

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11

НОЯБРЬ — 1981 г.

ТОМ I

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.128.3

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

Тагиев Д. Б., Миначев Х. М.

Дан обзор экспериментальных данных о катализитических свойствах цеолитов в реакциях окисления и окислительного дегидрирования алифатических, нафтеновых, алкилароматических углеводородов, а также неорганических и органических молекул, содержащих гетероатомы. Отмечено существенное влияние структуры цеолита, природы и концентрации ионообменных катионов, валентного состояния переходных металлов на активность и селективность катализаторов, а также на направление окислительного превращения углеводородов. На основе данных ЭПР, ИК-спектроскопии и термодесорбции рассмотрены особенности взаимодействия молекулярного кислорода и окисляемых соединений с различными цеолитами. Показано, что путем варьирования структуры и состава цеолита можно реализовать различные направления превращения углеводородов с получением нужных целевых продуктов, что указывает на перспективность цеолитов в окислительном катализе.

Библиография — 188 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1929
II. Окисление алифатических углеводородов	1930
III. Окислительные превращения нафтенов	1936
IV. Окислительное дегидрирование алкилароматических углеводородов	1945
V. Окисление неорганических соединений	1948
VI. Окисление кислород- и серусодержащих соединений	1950
VII. Заключение	1952

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что цеолиты представляют собой соли твердых алюмокремневых кислот, характеризующиеся определенной структурой кристаллической решетки и относящиеся к катализаторам кислотного типа. Поэтому со времени появления первых сообщений о высокой катализитической активности цеолитов [1—3] основное внимание исследователей было направлено на изучение кислотных и катализитических свойств цеолитов в реакциях кислотно-основного типа (креминг, изомеризация, алкилирование и т. д.). На основе цеолитов, содержащих металлы VIII группы, разработаны эффективные бифункциональные катализаторы.

Среди многочисленных реакций углеводородов, катализируемых цеолитами, одной из наименее изученных является окислительное превращение углеводородов. Учитывая, что в опубликованных обзорах и монографиях [4—22] по цеолитам этому вопросу не уделено достаточного внимания, в настоящем обзоре рассматриваются некоторые вопросы окисления алифатических, нафтеновых и алкилароматических углеводородов, а также H_2 , CO , NH_3 , H_2S и спиртов в присутствии цеолитов различного состава и структуры.

II. ОКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Несмотря на то, что уже в 1961 г. появились первые сообщения об окислении этилена [23] и H_2S [24] на цеолитах, подробные исследования в этой области начались значительно позже. В работах [25, 26] исследовано глубокое окисление метана на цеолитах типа X, содержащих катионы различных переходных металлов. Показано, что на иридий-, родий- и палладийсодержащих цеолитах реакция имеет первый порядок по метану и нулевой по кислороду [25]. В случае Pt-содержащего цеолита X реакция имеет отрицательный порядок по кислороду, что может быть обусловлено конкурентной адсорбцией метана и кислорода. В работе [26] отмечается корреляция между активностью цеолита и координационным числом катиона переходного металла. Энергия активации реакции на Pd-содержащих цеолитах типа X, полученных методами пропитки и ионного обмена, составляет 50 и 88 ккал/моль соответственно, что указывает на отличие катализитических свойств металлического палладия и катионов палладия в цеолите в реакции глубокого окисления метана.

Окисление этилена на цеолитах типа Y, содержащих катионы переходных металлов, изучено в работах [27, 28]. На всех исследованных образцах протекает глубокое окисление этилена с образованием CO_2 и H_2O . Наиболее активными катализаторами являются $Cu(II)Y$ и $Cr(III)Y$, а наименее активными — $Ni(II)Y$ и $Mn(II)Y$, которые по своей активности мало отличаются от исходного цеолита NaY . Для выяснения возможности участия атомов кислорода самих катализаторов в реакции цеолиты сначала обрабатывались кислородом; затем подавался этилен рядом последовательных импульсов. Появление на хроматограммах пиков продуктов реакции свидетельствует о наличии в цеолите активного кислорода. Запас реакционноспособного кислорода зависит от природы ионообменного катиона. Для наименее активных образцов $Ni(II)Y$ и $Mn(II)Y$ на хроматограммах не обнаруживается заметных количеств продуктов реакции окисления; в то же время на цеолите $Cu(II)Y$ количество активного кислорода резко возрастает при повышении температуры предварительной обработки катализатора кислородом.

