

УДК 544.47:547.261:547.533:547.538.141:547.534.1

Ю.Г. Волошина, В.В. Іваненко, Л.К. Патриляк, О.П. Пертко,
К.І. Патриляк, А.В. Яковенко**АЛКІЛУВАННЯ ТОЛУОЛУ МЕТАНОЛОМ ДО СТИРОЛУ
НА МОДИФІКОВАНОМУ ЛУЖНИМИ МЕТАЛАМИ ЦЕОЛІТІ X***Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії Національної академії наук України
вул. Мурманська, 1, Київ, 02660, Україна, E-mail: vljjj@mail.ru*

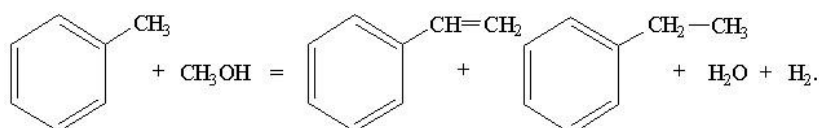
Встановлено, що серед лужних йонообмінних форм цеоліту X найселективнішими в алкілюванні толуолу метанолом до стиролу є натрійова і калійова форми. Подальшого підвищення селективності досягнуто імпрегнуванням зразків KX, RbX і CsX нітратом цезію. Закономірності зміни селективності пояснено зміною співвідношення основних і кислотних характеристик каталізатора. Зроблено висновок, що у вивченій реакції основна функція каталізатора визначається додатково внесеними імпрегнуванням сполуками цезію, тоді як природа йонообмінних катіонів впливає перш за все на кислотну складову активності.

Ключові слова: цеоліт X, основні центри, кислотні центри, толуол, метанол, алкілювання, стирол

ВСТУП

Основним способом промислового одержання стиролу є двостадійний каталітичний процес алкілювання бензену етиленом з подальшим дегідуванням утвореного етилбензену. Цей метод забезпечує більше 90 % світового виробництва стиролу. Через високу вартість сировинних компонентів і

високі експлуатаційні витрати – останнє стосується переважно стадії високотемпературного дегідування етилбензену – собівартість продукowanego таким способом стиролу є надто високою. Тому привабливою виглядає заміна даної технології одностадійною, що базується на реакції алкілювання толуолу метанолом у метильну групу на основних каталізаторах:



Ця реакція, відкрита Ю.М. Сидоренком та ін. [1, 2], реалізується на лужних цеолітах за м'якших умов із застосуванням значно дешевших сировинних компонентів. Однак за станом розробки на сьогодні одностадійна технологія не може конкурувати з традиційним процесом. По-перше, селективність за цільовими продуктами – стиролом і етилбенzenом – є низькою, оскільки утворюється багато малоцінних побічних, в основному газоподібних, продуктів. По-друге, між самими цільовими продуктами існує конкуренція: стирол, який за прийнятим в літературі механізмом [1–3] є первинним продуктом конденсації толуолу й метанолу, тою чи іншою мірою гідрується до етилбензену; останній же,

згідно з літературними даними [4], може утворюватись також у результаті прямої дегідроконденсації толуолу та метанолу. І те, і інше знижує селективність за стиролом.

Мета даної роботи – вивчення впливу модифікування цеоліту X лужними металами на його селективність в алкілюванні толуолу метанолом до стиролу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В ролі каталізаторів використовували порошокподібний цеоліт NaX ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.3$) виробництва АТ “Сорбент” (Нижній Новгород, Росія, ТУ 38.102168-85) і його йонообмінні форми. Їх одержували дворазовим обміном вихідного натрію на катіони калію, рубідію або

цезію із 1 N водних розчинів відповідних нітратів (співвідношення тверда фаза : рідина (Т : Р) 1 : 5). Обміни проводили послідовно при 150 °С протягом 2 год в обертовому автоклаві із нержавіючої сталі з проміжною промивкою дистильованою водою. При цій температурі руйнується гідратна оболонка обмінних катіонів, завдяки чому зростає глибина обміну. По закінченні процедури зразок ретельно відмивали дистильованою водою до відсутності йонів NO_3^- і висушували на повітрі. Таким чином одержано зразки KX, RbX і CsX.

