що сприяє поляризації метильних С–Н-зв'язків подібно до дії електроноакцепторного замісника (наприклад, нітрогрупи). Крім того, метильна група толуолу взаємодіє з атомом кисню каркасу, що ще більше поляризує С–Н зв'язок. Цей перехідний стан після відриву протона веде до негативно зарядженого метильного атома вуглецю. За цих умов позитивно заряджений атом вуглецю формальдегіду взаємодіє з активованим атомом вуглецю метильної групи толуолу з утворенням нового С–С зв'язку. Найімовірніше, реакція відбувається за узгодженим механізмом, уникаючи існування довгоживучих іонних інтермедіатів. Для ефективного алкілювання

метанолом каталізатор повинен задовольняти декілька вимог: (i) мати силу основних центрів, достатню для дегідрування метанолу до формальдегіду; (ii) стабілізувати толуол на поверхні або у порах та активувати його метильну групу і (iii) забезпечувати збалансовану стехіометрію сорбції толуолу і метанолу (переважну сорбцію толуолу).

Каталітичну активність матеріалу забезпечує лише відповідність усім зазначеним вище критеріям, що найкраще реалізується на цеолітах X та Y (тип FAU) у лужній формі – експериментальним фактом є їхня значно вища активність у цій реакції, ніж активність цеолітів інших типів. Причому найефективнішим є цеоліт типу X, модифікований великими за розмірами лужними катіонами (Rb^+ , Cs^+ , частково K^+). Наявність у складі каталізатора об'ємного катіона є важливим не стільки для досягнення найбільшої основності, як для утримання і поляризації молекули толуолу в реакційних умовах [21].

Однак такі матеріали з високою основністю каркасного кисню ефективно каталізують розклад метанолу до CO. Водночас для активації толуолу з наступним алкілюванням у бічний ланцюг без значного продукування CO потрібна зовсім невелика кількість основних центрів, як показано у роботі [12] на прикладі більш висококремнеземних цеолітів CsL і Cs β , які є достатньо основними, але містять набагато менше основних центрів порівняно з CsX і CsY. Отже, надмірна основність каталізатора негативно впливає на ефективність у цільовому алкілюванні.

Цеоліти з лужними обмінними катіонами меншого розміру (зокрема, з Na^+) переважно сорбують метанол, і у цьому випадку основними продуктами будуть ксилоли [21]. Утворення диметилового етеру [11, 22–25], очевидно, також можна пояснити переважною сорбцією метанолу на таких цеолітах.

Дуже мало авторів повідомляють про бензол у продуктах перетворення толуолу та метанолу на основних цеолітних каталізаторах без утворення ксилолів [8, 9, 26, 27], а походження його не обговорюється. Утворення бензолу разом із продуктами алкілювання фіксували як на неселективному (NaX), так і на селективному (CsX/Cs) каталізаторі за малих часів контакту [28], що дає підстави вважати його одним із первинних продуктів. Вміст бензолу в рідких продуктах був досить помітним і становив 9,3 і 17 % відповідно для NaX (при вмісті ксилолів 49 %) і CsX/Cs (кисилоли відсутні), тобто каталізатор CsX/Cs виявився прийнятнішим для перебігу побічної реакції утворення бензолу, а кореляції зі вмістом ксилолів не спостерігалось.

Отже за утворення бензолу, очевидно, відповідають ті самі центри, які задіяні в алкілюванні толуолу у бічний ланцюг.

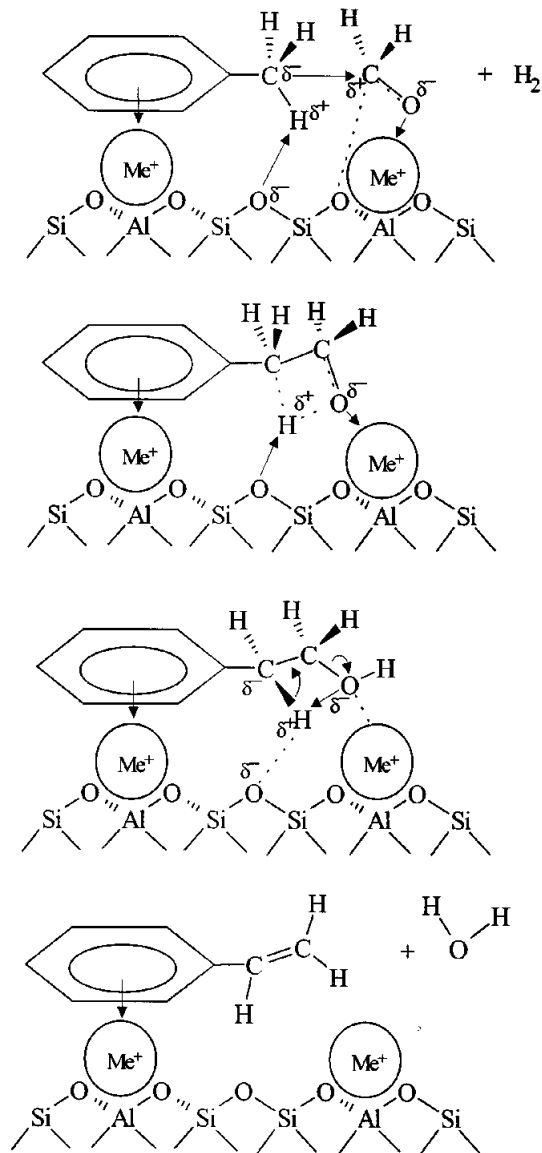


Рис. 2. Схема взаємодії метанолу і толуолу на цеолітних каталізаторах [21].

Порівняння розподілу продуктів на неселективному і селективному каталізаторах за різних часів контакту показало, що короткий час контакту заважає повністю реалізувати потенціал каталізаторів щодо алкілювання у бічний ланцюг, натомість алкілювання в ароматичне кільце завершується вже на самих початкових етапах реакції.

На відміну від цитованих вище робіт, де наголошується на необхідності специфічної конфігурації кислотних і основних центрів для перебігу бімолекулярної реакції алкілювання метанолом бічного ланцюга толуолу на основних цеолітах, у роботі [29] зроблено припущення, що кислотні центри є не обов'язковими для перебігу цієї реакції. Припущення базується на вищій ефективності сильноосновних цеолітних каталізаторів із невеликою кількістю кислотних

центрів, якими є модифіковані оксидом цезію KX і CsX . Водночас постулюється промотування утворення перехідного стану кооперативною дією центрів оксиду лужного металу і обмінних катіонів, яка носить синергетичний характер. А отже, кислотні центри Льюїса (ЛКЦ) усе ж таки відіграють свою роль у реакції. Позитивний ефект модифікування цеоліту оксидом цезію (зростання конверсії толуолу) пояснюється генеруванням у каталізаторі сильних основних центрів також і в роботі [30], проте автори відводять їм роль сприяти активації толуолу шляхом відриву протону від його метильної групи. Посилення основності каталізатора і зниження його кислотності внаслідок модифікування оксидом іншого металу – ZnO_x – відзначали й інші дослідники [31]. У результаті знижувалась хемосорбція толуолу і відповідно підвищувалась відносна кількість монодентатних форміатів, що вело до поліпшення каталітичної активності.

Для виявлення потенційних можливостей основних цеолітів як каталізаторів алкілування толуолу, застосовуючи комбінаторний підхід, розглянуто широке коло цеолітів і взято до уваги цілий ряд параметрів синтезу каталізаторів [32]. Вивчено вплив природи цеолітів, складу каркасу, природи та вмісту компенсуючих катіонів, а також методи їх введення (іонний обмін, імпрегування) разом із впливом природи прекурсора основного катіона. Базуючись на такому широкому дослідженні, автори роботи доходять висновку, що цеолітні каталізатори є недостатньо активними. Вони не забезпечують вихід цільових продуктів, необхідний для розгляду метилування толуолу як реальної альтернативи існуючому процесу одержання стиролу. Не дивлячись на це, цеоліти залишаються привабливими як каталізатори алкілування завдяки їхнім кислотно-основним властивостям, які можуть бути легко модифікованими деалюмінуванням, ізоморфним заміщенням або іонним обміном, а також завдяки притаманній цеолітам регулярній пористості. Більше того, порівняння активності в алкілуванні толуолу у бічний ланцюг Cs -вміщуючого цеоліту X з активністю оксидів металів [21, 33] або мезопористих CsA [25] і $Cs-Al_2O_3$ [12], навіть модифікованих додатково цезієм і бором (які майже не каталізують цю реакцію), вказує на важливість тих специфічних умов, які існують всередині мікропористих цеолітів, для перебігу реакцій, що промотуються основами. Цей висновок повністю співпадає з наведеною вище думкою Itoh зі співр. [8]. Важливим фактором може бути розмір пор і/або близькість взаємного розташування кислотних та основних центрів Льюїса, проте розмірність пористої структури каталізатора на перебіг алкілування не впливає [12]. За даними [25], мікропориста

структура забезпечує додаткову вторинну взаємодію (через ван-дер-ваальсові сили) з толуолом (ефект сольватації мікропорами цеоліту) для його стабілізації навіть за відсутності сильних ЛКЦ.

Результати тестування модифікованих цезієм цеолітних каталізаторів підтвердили виявлену багатьма дослідниками перевагу систем на основі фожазиту. Проте окрім іонообмінних форм цеолітів FAU , у ролі каталізаторів алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг розглядають і цеоліти інших структурних типів (BEA , BOG , LTL , MEL , MTW , VET), модифіковані карбонатом цезію сферичні вуглецеві сорбенти $СУГС$, а також інші матеріали основної природи, серед яких нове покоління молекулярних сит – цинкосилікати $CIT-6$ і цеоліти $VPI-8$ [23]. Для цих матеріалів встановлено принципову можливість одержання продуктів алкілування толуолу у бічний ланцюг, а також показано, що спосіб введення активного компонента (цезію) в упорядковані матриці різної хімічної природи (алюмосилікатні, вуглецеві) має суттєвий вплив на ефективність одержаних на їх основі каталізаторів. Імпрегування карбонатом цезію приводить до вищих показників активності та селективності за продуктами алкілування в бічний ланцюг порівняно з іонним обміном за близького вмісту цезію (0,003–0,004 моль/г).

Ще одним цікавим об'єктом дослідження є гідротальцити – шаруваті подвійні гідроксиди загальної формули $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ (де M^{2+} і M^{3+} – катіони, A^{n-} – аніони), які набувають активності після прожарювання за температури близько $400^\circ C$ з формуванням основних центрів різної сили. Manivannan і Pandurangan досліджували в алкілуванні толуолу Mg/Al гідротальцити з молярним співвідношенням M^{2+}/M^{3+} 3–10 і їхні заміщені форми – Cu/Al , Co/Al , Ni/Al , Zn/Al молярного співвідношення 3, коли алкілюючими агентами виступали метанол [34] і етанол [35]. Прожарені ($450^\circ C$, 8 год) Mg/Al гідротальцити давали виключно продукти алкілування толуолу у бічний ланцюг, тоді як гідротальцити, що містять Co , Ni , Cu і Zn , алкілювали переважно у кільце. Таку зміну напрямку активності каталізаторів дослідники пояснюють зміною їхньої основності, оцінюючи її за селективністю перетворення циклогексанолу до циклогексанону. Всупереч наведеним даним, у роботі [21] показано, що Mg/Al гідротальцити (співвідношення $Al/(Al+Mg)$ 0,33 та 0,2) є неактивними у реакції толуолу з метанолом через низьку концентрацію сорбованого толуолу, адже гідротальцити не містять великих катіонів, які б утримували толуол і сприяли б активації його метильної групи. Зазначені матеріали через високу основність (силу основних центрів) каталізували лише дегідрування метанолу.

Вплив умов реакції

Важливим фактором одержання високого вмісту цільових продуктів у каталізаті є належні умови проведення реакції алкілування толуолу. Зазвичай реакцію на цеолітних каталізаторах реалізують при 400–450 °С за атмосферного тиску, але застосовують широкий спектр співвідношень толуолу і метанолу, реагентів і газу-носія тощо. Для різних каталітичних систем оптимальною температурою реакції, за якої досягаються максимальна конверсія толуолу і вихід цільових продуктів, знайдено діапазон 425–450 °С [25, 31, 36, 37]. Зниження температури зменшує конверсію толуолу і селективність утворення цільових продуктів; її підвищення знижує як конверсію толуолу внаслідок утруднення його стабілізації у цеоліті, так і селективність за стиролом внаслідок неселективного перетворення метанолу і розкладу формальдегіду. Слід зазначити, що конверсія метанолу монотонно зростає з ростом температури ведення реакції [25].

За результатами вивчення впливу на показники реакції зміни тиску у досить широких межах (0,1–3 МПа), за атмосферного тиску спостережено найвищу селективність за стиролом і конверсію толуолу з виходом стиролу 4,4 мол.% [36].

Підвищення мольного співвідношення толуол/метанол у реакційній суміші веде до зростання селективності за продуктами алкілування у бічний ланцюг і пригнічення утворення СО [25] внаслідок збільшення концентрації толуолу в цеолітних мікропорах, що збільшує шанс утвореному з метанолу формальдегіду прореагувати до цільового продукту. Тому зазвичай застосовують суміші з надлишком толуолу, хоча в деяких джерелах оптимальним визначено співвідношення 1 : 1 [36]. З іншого боку, збільшення вмісту толуолу у суміші знижує його конверсію через зменшення доступності алкілюючого агента, як результат знижується утворення продуктів алкілування [25, 34, 37]. Тому при виборі складу реакційної суміші слід додержуватись певного балансу, враховуючи описані вище закономірності.

Збільшення масової швидкості ($WHSV^1$) подачі суміші толуолу та метанолу очікувано знижує конверсію обох реагентів, оскільки це знижує час контакту їх з каталізатором, при цьому спостерігається збільшення співвідношення стирол/етилбензол у продуктах [25]. Оптимальне значення цього параметра лежить у межах 2–2,5 год⁻¹ [25, 36, 38]. Водночас висока $WHSV$ сприяє

підвищенню ефективності перетворення метанолу [38].