В работе [29] установлено, что катализитическая активность и количество реакционноспособного кислорода в цеолите типа Y нелинейно зависят от степени обмена катионов натрия на катионы меди, что может быть объяснено неравнозначностью мест локализации ионов меди в кристаллической решетке цеолита. Показано существование активированной адсорбции этилена в предкатализитической области. При более низких температурах имеет место физическая адсорбция, и степень обмена ионов натрия на медь не влияет на величину теплоты адсорбции этилена. После удаления из цеолита CuY реакционноспособного кислорода адсорбция этилена значительно усиливается, что может указывать на более прочную связь этилена непосредственно с ионами

меди. В работе [30] обнаружена значительная адсорбция этилена на цеолитах Cu(I)Y и Ag(I)Y с образованием π -комплексов с помощью ИК-спектроскопии. В случае цеолитов Cu(II)Y , Zn(II)Y и CaY основной вклад во взаимодействие с этиленом вносят ван-дер-ваальсовы силы. Если теплота адсорбции этилена на Cu(I)Y составляет 15,9 ккал/моль, то в случае Cu(II)Y она не превышает 9,5 ккал/моль.

Одним из важных направлений окисления этилена, представляющим большой практический интерес, является получение окиси этилена. Патент на способ получения окиси этилена с использованием в качестве катализатора цеолитов был получен еще в 1961 г. [23], однако подробное исследование этой реакции на цеолитах типов А и Х с применением заряженного серебра проведено недавно [31]. Показано, что полученные методом ионного обмена образцы проявляют низкую селективность по отношению к окиси этилена при 200—300°C, в то время как катализаторы, приготовленные пропиткой, обнаруживают в данной реакции высокую активность и селективность. Наиболее селективным контактом является $\text{Ag} - \text{CaA}$, причем выход окиси этилена и селективность реакции линейно возрастают с увеличением количества серебра, достигая 25 и 70% соответственно при 250°C на катализаторе 30% $\text{Ag} - \text{CaA}$.

В работах [32—35] показано, что на цеолите типа Y, содержащем одновременно катионы меди и палладия, окисление этилена направлено в присутствии водяного пара в сторону образования ацетальдегида. В отдельности ни Pd(II)Y , ни Cu(II)Y не являются активными катализаторами; активность образца, который получен введением сперва 4 масс.-% Cu, затем 1 масс.-% Pd, вдвое больше активности катализатора, содержащего те же количества Cu и Pd, но введенные в обратном порядке [32].

Активность PdCu -катализаторов в реакции окисления этилена и пропилена существенно зависит от кристаллической структуры цеолита [33]. В частности, широкопористые цеолиты типов Х и Y более активны в образовании ацетальдегида по сравнению с цеолитами типа А и типа морденита. По-видимому, реакция протекает главным образом во внутрекристаллических полостях цеолита и вклад в общую активность центров, находящихся во внешней поверхности кристаллов, невелик. Авторы [33] отмечают, что пропиточные образцы в ряде случаев превосходят по активности и селективности соответствующие ионообменные формы цеолитов.

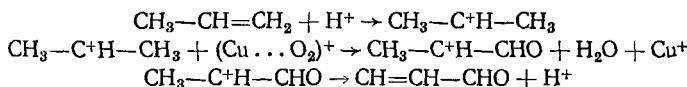
Согласно данным работ [34, 35], наиболее высокую активность в окислении этилена в ацетальдегид проявляет цеолит типа Y, содержащий 6 масс.-% меди и 1,5 масс.-% палладия. Исследование влияния температуры окислительной регенерации на активность катализатора показывает, что оптимальной является температура 300°.

Исследованию окисления пропилена на цеолитах с обменными катионами переходных металлов посвящены работы [36—42]. В присутствии цеолитов типа Y, обменивающих свои катионы натрия на катионы меди, при 350° в основном идет глубокое окисление пропилена [36]. В незначительных количествах образуются формальдегид, акролеин и ацетальдегид. Сравнение активности Cu(II)Y с катализатором CuO , нанесенным на SiO_2 , показывает, что скорость окисления пропилена в случае цеолита почти на порядок больше, чем на CuO/SiO_2 , что, по мнению авторов [36], является результатом особого состояния ионов меди на поверхности кристаллических алюмосиликатов. Отмечена более высокая активность цеолита Cu(II)Y при окислении пропилена, чем в случае этилена.