Частину вихідного NaX і його йонообмінних форм додатково просочували нітратом цезію. Для цього зразки дегідрували 2 год в муфельній печі при 380 °С, охолоджували в ексикаторі, відтак по краплинах додавали розраховану кількість нітрату цезію у водному розчині і висушували на повітрі. Розрахункова мольна доля цезію, внесеного імпрегнуванням, складала десяту частину вмісту компенсуючого катіона. Таким чином було синтезовано чотири зразки каталізаторів: NaX/Cs, KX/Cs, RbX/Cs і CsX/Cs.

Зразки (фракція 0.063–0.1 мм, наважка 0.1 г) тестували мікроімпульсним методом – установка на базі хроматографа "Цвет-530" з полум'яно-йонізаційним детектором і капілярною колонкою із нержавіючої сталі – у потоці газу-носія гелію під атмосферним тиском. Довжина колонки – 50 м, внутрішній діаметр – 0.25 мм. Колонка заповнена нерухомою фазою "Твін-60", яку наносили із 10 %-го розчину в хлороформі. Для активації каталізаторів температуру в реакторі піднімали зі швидкістю 3 град/хв до 500 °С і витримували при цій температурі в потоці гелію (швидкість – 30 см³/хв) 3 год. Випробування каталізаторів проводили в діапазоні 400–500 °С за швидкості подачі гелію 10 см³/хв. Реакційну суміш – мольне співвідношення толуол/метанол – 1 : 1 (суміш I) і 2 : 1 (суміш II) – подавали імпульсами по 1 мкл з уловлюванням продуктів реакції при –196 °С. Продукти аналізували при температурі в термостаті колонки 75 °С, швидкості подачі водню і повітря через детектор 30 і 300 см³/хв відповідно і витратах гелію 75 см³/хв.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На суміші I ступінь перетворення в розрахунку на пропущену сировину (загальна конверсія) не перевищує 10 % за масою (рис. 1 *a-I*). Сам же метанол конвертує на

92–99 % при 400 °С і на 100 % при 475 °С (рис. 1 *б-I*). Активність каталізаторів у перетворенні метанолу зростає в ряду CsX < RbX < KX < NaX, тобто зі збільшенням електронегативності обмінного катіона. У такому ж порядку, за винятком зразка CsX, зростає і селективність утворення продуктів алкілування толуолу по метильній групі (рис. 2 *a-I*), не перевершуючи значення 20 %. Попри лужний характер каталізаторів, реакція за досліджуваних умов значною мірою йде також шляхом алкілування толуолу по бензеновому кільцю (рис. 2 *б*) – як ми вважаємо, внаслідок дуже малого часу контакту молекул реакційної суміші з активними центрами каталізатора.

Справді, оскільки цеолітні зразки вміщують певну кількість бренстедівських кислотних центрів, утворених при розкладі молекул води в силовому полі катіонів [5], стає можливим протонування молекули метанолу з утворенням йона метоксонію і наступним приєднанням метильної групи до ароматичного кільця молекули толуолу [6]. Натомість, перебіг реакції у цільовому напрямку потребує попереднього дегідрування метанолу до формальдегіду, який є алкілуючим агентом у цій реакції [3]. Крім того, необхідною є складна активація толуолу – взаємодією основного центру з метильною групою з одночасною стабілізацією молекули кислотним центром по бензеновому кільцю [3]. В результаті цільова реакція не встигає реалізуватись повною мірою за умов обмеженої тривалості контакту.

