

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

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТЕ NaY

(Представлено академиком В. П. 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 H_2 , CO, NH_3 , C_2H_4 каталитическая активность цеолитов связана с наличием в них ионов некоторых переходных металлов (Cu, Fe, Ag), цеолит же типа Y в Na^+ -форме практически неактивен ⁽¹⁾. Вместе с тем, в работе ⁽²⁾ отмечается высокая активность NaY в реакции окисления *n*-гексана и его изомеров. Предметом настоящей работы является окисление паров циклогексана в присутствии цеолитов типа Y, в частности некоторые особенности процесса, наблюдавшиеся при использовании в качестве катализатора натрневой формы цеолита.

Методика исследования. Большая часть опытов проводилась в установке проточного типа. Цеолиты (0,2–0,6 г) без связующего (*d* зерна ~0,1–1 мм) помещались в U-образный реактор, свободное пространство до и после слоя катализатора заполнялось дробленным кварцем. Термопара находилась в центре слоя цеолита в тонкостенном кармане или непосредственно контактировала с зернами цеолита. Скорость подачи газовой смеси ($C_6H_{12}+O_2$) составляла 20–150 см³/мин. при концентрации паров циклогексана 2–8 об.%. Газовая смесь на входе и на выходе из реактора анализировалась хроматографически (определялись C_6H_{12} , C_6H_6 , CO₂, CO, H₂, O₂).

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 NaY выявилось несколько резко выраженных различий.

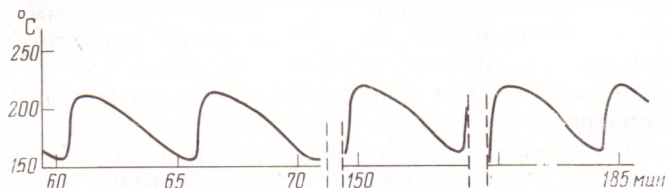


Рис. 1. Зависимость температуры катализатора от времени. Скорость газовой смеси 100 см³/мин. Концентрация циклогексана 3,6 об.%. Вес NaY 300 мг

1. В случае NaY окисление C_6H_{12} начинается при значительно более низких температурах (150–160° вместо, например, 240–260° для CuY в тех же условиях).

2. Цеолиты, содержащие ионы переходных металлов, по нашим данным, а также по данным работы ⁽³⁾ ведут реакцию в двух направлениях: в сторону глубокого окисления и в сторону окислительного дегидрирования с образованием бензола. Для NaY во всем исследованном температурном интервале бензол, если и образуется, то в ничтожных количествах и продуктами реакции является лишь CO₂, CO, H₂O.

3. Процесс окисления при использовании 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 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-

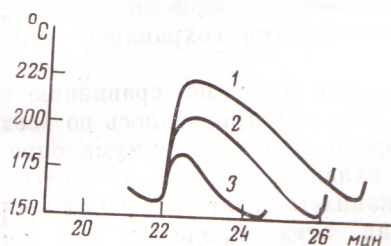


Рис. 2

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 C_6H_{12} (б), скорости конверсии O_2 (в) и скорости образования CO_2 , CO , H_2 (г) в течение колебательного цикла

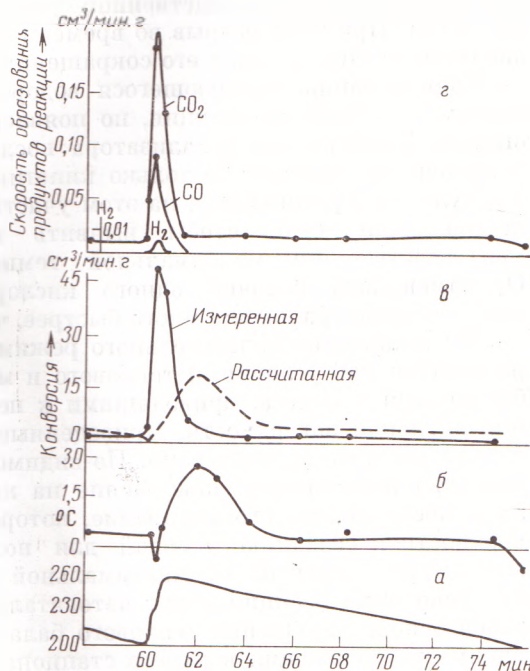


Рис. 3

зовой смеси (рис. 2). На рис. 3 периодические, самопроизвольно возникающие колебания температуры сопоставлены со скоростью конверсии циклогексана и кислорода и скоростью образования продуктов реакции — CO_2 , CO , 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 C_6H_{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. 3в и г) опережает температурный максимум. На рис. 3в пунктирная кривая построена расчетным путем и соответствует наблюдавшейся конверсии циклогексана и образованию CO_2 , CO (и H_2O). 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 CO_2 и CO вряд ли можно объяснить инерционностью показаний термопары. На рис. 4 показано изменение температуры и расхода кислорода для опыта, в котором термопара находилась в непосредственном тесном контакте с зернами цеолита, без чехла.

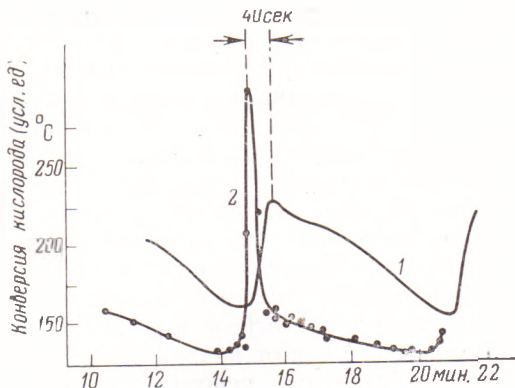


Рис. 4. Ход изменения температуры цеолита (1) и конверсии кислорода (2) (термопара без чехла)

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 автокаталитический 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 (⁴, ⁵). О решающей роли углеродсодержащих поверхностных соединений говорят и результаты опытов по окислению C_6H_{12} в импульсном хроматографическом режиме: в этих условиях не происходило зауглероживания поверхности, и, по-видимому, именно поэтому Na-цеолит проявлял ничтожную активность даже при 380–400°.

Отметим, что сомнения в чисто тепловой природе возникновения колебательного режима в каталитической реакции высказываются и авторами работы (⁶), наблюдавшими такой режим для случая окисления CO и H_2 на нанесенных Pt-катализаторах.

Еще нет достаточных данных, чтобы составить ясное представление о природе активных форм, периодически накапливающихся на поверхности На-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

- ¹ С. З. Рогинский, О. В. Альтшулер и др., ДАН, 196, 872 (1971). ² А. Л. Агудо, Ф. Р. Бедкок, Ф. С. Стоун, Тр. IV Международн. конгресса по катализу, 2, 169 (1970). ³ J. Mochida, T. Jitsumatsu et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2595 (1971). ⁴ 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). ⁵ H. Bensch, P. Fieguth, E. Wicke, Chem. React. Eng. I Intern. Symp. Washington, D. C. 1970, Washington, 1972, p. 615.