

И. Л. ЦИТОВСКАЯ, О. В. АЛЬШУЛЕР, О. В. КРЫЛОВ

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА  
НА ЦЕОЛИТЕ  $\text{NaY}$

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 28 V 1973)

В последние годы цеолиты привлекают внимание не только в качестве катализаторов кислотно-основного типа, но и как катализаторы реакций окисления. При окислении  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  катализитическая активность цеолитов связана с наличием в них ионов некоторых переходных металлов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ag}$ ), цеолит же типа  $\text{Y}$  в  $\text{Na}^+$ -форме практически неактивен (<sup>1</sup>). Вместе с тем, в работе (<sup>2</sup>) отмечается высокая активность  $\text{NaY}$  в реакции окисления  $\text{n}$ -гексана и его изомеров. Предметом настоящей работы является окисление паров циклогексана в присутствии цеолитов типа  $\text{Y}$ , в частности некоторые особенности процесса, наблюдавшиеся при использовании в качестве катализатора натриевой формы цеолита.

Методика исследования. Большая часть опытов проводилась в установке проточного типа. Цеолиты (0,2–0,6 г) без связующего ( $d$  зерна  $\sim 0,1$ –1 мм) помещались в U-образный реактор, свободное пространство до и после слоя катализатора заполнялось дробленым кварцем. Термопара находилась в центре слоя цеолита в тонкостенном кармане или непосредственно контактировала с зернами цеолита. Скорость подачи газовой смеси ( $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{O}_2$ ) составляла 20–150 см<sup>3</sup>/мин. при концентрации паров циклогексана 2–8 об. %. Газовая смесь на входе и на выходе из реактора анализировалась хроматографически (определялись  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ).

Перед проведением опыта образцы прогревались около часа в токе кислорода при 400–420° С.

При сопоставлении данных, относящихся к окислению на цеолитах, содержащих переходные металлы, и на цеолите  $\text{NaY}$  выявилось несколько резко выраженных различий.

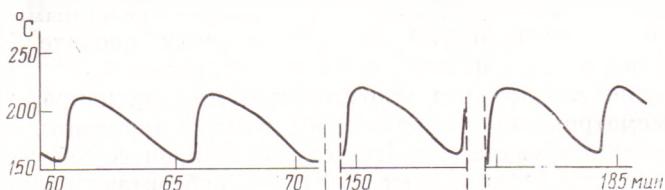


Рис. 1. Зависимость температуры катализатора от времени. Скорость газовой смеси 100 см<sup>3</sup>/мин. Концентрация циклогексана 3,6 об. %. Вес  $\text{NaY}$  300 мг

1. В случае  $\text{NaY}$  окисление  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  начинается при значительно более низких температурах (150–160° вместо, например, 240–260° для  $\text{CuY}$  в тех же условиях).

2. Цеолиты, содержащие ионы переходных металлов, по нашим данным, а также по данным работы (<sup>3</sup>) ведут реакцию в двух направлениях: в сторону глубокого окисления и в сторону окислительного дегидрирования с образованием бензола. Для  $\text{NaY}$  во всем исследованном температурном интервале бензол, если и образуется, то в ничтожных количествах и продуктами реакции является лишь  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

3. Процесс окисления при использовании  $\text{NaY}$  сопровождается интенсивным коксообразованием, что не имеет места в опытах с цеолитами, содержащими, наряду с ионом натрия, ионы переходных металлов.

4. При постоянстве скорости подачи и состава подаваемой газовой смеси, температуры печи, нагревающей реактор, термопара, помещенная в слой цеолита  $\text{NaY}$ , показывает при определенных условиях неустойчивость теплового режима, связанную с процессами, протекающими на поверхности цеолита. При этом выявились следующие закономерности: замена подачи в реактор чистого кислорода на смесь его с парами циклогексана после некоторого практически изотермического периода приводит к резкому разогреву с последующим стационарным протеканием процесса при температуре, значительно превосходящей температуру печи, нагревающей реактор. Продолжительность начального изотермического участка, так же как и величина температурного скачка зависят от условий опыта и состояния катализатора. Зависимости эти требуют уточнения, можно лишь отметить тенденцию к увеличению разогрева при повышении начальной температуры. При достаточном снижении начальной температуры устанавливается своеобразный колебательный режим с периодическим изменением температуры катализатора и состава газовой смеси на выходе из реактора. На рис. 1 представлены колебания температуры, наблюдавшиеся в течение многих часов с постоянными периодом и амплитудой. Характер колебаний также зависит от условий опыта, в частности и период и амплитуда уменьшаются при снижении скорости подачи га-