Переважну більшість досліджень реакції алкілування толуолу в бічний ланцюг проведено за відсутності будь-якого газу-носія. Проте у разі застосування останнього співвідношення поданих реагентів та інертного газу варіюється у широких межах. Останнім часом з метою вплинути на розподіл продуктів реакції у реакційну систему пробують додавати діоксид вуглецю [39]. Автори [40] розглянули такий вплив з погляду вільнорадикального механізму активації толуолу у реакції його алкілування метанолом і пояснили, опираючись на цей механізм, підвищення селективності за стиролом внаслідок заміни азоту як газу-носія діоксидом вуглецю. При метилуванні толуолу у потоках He і CO₂ для останнього носія спостережено зниження утворення H₂, тоді як утворення СО, навпаки, зростало [41]. У роботі зроблено припущення щодо ключової ролі CO₂ як акцептора водню, утвореного дегідруванням метанолу та його розкладом до СО і H₂, що сприяє підвищенню каталітичної активності і промотує подальше алкілування з утворенням таких продуктів, як кумол та α-метилстирол. Однак у присутності CO₂ внаслідок більшої конверсії реагентів каталізатори дезактивувались швидше, ніж це відбувалось у потоці He, через відкладання коксу.

Адсорбція толуолу і метанолу на основних формах цеолітів

Значну роль у визначенні послідовностей елементарних реакцій, які ведуть до кінцевих продуктів перетворення, відіграє з'ясування стану адсорбованих молекул реагуючих речовин.

При адсорбції метанолу на цеолітах у катіонообмінній формі (катіони лужних металів) ідентифіковано цілий ряд сполук: формальдегід, СО, диметилловий етер, карбокатион CH₃⁺ тощо, а також слабо і сильно зв'язаний метанол, – роль яких в алкілуванні, у тому числі як алкілюючих агентів, дискутується. Потенційними алкілюючими агентами можуть бути поверхневі карбонатні сполуки, бідентатні і монодентатні форміати, виявлені ІЧ-спектроскопічними та ЯМР дослідженнями [17, 42, 43].

Вивчення поверхневих сполук, що утворюються при конверсії метанолу і толуол/метанольної суміші на основному цеоліті CsNaX/24CsOH із залученням *in situ* ЯМР-спектроскопії показало [44], що дегідруванням метанолу до формальдегіду з подальшою його взаємодією з цеолітним каркасом у потоці азоту і за стаціонарних умов утворюються відповідно карбонати і форміати, які виступають в ролі активних алкілюючих толуол агентів.

Дослідження адсорбції метанолу і толуолу як окремо, так і спільно на переважно кислотному (LiX) і переважно основному (CsX) зразках методами ТПД

¹ Розраховується як маса поданих реагентів за годину на одиницю маси каталізатора за формулою $WHSV = (\text{маса реагентів [г/год]} / \text{маса каталізатора [г}_{\text{кат}}])$, надалі одиницю виміру подано скорочено як [год⁻¹].

та ІЧ-спектроскопії показали [6], що на обох каталізаторах залежно від ступеня заповнення існує два типи адсорбованого метанолу. Це сильнозв'язаний метанол, який, імовірно, безпосередньо взаємодіє з катіонами, і – зі зростанням кількості молекул спирту – слабкозв'язаний метанол, який є частиною утвореної через водневі зв'язки мережі із цих молекул. При адсорбції разом з толуолом слабкозв'язаний метанол не було зафіксовано. На думку авторів, молекули толуолу і сильнозв'язаного метанолу розташовані поряд, що якраз і обмежує просторово можливість утворення "метанольної" мережі. Закономірно, зв'язок метанолу з катіонами літію сильніший, ніж зв'язок із катіонами цезію (температури десорбції 327 і 247 °С відповідно). Тому за температури реакції метанол на LiX залишається адсорбованим, а на CsX – або десорбується, або розкладається до формальдегіду, який формує на поверхні форміати і метоксисполуки. Толуол на обох формах цеоліту X утворює однаковий адсорбційний комплекс і взаємодіє відповідно з молекулами адсорбованого метанолу з утворенням ксилолів, або з продуктом розкладу метанолу – формальдегідом – до стиrolу.

Інші дослідження також свідчать про те, що стан адсорбованого метанолу і продукти його розкладу значною мірою визначають напрямок алкілування – за кислотним механізмом в ароматичне кільце або за основним механізмом у метильну групу [17, 21, 42]. На переважно основних цеолітах (RbX, CsX) метанол швидко дегідрується до формальдегіду, і чим активнішим у цьому є каталізатор, тим він селективніший в алкілуванні у бічний ланцюг. Тому формальдегід названо ефективним алкілюючим агентом (перебіг ключової для реакції алкілування толуолу стадії дегідрування метанолу до формальдегіду, як уже зазначалось вище, зафіксовано спостереженням у спектрі ЯМР ^{13}C продуктів розкладу метанолу на каталізаторі CsY [19]). На переважно основних цеолітах може утворюватися карбокатион CH_3^+ , проте він настільки сильно зв'язаний із киснем каркасу, що не може брати участь у реакції, і це запобігає алкілуванню у кільце.

На більш кислотних цеолітах (LiX, NaX) метанол дегідратується до карбокатионів або також розкладається до формальдегіду. Однак, на відміну від основних цеолітів, кислотні цеоліти м'яко сорбують карбокатиони, що є суттєвим для алкілування толуолу у кільце, а формальдегід на них конвертує у диметилловий етер. Отже, при контакті метанолу і каталізаторів із різним балансом кислотності і основності утворюються схожі сполуки, і тільки з їхньою стабільністю може бути

пов'язаний різний напрямок алкілування толуолу на цих каталізаторах.

Вплив природи катіона на форму адсорбованого толуолу хоч і менш визначальний, але ним також не можна нехтувати. За розрахунками методами молекулярної механіки та квантової хімії [8, 45], адсорбція толуолу на лужному катіоні цеоліту не веде до активації толуолу, а тільки стабілізує адсорбовану молекулу, що підтверджено експериментально методом ЯМР-спектроскопії [19]. Але від природи обмінних катіонів залежить основність каркасу цеоліту, і під час адсорбції толуолу його метильна група сильніше поляризується на більш основних Cs- і Rb-формах, ніж на переважно кислотній Li-формі [21]. Це також спрямовує алкілування у бічний ланцюг.

Маршрути утворення етилбензолу в метилуванні толуолу на основних каталізаторах

Сидоренко зі співр. [5] було постульовано, що первинним продуктом алкілування метильної групи толуолу є стиrol, етилбензол утворюється гідруванням останнього. Це, загалом, не суперечить обширному масиву напрацьованих із того часу експериментальних даних. Проте за тривалу історію дослідження реакції алкілування алкілзаміщених бензолів у бічний ланцюг на різних за природою каталізаторах (на цеолітах X та Y з різним катіонним наповненням [26]; Li-, Na-, K-, Cs-формах цеолітів β , Y та ZSM-5 [46]; (Mg, Co, Ni, Zn, Cu)/Al-гідротальцитах [34]) для каталізаторів низької основності було виявлено низку фактів, які не відповідають твердженню про вторинність насиченого продукту, зокрема, етилбензолу. Це дало підстави вважати, що на таких каталізаторах етилбензол утворюється не тільки гідруванням стиrolу, але й прямою дегідроконденсацією метильної групи толуолу з молекулою спирту [34, 46] (рис. 3). Про первинне утворення насичених продуктів алкілування бічного ланцюга толуолу на більш основних каталізаторах не йдеться [46].

Натомість, автори [27, 47] вважають, що пряме алкілування толуолу метанолом промотується саме сильними основними центрами каталізатора (цеоліт X), причому за тих самих умов випробувані каталізатори малоактивні у гідруванні стиrolу у потоці водню [27]. Присутність відповідних сильних центрів забезпечується цезієм, який входить до складу каталізатора у понадстехіометричній до іонообмінної ємності кількості, наприклад, як оксид, що знаходиться у порах цеоліту. У роботах [48, 49] "понадстехіометричному" цезію, навпаки, приписують здатність розкладати метанол аж до CO і H_2 .

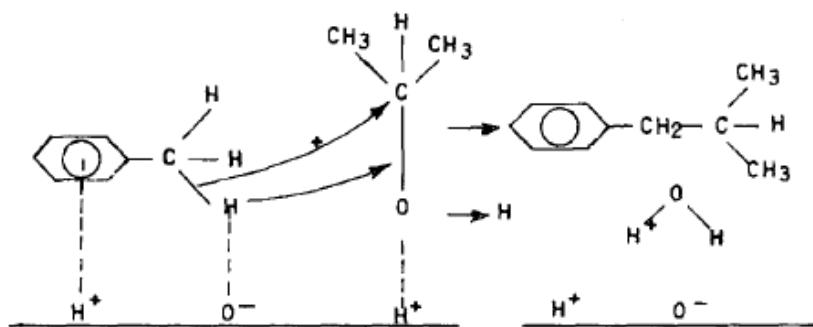


Рис. 3. Схематичне представлення ізопропілування толуолу прямою дегідроконденсацією на каталізаторах низької основності [46].

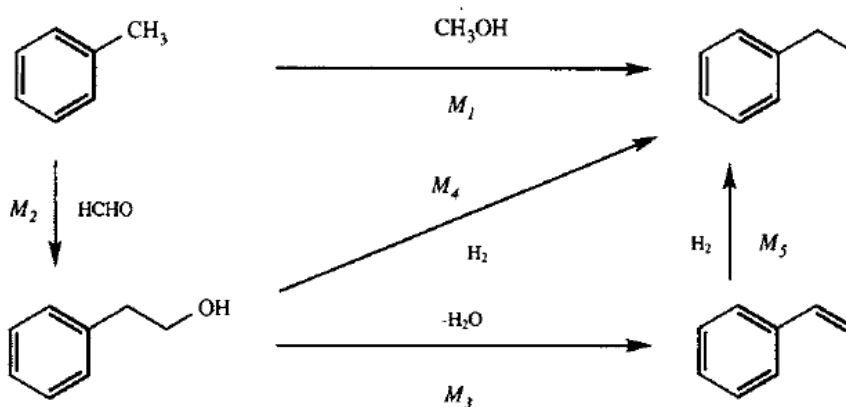


Рис. 4. Загальна схема реакції алкілування у бічний ланцюг [27], де M_1 – пряме метилування толуолу, M_2 – утворення 2-фенілетанолу, M_3 – дегідратація 2-фенілетанолу до стирулу, M_4 – гідрогенізація 2-фенілетанолу до етилбензолу, M_5 – гідрування стирулу.

Разом із механізмами утворення етилбензолу гідруванням стирулу та прямою дегідроконденсацією метанолу і толуолу запропоновано також альтернативний шлях через гідрогенізацію 2-фенілетанолу (продукту взаємодії толуолу з формальдегідом), що відбувається паралельно з його дегідратацією до стирулу (рис. 4) [27, 29]. Той факт, що 2-фенілетанол не детектується у суміші продуктів, пояснений його швидким перетворенням за вказаними маршрутами. Із цього погляду, обидва кінцеві продукти алкілування толуолу в бічний ланцюг є первинними. Джерелом водню для реакцій гідрогенізації та гідрування є розклад метанолу до формальдегіду з подальшою дисоціацією молекулярного водню на основних центрах до H^+ і H^- .

Такий альтернативний механізм обґрунтовано квантово-хімічними розрахунками [50, 51], які показали можливість перебігу реакції алкілування толуолу у бічний ланцюг через 2-фенілетанол не лише із залученням ЛКЦ, але й БКЦ і термінальних гідроксильних груп [51].

Останніми роками з посиланням на більш ранню роботу [52] розвивається ідея того, що

основним шляхом утворення етилбензолу є трансгідрування стирулу метанолом [30, 31, 53–56], яке відбувається на сильних основних центрах каталізатора. Як докази на користь такої ідеї наведено вище швидкість цієї реакції порівняно зі швидкістю гідрування стирулу молекулярним воднем, зростання селективності за етилбензолом зі збільшенням частки метанолу в реакційній суміші і незначний вплив на селективність заміни атмосфери азоту на атмосферу водню. Але останнє може пояснюватись тим, що гідрувальну активність проявляє не молекулярний, а атомарний водень [52] (саме у такому вигляді, очевидно, вивільняється водень під час дегідратування метанолу). Водночас парціальний тиск метанолу на селективність утворення етилбензолу може впливати опосередковано – через водень як продукт дегідратування метанолу. Пряме алкілування толуолу як шлях утворення етилбензолу автори вважають маловірогідним через відсутність у продуктах ксилолів. Проте їх утворенню, найімовірніше, перешкоджає висока основність досліджуваного ними каталізатора.

За даними [57], на каталізаторах, які мають сильні оснóвні центри (CsX з високим вмістом цезію) етилбензол утворюється переважно трансгідруванням стиrolу метанолом, але також і трансгідруванням формальдегідом. Мінімальним ступенем обміну на цезій, що забезпечує реалізацію механізму трансгідрування, є 32,3 %. На CsX зі ступенем обміну, меншим цієї величини, утворення етилбензолу відбувається через гідридний перенос між стиrolом і вуглецевими відкладеннями на каталізаторі.

З огляду на широке коло реакцій, які можуть відповідати за формування етилбензолу при алкілуванні толуолу метанолом на оснóвних каталізаторах, поглиблення уявлень про маршрути його утворення залишається актуальним.

Способи модифікування каталізаторів метилування толуолу в бічний ланцюг

За найпоширенішим механізмом алкілування толуолу метанолом до стиrolу та етилбензолу, реакцію ініціює відрив водню від адсорбованого на цеоліті метанолу з утворенням формальдегіду [8, 21]. Ця стадія можлива на будь-якій основі – цеоліті, гідротальциті, MgO, але за умов достатньої її сили [21, 48]. Тому одним із шляхів удосконалення каталізаторів алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг вважається посилення їхніх оснóвних центрів. Оскільки основність цеоліту визначається його типом, співвідношенням Si/Al у каркасі і природою компенсуючого катіона, очевидним є вибір на роль каталізатора цеоліту FAU, модифікованого іонним обміном на катіони лужних металів, оскільки обмін на катіони елементів низької електронегативності збільшує основність каркасу.

