

Винахід відноситься до області виробництва каталізаторів, конкретно до каталізатора на основі цеолітів, який може бути використаний у нафтохімічній та нафтопереробній промисловості для процесу алкілювання толуолу метанолом в бічний ланцюг з метою синтезу стиролу та етилбензолу.

Для каталітичного алкілювання толуолу в бічний ланцюг відомі такі каталізатори, як іонообмінні форми цеоліту **NaX**, які містять у своєму складі різні модифікуючі елементи. В авторському свідоцтві СРСР №188958 описаний каталізатор, одержаний іонним обміном цеоліту на іони **K⁺, Rb⁺** або **Cs⁺** з розчинів нітратів цих металів при 20°C.

Відомі каталізатори, одержані модифікацією **NaX** калієм, рубідієм або цезієм з добавками фосфору і/або бору (Патент США №4115424), а також цезію та фосфору, марганцю, заліза, міді або цинку (Патент США №4499317), цезію та літію, церію, хрому або срібла (Патент США №4499318). Недоліками цих каталізаторів є низькі виходи продуктів, а також необхідність введення модифікуючих добавок складного складу.

Найбільш близький до запропонованого каталізатор описаний у статті (J. Catal., 1972, v.26, №3, p.303). Цей каталізатор, одержаний обробкою цеоліту **NaX** розчинами солей калію, рубідію або цезію при температурах не вище 90°C. Найефективніший зразок має склад, відповідний формулі **Rb_{1,4}Na_{0,6}Al₂Si_{2,5}O₉**. Недоліком цього каталізатора є низькі конверсія толуолу і виходи продуктів, а також невелика селективність по стиролу.

Задачею представленого винаходу є розробка доступного каталізатора алкілювання толуолу метанолом з підвищеною активністю та селективністю.

Поставлена задача досягається введенням у цеоліт **NaX** калію, рубідію і/або цезію в гідротермальних умовах, одержаний каталізатор містить катіони вказаних металів у кількості 75 - 99% від обмінної місткості цеоліту.

Для одержання каталізатора використовують цеоліт **NaX** з співвідношенням **SiO₂/Al₂O₃ = 2-3**. Цеоліт обробляють в автоклаві розчином нітрату або хлориду відповідного металу на протязі 2 - х годин при температурі 140 - 215°C. Потім іонообмінну форму цеоліту фільтрують і промивають дистильованою водою. Обробку повторюють 3 - 4 рази, після чого цеоліт сушать на повітрі на протязі 48 годин. В процесі іонного обміну частина іонів **Na⁺** заміщується на іони **K⁺, Rb⁺** і/або **Cs⁺**.

Фізико-хімічні дослідження методом ЯМР-спектроскопії (спектрометр фірми "Bruker" марки СХР) показали, що координація атомів алюмінію в структурі цеолітів типу **X** в процесі іонного обміну не змінюється. Це підтверджує незмінність кристалічної структури.

Сутність запропонованого винаходу пояснюється наступними прикладами.

Приклад 1. В автоклав з нержавіючої сталі об'ємом 0,5л загрузають 30г повітряно-сухого цеоліту **NaX** виробництва ВНІІНП з співвідношенням **SiO₂/Al₂O₃ ≈ 2.77** і додають

250мл розчину, який містить 13,74г **KNO₃**. Автоклав герметизують і вміщують у піч. Іонний обмін проводять при **T=140°C** і швидкості обертання автоклаву 12 обертів за хвилину на протязі 2 - х годин. Після закінчення іонного обміну автоклав охолоджують до кімнатної температури, цеоліт фільтрують і промивають дистильованою водою (до негативної реакції на **NO₃⁻**). Процес повторюють ще два рази. Після модифікації зразок сушать на повітрі 48 годин.

Кількість введенного калію визначають по кількості заміщеного натрію в фільтраті, яку знаходять методом полум'яної фотометрії. За даними аналізу одержаний каталізатор має склад **K_{1,92}Na_{0,08}Al₂Si_{2,77}O_{9,54}**.

Приклад 2. В автоклав з нержавіючої сталі об'ємом 0,5л загрузають 30г повітряно-сухого цеоліту **NaX** виробництва ВНІІНП з співвідношенням **SiO₂/Al₂O₃ ≈ 2.77** і додають 250мл розчину, який містить 26,49г **CsNO₃**. Автоклав герметизують і вміщують у піч. Іонний обмін проводять при 140°C і швидкості обертання автоклаву 12 обертів за хвилину на протязі 2 - х годин. Після закінчення іонного обміну автоклав охолоджують до кімнатної температури, цеоліт фільтрують і промивають дистильованою водою. Процес повторюють ще два рази. Після модифікації зразок сушать на повітрі 48 годин.

За даними аналізу одержаний каталізатор має склад **Cs_{1,7}Na_{0,3}Al₂Si_{2,77}O_{9,54}**.

Приклад 3. В автоклав з нержавіючої сталі об'ємом 0,5л загрузають 30г повітряно-сухого цеоліту **NaX** виробництва ВО "Ішимбайнефтеоргсинтез" з співвідношенням **SiO₂/Al₂O₃ = 2,8** і додають 250мл розчину, який містить 16,50г **RbCl**. Автоклав герметизують і вміщують у піч. Іонний обмін проводять при 140°C і швидкості обертання автоклаву 12 обертів за хвилину на протязі 2 - х годин. Після закінчення іонного обміну автоклав охолоджують до кімнатної температури, цеоліт фільтрують і промивають дистильованою водою. Процес повторюють ще два рази. Після модифікації зразок сушать на повітрі 48 годин.