Окисление пропилена в присутствии водяного пара при 300° приводит к повышению выхода акролеина на цеолите Cu(II)Y до ~7%, если реакционная смесь содержит 30—50 об.% водяного пара [37]. На цеолите Ag(I)Y в аналогичных условиях выход акролеина не превышает 3%, а на Ni(II)Y акролеин вообще не образуется. При 200° обнаружено образование изопропанола, что связано с кислотной функцией цеолита.

При увеличении мольного соотношения $C_3H_6 : O_2 : H_2O$ в реакционной смеси до 1 : 1 : 20 обнаружены ацетальдегид при 250° и ацетон при температурах выше 500° [38]. В работе [39] отмечается, что для получения продуктов реакции с одинаковым содержанием акролеина и двуокиси углерода необходимо увеличить соотношение $C_3H_6 : O_2$ до 1 : 7, а температуру поднять до 350°.

В жидкой фазе пропилен в растворе бензола в присутствии цеолита NaX, пропитанного молибдатом аммония, и кислорода (150°С, 45 атм) превращается в окись пропилена с селективностью 70% [40]. В работе [41] изучено окисление пропилена на цеолитах типа X, содержащих катионы Pd, Cu, Co, Ni, Zn, Mn, Cr, Fe и NH_4 . Показано, что основными продуктами реакции являются CO_2 и H_2O , а также следы акролеина, формальдегида и ацетальдегида. С увеличением кислотности образцов их активность также увеличивается, а добавление в реакционную смесь пиридина снижает активность катализаторов. На основании полученных результатов авторы [41] предполагают, что реакция идет по следующему механизму:



Эти промежуточные продукты в дальнейшем окисляются с образованием CO_2 и H_2O .

Железосодержащие цеолиты типов A, X и Y также являются активными только в процессе глубокого окисления пропилена [42]. Введение Fe(III) в состав цеолитов типа X и Y приводит к небольшому увеличению активности исходных цеолитов, а в случае цеолита типа A не оказывает влияния на активность.

При окислении пропилена на цеолите VONaY, полученном ионным обменом между NaY и водным раствором сульфата ванадила, образуются в основном CO_2 , ацетон и ацетальдегид [43]. Нанесенные катализаторы (V_2O_3/SiO_2) в окислении пропилена менее активны по сравнению с VONaY. Авторы [43] предполагают, что реакция протекает в сторону парциального окисления; продукты реакции полимеризуются или закоксовываются и остаются во внутренних полостях цеолита.

В условиях окисления пропилена добавление аммиака в реакционную смесь приводит к протеканию реакции окислительного аммонолиза с образованием акрилонитрила. Активность катализаторов зависит от структуры цеолита и от окружения ионов переходных металлов в цеолитной матрице. Исследование активности Fe(III)-содержащих цеолитов в данной реакции показывает, что выход акрилонитрила снижается в ряду: $FeNaX > FeNaY > FeNaA$ [44]. Низкая активность цеолита типа A по сравнению с фожазитами, очевидно, связана с особенностями каркаса цеолита этого типа. Наиболее селективными катализаторами по отношению к акрилонитрилу являются $FeNaX$, $FeCaX$ и $FeCaA$, а в реакции образования CO_2 наиболее активен $FeNaY$.

В работе [45] изучена реакция окислительного аммонолиза пропи-

лена на цеолитах Fe(II)Y и Fe(II)-морденит. При 450° степень конверсии пропилена на Fe(II)Y составляет всего 17% (CO_2 10%, акролеин 7%, акрилонитрил не образуется), а в присутствии катализатора Fe(II)-морденит выход акрилонитрила достигает 40% при конверсии пропилена 43%. Эти данные указывают на существенное влияние, которое может оказывать структура цеолита на активность и селективность катализаторов. Основываясь на данных γ -резонансной спектроскопии, авторы [45] объясняют такое различие Fe-форм цеолитов типа Y и типа морденита валентным состоянием и местом локализации ионов железа.