Посилення основності каталізатора забезпечується також імпрегнуванням різними сполуками металів – оксидами, гідроксидами, солями [19, 29-31, 48, 49, 58, 59]. За даними спектроскопії ЯМР ^{133}Cs цеоліту CsY і ЯМР ^{13}C метоксигруп, зв'язаних зі сполуками-"гостями" [19], останні демонструють високу дисперсність, спричинену впливом хімічних властивостей каркасу "господаря", тобто, спостерігається певна синергія між гостьовою сполукою і цеолітом. У результаті реакція утворення формальдегіду перебігає за значно нижчої температури. У роботах [58, 59] для іонообмінних та іонообмінно-імпрегнованих форм цеоліту X встановлено визначальну роль гостьових сполук елементів низької електронегативності (Cs) у формуванні оснóвної функції каталізатора – збільшенні ефективного заряду каркасних атомів кисню і сили відповідних оснóвних центрів. Показано, що вплив природи обмінних катіонів на основність каталізатора є другорядним і стосується перш за все кислотної складової активності.

Гостьові сполуки можуть не тільки посилювати основність каркасних атомів кисню, але

й генерувати нові сильні оснóвні центри [29, 30, 48]. Нанесений на цеоліт X оксид лужного металу (K_2O , Cs_2O) виступає таким центром для дегідрування метанолу до формальдегіду [29]. Оцінений за значеннями усередненої електронегативності каркасу за Сандерсоном частковий заряд на атомі кисню δ для MgX, CsX і CsNO_3 становить $-0,211$, $-0,410$ і $-0,54$ відповідно, отже нітрат цезію і, тим більше, продукти його розкладу – нітрит ($\delta = -0,63$) і оксид ($\delta = -1,03$) – здатні генерувати найсильніші оснóвні центри [59]. Разом з тим ПЧ-спектроскопія адсорбованого бензолу не фіксує виникнення на імпрегнованих каталізаторах нових оснóвних центрів.

Суттєво підвищувало сумарний вихід етилбензолу і стиrolу порівняно з їх виходом на лужних формах цеоліту X комбіноване модифікування цеоліту NaX катіонами Mg^{2+} і Zn^{2+} з імпрегнуванням вуглекислим цезієм [11]. Не можна не погодитись із припущенням авторів, що введення у катіонні позиції цеоліту іонів Mg^{2+} і Zn^{2+} , які характеризуються сильнішим позитивним електричним полем порівняно з катіонами лужних металів, сприяє певній орієнтації адсорбованої молекули толуолу за рахунок взаємодії її π -електронів з вільними орбіталями катіона металу. Але водночас важко сказати, чи буде позитивним вплив такої орієнтації на перебіг цільової реакції. Адже більшу селективність до алкілування у бічний ланцюг пояснюють більшою схильністю сорбувати толуол, що притаманно каталізаторам саме із крупнішими обмінними катіонами, які характеризуються слабшим електричним полем [21]. Такі каталізатори одночасно характеризуються і вищою основністю.

Літературні джерела містять суперечливі експериментальні дані щодо розкладу проміжного формальдегіду до CO і H_2 на каталізаторах, що містять сильні оснóвні центри. На такому каталізаторі він стримується, як вважають автори [19], за рахунок взаємодії формальдегіду із толуолом, що підвищує селективність цільової реакції. За даними [11], із введенням катіонів магнію і цинку на каталізаторах утворюються сильні оснóвні центри, внаслідок чого, навпаки, спостерігалось значне збільшення виходу продуктів розкладу метанолу – оксидів вуглецю. Зазначені каталізатори, що містять двозарядні катіони магнію і цинку разом із карбонатом цезію, дійсно можуть мати центри посиленої основності – завдяки дії інкорпорованої солі. Однак причина посиленого газоутворення може бути не такою очевидною; не виключене поєднання впливу декількох чинників, пов'язаних із двозарядністю лужноземельних катіонів – більша сила їхньої льюїсової кислотності, імовірна бренстедова кислотність Mg- і Zn-форм цеоліту тощо.

Для каталізаторів CsX різного ступеня обміну на катіони цезію основну силу каркасних атомів кисню збільшували введенням у великі порожнини цеоліту оксидів лужних металів завдяки їхнім електронно-донорним властивостям [49]. Тим самим промотували стадію дегідрування метанолу до формальдегіду і всю реакцію алкілування бічного ланцюга у цілому, проте залежність виходу цільових продуктів від кількості нанесеного оксиду проходила через максимум – надлишковий вміст промотував також і подальший розклад формальдегіду (з утворенням активних атомів водню, що сприяло небажаній конверсії стирулу до етилбензолу). Ці дані не протирічають висновки цитованої вище роботи [19] за умови, що на дослідженому у ній каталізаторі кількість гостьової сполуки була меншою за оптимальну.

Селективність алкілування толуолу в метильну групу не завжди змінюється симбатно зі зростанням основної сили каркасних атомів кисню внаслідок імпрегнування іонообмінних форм цеоліту сполуками елементів низької електронегативності. Позитивний ефект імпрегнування може нівелювати, подібно до дії БКЦ, наявність у цеолітах порівняно сильних ЛКЦ, які представлені катіонами елементів високої електронегативності. Іонообмінне модифікування каталізаторів, що усуває сильні ЛКЦ, є необхідною умовою підвищення їхньої селективності за стиरोлом та етилбензолом [59]. Іншими словами, визначальну роль у підвищенні селективності відіграє не збільшення основності, а зниження сили катіонів як кислот Льюїса.

Широкі можливості відкриває модифікування каталізаторів іншими, ніж лужні (лужноземельні) метали, елементами і сполуками, наприклад, бором. Так, у роботі [60] йдеться про утворення $B_2Cs_2O_4$ всередині цеолітних каналів у результаті внесення бору, що зменшує загальну основність CsX, модифікованого позакаркасними частинками Cs_2O , та його активність у розкладанні метанолу до CO та H_2 , частково нейтралізуючи сильні основні центри оксиду цезію. Цей висновок базується на уявленні про те, що метанол конвертує до формальдегіду на нанесеному оксиді цезію, а толуол активується на катіоні Cs^+ . Роль основних центрів цеоліту у такому разі є невизначеною, а основність каталізатора, що оцінюється експериментально за розкладом ізопропанолу, автори приписують Cs_2O . Біфункціональний механізм реакції підтверджується заміною оксиду цезію на оксид цинку, відомий своєю активністю у перетворенні метанолу до формальдегіду, з отриманням активного і селективного каталізатора одержання стирулу й етилбензолу ZnO-CsX.

У новішому дослідженні [25] позитивний ефект введення бору у вигляді B_2O_3 пов'язують із генеруванням нових кислотних центрів і пояснюють його більшою порівняно з існуючими ЛКЦ

здатністю таких центрів стабілізувати толуол. Зроблене припущення автори підтверджують результатами термопрограмованої десорбції: в міру збільшення вмісту оксиду бору в каталізаторі спостерігається поступове збільшення кількості термодесорбованого аміаку з паралельним зсувом піку термодесорбції толуолу у високотемпературну область. Збільшення концентрації толуолу в мікропорах цеоліту сприятиме тому, що він прореагує з формальдегідом скоріше, ніж той розкладеться до CO. Крім того, за даними термодесорбції CO_2 , із введенням оксиду бору зменшується кількість надто сильних основних центрів у цеоліті, на яких відбувається розклад HCHO з подальшим гідруванням стирулу.

У цьому ключі, введення менш основних складових може сприяти пригніченню глибокого розкладу метанолу, тим самим спрямовуючи його на цільові перетворення. Так, введення оксидів BaO або MgO сприяло алкілуванню в бічний ланцюг на силікаліті [61–62], що пояснювали збільшенням кількості слабких основних центрів, проте для зазначених систем позитивний ефект міг бути викликаним низькою нативною основністю силікаліту. Додавання на цеоліт CsX помірної кількості (5–10 % мас.) фосфату калію K_3PO_4 також суттєво покращувало каталітичну активність та селективність зразків за стиरोлом та етилбензолом [63]. Таке модифікування, окрім зменшення кількості слабких кислотних центрів, посилювало основні центри. У результаті зростала кількість найбільш прийнятних для алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг основних центрів середньої сили, що відповідають максимуму на профілях CO_2 -TPD при 270–300 °C. Хоча присутність цих центрів позитивно впливала на перебіг реакції алкілування толуолу в бічний ланцюг, однак каталізатори за 10 год роботи втрачали половину своєї активності і повністю не відновлювались після регенерації.

Підвищення селективності за стиरोлом каталізаторів на основі цезієвої форми цеоліту X унаслідок модифікування боратами цирконію, цинку, міді та лантану в роботах [30, 54, 55] пояснено пригніченням реакції трансгідрування стирулу метанолом до етилбензолу (борати цирконію та цинку були більш ефективними, ніж інші модифікатори), а зростання активності модифікованого зразка – промотуванням боратом селективного утворення формальдегіду з метанолу. Такий самий вплив на реакцію трансгідрування стирулу метанолом мають оксиди металів (ZnO , CuO , ZrO_2 , Al_2O_3 , MoO_2 і V_2O_3), найефективнішим серед яких виявився оксид цинку [31, 56]. Автори цитованих робіт вважають причиною збільшення конверсії толуолу на модифікованих боратами і оксидами каталізаторах зміну стехіометрії адсорбції на їхній поверхні толуолу і метанолу на користь

останнього, тоді як на думку авторів [25], навпаки, стабілізація в порах саме толуолу є причиною зростання його конверсії.

Для підвищення ефективності цеолітних катализаторів метилування толуолу як промотори застосовували металічні мідь та срібло, відомі як катализатори дегідрування метанолу до формальдегіду [64, 65]. Одержані результати показали, що імпрегнування сполуками перехідних металів промотує утворення формальдегіду з метанолу [24, 39]. Cu та Ag ефективніше, ніж бор, підвищували вихід продуктів алкілування, але катализатори, імпрегновані Cs_2O і модифіковані міддю (сріблом) разом із бором, демонстрували високий вихід CO [24].

Деалюмінуванням цеоліту X Трилоном Б з наступним іонним обміном на цезій одержували цеоліт FAU ієрархічної структури [41], формування мезопористості в якому при збереженні об'єму мікропор привело до зменшення кількості та посилення кислотних центрів, а також збільшення кількості та послаблення основних центрів. Такий перерозподіл кислотно-основних властивостей не мав позитивного впливу на перебіг алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг: зразок ієрархічної структури показав нижчу, ніж у мікропористого аналога ефективність як у потоці гелію, так і в потоці CO_2 .

Модифікування зовнішньої поверхні цеолітних катализаторів

Літературні дані свідчать, що основними способами модифікування, які застосовують до катализаторів алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг, окрім іонного обміну на катіони лужних і лужноземельних металів та імпрегнування їхніми солями, оксидами і гідроксидами, є введення оксидів бору, барію або магнію, перехідних металів, модифікування боратами цирконію, цинку, міді та лантану, а також промотування металічними міддю та сріблом. Разом з тим важливим фактором, який може впливати на ефективність цеолітних катализаторів, є їхня зовнішньоповерхнева каталітична активність. Незважаючи на незначну частку у загальній кількості, зовнішньоповерхневі активні центри спричиняють як неселективний перебіг реакцій, так і швидко дезактивацію катализатора внаслідок посиленого коксуутворення через підвищену доступність для реагуючих молекул. Тому дезактивація центрів на зовнішній поверхні цеолітних катализаторів стала одним із шляхів підвищення їхньої ефективності у цілій низці реакцій за участю вуглеводнів, які реалізуються на цеолітах різних типів [66–75].

В останнє десятиліття з цією метою широко використовується пасивація зовнішньої поверхні такими модифікаторами, як SiO_2 або силікаліт-1 [76–78], боросилікат [79] тощо. Для осадження SiO_2

використовують кремнійорганічні сполуки, розміри молекул яких є запорукою їхньої зовнішньоповерхневої дії. Покриття здійснюють методами осадження – хімічним парофазним (CVD) [80, 81] або рідиннофазним (CLD) [82–84], ізолюючи розташовані на зовнішній поверхні неселективні кислотні центри. Подібно до SiO_2 , силікаліт-1 (структурний аналог цеоліту MFI, який не містить алюмінію) утворює тонкий і рівномірний шар, що наноситься шляхом вторинної кристалізації на поверхню цеоліту [78]. Особливістю такого способу дезактивації зовнішньої поверхні є вихід алюмінію з каркасу цеолітного катализатора і включення його в каркас силікаліту в процесі епітаксialного росту кристалів, насамперед на зразках з низьким силікатним модулем [85] та зі збільшенням тривалості процедури нарощування [77].

Для біфункціональних катализаторів надлишкова товщина оболонки силікаліту-1 або аморфного діоксиду кремнію може ускладнювати введення частинок металу у пори цеоліту, через що знижується синергетичний ефект їх взаємодії з кислотними центрами, а також зменшувати ступінь дисперсності частинок металу через підвищення гідрофобності поверхні. Позитивним є стійкість модифікованих катализаторів до дезактивації у процесі роботи.

Виразний результат дезактивації зовнішньої поверхні досягається на зразках із малим розміром кристалів. Показано, що осадження SiO_2 є більш перспективним, ніж допування фосфором, яке ізолює окремий активний центр. Проте навіть поєднання обох способів модифікування може не гарантувати зростання селективності реакції [83], якщо для неї важливу роль відіграють інші фактори, як-от для диспропорціонування толуолу – звуження отворів пор [81, 86, 87].

Загалом, недоліками описаних способів пасивації зовнішньої поверхні цеолітів є необхідність великої кількості реагентів і складність процедури нанесення, тривалість якої варіює від кількох годин до кількох діб.

Альтернативним способом дезактивації центрів на зовнішній поверхні цеолітних катализаторів є модифікування оксидами лантаноїдів (CeO_2 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3 або Yb_2O_3) [88]. Ефективність їхньої дії залежить від вмісту оксиду і морфології мезопор, утворених різними оксидами, що впливає на доступність для реагуючих молекул мікропор цеоліту, де реакція відбувається із високою селективністю. Таке модифікування також запобігало утворенню важкого коксу на цеоліті MCM-68 у реакції крекінгу гексану [89].