Збільшення частки толуолу у реакційній суміші, завдяки сприятливішим для нього конкурентним умовам адсорбції, повинно було б запобігти нецільовому перетворенню метанолу, а отже, зіграти на користь алкілування толуолу по метильній групі. Перехід до суміші II спричинив, у цілому, зниження загальної конверсії (рис. 1 *a-II*), але якісно не змінив закономірностей алкілування – селективність за стиролом та етилбенzenом неістотно зросла лише для зразків NaX і KX (рис. 2 *a-II*). На нашу думку, це пояснюється недостатньою для побічних перетворень метанолу силою основних центрів йонообмінних каталізаторів.

Разом з тим, в результаті розведення реакційної суміші толуолом спостерігається інтенсифікація перетворення метанолу: для всіх зразків, за винятком CsX, воно сягає

99–100 мас. % уже при 400 °С. Цей факт, на перший погляд, є дещо несподіваним, але

насправді він лише підтверджує цільовий напрямок витрати цього реагента.

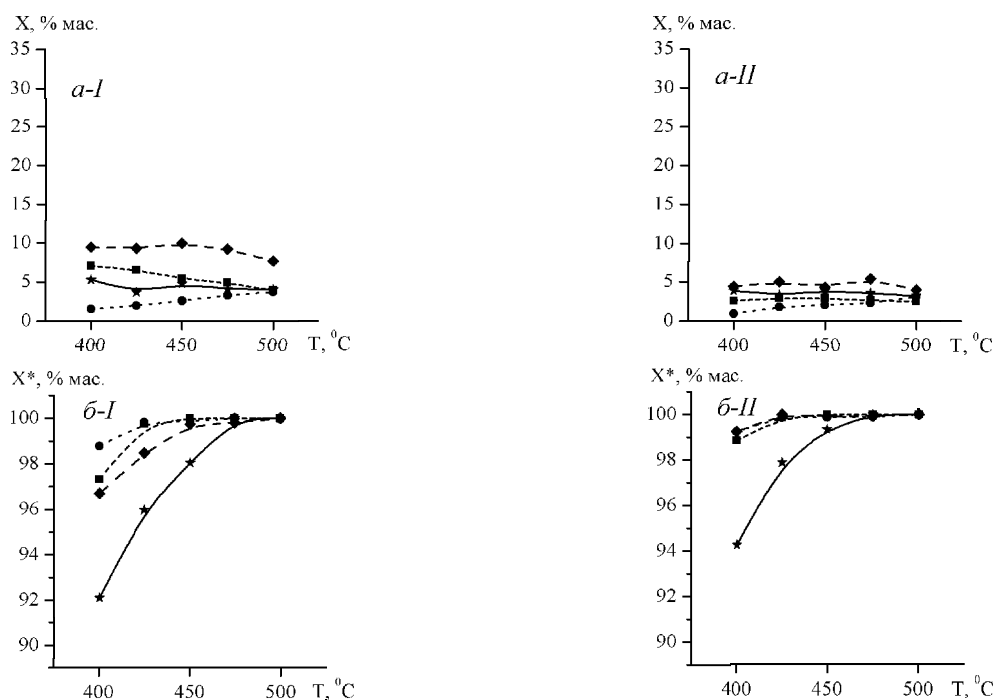


Рис. 1. Ступені перетворення реакційних сумішей I і II в цілому, X ($a-I$, $a-II$), та метанолу в них, зокрема, X^* ($b-I$, $b-II$): ● – NaX, ■ – KX, ◆ – RbX, ★ – CsX