В окислительном аммонолизе пропилена и бутиленов Mn-форма цеолита типа X проявляет более высокую селективность по сравнению с цеолитами MnY и Mn-эрионит [46], которые являются более крекирующими катализаторами. В работе [47] отмечается, что на цеолите NaX, содержащем 10% Ag_2O , выход акрилонитрила составляет 35,5%, в то время как гумбрин с таким же количеством серебра является более активным и селективным в образовании акрилонитрила.

Изучено [48] взаимодействие бутенов, адсорбированных на цеолитах CaA и NaX, с кислородом при 25—90°. Показано, что образующаяся при этом сложную смесь продуктов можно выделить из цеолитов только путем экстракции влажным эфиром. Соизмеримые размеры пор цеолитов с органическими соединениями обусловливают сильное взаимодействие между ними. Это особенно четко проявляется в случае образования более полярных соединений по сравнению с исходными углеводородами. Проанализировав продукты реакции, авторы [48] заключили, что при каталитическом окислении на цеолитах преимущественно разрывается двойная связь.

Согласно данным работ [49, 50], цеолит Pt—NaA проявляет высокую активность в окислении CO. При пропускании смеси воздуха и CO (2 мол. %) при 427—540° через катализатор степень конверсии CO составляет 86—100%. В тех же условиях *n*-бутан превращается всего на 2,4—5,5% [49]. Цеолит Pt—CaA, содержащий 0,3 масс. % Pt, проявляет высокую селективность в окислении *n*-парафинов и *n*-олефинов из их смесей с изопарафинами и изоолефинами. Так, при 315° из смеси *n*-бутана и изобутана (6:4) до CO_2 и H_2O окислялось 97% *n*-бутана и всего 0,1% изобутана. На этом же катализаторе протекает полное и селективное окисление пропилена и бутена-2 в присутствии изобутана. Таким образом, в данном случае наблюдается молекулярно-ситовый эффект.

Одним из первых исследований, посвященных глубокому окислению углеводородов на цеолитах, не содержащих переходных металлов, является работа [51]. Сравнение активности цеолитов NaX, CaX и MnX в реакции окисления изомеров гексана показало, что цеолит MnX, т. е. образец, содержащий катионы типичного переходного металла, уступает по активности в глубоком окислении цеолиту NaX. В отношении интенсивности углеобразования катализаторы располагаются в ряд: CaX>MnX>NaX. Авторы [51] отмечают, что характер действия цеолитов не соответствует механизму окисления — восстановления, типичному для окислов переходных металлов, так как NaX является более активным, чем MnX. При постепенном замещении натрия на двухвалентные катионы окислительная активность падает, и реакция крекинга становится доминирующей.

В последние годы в научной и патентной литературе появились работы, в которых указывается на высокую активность цеолитов в окислении различных соединений. Так, в работе [52] изучены каталитиче-

ские свойства цеолитов NaA , NaX , NaY , PdY , NiY , CoY , Pd -морденит и Цеокар-2 в глубоком окислении хлорорганических соединений. При 400 — 450°C степень окисления на цеолитах NaY , PdY , CoY и Pd -морденит превышает 90%. Селективное окисление гексафторпропилена протекает на катализаторах, представляющих собой цеолит NaY , в котором атомы натрия замещены на катионы Cr , Mn , Fe , Ni , Pd или Ce со степенью обмена более 50 экв. % [53]. Определенную активность в этой реакции проявляют образцы, полученные пропиткой цеолита NaY , и аморфного алюмосиликата водным раствором азотнокислой меди [53, 54]; степень конверсии при 250 — 300° составляет 15,0—29,1% при селективности процесса 45,1—47,7%. Высокую активность в глубоком окислении углеродсодержащих соединений при относительно низких температурах ($<150^\circ$) проявляют синтетические цеолиты, пропитанные раствором $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в органическом растворителе [55] и цеолит типа ZSM-5, содержащий катионы меди [56]. Рост количества работ по глубокому окислению различных соединений в присутствии цеолитных катализаторов указывает на перспективность этого направления.