Інший підхід полягає у недопущенні утворення активних центрів на зовнішній поверхні цеолітного катализатора. Оскільки активні центри у цеолітах генетично пов'язані із атомами алюмінію в

каркасі, застосовують різні способи dealюмінівання: хімічними агентами – мінеральними кислотами, комплексоутворювачами, газоподібними галогеновмісними сполуками; термопарообробкою або ізоморфним заміщенням алюмінію кремнієм, що входить до складу dealюмініюючих агентів [66]. Останній спосіб не має таких наслідків для цеолітів, як утворення дефектів кристалічної структури, що можуть стати додатковим джерелом кислотних центрів, або ж часткова аморфізація, яка закономірно знижує стабільність модифікованих зразків. Найбільш уживаними dealюмініюючими агентами є тетрахлорид кремнію SiCl_4 та гексафторсилікат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Перший застосовують у паровій фазі за підвищених температур (200–700 °C), другий – у водних розчинах при температурах до 100 °C.

Модифікування тетрахлоридом кремнію (селективність його зовнішньоповерхневої дії підвищували тампонуванням пор хлоридом натрію) або гексафторсилікатом амонію з парафіновими вуглеводнями в ролі тампонуючих агентів виявилось ефективним рішенням для усунення активних центрів зовнішньої поверхні з метою підвищення *para*-селективності каталізаторів диспропорціонування толуолу на основі цеоліту НЦВМ [66, 75]. Подібний підхід дав позитивні результати при застосуванні також до каталізаторів алкілування ізобутану бутенами на основі цеоліту X [71, 72] та крекінгу пентену-1 [90] і кумолу [91] на цеоліті HY.

Аналогічно цитованому вище, у роботі [92] модифікували цеоліт ZSM-5 із тампонованими мікропорами. Оригінальність підходу полягала у тому, що тампонуючим агентом у цьому дослідженні слугував органічний темплат, який ефективно блокував канали та обмежував дію модифікаторів ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, H_3PO_4) зовнішньою поверхнею мікрокристалів. У результаті, під дією $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ селективно видалявся зовнішньоповерхневий каркасний Al, але водночас утворювались нові кислотні центри, ймовірно – силанольні "гнізда". Під час обробки H_3PO_4 не відбувалось видалення каркасних атомів Al, проте незначна кількість фосфору, залишаючись на зовнішній поверхні, ефективно знижувала на ній концентрацію кислотних центрів, що сприяло підвищенню стійкості каталізатора до дезактивації коксом.

Обробка HZSM-5 фосфором не обмежується впливом на його зовнішньоповерхневу кислотність. *Para*-селективність одержаного в результаті такої обробки каталізатора в алкілуванні або диспропорціонуванні ароматики може бути наслідком звуження каналів, їх перетинів і отворів пор фосфатами, зв'язаними із цеолітним каркасом [93]. Але не можна виключати руйнування утворених зв'язків у процесі реакції із втратою каталізатором набутої *para*-селективності.

Стійкіший ефект очікується внаслідок створення стеричних перешкод оклюдованими всередині пористої структури сполуками [86] або процедури попереднього закоксування [87].

Селективно видалити алюміній із зовнішньої поверхні каталізатора без руйнування кристалічної структури цеоліту дозволило хімічне модифікування цеоліту HZSM-5 динатрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$) з метою мінімізувати утворення коксу у процесі каталітичного швидкого піролізу біомаси [94] – завдяки значній хелатуючій активності, а також великим розмірам молекули $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$. У результаті на модифікованому за оптимальних умов каталізаторі дійсно спостерігалось зниження коксуутворення, а також помітно зростала ефективність каталітичної дії.

Взагалі, модифікування зовнішньої поверхні цеолітних каталізаторів, зокрема з використанням dealюмініюючих агентів, є затребуваним способом підвищення їхньої ефективності. Переважно його застосовують для одержання формселективних каталізаторів для реакцій, що відбуваються за участю кислотних центрів. Але у роботах [47, 74, 95, 96] гексафторсилікатом амонію dealюмініували основний цеоліт X для використання у ролі каталізатора алкілування толуолу метанолом в бічний ланцюг. Найефективнішим способом модифікування виявлено обробку $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ у водному середовищі зі включенням стадії іонного обміну з розчину гідроксиду калію, у результаті якої відбувалась нейтралізація утворених при dealюмініванні БКЦ. Видалення алюмінію із каркасу цеоліту з відповідним зниженням концентрації компенсуючих заряд каркасу катіонів – кислотних центрів Льюїса, які спроможні активувати метанол для подальшого алкілування толуолу у кільце – дозволило знизити вихід побічних продуктів алкілування – ксилолів. Також в одержаному алкілаті зросло співвідношення стирол/етилбензол. Оскільки обробка торкається, головним чином, зовнішньої поверхні, активність якої на фоні загальної активності каталізатора є незначною, очевидно, що в реакції метилування толуолу досягнутий ефект може нівелюватись більшим часом контакту. Однак суттєвим позитивним наслідком модифікування $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ було зниження зовнішньоповерхневого коксуутворення, що сприяло стабілізації роботи каталізатора [47, 95, 96]. Більш інтенсивне як загальне, так і зовнішньоповерхнєве відкладання коксу на зразку з активною зовнішньою поверхнею підтверджено методом дискретно-последовного мікроокиснення коксу (ДПМК). Результати ДПМК підкріплено даними дериватографічного аналізу з урахуванням висновків [97] про співвідношення між кількостями випаленого коксу, одержаними цими методами.

Деактивація основних каталізаторів метилування толуолу

Зниження каталітичної активності основних, зокрема, цеолітних каталізаторів може відбуватись у результаті полімеризації або отруєння основних центрів через адсорбцію діоксиду вуглецю та води, але утворення коксу, оскільки воно відбувається внаслідок карбоній-іонних реакцій, на таких каталізаторах вважається малоімовірним [33, 98].

В алкілюванні толуолу метанолом на катіонних формах цеоліту FAU дезактивацію каталізатора можуть спричинити бідентатно зв'язані з поверхнею цеоліту форміати. ІЧ-спектроскопічні дослідження

показали утворення форміатів при розкладі метанолу за температури 400 °C на катіонних формах цеоліту X [42, 99]. Проте погляди на структуру цих поверхневих сполук у авторів різнилися. Unland [99] висловив припущення, що форміати, утворені на зразках KX, RbX і CsX, мають структуру А (тобто є монодентатними), а на зразку NaX – структуру В або С (рис. 5, а). На відміну від нього, King і Garces [42] віднесли форміати на зразках CsX, RbX та KX до бідентатних, схожих на структуру В (рис. 5, б). При цьому останніх на каталізаторах LiX і NaX за тих же умов було виявлено дуже мало.

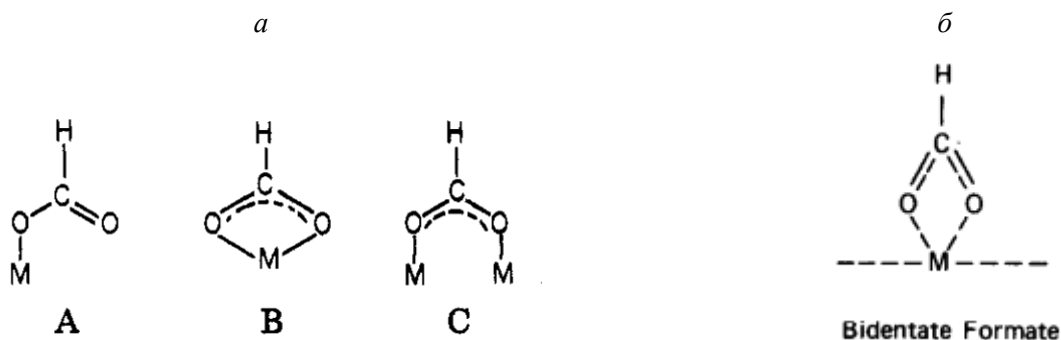


Рис. 5. Структури форміатоподібних утворень на поверхні цеолітних каталізаторів: а [99], б [42].

Бідентатні форміати руйнувались із виділенням CO вище 250 °C, а при 420 °C – відносно швидко. За температури 200 °C вони були стійкими до дії води чи повітря, але діоксид вуглецю в реакційній системі легко перетворював їх на поверхневі карбонати [42], які швидко розкладались при продувці гелієм. Утворення карбонатів CO_3^{2-} і форміатів взаємопов'язано, оскільки вони асоційовані з тими самими лужними катіонами.

Автори [42] припускають, що реакційно інертні по відношенню до толуолу бідентатні форміати отруюють активні центри алкілювання на каталізаторах RbX і CsX, а додавання у потік діоксиду вуглецю у достатньо високій концентрації може допомогти відновити ці центри. Дійсно, при заміні газу-носія гелію на CO_2 спостерігалось швидке підвищення виходу стиролу, однак, з такою самою швидкою дезактивацією каталізатора внаслідок утворення ароматичного коксу (за відсутності у потоці CO_2 утворювався аліфатичний кокс, і каталізатор дезактивувався повільно). Щодо каталізатора NaX, додавання CO_2 у потік реагентів стимулювало утворення ксилолів і спричиняло незначне утворення ароматичного коксу. Такі спостереження можуть свідчити про те, що формування ароматичного коксу більше пов'язане з перетворенням стиролу.

Hunger і співр. [19] при алкілюванні толуолу метанолом на імпрегнованому гідроксидом цезію

зразку цеоліту Y фіксували, починаючи вже з 200 °C, утворення бідентатно зв'язаних із поверхнею цеоліту форміатів, які вважаються відповідальними за дезактивацію каталізатора. Проте за їхніми даними, бідентатні форміати є стабільними навіть за високих температур, що суперечить результатам, одержаним у [42].

За нижчої (200 °C) температури на цеолітах CsX, RbX та KX, але не на NaX або LiX, утворювались також монодентатні форміати [42]. Їх утворення відбувається внаслідок реакцій з поверхнею каталізатора метанолу або формальдегіду, а не CO, як у випадку бідентатних форміатів. Автори припускають, що центри, на яких утворюються монодентатні форміати, відповідають за дегідрування метанолу до CO і H_2 і відіграють важливу роль у реакції алкілювання толуолу в бічний ланцюг. На користь цього припущення свідчить той факт, що наявність толуолу у реакційній суміші перешкоджає розкладанню проміжного формальдегіду до CO та H_2 внаслідок його взаємодії з монодентатним форміатом до цільового продукту – стиролу [19].

Деактивацію основних цеолітних каталізаторів алкілювання толуолу метанолом може спричинити втрата ними активної поверхні внаслідок незначної руйнації структури цеоліту при переході каркасних атомів алюмінію у позакаркасний стан за підвищеної температури реакції [38], а також

утворення коксу [38, 47, 52, 95, 100]. Автори [52] вивчали в алкілуванні толуолу метанолом у бічний ланцюг каталізатори на основі активованого вуглецю (CsB-вуглець) та цеоліту (CsNaX). Вони дійшли висновку, що основними центрами на подібних каталізаторах, що містять лужні метали (K, Rb, Cs) у вигляді катіонів або солі, є оксиди та пари цих металів. Останні, утворюючись в результаті відновлення іонів металів за температури реакції, каталізують не тільки реакцію алкілування, але і полімеризацію стирулу, що призводить до дезактивації каталізаторів. Парі металів і високореакційні оксиди металів також можуть спричиняти структурну деградацію каталізатора у ході його тривалої роботи. У роботі [100] зазначено, що на CsNaX і CsNaBX коксові відкладення легше утворюються зі стирулу та толуолу, тоді як метанол та етилбензол мають меншу коксотворну здатність.

Оскільки коксоутворення включає реакції, що відбуваються на кислотних центрах: олігомеризацію сполук із подвійним зв'язком (наприклад, стирулу), циклізацію, перенос водню тощо, причину закоксування основних каталізаторів алкілування толуолу в процесі роботи пов'язують саме з такими центрами. Зокрема, після модифікування каталізаторів оксидами лужних металів у результаті зменшення кількості кислотних центрів спостерігалось пригнічення формування коксу [25]. Додаткове модифікування оксидом бору, який має помірну кислотність Льюїса, збільшувало число кислотних центрів каталізаторів і спричиняло відповідне підвищення коксоутворення. Відкладання коксу всередині цеолітних мікропор більш істотно обмежує дифузію великих молекул толуолу, ніж малих молекул метанолу, тому конверсія толуолу знижувалась із часом роботи каталізатора значно більше, ніж конверсія метанолу.

Найчастіше серед кислотних центрів, відповідальних за коксоутворення, виокремлюють БКЦ [29, 48, 57]. На них із метанолу утворюються вуглеводні, що потім реагують зі стирулом до коксу [57]. Такий погляд базується на виявленні вуглецевих відкладень (11,5 %) у вигляді поліциклічних ароматичних сполук у порах дезактивованого у гідруванні стирулу метанолом каталізатора NaX, який містив БКЦ, тоді як дезактивований каталізатор CsX (БКЦ відсутні), незважаючи на більшу конверсію стирулу до етилбензолу на ньому, характеризувався лише незначною кількістю утвореного за тих самих умов коксу (1,2 %), у складі якого не було знайдено поліциклічних ароматичних сполук із ненасиченими зв'язками.

У роботах [29, 48] за допомогою методу спектроскопії комбінаційного розсіяння світла в УФ-діапазоні, навпаки, показано подібність і поліароматичну природу коксу, утвореного на відпрацьованих зразках цеоліту X у Na- і Cs-формах

як таких, так і з додатково нанесеним Cs₂O. Отже, процес дезактивації різних за кислотно-основними властивостями каталізаторів може бути подібним і різнитись тільки кількістю коксу, оскільки модифікування оксидами лужних металів зменшує число кислотних центрів; одночасно збільшується число і посилюються основні центри. На каталізаторах було ідентифіковано як БКЦ, так і ЛКЦ. Останні трактовано як такі, що згенеровані трикоординованим Al, який може приймати електронні пари або гідрид-іони. Автори вважають, що на кислотних центрах до коксу перетворюється здебільшого метанол: молекули метанолу піддаються міжмолекулярній дегідратації до диметилового етеру, суміш диметилового етеру і метанолу реагує з утворенням низки легких олефінів, подальші реакції яких дають суміш парафінових, олефінових і навіть ароматичних вуглеводнів. Метанол або диметиловий етер також можуть реагувати з толуолом із утворенням ксилолів або триметилбензолу. Якщо ж у каталізаторі переважають основні властивості, метанол дегідується з утворенням CO та H₂, відповідно кількість утвореного коксу зменшується.

