

**ВЫБОР КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ
П-КСИЛОЛА МЕТАНОЛОМ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ
П-ВИНИЛТОЛУОЛА**

Р.М.МУСТАФАЕВА
ОАО НПЦ «Олефин», Азербайджан
renkovsky@mail.ru

Выбраны оптимальные условия синтеза рубидий и цезийсодержащих катализаторов, обеспечивающих максимальную активность в реакции алкилирования п-ксилола метанолом в п-винилтолуол. Установлено, что максимальной активности катализатора соответствует наличие в нем определенного соотношения кислотных и основных центров, изменение которого снижает активность и селективность катализатора в исследуемой реакции.

Стремительное развитие нефтехимии и промышленное освоение многочисленных каталитических процессов стало возможным благодаря огромному разнообразию созданных новых катализаторов. Однако, в процессе разработки современных катализаторов прежде всего возникают три основные проблемы: поиск высокоэффективных каталитически активных композиций, формирование их в определенную структуру и обеспечение максимальной эффективности, стабильности и продолжительности работы катализаторов. Поэтому перед исследователями стоят задачи правильного подбора катализаторов, опираясь на научные основы предвидения их каталитического действия, выбор способа и вспомогательных стадий приготовления с тем, чтобы обеспечить нужную структуру и текстуру, а также задачи регенерации и стабильности катализаторов [1].

Среди новых каталитических систем, с применением которых связаны многие достижения нефтепереработки и основного органического синтеза, а также нетрадиционных способов получения ксилолов и п-винилтолуола, стирола, этилбензола, особое место принадлежит синтетическим кристаллическим алюмосиликатам – цеолитам, обладающим рядом ценных специфических свойств [2-5].

Целью данной работы явилось выбор катализаторов для реакций алкилирования п-ксилола метанолом с целью получения п-винилтолуола.

Экспериментальная часть

Нами синтезировались щелочные формы катализаторов на основе цеолитов типа X, Y и др. путем катионообмена с соответствующими азотнокислыми солями [6]. Их исследование в условиях алкилирования толуола метанолом и алкилирования п-ксилола метанолом проводились на лабораторной и пилотной установках проточного типа, со стационарным слоем катализатора.

Анализы исходных реагентов и конечных продуктов опытов производились хроматографическими и физико-химическими методами. Сырье и жидкие продукты опытов анализировались методом газо-жидкостной хроматографии.

Результаты и их обсуждение

Выбор концентрации обменного раствора солей щелочных металлов и кратности обработок был сделан по результатам экспериментальных данных. Анализируя экспериментальные данные можно показать, что с увеличением концентрации раствора $RbNO_3$ от 0,1N до 1,5N активность $RbNaX$ катализаторов в условиях реакции по отношению к селективности образования п-винилтолуола понижается, что, можно объяснять необходимостью наличия в катализаторе $RbNaX$ определенного соотношения кислотных и основных центров, изменение которых происходит при увеличении степени декатионирования и отрицательно влияет на селективность образования п-винилтолуола + п-этилтолуола (табл.1).

Таблица 1

Активность рубидийсодержащих катализаторов в реакции алкилирования п-ксилола метанолом в зависимости от степени обмена катионов Na^+ на Rb^+ в цеолите NaX со связующим

Катализатор, метод синтеза	Конц. обмен. р-ра ($RbNO_3$) в N	Кратность обработок	Степень обмена Na на Me	Состав катализатора, % масс.					
				легк.у/в+бензол	толуол	п-ксилол	этил-толуол	п-винил-толуол	C_9 аром.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Выбор концентрации обменного раствора									
$RbNaX$ – прямой одностадийный обмен Na^+ на Rb^+	0,1	3	12	1,2	0,8	97,0	0,8	0,5	-
—//—	0,3	3	38,2	1,6	1,0	97,1	0,7	0,6	0,3
—//—	0,5	3	60,0	2,1	2,1	90,7	5,2	1,2	0,9
—//—	0,7	3	66,5	0,3	3,3	90,4	4,1	1,3	0,6
—//—	1,0	3	76,0	1,0	0,7	92,8	5,0	0,9	0,6
—//—	1,5	3	80,2	1,5	0,6	92,3	4,6	0,7	0,3
$RbNaX$ – прямой одностадийный обмен Na^+ на Rb^+	0,5	1	20,0	1,1	0,9	57,1	0,7	0,4	0,1
—//—	0,5	2	38,5	1,5	1,1	97,1	0,5	0,8	0,3
—//—	0,5	3	60,0	2,1	2,1	90,7	5,2	1,2	0,9
—//—	0,5	5	66,0	1,6	0,5	91,6	4,6	1,4	0,3
—//—	0,5	8	72,0	0,4	0,7	92,8	4,6	1,3	0,6
—//—	0,5	10	76,5	0,2	3,2	91,6	3,3	1,2	0,7