Из приведенных литературных данных следует, что низкомолекулярные углеводороды на цеолитах в основном подвергаются глубокому окислению, при этом в большинстве случаев высокую активность проявляют цеолиты, содержащие катионы переходных металлов. С увеличением молекулярного веса углеводорода наряду с глубоким окислением может протекать также окислительное дегидрирование, однако этому вопросу в литературе посвящено всего несколько работ. Так, в работе [57] предложена следующая методика приготовления катализатора для окислительного дегидрирования парафинов в присутствии галогенов: цеолит Na -морденит сперва пропитывают водным раствором H_2PdCl_6 , сушат при 140° , обрабатывают воздухом при 380° и восстанавливают водородом при той же температуре; затем проводят обмен катионов натрия на катионы цезия. На полученном катализаторе при 460° и мольном соотношении n -бутан: $\text{O}_2:\text{Br}_2 = 1:2:0,7$ конверсия n -бутана составляет 37,1% при селективности по бутиленам и дивинилу 79,2%.

В работах [58, 59] исследована возможность окислительного дегидрирования изопентана на цеолитных катализаторах. Показано, что на цеолитах CaA , CaX и CaY при 540° и мольном соотношении $\text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{12}:\text{O}_2 = 1:1,8$ по мере увеличения размера пор цеолита конверсия изопентана растет, однако селективность процесса во всех случаях невелика [58]. В случае цеолита типа A, содержащего катионы Fe(III) , Cr(III) , Co(III) и Zn(II) , наблюдается прямая зависимость степени конверсии изопентана от величины ионного радиуса для катионов с одинаковым зарядом [59]. Селективность реакции по изоамиленам и изопрену в лучшем случае не превышает 26%.

Влияние состава и структуры цеолитов на окислительное дегидрирование 2-метилбутена-2 изучено в [60]. Показано, что в присутствии цеолитных катализаторов протекают реакции окислительного дегидрирования, глубокого окисления, изомеризации двойной связи и крекинга. На выход изопрена и селективность процесса существенное влияние оказывает структура цеолита. Сравнение активности Na -форм синтетических цеолитов типов A, X, Y, шабазит, эрионит, L и морденит показывает, что скорость реакции в зависимости от соотношения окислов кремния и алюминия проходит через максимум, приходящийся на цеолит типа Y (рис. 1). Каждая энергия активации реакции в случае Na -фожазитов составляет ~ 15 ккал/моль, а при переходе к цеолитам

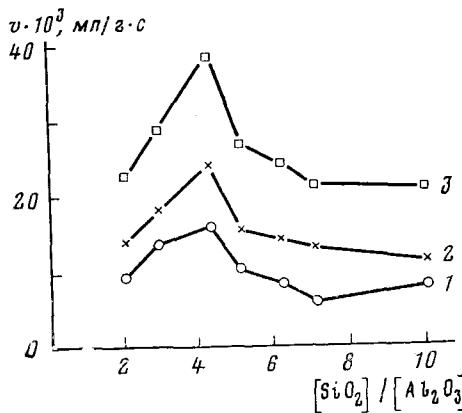


Рис. 1

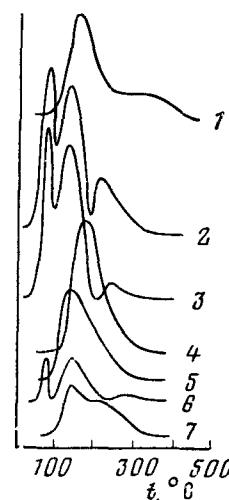


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости окислительного дегидрирования 2-метилбутена-2 от отношения $[SiO_2]/[Al_2O_3]$ в цеолите при 400 (1), 425 (2) и 450°C (3) [60]

Рис. 2. Спектры термодесорбции 2-метилбутена-2 на цеолитах: 1 — NaA, 2 — NaX, 3 — NaY, 4 — Na-шабазит, 5 — Na-эрионит, 6 — NaL, 7 — Na-морденит [61]

типов А, шабазит, эрионит и морденит возрастает до 18—20 ккал/моль. Фожазиты по выходу изопрена и селективности процесса превосходят узкопористые цеолиты, которые более активны в реакции глубокого окисления. Другими словами, поведение цеолитов типов X и Y в окислительном дегидрировании 2-метилбутена-2 значительно отличается от поведения узкопористых цеолитов.