Проте утворення коксу як прямо, так і опосередковано засвідчено також і на каталізаторах алкілування толуолу метанолом, які не містили зазначених вище кислотних центрів [47, 95]. Це підтверджено методами ДПКМ і дериватографії, а також каталітичними та адсорбційними даними. Формування коксу на цеолітних каталізаторах, які не містять БКЦ, пропонується шляхом послідовного нарощування алкільного ланцюга ненасичених алкілароматичних сполук за реакцією дегідроконденсації зі спиртом з наступними циклізацією та дегідуванням циклу [47]. У дезактивації каталізаторів визначальну роль відіграє саме кокс. Однак це не виключає також отруєння активних центрів продуктами перетворення метанолу.

Підсумовуючи огляд літературних джерел, зазначимо, що станом на сьогодні широко досліджено різні аспекти реакції алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг: маршрути утворення одного з основних продуктів реакції – етилбензолу, оптимальне співвідношення сили кислотних і основних центрів і їх кількостей, фактори впливу на кислотно-основні характеристики каталізаторів. Водночас дезактивація каталізаторів цієї реакції потребує більш глибокого вивчення, що сприятиме удосконаленню існуючих промислових процесів на основних цеолітах. Перспективним напрямком майбутніх досліджень є модифікування зовнішньої поверхні основних цеолітів із використанням деалюмінуючих агентів з метою підвищити ефективність і стабільність роботи каталізаторів на їх основі.

Література

1. Tanabe K., Holderich W.F. Industrial application of solid acid-base catalysts. *Appl. Catal. A*. 1999, V. 181. pp. 399-434. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00397-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00397-4)
2. Ordonez S., Diaz E. Basic zeolites: Structure, preparation and environmental applications. *Handbook of Zeolites: Structure, Properties and Applications*. New York, 2009. P. 51-66.
3. Ono Y. *Bases and Base Catalysis—Heterogeneous*. In *Encyclopedia of Catalysis*, I. Horváth (Ed.). 2010. doi:[10.1002/0471227617.eoc027.pub2](https://doi.org/10.1002/0471227617.eoc027.pub2)
4. James D.H., Castor W.M. Styrene. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th Edition (Electronic). Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. pp. 529-544.
5. Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н., Гутыря В.С. и др. Конденсация толуола и метанола на синтетическом цеолите, содержащем ионообменные катионы щелочного металла. Докл. АН СССР. 1967, 173. № 1. С. 132-134.
6. Sivasankar N., Vasudevan S. Alkylation of toluene by methanol over alkali exchanged zeolite-X: side chain versus ring alkylation. *J. Indian Inst. Sci.* 2010. 90. №2. pp. 231-243.
7. Song L., Lia Zh., Zhang R., Zhao L., Li W. Alkylation of toluene with methanol: The effect of K exchange degree on the direction to ring or side-chain alkylation. *Catal. Commun.* 2012. 19. pp. 90-95. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.12.033>
8. Itoh H., Miyamoto A., Murakami Yu. Mechanism of the Side-Chain Alkylation of Toluene with Methanol. *J. Catal.* 1980. 64. № 1/2. pp. 284-294. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90503-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90503-5)
9. Borgna A., Sepulveda J., Magni S.I., Apesteguia C.R. Active sites in the alkylation of toluene with methanol: a study by selective acid-base poisoning. *Appl. Catal., A*. 2004. 276. pp. 207-215. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.007>
10. Giordano N., Pino L., Cavallaro S., Vitarelli P., Rao B.S. Alkylation of toluene with methanol on zeolites. The role of electronegativity on the chain or ring alkylation. *Zeolites*. 1987. 7. pp. 131-134. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(87\)90074-1](https://doi.org/10.1016/0144-2449(87)90074-1)
11. Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Стрижак П.Е., Швец А.В., Ильин В.Г. Влияние ионообменного и импрегнационного модифицирования цеолита X на каталитические свойства в алкилировании толуола метанолом. *Теорет. и эксперим. химия*. 2006. 42. № 1. с. 33-38.
12. Wieland W.S., Davis R.J., Garces J.M. Side-Chain Alkylation of Toluene with Methanol over Alkali-Exchanged Zeolites X, Y, L and Beta. *J. Catal.* 1998. 173. pp. 490-500. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1952>
13. Freeman J.J., Unland M.L. Laser Raman study of benzene adsorption on alkali metal X and Y zeolites. *J. Catal.* 1978. 54. № 2. pp. 183-196. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90041-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90041-6)
14. Ahn J.H., Kolvenbach R., Al-Khattaf S.S., Jentys A., Lercher J.A. Methanol Usage in Toluene Methylation with Medium and Large Pore Zeolites. *ACS Catal.* 2013. 3. № 5. pp. 817-825. <https://doi.org/10.1021/cs4000766>
15. Галич П.М., Гутыря В.С., Сидоренко Ю.М., Ильин В.Г., Неймарк И.С. Конденсация толуола и метанола на синтетических цеолитах с ионообменными катионами лужноземельных металлов. Докл. АН УССР. Сер. Б. 1967. № 1. с. 61-64.
16. Vinek H., Derewinski M., Mirth G., Lercher J.A. Alkylation of toluene with methanol over alkali exchanged ZSM-5. *Appl. Catal.* 1991. 68. № 1. pp. 277-284. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84108-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84108-1)
17. Phillippou A., Anderson M.W. Solid-state NMR investigation of the alkylation of toluene with methanol over basic zeolite X. *J. Am. Chem. Soc.* 1994. 116. pp. 5774-5783. <https://doi.org/10.1021/ja00092a031>
18. Vayssilov G.N., Lercher J.A., Rösch N. Interaction of Methanol with Alkali Metal Exchanged Molecular Sieves. 2. Density Functional Study. *J. Phys. Chem. B*. 2000. 104. № 35. pp. 8614-8623. <https://doi.org/10.1021/jp000195x>
19. Hunger M., Schenk U., Weitkamp J. Mechanistic studies of the side-chain alkylation of toluene with methanol on basic zeolites Y by multi-nuclear NMR spectroscopy. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998. 134. pp. 97-109. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00026-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00026-0)
20. Kang L., Han K. Adsorption and dehydrogenation of methanol on alkali-cation-exchanged zeolite: A first-principles density functional study. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010. 127. pp. 90-95. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.06.034>
21. Palomares A.E., Eder-Mirth G., Rep M., Lercher J.A. Alkylation of Toluene over Basic Catalysts—Key Requirements for Side Chain Alkylation. *J. Catal.* 1998. 180. pp. 56-65. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2253>
22. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А. Алкилирование на цеолитах. Киев, Наукова думка. 1991. 176 с.
23. Столярчук И.Л., Долгих Л.Ю., Стрижак П.Е., Швец А.В., Бурушкина Т.Н., Ильин В.Г. Алкилирование толуола метанолом в боковую цепь на Cs-содержащих цеолитных и углеродных катализаторах. *Каталіз в химической и нефтехимической промышленности*. 2007. № 5. с. 3-11.
24. Lacroix C., Deluzarche A., Kiennemann A., Boyer A. Promotion role of some metals (Cu, Ag) in the side chain alkylation of toluene by methanol. *Zeolites*. 1984. 4. №2. pp. 109-111. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(84\)90046-0](https://doi.org/10.1016/0144-2449(84)90046-0)
25. Lee H., Lee S., Ryoo R., Choi M. Revisiting side-chain alkylation of toluene to styrene: Critical role of microporous structures in catalysts. *J. Catal.* 2019. 373. pp. 25-36. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.03.027>

26. Yashima T., Sato K., Hayasaka T., Hara N. Alkylation on synthetic zeolites: III. Alkylation of toluene with methanol and formaldehyde on alkali cation exchanged zeolites. *J. Catal.* 1972. 26. pp. 303-312. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(72\)90088-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(72)90088-7)
27. Sooknoi T., Dwyer J. Hydrogenation of styrene and hydrogenolysis of 2-phenylethanol: Mechanistic study of the side-chain alkylation of toluene and methanol. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995. 97. pp. 423-429. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81917-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81917-8)
28. Voloshyna Yu.G., Pertko O.P., Kononov S.V., Patrylak L.K. Benzene as a by-product of toluene with methanol transformation on the basic zeolite catalysts and its presumable origin. *Adsorption Science and Technology.* 2017. 35. №7-8. pp. 700-705. <https://doi.org/10.1177/0263617417705963>
29. Han H., Liu M., Nie X., Ding F., Wang Y., Li J., Guo X., Song C. The promoting effects of alkali metal oxide in side-chain alkylation of toluene with methanol over basic zeolite X. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. 234. pp. 61-72. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.045>
30. Alabi W.O., Tope B.B., Jermy R.B., Aitani A.M., Hattori H., Al-Khattaf S.S. Modification of Cs-X for styrene production by side-chain alkylation of toluene with methanol. *Catal. Today.* 2014. 226. pp. 117-123. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.004>
31. Song L., Yu Y., Li Z., Guo S., Zhao L., Li W. Side-chain alkylation of toluene with Methanol over Zn-Modified KX Zeolite. *J. Braz. Chem. Soc.* 2014. 25. pp. 1346-1354. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140116>
32. Serra J.M., Corma A., Farrusseng D. et al. Styrene from toluene by combinatorial catalysis. *Catal. Today.* 2003. 81. № 3. pp. 425-436. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00142-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00142-1)
33. Davis R.J. New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports. *J. Catal.* 2003. 216. pp. 396-405. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00034-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00034-9)
34. Manivannan R., Pandurangan A. Formation of ethyl benzene and styrene by side chain methylation of toluene over calcined LDHs. *Applied Clay Science.* 2009. 44. pp. 137-143. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.12.017>
35. Маниваннан Р., Пандуранган А. Алкилирование толуола этанолом в боковую цепь в присутствии гидротальцитоподобных соединений. *Кинетика и катализ.* 2010. 51. №1. с. 62-68.
36. Мустафаева Р.М. Изучение кинетических закономерностей и выбор оптимальных условий процесса алкилирования толуола метанолом. *Вестник Бакинского университета.* 2009. № 3. с. 56-59.
37. Zhang Zh., Shan W., Li H. et al. Side-chain alkylation of toluene with methanol over boron phosphate modified cesium ion-exchanged zeolite X catalysts. *J. Porous Mater.* 2015. 22. pp. 1179-1186. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9994-9>
38. Jiang J., Lu G., Miao Ch., Wu X., Wu W., Sun Q. Catalytic performance of X molecular sieve modified by alkali metal ions for the side-chain alkylation of toluene with methanol. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. 167. pp. 213-220. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.006>
39. Hong Zh., Xiong Ch., Zhao G., Zhu Zh. Side-chain alkylation of toluene with methanol to produce styrene: an overview. *Catal. Sci. Technol.* 2019. 9. pp. 6828-6840. <https://doi.org/10.1039/C9CY01581G>
40. Chen H., Li X., Zhao G., Gu H., Zhu Z. Free radical mechanism investigation of the side-chain alkylation of toluene with methanol on basic zeolites X. *Chin. J. Catal.* 2015. 36. pp. 1726-1732. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60896-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60896-8)
41. Seo D.-W., Rahma S.T., Reddy B.M., Park S.-E. Carbon dioxide assisted toluene side-chain alkylation with methanol over Cs-X zeolite catalyst. *J. CO₂ Util.* 2018. 26. pp. 254-261. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.001>
42. King S. T., Garces J. M. *In Situ* Infrared Study of Alkylation of Toluene with Methanol on Alkali Cation-Exchanged Zeolites. *J. Catal.* 1987, 104. pp. 59-70. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90336-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90336-8)
43. Rep M., Palomares A.E., Eder-Mirth G., Ommen J.G., Rösch N., Lercher J.A. Interaction of Methanol with Alkali Metal Exchanged Molecular Sieves. 1. IR Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. B.* 2000. 104. № 35. pp. 8624-8630. <https://doi.org/10.1021/jp0001945>
44. Hunger M., Schenk U., Seiler M., Weitkamp J. *In situ* MAS NMR spectroscopy of surface compounds formed from methanol and from a toluene-methanol mixture on basic zeolite X. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. 156. pp. 153-161. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00404-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00404-5)
45. Simperler A., Bell R.G., Philippou A., Anderson M.W. Theoretical study of toluene adsorbed on zeolites X and Y: Calculation of ¹³C NMR parameters. *J. Phys. Chem. B.* 2002. 106. № 42. pp. 10944-10954. <https://doi.org/10.1021/jp0257799>
46. Kumari Vasanthy B., Palanichamy M., Krishnasamy V. Side chain alkylation of toluene with isopropanol and methanol over alkali exchanged zeolites. *Appl. Catal., A.* 1996. 148. № 1. pp. 51-61. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00227-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00227-X)
47. Pertko O.P., Voloshyna Y.G., Kontsevoi A.L., Trachevsky V.V. Ethylbenzene formation and its conversion towards coke in the side-chain methylation of toluene on a basic X zeolite. *J. Porous Mater.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01119-8>
48. Han H., Liu M., Ding F., Wang Y., Guo X., Song C. Effects of cesium ions and cesium oxide in side-chain alkylation of toluene with methanol over cesium-modified zeolite X. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. 55. № 7. pp. 1849-1858. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04174>
49. Li P., Han Q., Zhang X., Yuan Y., Zhang Y., Xu L., Guo H., Xu L. Explaining the influence of the introduced base sites into alkali oxide modified CsX towards side-chain alkylation of toluene with methanol.

RSC *Advances*. 2019. 9. pp. 13234-13242.