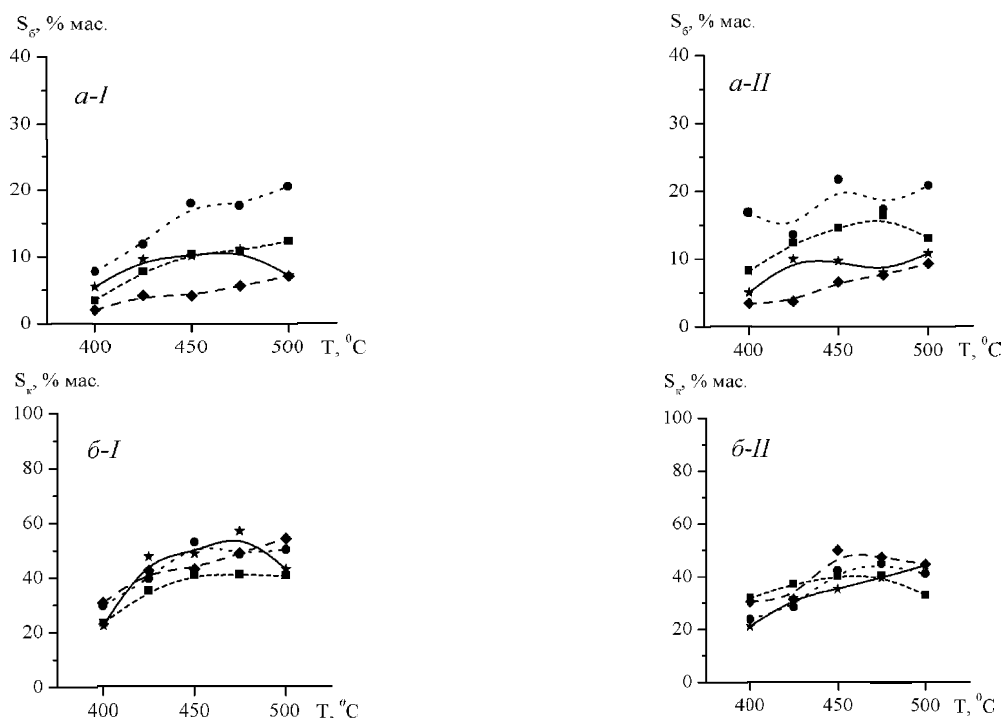


Рис. 2. Селективності алкілування за метильною групою, S_δ ($a-I$, $a-II$), і в кільце, S_ϵ ($b-I$, $b-II$), на сумішах I і II відповідно: ● – NaX, ■ – KX, ◆ – RbX, ★ – CsX

Для CsX конверсія метанолу спочатку дещо нижча – 94 мас. %, але при 475 °C вона також досягає 100 мас. %. Отже, каталізатор найсильнішої основності (з найменш електронегативним обмінним катіоном) виявився найменш активним у перетворенні метанолу.

Зразки NaX і KX з порівняно слабкими основними центрами (містять катіони найбільшої електронегативності) показали найвищу серед випробуваних каталізаторів селективність. Цей факт суперечить твердженню авторів робіт [1, 7, 8], що збільшення основності каркасних атомів кисню (основних центрів цеолітного каталізатора) веде до зростання його селективності за стиролом. Натомість, наші результати підтверджують висновок, зроблений у роботі [9], де А. Кормою з співавторами показано, що на найбільш основних Rb- і Cs-формах каталізаторів не можна одержати найвищих результатів, ймовірно через низьке співвідношення заряду і радіуса цих катіонів, а отже, їх низьку кислотність – кислотна складова активного центру відповідає за стабілізацію адсорбованої в порах цеоліту молекули толуолу, що є необхідною умовою перебігу реакції у цільовому напрямку [3]. Таким чином, можна стверджувати, що

природа йонообмінних катіонів перш за все впливає на кислотну складову активного центра каталізатора алкілювання. Вплив на основність цеолітної ґратки не є визначальним.

Згідно з літературними даними, введення у цеолітну матрицю сполук цезію (наприклад, через його карбонат [7, 10]) сприяє збільшенню виходу стиролу й етилбензену. З іншого боку, сильноосновний характер інкорпорованих частинок карбонату цезію (або продуктів його розкладу) є причиною глибокого перетворення значної кількості метанолу до оксиду вуглецю, тобто зниження селективності цільового алкілювання.