Исследование взаимодействия 2-метилбутена-2 с различными цеолитами методом программированной термодесорбции [61] показывает, что термодесорбционные спектры цеолитов типов X, Y, L состоят из трех пиков с максимумами при 75—80, 130—170 и 200—300°, хотя адсорбционная емкость по отношению к 2-метилбутену-2 у фожазитов значительно больше, чем у цеолита типа L. В случаях шабазита и эрионита наблюдается только один десорбционный пик ($t_{\max} = 125—150^\circ$), а для цеолита типа А появляются два пика с $t_{\max} = 150—160$ и $300—350^\circ$ (рис. 2). По-видимому, такое различие во взаимодействии 2-метилбутена-2 с Na-цеолитами обусловливает различную активность и селективность фожазитов по сравнению с узкопористыми цеолитами.

В работе [60] исследовано также влияние природы ионообменного катиона в цеолите Y на окислительное дегидрирование 2-метилбутена-2 и показано, что с увеличением ионного радиуса в ряду $Li < Na < K < Rb$ выход изопрена и селективность реакции уменьшаются, а выходы окислов углерода растут. При 400—450° наблюдается линейная зависимость между скоростью реакции и величиной ионного радиуса катионов щелочных металлов. Уменьшение скорости реакции с ростом размера катионов может быть связано как с изменением электростатического поля во внутриструктуральных полостях цеолита, так и с блокировкой более крупными катионами входных «окон», ведущих в большие полости цеолитов, что может затруднять диффузию молекул углеводорода.

III. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАФТЕНОВ

Окисление циклогексана на цеолитных катализаторах подробно исследовано советскими и японскими учеными. В работе [62] показано, что на цеолите типа Y, содержащем катионы меди, основными продуктами окисления циклогексана являются бензол, CO_2 и H_2O . Цеолит Cu(II)Y по сравнению с обычным катализатором CuO на силикагеле является более активным катализатором. В области до 10%-ных степеней превращения селективность реакции по бензолу доходит до 80%. Кроме Cu(II) -формы исследованы также Pd(II) -, Ag(I) -, Zn(II) -, Ni(II) - и Cr(III) -содержащие цеолиты типа Y. В образовании бензола наиболее активным оказался Cu(II)Y , а в глубоком окислении — Pd(II)Y . Авторы [62] отмечают, что наиболее активные катализаторы характеризуются большими величинами энергии активации и частотного фактора. Зависимости начальных скоростей образования бензола и двуокиси углерода от стандартной теплоты образования окисей металлов описываются двугорбыми кривыми [63]. Аналогичные зависимости наблюдаются при дегидрировании циклогексана в бензол на окисных катализаторах [64, 65], однако в этом случае максимум активности приходится на катализатор Cr_2O_3 .

В работах [66, 67] показано, что цеолит NaY является активным только в глубоком окислении циклогексана; при этом окисление начинается уже при $150-160^\circ$. В отличие от NaY при окислении циклогексана на Cu(II) - и Fe(III) -формах цеолита типа Y реакция начинается при $240-260^\circ$ и протекает в двух направлениях: в сторону глубокого окисления и в направлении окислительного дегидрирования с образованием бензола. С увеличением степени обмена катионов натрия на катионы переходных металлов выход бензола возрастает, но удельная активность катализатора в расчете на один ион Cu(II) или Fe(III) уменьшается. Селективность реакции по бензолу и содержание подвижного кислорода в цеолите увеличиваются с ростом степени обмена катионов натрия на катионы переходных металлов. На цеолитах Mn(II)Y , Co(III)Y и Zn(II)Y подвижные атомы кислорода отсутствуют; они ведут себя подобно цеолиту NaY , образуя только продукты глубокого окисления. Цеолиты же, содержащие катионы Cu(II) , Fe(III) , Cr(III) и Ni(II) — активные в окислительном дегидрировании циклогексана — включают «активный» кислород. Авторы [66, 67] отмечают, что селективность реакции по бензолу для кристаллических алюмосиликатов, содержащих ионы переходных металлов, выше по сравнению с соответствующими аморфными катализаторами.

Спектральными исследованиями с применением импульсного метода показано [68] существование прочной адсорбции циклогексана на цеолите NaY в предкатализитической области температуры. Для цеолита NaY при пропускании смеси $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{O}_2$ характерно появление полос поглощения при 1720 , 1780 и 1820 cm^{-1} , которые соответствуют карбонил-содержащим и перекисным соединениям, уже при $60-80^\circ$. При частичной замене ионов натрия на Cu(II) образование этих соединений вплоть до 180° не регистрируется.