<https://doi.org/10.1039/C9RA01798D>

50.Wang Y., Zhu M., Kang L., Dai B. Density functional theory study of side-chain alkylation of toluene with formaldehyde over alkali-exchanged zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. 196. pp. 129-135. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.007>

51.Li X., Lu J., Li Y., Yu J. Roles of hydroxyl groups during side-chain alkylation of toluene with methanol over zeolite Na-Y: A density functional theory study. *Chin. J. Chem.* 2017. 35. № 5. pp. 716-722. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201600594>

52.Garces J.M., Vrieland G.E., Bates S.I., Scheidt F.M. Basic molecular sieve catalysts—side chain alkylation of toluene by methanol. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1985. 20. pp. 67-74. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60157-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60157-9)

53.Hattori H., Alabi W.O., Jermy B.R., Aitani A.M., Al-Khattaf S.S. Pathway to ethylbenzene formation in side-chain alkylation of toluene with methanol over cesium ion-exchanged zeolite X. *Catal. Lett.* 2013. 143. pp. 1025-1029. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1049-8>

54.Tope B.B., Alabi W.O., Aitani A.M., Hattori H., Al-Khattaf S.S. Side-chain alkylation of toluene with methanol to styrene over cesium ion-exchanged zeolite X modified with metal borates. *Appl. Catal., A*. 2012. 443-444. pp. 214-220. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.003>

55.Zeolite catalyst for the alkylation of toluene with methanol: Patent 8697593 US. Appl. No. 13/418,202; Prior Publication Data US 2013/0237735 A1 12.09.2013; Application granted 15.04.2014. 4 p.

56.Hattori H., Amusa A.A., Jermy R.B., Aitani A.M., Al-Khattaf S.S. Zinc oxide as efficient additive to cesium ion-exchanged zeolite X catalyst for side-chain alkylation of toluene with methanol. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. 424. pp. 98-105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.015>

57.Li P., Han Q., Zhang X., Yuan Y., Zhang Y., Guo H., Xu L., Xu L. A new insight into the reaction behaviors of side-chain alkylation of toluene with methanol over CsX. *Catal. Sci. Technol.* 2018. 8. № 13. pp. 3346-3356. <https://doi.org/10.1039/C8CY00597D>

58.Волошина Ю.Г., Іваненко В.В., Патриляк Л.К., Пертко О.П., Патриляк К.І., Яковенко А.В. Алкілювання толуолу метанолом до стиролу на модифікованому лужними металами цеоліті X. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2014. 5. №2. с. 197-203.

59.Voloshyna Yu.G., Pertko O.P., Patrylak L.K. Effect of the Method of Modification of Zeolite X on Selectivity of Catalytic Methylation of Toluene. *Theor. Exp. Chem.* 2019, 54. №6. P. 395-400. <https://doi.org/10.1007/s11237-019-09586-6>

60.Archier D., Coudurier G., Naccache C. *Lateral-Chain Methylation Of Toluene Over Boron And/Or Zinc Modified Cesium-X Zeolite*. Proceedings of the 9th International Zeolite Conference (Montreal, July 5-10

1992). Butterworth-Heinemann, 1993. pp. 525-533. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-8383-8.50147-1>

61.Arishtirova K., Kovacheva P., Predoeva A. Effect of structural analogy between ZSM-5 and silicalite catalysts on the oxidative methylation of toluene with methane. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2005. 84. №1. pp. 53-59. <https://doi.org/10.1007/s11144-005-0190-9>

62.Jiang N., Jin H., Jeong E.-Y., Park S.-E. MgO encapsulated mesoporous zeolite for the side chain alkylation of toluene with methanol. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. 10. pp. 227-232. <https://doi.org/10.1166/jnm.2010.1513>

63.Wang H., Wang B., Wen Y., Huang W. High-yielded side-chain alkylation from toluene and methanol over K₃PO₄/CsX. *Catal. Lett.* 2017. 147. pp.161-166. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1911-6>

64.Zhang R., Sun Yu., Peng Sh. *In situ* FTIR studies of methanol adsorption and dehydrogenation over Cu/SiO₂ catalyst. *Fuel*. 2002. 81. № 11-12. pp. 1619-1624. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00085-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00085-6)

65.Maldonado C., Fierro J.L.G., Birke G., Martinez E., Reyes P. Conversion of methanol to formaldehyde on TiO₂ supported Ag nanoparticles. *J. Chil. Chem. Soc.* 2010. 55. № 4. pp. 506-510. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072010000400021>

66.Волошина Ю.Г. Комплексне модифікування цеолітів в напрямі одержання ефективних каталізаторів. *Каталіз и нефтехимия*. 2011. №19. с. 92-100.

67.Hayashi M., Tawada Sh., Kubota Yo., Sugi Yo., Kim J.H. Deactivation of external acid sites of H-mordenite by silica-modification in the isopropylation of biphenyl. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2004. 83. №2. pp. 329-335. <https://doi.org/10.1023/B:REAC.0000046094.54385.a7>

68.Bauer F., Bilz E., Freyer A. C-14 studies in xylene isomerization on modified HZSM-5. *Appl. Catal., A*. 2005. 289. №1-2. pp. 2-9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.008>

69.Kikuchi S., Kojima R., Ma H., Bai J., Ichikawa M. Study on Mo/HZSM-5 catalysts modified by bulky aminoalkyl-substituted silyl compounds for the selective methane-to-benzene (MTB) reaction. *J. Catal.* 2006. 242. №2. pp. 349-356. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.024>

70.Breen J.P., Burch R., Kulkarni M., McLaughlin D., Collier P.J., Golunski S.E. Improved selectivity in the toluene alkylation reaction through understanding and optimizing the process variables. *Appl. Catal., A*. 2007. 316. №1. pp. 53-60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.017>

71.Волошина Ю.Г., Репецький І.А., Патриляк Л.К., Патриляк К.І. Модифікування зовнішньої поверхні цеолітних кристалів – шлях до підвищення їх каталітичної ефективності. *Міжвід. збірник наук. праць "Хімія, фізика та технологія поверхні"*. 2008. № 14. с. 429-436.

72.Волошина Ю.Г., Репецький І.А., Патриляк К.І. та ін. Нові підходи до селективної дезактивації

зовнішньої поверхні кислотних цеолітів. *Каталіз и нефтехимия*. 2009. №17. с. 39-44.

73. Ren X., Liang J., Wang J. H-MCM-22 zeolitic catalysts modified by chemical liquid deposition for shape-selective disproportionation of toluene. *J. Porous Mater.* 2006. 3. №3. pp. 353-357. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-8030-5>

74. Волошина Ю., Крилова М., Іваненко В., Пертко О., Патриляк Л., Патриляк К. Метилування толуолу на модифікованих агентами різної природи основних цеолітах. Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: Матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції (Львів, 19–24 трав. 2014). Львів: Національний університет "Львівська політехніка", 2014. с. 161-164.

75. Пертко О.П., Волошина Ю.Г. Вплив кількості й природи тампонуєчого агента на ефективність каталізаторів у пара-диспропорціонуванні толуолу. Перспективні шляхи розвитку наукових знань: матеріали III Міжнародної наук.-практ. конф. (Київ, 9–10 бер. 2020). Київ: МЦНІД, 2020. с. 32-33.

76. Tempelman C.H.L., Rodrigues V.O., Eck E.R.H., Magusin P.C.M.M., Hensen E.J.M. Desilication and silylation of Mo/HZSM-5 for methane dehydroaromatization. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015. 203. pp. 259-273. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.020>

77. Jin Z., Liu S., Qin L., Liu Z., Wang Y., Xie Z., Wang X. Methane dehydroaromatization by Mo-supported MFI-type zeolite with core-shell structure. *Appl. Catal., A*. 2013. 453. pp. 295-301. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.043>

78. Huang X., Wang R., Pan X., Wang C., Fan M., Zhu Y., Wang Y., Peng J. Catalyst design strategies towards highly shape-selective HZSM-5 for para-xylene through toluene alkylation. *Green Energy & Environment*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.12.001>

79. Ji Y.J., Zhang B., Xu L., Wu H., Peng H., Chen L., Liu Y., Wu P. Core/shell-structured Al-MWW@B-MWW zeolites for shape-selective toluene disproportionation to para-xylene. *J. Catal.* 2011. 283(2). pp. 168-177. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.08.007>

80. Zhang B., Zhong Z.P., Chen P., Ruan R. Microwave-assisted catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production using chemical vapor deposition modified HZSM-5 catalyst. *Bioresour. Technol.* 2015. 197. pp. 79-84. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.063>

81. Mitsuyoshi D., Kuroiwa K., Kataoka Y., Nakagawa T., Kosaka M., Nakamura K., Suganuma S., Araki Y., Katada N. Shape selectivity in toluene disproportionation into para-xylene generated by chemical vapor deposition of tetramethoxysilane on MFI zeolite catalyst. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. 242. pp. 118-126. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.022>

82. Teng H., Wang J., Ren X., Chen D. 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. 19(2). pp. 292-298. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60168-7](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60168-7)

83. Lu P., Fei Z., Li L., Feng X., Ji W., Ding W., Chen Y., Yang W., Xie Z. Effects of controlled SiO₂ deposition and phosphorus and nickel doping on surface acidity and diffusivity of medium and small sized HZSM-5 for para-selective alkylation of toluene by methanol. *Appl. Catal. A Gen.* 2013. 453. pp. 302-309. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.042>

84. Ahn J.H., Kolvenbach R., Neudeck C., Al-Khattaf S.S., Jentys A., Lercher J.A. Tailoring mesoscopically structured H-ZSM5 zeolites for toluene methylation. *J. Catal.* 2014. 311. pp. 271-280. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.003>

85. Wang C., Zhang Q., Zhu Y., Zhang D., Chen J., Chiang F.-K. p-Xylene selectivity enhancement in methanol toluene alkylation by separation of catalysis function and shape-selective function. *Mol. Catal.* 2017. 433. pp. 242-249. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.007>

86. Voloshyna Yu., Patrylak L., Manza I., Yakovenko A. Influence of zeolite crystals external surface modification on toluene para-disproportionation selectivity. *Chemistry & Chemical Technology*. 2007. 1. №2. с. 79-81.

87. Волошина Ю.Г., Пертко О.П., Яковенко А.В. та ін. Селективізація закоксуванням *in situ* цеоліту H-MFI як каталізатора диспропорціонування толуолу. *Каталіз и нефтехимия*. 2016. № 25. с. 69-73.

88. Yoshihiro S., Anand C., Stalin J., Kenichi K., Hoi-Gu J., Sung J.C., Jong-Ho K., Gon S., Akira E., Shogo T., Joji S., Daifallah M.A., Ahmed A.E., Ajayan V. Lanthanide oxide modified H-Mordenites: Deactivation of external acid sites in the isopropylation of naphthalene. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. 230. pp. 217-226. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.04.036>

89. Kubota Y., Inagaki S., Takechi K. Hexane cracking catalyzed by MSE-type zeolite as a solid acid catalyst. *Catal. Today*. 2014. 226. pp. 109-116. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.032>

90. Волошина Ю.Г., Пертко О.П., Демиденко М.М., Патриляк К.І., Манза І.А., Патриляк Л.К. Дезактивація цеоліту HY із селективно знекислотненою зовнішньою поверхнею в реакції крекінгу пентену-1. *Каталіз и нефтехимия*. 2012. № 20. с. 91-93.

91. Патриляк Л.К., Волошина Ю.Г., Демиденко М.М., Манза І.А. Вплив дезактивації зовнішньої поверхні цеоліту HY на перебіг реакції крекінгу кумолу. *Каталіз и нефтехимия*. 2012. № 21. с. 55-57.

92. Zhao X., Hong Y., Wang L., Fan D., Yan N., Liu X., Tian P., Guo X., Liu Z. External surface modification of as-made ZSM-5 and their catalytic performance in the methanol to propylene reaction. *Chin. J. Catal.* 2018. 39(8). pp. 1418-1426. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63117-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63117-1)

93. van der Bij H.E., Weckhuysen B.M. Phosphorus promotion and poisoning in zeolite-based materials: synthesis, characterisation and catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2015. 44. Pp. 7406-7428.

<https://doi.org/10.1039/C5CS00109A>

94. Zhang B., Zhong Z., Song Z., Ding K., Chen P., Ruan R. Optimizing anti-coking abilities of zeolites by ethylene diamine tetraacetic acid modification on catalytic fast pyrolysis of corn stalk. *J. Power Sources.* 2015. 300. pp. 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.075>

95. Пертко О.П., Волошина Ю.Г., Коновалов С.В., Патриляк Л.К. Дезактивація каталізаторів на основі цеоліту X з активною і модифікованою гексафторсилікатом амонію поверхнею у метилуванні толуолу. *Каталіз і нафтехімія.* 2017. № 26. с. 30-35.

96. Пертко О.П., Волошина Ю.Г., Патриляк Л.К. Спосіб одержання цеолітного каталізатора алкілування толуолу метанолом в бічній ланцюг: пат. на корисну модель 140722 Україна. № у 2019 08471; заявл. 17.07.2019; опубл. 10.03.2020, Бюл. № 5. 3 с.

97. Волошина Ю.Г., Соломаха В.М., Коновалов С.В., Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Іваненко В.В. Оцінка коксових відкладень у цеолітних каталізаторах різної структури дериватографічним методом. *Каталіз і нафтехімія.* 2012. № 21. с. 59-62.

98. Barthomeuf D. Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis. *Cat. Rev. Sci. Eng.* 1996. 38. №4. pp. 521-612. <https://doi.org/10.1080/01614949608006465>

99. Unland M.L. Infrared study of methanol decomposition on alkali metal X-type zeolites. *J. Phys. Chem.* 1978. 82(5). pp. 580-583. <https://doi.org/10.1021/j100494a016>

100. Garces J.M., Stone F.C., Bates S.I., Curnutt J.L., Scheidt F.H. Deactivation and regeneration of zeolite CsNaX catalyst used for the side chain alkylation of toluene with methanol. *Innovation in Zeolite Materials Science. P.J. Grobet et al.* (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. 1988. pp. 505-511. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60628-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60628-5)

References

1. Tanabe K., Holderich W.F. Industrial application of solid acid-base catalysts. *Appl. Catal. A.* 1999, V. 181. pp. 399-434. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00397-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00397-4)

2. Ordóñez S., Díaz E. Basic zeolites: Structure, preparation and environmental applications. *Handbook of Zeolites: Structure, Properties and Applications.* New York, 2009. P. 51-66.

3. Ono Y. *Bases and Base Catalysis—Heterogeneous.* In Encyclopedia of Catalysis, I. Horváth (Ed.). 2010. doi:[10.1002/0471227617.eoc027.pub2](https://doi.org/10.1002/0471227617.eoc027.pub2)

4. James D.H., Castor W.M. Styrene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Edition (Electronic). Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. pp. 529-544.