Застосування нами іншої сполуки – нітрату цезію – показало, що додаткова модифікація ним йонообмінних форм цеоліту X суттєво впливає на результати алкілювання (рис. 3, 4). Так, загальна конверсія зростає з 5–10 до 7–22 мас. %, а у випадку каталізатора RbX/Cs – навіть до 35 мас. % (суміш I, рис. 3 *a-I*). Лише зразок KX/Cs демонструє дещо нижчий показник. Аналогічний вплив спостерігається і для конверсії метанолу (рис. 3 *б-I*): при переході від KX до KX/Cs активність спадає від 97 до 89 % при 400 °C, а повна конверсія досягається лише при 500 °C.

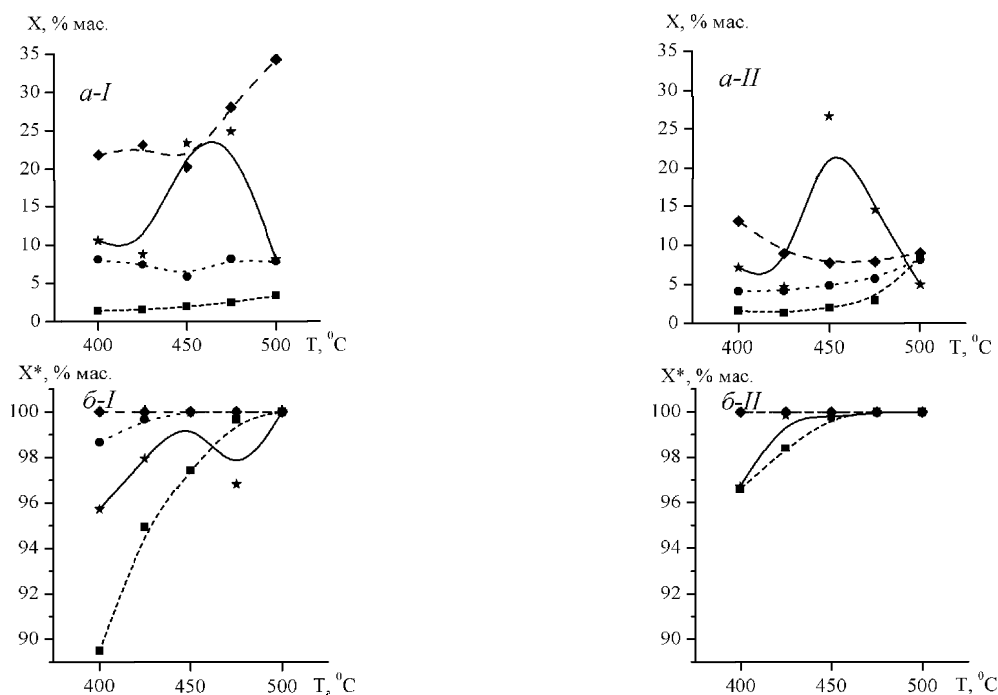


Рис. 3. Ступені перетворення реакційних сумішей I і II в цілому, X (*a-I*, *a-II*), та метанолу в них, зокрема, X* (*б-I*, *б-II*): ● – NaX/Cs, ■ – KX/Cs, ◆ – RbX/Cs, ★ – CsX/Cs

У конверсії метанолу активність імпрегнованих каталізаторів, на відміну від активності йонообмінних форм, є найвищою у випадку Cs- і Rb-форм. Беручи до уваги низьке співвідношення толуол:метанол у реакційній суміші I і зниження селективності за ароматичними продуктами на цих каталізаторах (рис. 4 *a-I*, *b-I*), можна зробити висновок про інтенсифікацію розкладу метанолу на сильних основних центрах, які виникли при імпрегнуванні нітратом цезію.

При переході на біднішу метанолом суміш II, з одного боку, як і у випадку йонообмінних форм каталізаторів, спостерігається зниження загальної конверсії (рис. 3 *a-II*) та інтенсифікація конверсії метанолу (рис. 3 *b-II*). Але, з іншого боку, зростає селективність за стиролом і етилбенzenом імпрегнованих нітратом цезію зразків, за винятком зразка NaX/Cs (рис. 4 *a-II*).