Увеличение же числа кратности обработок от 2 до 8 (по 3 часа каждая) 0,5N раствором (концентрация выбрана нами по результатам экспериментальных работ) показало, что наилучшие результаты по селективности п-винилтолуола + п-этилтолуола получаются при пятикратной обработке исходного NaX, когда степень декатионирования достигает более 60%. Дальнейшее увеличение степени декатионирования существенно не влияет на активность. Таким образом, для приготовления оптимального катализатора RbNaX выбраны 0,5N раствор азотнокислой соли рубидия и пятикратная обработка по 3-5 часов каждая, в результате которой степень декатионирования достигает 60-65%. Для приготовления CsKNaX катализатора рекомендован двухстадийный обмен:

- на первой стадии при обмене Na^+ на K^+ степень обмена зависит от концентрации обменного раствора KOH. Однако повышение концентрации KOH до 30% отрицательно влияет на селективность образования п-винилтолуол + п-этилтолуол. По результатам исследования активности KNaX нами сделан выбор оптимальной концентрации обменного раствора KOH (15%), при котором достигается 60% степени обмена Na^+ на K^+ и максимальная активность KNaX катализатора в целевых реакциях.

- на второй стадии для введения цезия в структуру цеолита проводят обработку образца KNaX обменным раствором азотнокислой соли цезия, концентрация которой была выбрана нами экспериментально. Показано, что увеличение концентрации обменного раствора CsNO_3 , сопровождающееся повышением степени декатионирования до 80%, отрицательно влияет на активность CsKNaX катализатора по селективности п-винилтолуол + п-этилтолуол. По результатам, оптимальным выбран 0,1N раствор азотнокислой соли цезия для обменного раствора второй стадии синтеза катализатора. Кратность обработок - 3 по 5-10 часов каждая. С целью увеличения степени обмена, после катионообмена, модифицированный цеолит промывают (однако следует избегать чрезмерной промывки) по 5 раз дистиллированной водой и сушат при температуре 100-120°C в течение 6 часов.

Степень обмена щелочного компонента на натрий вычислялась по результатам определения катионов Na^+ и K^+ в исходном и синтезированных на основе NaX цеолите (со связующим) катализаторах методом пламенной фотометрии.

Как видно, при введении щелочных металлов Rb или Cs двухстадийным методом через обмен Na на K, во второй стадии обмена 50% введенного калия замещается на щелочной металл. При сочетании же Rb+Cs или последовательном введении их, степень обмена на щелочные металлы достигала 80%. Таким образом, повышение основности катализатора в начале способствовало увеличению активности (т.е. повышение селективности по целевым продуктам). Однако, конверсия п-ксилола в ряде случаев резко понижалась. Как видно, двухстадийный обмен через K на цезий наиболее предпочтителен, т.е. при этом достигается оптимальная степень обмена (табл. 2).

На основании результатов проведенной работы были выбраны оптимальные условия и методы синтеза рубидий и цезийсодержащих катализаторов, обеспечивающих максимальную активность в реакции алкилирования п-ксилола метанолом в п-винилтолуол. По результатам предположено, что максимальной активности катализатора соответствует наличие в нем определенного соотноше-

ния кислотных и основных центров, изменение которого снижает активность и селективность катализатора в исследуемой реакции.