5. Sidorenko Yu.N., Galich P.N., Gutyrva V.S. i dr. Kondensatsiya toluola i metanola na sinteticheskom czeolite, soderzhashhem ionoobmennyye kationy shhelochnogo metalla. *Dokl. AN SSSR.* 1967. 173. № 1. S. 132-134.

6. Sivasankar N., Vasudevan S. Alkylation of toluene by methanol over alkali exchanged zeolite-X: side chain versus ring alkylation. *J. Indian Inst. Sci.* 2010. 90. №2. pp. 231-243.

7. Song L., Lia Zh., Zhang R., Zhao L., Li W. Alkylation of toluene with methanol: The effect of K exchange degree on the direction to ring or side-chain alkylation. *Catal. Commun.* 2012. 19. pp. 90-95. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.12.033>

8. Itoh H., Miyamoto A., Murakami Yu. Mechanism of the Side-Chain Alkylation of Toluene with Methanol. *J. Catal.* 1980. 64. № 1/2. pp. 284-294. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90503-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90503-5)

9. Borgna A., Sepulveda J., Magni S.I., Apesteguia C.R. Active sites in the alkylation of toluene with methanol: a study by selective acid-base poisoning. *Appl. Catal., A.* 2004. 276. pp. 207-215. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.007>

10. Giordano N., Pino L., Cavallaro S., Vitarelli P., Rao B.S. Alkylation of toluene with methanol on zeolites. The role of electronegativity on the chain or ring alkylation. *Zeolites.* 1987. 7. pp. 131-134. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(87\)90074-1](https://doi.org/10.1016/0144-2449(87)90074-1)

11. Dolgikh L.Yu., Stolyarchuk I.L., Strizhak P.E., Shvecz A.V., Ilin V.G. Vliyanie ionoobmennogo i impregnatsionnogo modifizirovaniya czeolita X na kataliticheskie svoystva v alkilirovanii toluola metanolom. *Teoret. i eksperim. khimiya.* 2006. 42. № 1. S. 33-38.

12. Wieland W.S., Davis R.J., Garces J.M. Side-Chain Alkylation of Toluene with Methanol over Alkali-Exchanged Zeolites X, Y, L and Beta. *J. Catal.* 1998. 173. pp. 490-500. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1952>

13. Freeman J.J., Unland M.L. Laser Raman study of benzene adsorption on alkali metal X and Y zeolites. *J. Catal.* 1978. 54. № 2. pp. 183-196. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90041-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90041-6)

14. Ahn J.H., Kolvenbach R., Al-Khattaf S.S., Jentys A., Lercher J.A. Methanol Usage in Toluene Methylation with Medium and Large Pore Zeolites. *ACS Catal.* 2013. 3. № 5. pp. 817-825. <https://doi.org/10.1021/cs4000766>

15. Halych P.M., Hutyrva V.S., Sydorenko Yu.M., Ilin B.H., Neimark I.Ie. Kondensatsiya toluolu i metanolu na syntetychnykh tseolitakh z ionoobminnyimi kationami luzhnozemelnykh metaliv. *Dop. AN URSSR. Ser. B.* 1967, № 1. S. 61-64.

16. Vinek H., Derewinski M., Mirth G., Lercher J.A. Alkylation of toluene with methanol over alkali exchanged ZSM-5. *Appl. Catal.* 1991. 68. № 1. pp. 277-284. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84108-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84108-1)

17. Phillippou A., Anderson M.W. Solid-state NMR investigation of the alkylation of toluene with methanol over basic zeolite X. *J. Am. Chem. Soc.* 1994. 116. pp. 5774-5783. <https://doi.org/10.1021/ja00092a031>
18. Vayssilov G.N., Lercher J.A., Rösch N. Interaction of Methanol with Alkali Metal Exchanged Molecular Sieves. 2. Density Functional Study. *J. Phys. Chem. B.* 2000. 104. № 35. pp. 8614-8623. <https://doi.org/10.1021/jp000195x>
19. Hunger M., Schenk U., Weitkamp J. Mechanistic studies of the side-chain alkylation of toluene with methanol on basic zeolites Y by multi-nuclear NMR spectroscopy. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998. 134. pp. 97-109. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00026-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00026-0)
20. Kang L., Han K. Adsorption and dehydrogenation of methanol on alkali-cation-exchanged zeolite: A first-principles density functional study. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010. 127. pp. 90-95. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.06.034>
21. Palomares A.E., Eder-Mirth G., Rep M., Lercher J.A. Alkylation of Toluene over Basic Catalysts—Key Requirements for Side Chain Alkylation. *J. Catal.* 1998. 180. pp. 56-65. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2253>
22. Patrilyak K.I., Sidorenko Yu.N., Bortyshevskij V.A. Alkilirovanie na czeolitakh. Kiev, *Naukova dumka.* 1991. 176 s.
23. Stolyarchuk I.L., Dolgikh L.Yu., Strizhak P.E., Shvecz A.V., Burushkina T.N., Ilin V.G. Alkilirovanie toluola metanolom v bokovuyu czep na Cs-soderzhashhikh czeolitnykh i uglerodnykh katalizatorakh. *Kataliz v khimicheskoy i neftekhimicheskoy promyshlennosti.* 2007. № 5. S. 3-11.
24. Lacroix C., Deluzarche A., Kiennemann A., Boyer A. Promotion role of some metals (Cu, Ag) in the side chain alkylation of toluene by methanol. *Zeolites.* 1984. 4. №2. pp. 109-111. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(84\)90046-0](https://doi.org/10.1016/0144-2449(84)90046-0)
25. Lee H., Lee S., Ryoo R., Choi M. Revisiting side-chain alkylation of toluene to styrene: Critical role of microporous structures in catalysts. *J. Catal.* 2019. 373. pp. 25-36. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.03.027>
26. Yashima T., Sato K., Hayasaka T., Hara N. Alkylation on synthetic zeolites: III. Alkylation of toluene with methanol and formaldehyde on alkali cation exchanged zeolites. *J. Catal.* 1972. 26. pp. 303-312. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(72\)90088-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(72)90088-7)
27. Sooknoi T., Dwyer J. Hydrogenation of styrene and hydrogenolysis of 2- phenylethanol: Mechanistic study of the side-chain alkylation of toluene and methanol. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995. 97. pp. 423-429. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81917-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81917-8)
28. Voloshyna Yu.G., Pertko O.P., Konovalov S.V., Patrilyak L.K. Benzene as a by-product of toluene with methanol transformation on the basic zeolite catalysts and its presumable origin. *Adsorption Science and Technology.* 2017. 35. №7-8. pp. 700-705. <https://doi.org/10.1177/0263617417705963>
29. Han H., Liu M., Nie X., Ding F., Wang Y., Li J., Guo X., Song Ch. The promoting effects of alkali metal oxide in side-chain alkylation of toluene with methanol over basic zeolite X. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. 234. pp. 61-72. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.045>
30. Alabi W.O., Tope B.B., Jermy R.B., Aitani A.M., Hattori H., Al-Khattaf S.S. Modification of Cs-X for styrene production by side-chain alkylation of toluene with methanol. *Catal. Today.* 2014. 226. pp. 117-123. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.004>
31. Song L., Yu Y., Li Z., Guo S., Zhao L., Li W. Side-chain alkylation of toluene with Methanol over Zn-Modified KX Zeolite. *J. Braz. Chem. Soc.* 2014. 25. pp. 1346-1354. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140116>
32. Serra J.M., Corma A., Farrusseng D. et al. Styrene from toluene by combinatorial catalysis. *Catal. Today.* 2003. 81. № 3. pp. 425-436. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00142-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00142-1)
33. Davis R.J. New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports. *J. Catal.* 2003. 216. pp. 396-405. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00034-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00034-9)
34. Manivannan R., Pandurangan A. Formation of ethyl benzene and styrene by side chain methylation of toluene over calcined LDHs. *Applied Clay Science.* 2009. 44. pp. 137-143. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.12.017>
35. Manivannan R., Pandurangan A. Alkilirovanie toluola etanolom v bokovuyu czep v prisutstvii gidrotalczitopodobnykh soedinenij. *Kinetika i kataliz.* 2010. 51. №1. S. 62-68.
36. Mustafaeva R.M. Izuchenie kineticheskikh zakonomernostej i vybor optimalnykh uslovij proczessa alkilirovaniya toluola metanolom. *Vestnik Bakinskogo universiteta.* 2009. № 3. S. 56-59.
37. Zhang Zh., Shan W., Li H. et al. Side-chain alkylation of toluene with methanol over boron phosphate modified cesium ion-exchanged zeolite X catalysts. *J. Porous Mater.* 2015. 22. pp. 1179-1186. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9994-9>
38. Jiang J., Lu G., Miao Ch., Wu X., Wu W., Sun Q. Catalytic performance of X molecular sieve modified by alkali metal ions for the side-chain alkylation of toluene with methanol. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. 167. pp. 213-220. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.006>
39. Hong Zh., Xiong Ch., Zhao G., Zhu Zh. Side-chain alkylation of toluene with methanol to produce styrene: an overview. *Catal. Sci. Technol.* 2019. 9. pp. 6828-6840. <https://doi.org/10.1039/C9CY01581G>
40. Chen H., Li X., Zhao G., Gu H., Zhu Z. Free radical mechanism investigation of the side-chain alkylation of toluene with methanol on basic zeolites X. *Chin. J. Catal.* 2015. 36. pp. 1726-1732. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60896-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60896-8)

41. Seo D.-W., Rahma S.T., Reddy B.M., Park S.-E. Carbon dioxide assisted toluene side-chain alkylation with methanol over Cs-X zeolite catalyst. *J. CO₂ Util.* 2018. 26. pp. 254-261. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.001>
42. King S. T., Garces J. M. *In Situ* Infrared Study of Alkylation of Toluene with Methanol on Alkali Cation-Exchanged Zeolites. *J. Catal.* 1987, 104. pp. 59-70. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90336-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90336-8)
43. Rep M., Palomares A.E., Eder-Mirth G., Ommen J.G., Rösch N., Lercher J.A. Interaction of Methanol with Alkali Metal Exchanged Molecular Sieves. 1. IR Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. B.* 2000. 104. № 35. pp. 8624-8630. <https://doi.org/10.1021/jp0001945>
44. Hunger M., Schenk U., Seiler M., Weitkamp J. *In situ* MAS NMR spectroscopy of surface compounds formed from methanol and from a toluene-methanol mixture on basic zeolite X. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. 156. pp. 153-161. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00404-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00404-5)
45. Simperler A., Bell R.G., Philippou A., Anderson M.W. Theoretical study of toluene adsorbed on zeolites X and Y: Calculation of ¹³C NMR parameters. *J. Phys. Chem. B.* 2002. 106. № 42. pp. 10944-10954. <https://doi.org/10.1021/jp0257799>
46. Kumari Vasanthy B., Palanichamy M., Krishnasamy V. Side chain alkylation of toluene with isopropanol and methanol over alkali exchanged zeolites. *Appl. Catal., A.* 1996. 148. № 1. pp. 51-61. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00227-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00227-X)
47. Pertko O.P., Voloshyna Y.G., Kontsevoi A.L., Trachevsky V.V. Ethylbenzene formation and its conversion towards coke in the side-chain methylation of toluene on a basic X zeolite. *J. Porous Mater.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01119-8>
48. Han H., Liu M., Ding F., Wang Y., Guo X., Song C. Effects of cesium ions and cesium oxide in side-chain alkylation of toluene with methanol over cesium-modified zeolite X. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. 55. № 7. pp. 1849-1858. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04174>
49. Li P., Han Q., Zhang X., Yuan Y., Zhang Y., Xu L., Guo H., Xu L. Explaining the influence of the introduced base sites into alkali oxide modified CsX towards side-chain alkylation of toluene with methanol. *RSC Advances.* 2019. 9. pp. 13234-13242. <https://doi.org/10.1039/C9RA01798D>
50. Wang Y., Zhu M., Kang L., Dai B. Density functional theory study of side-chain alkylation of toluene with formaldehyde over alkali-exchanged zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. 196. pp. 129-135. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.007>
51. Li X., Lu J., Li Y., Yu J. Roles of hydroxyl groups during side-chain alkylation of toluene with methanol over zeolite Na-Y: A density functional theory study. *Chin. J. Chem.* 2017. 35. № 5. pp. 716-722. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201600594>
52. Garces J.M., Vrieland G.E., Bates S.I., Scheidt F.M. Basic molecular sieve catalysts—side chain alkylation of toluene by methanol. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1985. 20. pp. 67-74. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60157-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60157-9)
53. Hattori H., Alabi W.O., Jermy B.R., Aitani A.M., Al-Khattaf S.S. Pathway to ethylbenzene formation in side-chain alkylation of toluene with methanol over cesium ion-exchanged zeolite X. *Catal. Lett.* 2013. 143. pp. 1025-1029. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1049-8>
54. Tope B.B., Alabi W.O., Aitani A.M., Hattori H., Al-Khattaf S.S. Side-chain alkylation of toluene with methanol to styrene over cesium ion-exchanged zeolite X modified with metal borates. *Appl. Catal., A.* 2012. 443-444. pp. 214-220. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.003>
55. Zeolite catalyst for the alkylation of toluene with methanol: Patent 8697593 US. Appl. No. 13/418,202; Prior Publication Data US 2013/0237735 A1 12.09.2013; Application granted 15.04.2014. 4 p.
56. Hattori H., Amusa A.A., Jermy R.B., Aitani A.M., Al-Khattaf S.S. Zinc oxide as efficient additive to cesium ion-exchanged zeolite X catalyst for side-chain alkylation of toluene with methanol. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. 424. pp. 98-105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.015>
57. Li P., Han Q., Zhang X., Yuan Y., Zhang Y., Guo H., Xu L., Xu L. A new insight into the reaction behaviors of side-chain alkylation of toluene with methanol over CsX. *Catal. Sci. Technol.* 2018. 8. № 13. pp. 3346-3356. <https://doi.org/10.1039/C8CY00597D>
58. Voloshyna Yu.H., Ivanenko V.V., Patryliak L.K., Pertko O.P., Patryliak K.I., Yakovenko A.V. Alkiluvannia toluolu metanolom do styrolu na modyfikovanomu luzhnyomy metalamy tseoliti X. *Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhni.* 2014. 5. №2. S. 197-203.
59. Voloshyna Yu.G., Pertko O.P., Patrylak L.K. Effect of the Method of Modification of Zeolite X on Selectivity of Catalytic Methylation of Toluene. *Theor. Exp. Chem.* 2019, 54. №6. P. 395-400. <https://doi.org/10.1007/s11237-019-09586-6>
60. Archier D., Coudurier G., Naccache C. *Lateral-Chain Methylation Of Toluene Over Boron And/Or Zinc Modified Cesium-X Zeolite.* Proceedings of the 9th International Zeolite Conference (Montreal, July 5-10 1992). Butterworth-Heinemann, 1993. pp. 525-533. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-8383-8.50147-1>
61. Arishtirova K., Kovacheva P., Predoeva A. Effect of structural analogy between ZSM-5 and silicalite catalysts on the oxidative methylation of toluene with methane. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2005. 84. №1. pp. 53-59. <https://doi.org/10.1007/s11144-005-0190-9>