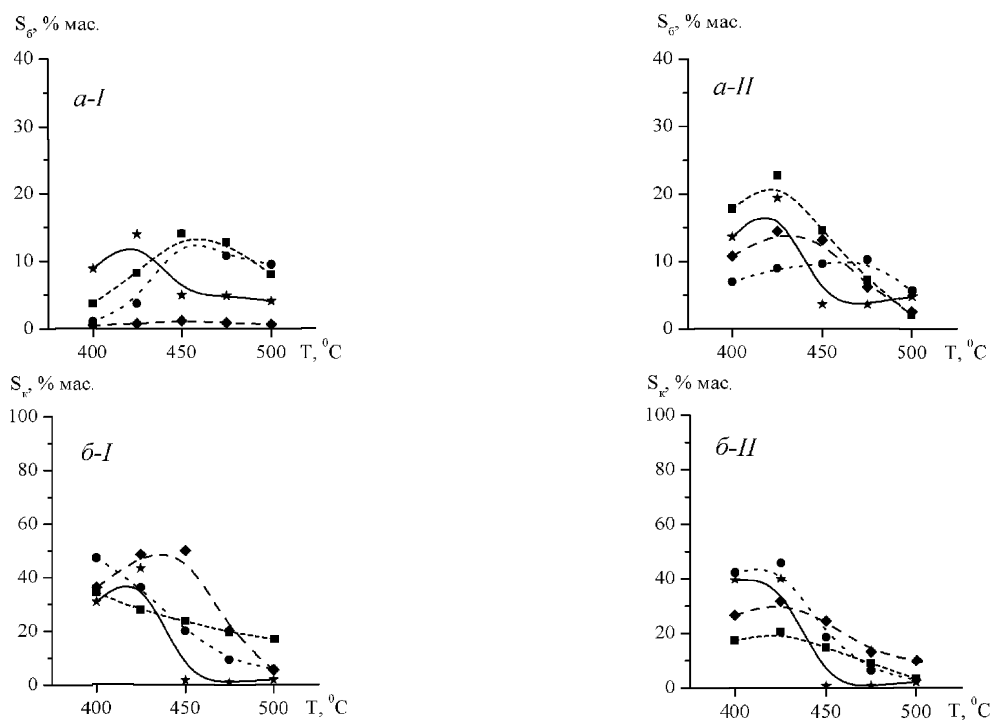


Рис. 4. Селективності алкілування по метильній групі S_6 (*a-I*, *a-II*) і по кільцю S_κ (*b-I*, *b-II*) на сумішах I і II відповідно: ● – NaX/Cs, ■ – KX/Cs, ◆ – RbX/Cs, ★ – CsX/Cs

Закономірності зміни селективності можуть бути пов'язані зі зміною співвідношення кількості основних і кислотних центрів внаслідок імпрегнування. При цьому надмірне зростання числа сильноосновних центрів в NaX/Cs може бути спричинене більшою доступністю його пористої структури для молекул нітрату цезію завдяки найменшому серед досліджених нами катіонів розміру катіона натрію.

ВИСНОВКИ

Реакція алкілування толуолу метанолом у метильну групу вимагає надзвичайно тонкого регулювання як сили кислотності й основності каталізатора, так і співвідношення кількості

центрів обох типів. Недостатня кількість основних центрів буде сприяти переважному перебігу реакції за кислотним механізмом, тобто алкілуванню в кільце. Надмірна ж їх сила – інтенсифікувати газифікацію метанолу. Найкращий баланс між силою основних та кислотних центрів та оптимальне їх кількісне співвідношення досягнуто на калійовій формі цеоліту X, імпрегнованій нітратом цезію. Визначальна роль у формуванні основної функції каталізатора належить додатково внесеним сполукам цезію, а природа йонообмінних катіонів впливає, перш за все, на кислотну складову активності.