За даними аналізу одержаний каталізатор має склад: **Rb_{1,84}Na_{0,16}Al₂Si_{2,8}O_{9,6}**.

Приклад 4. В автоклав з нержавіючої сталі об'ємом 0,5л загрузають 30г повітряно-сухого цеоліту **NaX** виробництва "Ішимбайнефтеоргсинтез" з співвідношенням **SiO₂/Al₂O₃ = 2,8** і додають 250мл розчину, який містить 18,40г **CsCl**. Автоклав герметизують і вміщують у піч. Іонний обмін проводять при 140°C і швидкості обертання автоклаву 12 обертів за хвилину на протязі 2 - х годин. Після закінчення іонного обміну автоклав охолоджують до кімнатної температури, цеоліт фільтрують і промивають дистильованою водою. Процес повторюють ще два рази. Після модифікації зразок сушать на повітрі 48 годин.

За даними аналізу одержаний каталізатор має склад: **Cs_{1,75}Na_{0,25}Al₂Si_{2,8}O_{9,6}**.

Для порівняння каталітичних властивостей одержаного каталізатора з відомим проведені випробування в реакції алкілювання толуолу

метанолом. Досліди проводили на установці проточного типу з стаціонарним шаром каталізатора. Температура реакції 380 - 440°C.

Алкілат аналізували методом газорідної хроматографії на приладі "Chrom-5". Довжина колонки - 3,5м, внутрішній діаметр - 3мм. Як нерухому фазу використовували Карбовакс 1500, нанесений на Хроматон W з зерненням 0,2 - 0,3мм у кількості 5ваг.%. Умови аналізу: газ-носії -

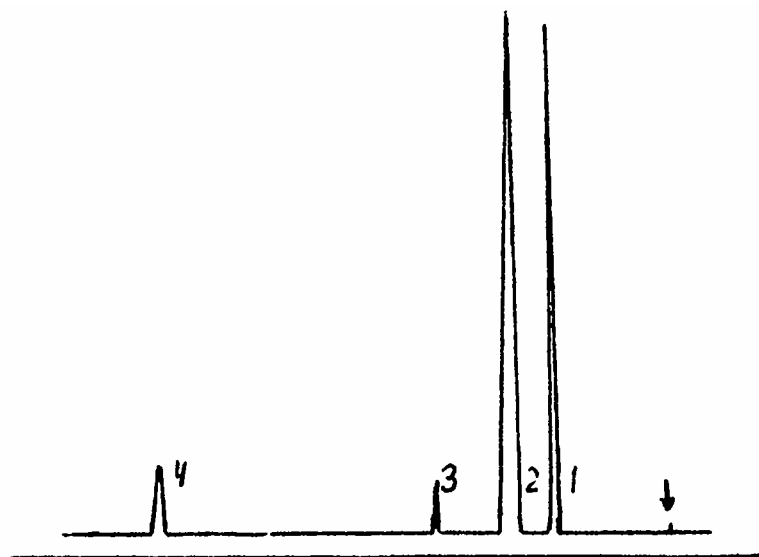
гелій ($v = 45 \frac{\text{мл}}{\text{хв}}$), температура колонки - 64°C, детектор - полум'яно-іонізаційний). Ідентифікацію компонентів проводили методом введення індивідуальних речовин.

Ідентифікація компонентів алкілату представлена в табл.1.

На кресленні (фіг.) наведений графік хроматограми алкілату, одержаного на каталізаторі $\text{Cs}_{1,7}\text{Na}_{0,3}\text{Al}_2\text{Si}_{2,77}\text{O}_{9,54}$, де позначено: 1 - метанол, 2 - толуол, 3 - етилбензол, 4 - стирол.

В табл.2 приведені результати випробувань каталізаторів алкілування толуолу метанолом.

З таблиці видно, що одержані каталізатори мають більш високі показники (активність і/або селективність) у порівнянні з відомим. Так, для всіх пропонованих зразків співвідношення стирол/етилбензол значно перевищує 1, тоді як з використанням відомого етилбензол є переважаючим компонентом. Конверсія реагентів також вища.



Фіг.

Таблиця 1

№ п/п	Компонент	Відносний час утримування
1	Метанол	0,75
2	Толуол	1,00
3	Етилбензол	1,53
4	Стирол	3,40

Таблиця 2

№ п/п	Каталізатор	Вихід, %		Співвідношення Стир./Ет.
		Стирол	Етилбензол	
1 (прототип)	$\text{Rb}_{1,4}\text{Na}_{0,6}\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_9$	4,2	6,8	0,62
2	$\text{K}_{1,92}\text{Na}_{0,08}\text{Al}_2\text{Si}_{2,77}\text{O}_{9,54}$	3,8	0,6	6,33
3	$\text{Cs}_{1,7}\text{Na}_{0,3}\text{Al}_2\text{Si}_{2,77}\text{O}_{9,54}$	16,6	7,1	2,34
4	$\text{Rb}_{1,84}\text{Na}_{0,16}\text{Al}_2\text{Si}_{2,8}\text{O}_{9,6}$	10,0	5,2	1,92
5	$\text{Cs}_{1,75}\text{Na}_{0,25}\text{Al}_2\text{Si}_{2,8}\text{O}_{9,6}$	10,2	3,3	3,09