62. Jiang N., Jin H., Jeong E.-Y., Park S.-E. MgO encapsulated mesoporous zeolite for the side chain alkylation of toluene with methanol. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. 10. pp. 227-232. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1513>
63. Wang H., Wang B., Wen Y., Huang W. High-yielded side-chain alkylation from toluene and methanol over K_3PO_4/CsX . *Catal. Lett.* 2017. 147. pp. 161-166. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1911-6>
64. Zhang R., Sun Yu., Peng Sh. *In situ* FTIR studies of methanol adsorption and dehydrogenation over Cu/SiO₂ catalyst. *Fuel.* 2002. 81. № 11-12. pp. 1619-1624. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00085-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00085-6)
65. Maldonado C., Fierro J.L.G., Birke G., Martinez E., Reyes P. Conversion of methanol to formaldehyde on TiO₂ supported Ag nanoparticles. *J. Chil. Chem. Soc.* 2010. 55. № 4. pp. 506-510. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072010000400021>
66. Voloshyna Yu.H. Kompleksne modyfikuvannya tseolitiv v napriami oderzhannia efektyvnykh katalizatoriv. *Katalyz i neftekhymia.* 2011. №19. S. 92-100.
67. Hayashi M., Tawada Sh., Kubota Yo., Sugi Yo., Kim J.H. Deactivation of external acid sites of H-mordenite by silica-modification in the isopropylation of biphenyl. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2004. 83. №2. pp. 329-335. <https://doi.org/10.1023/B:REAC.0000046094.54385.a7>
68. Bauer F., Bilz E., Freyer A. C-14 studies in xylene isomerization on modified HZSM-5. *Appl. Catal., A.* 2005. 289. №1-2. pp. 2-9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.008>
69. Kikuchi S., Kojima R., Ma H., Bai J., Ichikawa M. Study on Mo/HZSM-5 catalysts modified by bulky aminoalkyl-substituted silyl compounds for the selective methane-to-benzene (MTB) reaction. *J. Catal.* 2006. 242. №2. pp. 349-356. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.024>
70. Breen J.P., Burch R., Kulkarni M., McLaughlin D., Collier P.J., Golunski S.E. Improved selectivity in the toluene alkylation reaction through understanding and optimizing the process variables. *Appl. Catal., A.* 2007. 316. №1. pp. 53-60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.017>
71. Voloshyna Yu.H., Repetskyi I.A., Patryliak L.K., Patryliak K.I. Modyfikuvannya zovnishnoi poverkhni tseolitnykh krystaliv – shliakh do pidvyshchennia yikh katalitychnoi efektyvnosti. *Mizhvid. zbirnyk nauk. prats "Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhni"*. 2008. № 14. S. 429-436.
72. Voloshyna Yu.H., Repetskyi I.A., Patryliak K.I. ta in. Novi pidkhody do selektyvnoi dezaktyvatsii zovnishnoi poverkhni kyslotnykh tseolitiv. *Katalyz i neftekhymia.* 2009. №17. S. 39-44.
73. Ren X., Liang J., Wang J. H-MCM-22 zeolitic catalysts modified by chemical liquid deposition for shape-selective disproportionation of toluene. *J. Porous Mater.* 2006. 3. №3. P. 353-357. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-8030-5>
74. Voloshyna Yu., Krylova M., Ivanenko V., Pertko O., Patryliak L., Patryliak K. *Metyluvannia toluolu na modyfikovanykh ahentamy riznoi pryrody osnovnykh tseolitakh.* Postup v naftohazopererobnii ta naftokhimichnii promyslovosti: Materialy VII Mizhnarodnoi nauko-ve-tekhnichnoi konferentsii (Lviv, 19-24 trav. 2014). Lviv: Natsionalnyi universytet "Lvivska politekhnika", 2014. S. 161-164.
75. Pertko O.P., Voloshyna Yu.H. *Vplyv kilkosti y pryrody tamponuiuchoho ahenta na efektyvnist katalizatoriv u para-dysproportsionuvanni toluolu.* Perspektyvni shliakhy rozvytku naukovykh znan: materialy III Mizhnarodnoi nauk.-prakt. konf. (Kyiv, 9-10 ber. 2020). Kyiv: MTsNiD, 2020. S. 32-33.
76. Tempelman C.H.L., Rodrigues V.O., Eck E.R.H., Magusin P.C.M.M., Hensen E.J.M. Desilication and silylation of Mo/HZSM-5 for methane dehydroaromatization. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015. 203. pp. 259-273. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.020>
77. Jin Z., Liu S., Qin L., Liu Z., Wang Y., Xie Z., Wang X. Methane dehydroaromatization by Mo-supported MFI-type zeolite with core-shell structure. *Appl. Catal., A.* 2013. 453. pp. 295-301. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.043>
78. Huang X., Wang R., Pan X., Wang C., Fan M., Zhu Y., Wang Y., Peng J. Catalyst design strategies towards highly shape-selective HZSM-5 for para-xylene through toluene alkylation. *Green Energy & Environment.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.12.001>
79. Ji Y.J., Zhang B., Xu L., Wu H., Peng H., Chen L., Liu Y., Wu P. Core/shell-structured Al-MWW@B-MWW zeolites for shape-selective toluene disproportionation to para-xylene. *J. Catal.* 2011. 283(2). pp. 168-177. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.08.007>
80. Zhang B., Zhong Z.P., Chen P., Ruan R. Microwave-assisted catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production using chemical vapor deposition modified HZSM-5 catalyst. *Bioresour. Technol.* 2015. 197. pp. 79-84. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.063>
81. Mitsuyoshi D., Kuroiwa K., Kataoka Y., Nakagawa T., Kosaka M., Nakamura K., Suganuma S., Araki Y., Katada N. Shape selectivity in toluene disproportionation into para-xylene generated by chemical vapor deposition of tetramethoxysilane on MFI zeolite catalyst. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. 242. pp. 118-126. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.022>
82. Teng H., Wang J., Ren X., Chen D. 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. 19(2). pp. 292-298. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60168-7](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60168-7)

83. Lu P., Fei Z., Li L., Feng X., Ji W., Ding W., Chen Y., Yang W., Xie Z. Effects of controlled SiO₂ deposition and phosphorus and nickel doping on surface acidity and diffusivity of medium and small sized HZSM-5 for para-selective alkylation of toluene by methanol. *Appl. Catal. A Gen.* 2013. 453. pp. 302-309. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.042>
84. Ahn J.H., Kolvenbach R., Neudeck C., Al-Khattaf S.S., Jentys A., Lercher J.A. Tailoring mesoscopically structured H-ZSM5 zeolites for toluene methylation. *J. Catal.* 2014. 311. pp. 271-280. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.003>
85. Wang C., Zhang Q., Zhu Y., Zhang D., Chen J., Chiang F.-K. p-Xylene selectivity enhancement in methanol toluene alkylation by separation of catalysis function and shape-selective function. *Mol. Catal.* 2017. 433. pp. 242-249. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.007>
86. Voloshyna Yu., Patrylak L., Manza I., Yakovenko A. Influence of zeolite crystals external surface modification on toluene para-disproportionation selectivity. *Chemistry & Chemical Technology.* 2007. 1. №2. c. 79-81.
87. Voloshyna Yu.H., Pertko O.P., Yakovenko A.V. ta in. Selektivatsiia zakoksuvanniam in situ tseolitu H-MFI yak katalizatora dysproportsionuvannia toluolu. *Katalyz i neftekhymia.* 2016. № 25. S. 69-73.
88. Yoshihiro S., Anand C., Stalin J., Kenichi K., Hoi-Gu J., Sung J.C., Jong-Ho K., Gon S., Akira E., Shogo T., Joji S., Daifallah M.A., Ahmed A.E., Ajayan V. Lanthanide oxide modified H-Mordenites: Deactivation of external acid sites in the isopropylation of naphthalene. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. 230. pp. 217-226. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.04.036>
89. Kubota Y., Inagaki S., Takechi K. Hexane cracking catalyzed by MSE-type zeolite as a solid acid catalyst. *Catal. Today.* 2014. 226. pp. 109-116. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.032>
90. Voloshyna Yu.H., Pertko O.P., Demydenko M.M., Patryliak K.I., Manza I.A., Patryliak L.K. Dezaktyvatsiia tseolitu HY iz selektyvno znekyshotnenoiu zovnishnoi poverkhneiu v reaktsii krekinhu pentenu-1. *Katalyz i neftekhymia.* 2012. № 20. S. 91-93.
91. Patryliak L.K., Voloshyna Yu.H., Demydenko M.M., Manza I.A. Vplyv dezaktyvatsii zovnishnoi poverkhni tseolitu HY na perebih reaktsii krekinhu kumolu. *Katalyz i neftekhymia.* 2012. № 21. S. 55-57.
92. Zhao X., Hong Y., Wang L., Fan D., Yan N., Liu X., Tian P., Guo X., Liu Z. External surface modification of as-made ZSM-5 and their catalytic performance in the methanol to propylene reaction. *Chin. J. Catal.* 2018. 39(8). pp. 1418-1426. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63117-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63117-1)
93. van der Bij H.E., Weckhuysen B.M. Phosphorus promotion and poisoning in zeolite-based materials: synthesis, characterisation and catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2015. 44. Pp. 7406-7428. <https://doi.org/10.1039/C5CS00109A>
94. Zhang B., Zhong Z., Song Z., Ding K., Chen P., Ruan R. Optimizing anti-coking abilities of zeolites by ethylene diamine tetraacetic acid modification on catalytic fast pyrolysis of corn stalk. *J. Power Sources.* 2015. 300. pp. 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.075>
95. Pertko O.P., Voloshyna Yu.H., Kononov S.V., Patryliak L.K. Dezaktyvatsiia katalizatoriv na osnovi tseolitu X z aktyvnoi i modyfikovanoi heksaftorsylikatom amoniiu poverkhneiu u metyluvanni toluolu. *Katalyz i neftekhymia.* 2017. № 26. S. 30-35.
96. Pertko O.P., Voloshyna Yu.H., Patryliak L.K. Sposib oderzhannia tseolitnoho katalizatora alkyluvannia toluolu metanolom v bichnyi lantsiuh: pat. na korysnu model 140722 Ukraina. № u 2019 08471; zaiavl. 17.07.2019; opubl. 10.03.2020, Biul. № 5. 3 s.
97. Voloshyna Yu.H., Solomakha V.M., Kononov S.V., Patryliak K.I., Patryliak L.K., Okhrimenko M.V., Ivanenko V.V. Otsinka koksovykh vidkladen u tseolitnykh katalizatorakh riznoi struktury deryvatohrafichnym metodom. *Katalyz i neftekhymia.* 2012. № 21. S. 59-62.
98. Barthomeuf D. Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis. *Cat. Rev. Sci. Eng.* 1996. 38. №4. pp. 521-612. <https://doi.org/10.1080/01614949608006465>
99. Unland M.L. Infrared study of methanol decomposition on alkali metal X-type zeolites. *J. Phys. Chem.* 1978. 82(5). pp. 580-583. <https://doi.org/10.1021/j100494a016>
100. Garces J.M., Stone F.C., Bates S.I., Curnutt J.L., Scheidt F.H. Deactivation and regeneration of zeolite CsNaX catalyst used for the side chain alkylation of toluene with methanol. *Innovation in Zeolite Materials Science. P.J. Grobet et al. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. 1988. pp. 505-511. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60628-5*

Надійшла до редакції 31.05.21р.

Side-chain Alkylation of Toluene with Methanol, Modification and Deactivation of Zeolite Catalysts of the Reaction

Yu.G. Voloshyna, O.P. Pertko

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 50 Kharkivske Schosse, Kyiv 160, 02160, Ukraine

The review deals with main aspects of the toluene methylation reaction on basic catalysts. The side reactions of decomposition of methanol to CO and H₂ on strong basic sites and ring alkylation of toluene on Lewis acid sites (cations of high polarizing ability) hinder obtaining high yields of the target products – styrene and ethylbenzene. Both types of sites are necessary for the course of the target reaction. So optimizing their strength and quantity is an important prerequisite for the selectivity of the side-chain alkylation catalysts. The advantage of zeolite-based systems for this reaction was confirmed by the works of many researchers. However, the possibilities of use of zeolites of other structural types and representatives of a new generation of molecular sieves are being studied, as well as ways of modifying such materials to increase their catalytic efficiency. The main direction of modification is to regulate the balance of acidity and basicity. Effective charge of framework oxygen atoms, which determines basicity of zeolite framework, increases due to the introduction of guest compounds into the catalyst, and this effect is more significant than influence on basicity of ion exchange for cations of elements of low electronegativity. However, the role of this method of modifying in increasing the selectivity remains crucial due to potentiality to decrease the Lewis acidity of cations. Compounds of other elements and transition metals also are used for modification, as well as promotion with metallic copper and silver. Techniques are applied, but not widely, to deprive the external surface of crystallites of active sites. This method of modification is effective for slowing down their deactivation by coke. Acid sites, in particular BAS, are most often distinguished among the sites responsible for coke formation. The mechanism of coke formation in the absence of such centers is also proposed. On the whole, this issue not fully disclosed and requires a deeper study.

Keywords: side-chain alkylation, ethylbenzene, styrene, modification of zeolites, basic sites, acid sites, external surface, deactivation, coke.