Алкилирование толуола метанолом до стирола на модифицированном щелочными металлами цеолите X

Ю.Г. Волошина, В.В. Иваненко, Л.К. Патриляк, А.П. Пертко, К.И. Патриляк, А.В. Яковенко

*Институт биоорганической химии и нефтехимии Национальной академии наук Украины
ул. Мурманская, 1, Киев, 02660, Украина, vljjj@mail.ru*

Установлено, что среди щелочных форм цеолита X наиболее селективными в алкилировании толуола метанолом до стирола являются натриевая и калиевая формы. Дальнейшее повышение селективности достигнуто импрегнированием образцов KX, RbX и CsX нитратом цезия. Закономерности изменения селективности объяснены изменением соотношения основных и кислотных характеристик катализатора. Сделан вывод о том, что в изученной реакции основная функция катализатора определяется дополнительно внесенными импрегнированием соединениями цезия, а природа ионообменных катионов влияет, прежде всего, на кислотную составляющую активности.

Ключевые слова: *цеолит X, основные центры, кислотные центры, толуол, метанол, алкилирование, стирол*

Toluene with methanol alkylation toward styrene on zeolite X modified with alkaline metals

Yu.G. Voloshyna, V.V. Ivanenko, L.K. Patrylak, O.P. Pertko, K.I. Patrylak, A.V. Yakovenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
1 Murmanska Str., Kyiv, 02660, Ukraine, vljjj@mail.ru*

Na- and K-forms of zeolite X have been determined to be the most selective in toluene with methanol alkylation toward styrene. It has been shown that KX, RbX i CsX impregnated with cesium nitrate as opposed to the sample NaX leads to improvement in the aim reaction selectivity. The selectivity changing is explained by altering the ratio of catalyst acid and base characteristics. It is concluded that catalyst' basic function in the reaction studied is defined by additional cesium compounds, while the nature of ion-exchange cations determines primarily the acid is component of activity.

Keywords: *zeolite X, basic sites, acid sites, toluene, methanol, alkylation, styrene*

ЛІТЕРАТУРА

1. Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н., Гутьря В.С. и др. Конденсация толуола и метанола на синтетическом цеолите, содержащем ионообменные катионы щелочного металла // Докл. АН СССР. – 1967. – Т. 173, № 1. – С. 133–135.
2. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортъишевский В.А. Алкилирование на цеолитах. – Киев: Наукова думка, 1991. – 176 с.
3. Itoh H., Miyamoto A., Murakami Yu. Mechanism of the side-chain alkylation of toluene with methanol // J. Catal. – 1980. – V. 64, N 1/2. – P. 284–294.
4. Manivannan R., Pandurangan A. Formation of ethyl benzene and styrene by side chain methylation of toluene over calcined LDHs // Applied Clay Science. – 2009. – V. 44. – P. 137–143.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1976. – 786 с.

6. *Breen J.P., Burch R., Kulkarni M. et al.* Improved selectivity in the toluene alkylation reaction through understanding and optimising the process variables // *Appl. Catalysis. A.* – 2007. – V. 316. – P. 53–60.
7. Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Стрижак П.Е. и др. Влияние ионообменного и импрегнационного модифицирования цеолита X на каталитические свойства в алкилировании толуола метанолом // *Теорет. эксперим. химия* – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 33–38.
8. *Borgna A., Magni S.I., Sepulveda J. et al.* Side-chain alkylation of toluene with methanol on Cs-exchanged NaY zeolites: effect of Cs loading // *Catal. Lett.* – 2005. – V. 102, N 1–2. – P. 15–21.
9. *Serra J.M., Corma A., Ferrusseng D. et al.* Styrene from toluene by combinatorial catalysis // *Catalysis Today.* – 2003. – V. 81, N 3. – P. 425–436.
10. *Столярчук И.Л., Долгих Л.Ю., Стрижак П.Е. и др.* Алкилирование толуола метанолом в боковую цепь на Cs-содержащих цеолитных и углеродных катализаторах // *Катализ в химической и нефтехимической промышленности.* – 2007. – № 5. – С. 3–11.

Надійшла 21.01.2014, прийнята 02.04.2014