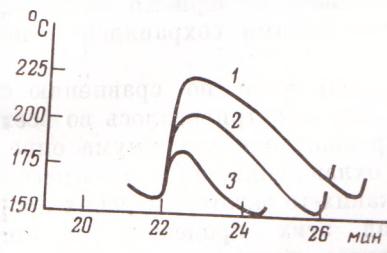


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость периода и амплитуды колебаний температуры от объемной скорости газовой смеси. 1 – 100, 2 – 70, 3 – 20  $\text{см}^3/\text{мин}$

Рис. 3. Изменение температуры (а), скорости конверсии  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (б), скорости конверсии  $\text{O}_2$  (в) и скорости образования  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  (г) в течение колебательного цикла

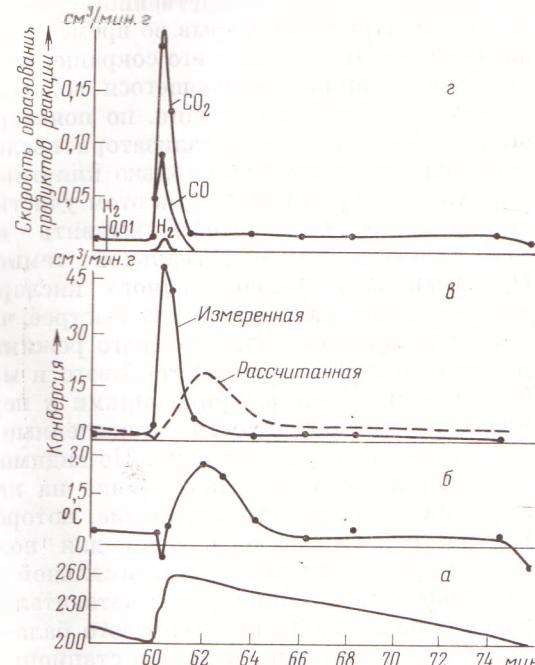


Рис. 3

зовой смеси (рис. 2). На рис. 3 периодические, самопроизвольно возникающие колебания температуры сопоставлены со скоростью конверсии циклогексана и кислорода и скоростью образования продуктов реакции –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  ( $\text{см}^3/\text{мин} \cdot \text{г цеолита}$ ).

При рассмотрении кривых рис. 3 обращает на себя внимание несовпадение максимальной конверсии циклогексана (рис. 3б) с максимальным разогревом (рис. 3а). Более того, в период разогрева цеолита конверсия  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  проходит через нулевое значение и даже становится отрицательной, т. е. концентрация циклогексана на выходе из реактора превышает кон-

центрацию в исходной смеси. Наибольшая конверсия наблюдается уже при спаде температуры. С другой стороны, максимальная скорость расходования кислорода и образования продуктов глубокого окисления, а также водорода (рис. 3 $\varepsilon$  и 2) опережает температурный максимум. На рис. 3 $\varepsilon$  пунктирная кривая построена расчетным путем и соответствует наблюдавшейся конверсии циклогексана и образованию  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  (и  $\text{H}_2\text{O}$ ). Видно, что ход этой кривой сильно отличается от хода кривой, показывающей действительное изменение конверсии кислорода на протяжении колебательного цикла.