Интересной особенностью глубокого окисления циклогексана на цеолитах NaX и NaY является наличие колебательного режима окисления, который носит автокатализитический характер и, по мнению авторов [68, 69], связан с периодическим накоплением на поверхности цеолитов соединений перекисного типа. Исследование влияния температуры на закономерности процесса показывает, что окисление циклогексана на Na -формах фожазитов протекает по гомогенно-гетерогенному механизму

[68—70]. Переход реакции в объем наступает в случае NaY при 120°, а на цеолитах, содержащих переходные металлы, при 220°. Согласно данным работы [70], при содержании циклогексана в реакционной смеси 0,3—0,6 об. % доля гомогенной реакции превышает 60%.

Путем применения методов термодесорбции и калориметрии к системе циклогексан — NaX показано, что циклогексан адсорбируется только в одной форме [71]; энергия активации десорбции в токе гелия равна 18 ккал/моль, в токе воздуха — 13 ккал/моль. Адсорбция в обоих случаях обратима, и при десорбции выделяется практически весь адсорбированный циклогексан. Это исключает из числа возможных схем, объясняющих возникновение колебательного режима с периодическими изменениями конверсии и температуры, схемы с участием нескольких форм адсорбированного вещества. Отсутствие влияния степени заполнения поверхности катализатора на теплоту адсорбции циклогексана указывает на однородность поверхности цеолита по отношению к циклогексану, что позволяет не считать причиной возникновения колебаний при окислении циклогексана зависимость энергии активации одной из стадий от степени заполнения поверхности исходным веществом. На основании полученных результатов авторы [71] высказывают предположение, что при последовательном введении циклогексана и кислорода перекисные соединения образуются при реакции циклогексана с radicalными формами адсорбированного кислорода, а дальнейшее окисление происходит с участием кислорода из газовой фазы. Обнаружение ярко выраженной зависимости скорости реакции от концентрации кислорода в реакционной смеси, по мнению авторов работы [72], может быть связано с участием кислорода в реакциях разветвления цепи.

Изучена [73] кинетика окислительного дегидрирования циклогексана на цеолите Cu(II)Y. Найдено, что зависимости скорости реакции окислительного дегидрирования и глубокого окисления циклогексана от парциальных давлений реагирующих веществ описываются уравнениями:

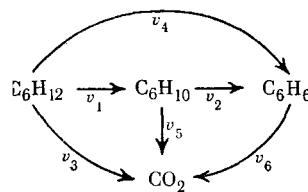
$$v(\text{бензол}) = k \cdot p_{\text{O}_2}$$

$$v(\text{CO}_2) = k' \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}$$

Таким образом, скорость обеих реакций практически не зависит от парциального давления циклогексана.

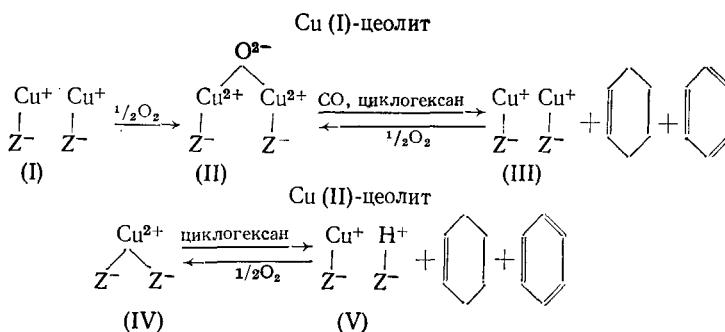
Исследование адсорбции кислорода и циклогексана на катализаторах методом импульсной хроматографии при разной очередности введения реагентов показывает, что адсорбция кислорода является стадией, определяющей скорость окислительного дегидрирования циклогексана, которое приводит к образованию бензола. Высокие выходы бензола в присутствии Cu(II)Y обусловливаются его высокой адсорбционной емкостью по отношению к кислороду. В табл. 1 приведены величины скорости реакции глубокого окисления и окислительного дегидрирования циклогексана при 290°, а также адсорбционной способности различных катионных форм цеолита типа Y по отношению к циклогексану и кислороду [73]. При низких степенях обмена катионов натрия на катионы меди в продуктах реакции обнаруживается небольшое количество циклогексана (<1%); на образцах с высоким содержанием Cu(II) циклогексана не найдено. В связи с этим авторы работы [73] предпо-