Таблица 2

Активность цезийсодержащих катализаторов в реакции алкилирования п-ксилола метанолом в зависимости от степени обмена Na на Cs в цеолите NaX со связующим

Катализатор, метод синтеза	Тип и конц. обменного раствора	Кратность оборота	Степень обмена Na на Me	Состав катализатора, % мас.					
				легк. у/в + бензол	толуол	п-ксилол	этил-толуол	п-винил-отолуол	C ₉ аром.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Исходный цеолит, NaX со связующим					2,1	96,5	-	-	1,4
KOH, в %									
KNaX – прямой обмен Na ⁺ на K ⁺	10	3	30	1,2	0,5	95,6	2,0	0,5	0,2
—//—	15	3	60	1,1	0,8	94,7	3,8	0,6	0,1
—//—	25	3	70	1,0	0,6	95,8	3,0	0,5	0,2
—//—	30	3	60	1,3	0,7	96,8	2,9	0,2	0,3
CsNO ₃ , в %									
CsNaX* обмен K ⁺ на Cs ⁺	0,1	2	60	0,8	1,2	89,5	7,4	1,2	0,8
—//—	0,2	2	65	0,9	1,4	89,0	7,7	1,4	0,5
—//—	0,5	2	68	0,6	1,3	89,6	7,6	1,9	0,4
—//—	1,0	2	80	0,3	0,7	91,8	5,6	1,3	0,6

* - синтезирован на основе KNaX со степенью обмена Na⁺ на K⁺ – 60%

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные тенденции в области развития традиционных и создания новых методов приготовления катализаторов // Кинетика и катализ. 2005, т.46, №5, с.711-727.
2. Китаев Л.Е., Букина З.М., Юценко В.В., Нестеренко Н.С. Структура и каталитические свойства деалюминированных модифицированных цеолитов // Нефтехимия. 2006, т.46, №6, с.428-434.
3. Морева Н.П., Оленина З.К., Ясьян Ю.П., Аджиев А.Ю. Новое направление использования катализатора СГК // Химия и технология топлив и масел. 1992, №3, с. 26-27.
4. Радченко Е.Д. Цеолитсодержащие катализаторы в процессах гидрокрекинга нефтяного сырья. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981, 85с.
5. Мамедов С.Э., Мирзалиева С.Э. Новые возможности использования цеолитных катализаторов в органическом синтезе // Журнал химических проблем. 2005, №4, с.12-13.
6. Мустафаева Р.М. Исследование и разработка цеолитсодержащих каталитических систем для получения пара-винилтолуола на основе пара-ксилола и метанола // «Вопросы химии и химической технологии», УГХТУ, Украина. 2007, № 2, с.57-60.

**n-VİNİLTOLUOLUN ALINMASI MƏQSƏDİ İLƏ n-KSİLÖLÜN
METANOLLA ALKİLLƏŞDİRİLMƏSİ REAKSİYASI ÜÇÜN
KATALİZATORUN SEÇİLMƏSİ**

R.M.MUSTAFAYEVA

XÜLASƏ

n-Viniltoluolda n-ksilolun metanolla alkiləşdirilməsi reaksiyasının maksimal aktivliyini təmin etmək üçün rubidium və sezium tərkibli katalizatorların sintezinin optimal şəraiti seçilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, katalizatorun maksimal aktivliyi ondakı turş və əsas mərkəzlərinin müəyyən nisbətdə olmasından asılıdır; bu nisbətin dəyişməsi tədqiq olunan reaksiyada katalizatorun aktivliyini və selektivliyini azaldır.

**CHOISE OF CATALYSTS FOR ALCYLATION REACTION OF P-XYLENE
WITH METHANOL TO GET P-VINYLTOLUENE**

R.M.MUSTAFAEVA

SUMMARY

Optimal conditions of synthesis of Rb and Cs containing catalysts are chosen to provide maximum activity of alcylation reactions of p-xylene with methanol in p-vinytoluene. The maximum activity of catalysts depends on the presence of the definite ratio of acidic and basic centers in it. The variation of this ratio decreases the activity and selectivity of the catalyst in the studied reactions.