Опережение максимума температуры максимумом расхода кислорода и образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  вряд ли можно объяснить инерционностью показаний термопары. На рис. 4 показано изменение температуры цеолита (1) и конверсии кислорода (2) (термопара без чехла)

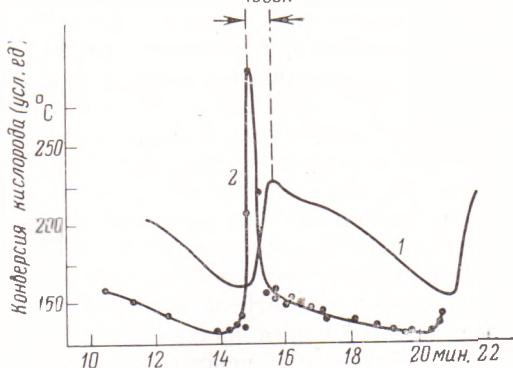
Рис. 4. Ход изменения температуры цеолита (1) и конверсии кислорода (2) (термопара без чехла)

менение температуры и расхода кислорода для опыта, в котором термопара находилась в непосредственном тесном контакте с зернами цеолита, без чехла. При этом разрыв во времени между пиками сохранялся и не наблюдалось тенденции к его сокращению.

Концентрация образующегося водорода очень мала по сравнению с другими продуктами реакции, но появление его регистрировалось во всех опытах. Температура катализатора после прохождения максимума определяется, несомненно, не только кинетикой охлаждения, но и разогревом в результате протекания и на этом участке каких-то экзотермических процессов. Для того, чтобы выявить вклад этих процессов, в момент достижения максимальной температуры подача смеси  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  и  $\text{O}_2$  заменялась подачей одного кислорода или гелия. В обоих случаях температура падала много быстрее, чем при подаче смеси.

Возникновение колебательного режима протекания реакции может определяться как условиями теплового и материального баланса, так и особенностями процесса, приводящими к периодическому изменению состояния активной поверхности. Приведенные выше данные говорят, скорее, в пользу последнего механизма. По-видимому, процесс включает в себя две чередующиеся стадии: накопление на катализаторе «горючего» материала и последующее его выгорание, которое приводит к освобождению поверхности и созданию условий для повторного накопления. Отставание максимума разогрева от максимальной конверсии кислорода указывает, что ускорение реакции носит автокатализический характер и не имеет в своей основе нарушения теплового баланса, приводящего к «взрыву». Зависимость положения верхнего стационарного уровня температуры от начального ее значения также не согласуется с хорошо известным для ряда процессов переходом их в диффузионный режим (<sup>4, 5</sup>). О решающей роли углеродсодержащих поверхностных соединений говорят и результаты опытов по окислению  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  в импульсном хроматографическом режиме: в этих условиях не происходило зауглероживания поверхности, и, по-видимому, именно поэтому  $\text{Na}$ -цеолит проявлял ничтожную активность даже при  $380-400^\circ$ .

Отметим, что сомнения в чисто тепловой природе возникновения колебательного режима в каталитической реакции высказывается и авторами работы (<sup>6</sup>), наблюдавшими такой режим для случая окисления  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  на нанесенных Pt-катализаторах.



Еще нет достаточных данных, чтобы составить ясное представление о природе активных форм, периодически накапливающихся на поверхности Na-цеолита: какова здесь роль выделяющегося водорода, адсорбции циклогексана, взаимодействия ионов натрия с отлагающимся на поверхности коксом с образованием активных комплексов и т. д., не исключена также возможность гомогенного продолжения реакции. Однако, какова бы ни была природа этих образований, присутствие в цеолите ионов переходных металлов, по-видимому, препятствует накоплению их в достаточной концентрации и процесс окисления на цеолитах, содержащих такие металлы, протекает по принципиально иному механизму.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
3 V 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. З. Рогинский, О. В. Альтшuler и др., ДАН, 196, 872 (1971). <sup>2</sup> А. Л. Агудо, Ф. Р. Бедок, Ф. С. Стоун, Тр. IV Международн. конгресса по катализу, 2, 169 (1970). <sup>3</sup> J. Mochida, T. Jitsumatsu et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2595 (1971). <sup>4</sup> Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М., 1967; О. М. Тодес, Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, ОХН, 47, 275 (1946). <sup>5</sup> H. Bensch, P. Fieguth, E. Wicke, Chem. React. Eng. I Intern. Symp. Washington, D. C. 1970, Washington, 1972, p. 615.