лагают следующую схему превращения циклогексана на цеолитах



В работе [74] исследовано окисление циклогексана, этилена и CO на цеолитах типа Y, содержащих катионы Fe(III), Fe(II), Cu(II) и Cu(I). Установлено, что цеолиты Cu(I)Y и Fe(II)Y проявляют более высокую каталитическую активность в окислении CO, чем образцы Cu(II)Y и Fe(III)Y. Этот факт авторы связывают с количеством хемосорбированного на катализаторе кислорода, которое ничтожно мало в случае цеолитов, содержащих Cu(II)- и Fe(III)-ионы. Увеличение валентности этих катионов представляет собой сложный энергетический процесс, тогда как хемосорбция кислорода на цеолитах с Cu(I) и Fe(II) значительно больше и соответствует отношению количества атомов кислорода к количеству ионов металла, равному 0,44—0,5. Авторы [74] отмечают, что цеолит Cu(II)Y, на котором не происходит заметной адсорбции кислорода, все-таки обладает небольшой активностью, что можно объяснить активацией входящего в структуру цеолита кислорода при введении меди.

При окислительном дегидрировании циклогексана, в отличие от окисления CO, не было обнаружено заметных различий между катализаторами Cu(II)Y и Cu(I)Y или же Fe(III)Y и Fe(II)Y. Полученные закономерности авторы [74] объясняют на основе следующих реакционных схем с участием Cu(I)- и Cu(II)-цеолитов:



Здесь Z^- означает анионную форму цеолита. При окислении CO, когда необходимо присутствие активного O^{2-} , предпочтительна структура (II). Однако при дегидрировании циклогексана структуры (II) и (IV) имеют одинаковую активность. Аналогичный механизм предполагается для Fe(II)- и Fe(III)-цеолитов.

Согласно данным работы [75], селективность процесса образования бензола при окислительном дегидрировании циклогексана на катализаторах Cu(I)Y, Cu(II)Y, Cu(II)-морденит и CuO/SiO₂ составляет 83, 76, 0,44 и 33% соответственно, а энергии активации реакции равны 27, 18, 38 и 20 ккал/моль. Порядок реакции по кислороду равен 1 на цеолите Cu(II)Y и 0,5 на Cu(I)Y. Циклопентан на этих катализаторах подвергается в основном глубокому окислению; при этом, если в присутствии Cu(I)Y скорость окисления циклогексана почти на порядок выше,

ТАБЛИЦА 1

Каталитическая активность (α) и адсорбционная способность (γ)
катионных форм цеолита типа Y [73]

Катализаторы	$10^2 \alpha^*$, мл/г·минн		γ^{**}	
	$v(C_6H_6)$	$v(CO_2)$	C_6H_{12}	O_2
Cu (II) Y	52,0	22,0	100	100
Pd (II) Y	4,4	7250,0	200	$<1^{***}$
Cr (III) Y	2,3	9,6	<1	<1
Zn (II) Y	0,4	3,2	<1	<1
Ni (II) Y	1,4	7,3	<1	<1
Ag (I) Y	0,2	2,5	<1	<1

* Скорость реакции при 290°.

** Адсорбционная способность цеолита Cu (II) Y условно принята равной 100.

*** В случае Pd (II) Y бензол образуется в результате дегидрирования циклогексана без участия кислорода.

чем скорость окисления циклопентана, то на Cu(II)Y скорости обеих реакций близки. Кроме того, активность Cu(I)Y в окислении циклопентана быстро снижается со временем, однако Cu(II)Y проявляет относительно стабильную активность. Обнаруженные различия в каталитических свойствах медьсодержащих цеолитов авторы [75] объясняют тем, что окисление на Cu(II)Y протекает с участием O_2 , а на Cu(I)Y — с участием диссоциативно адсорбированного кислорода.

В работах [76—78] исследовано дегидрирование циклогексана на катионных формах цеолита типа X, как с участием кислорода, так и без него. Показано, что Na-, Ca- и декатионированные формы практически неактивны в образовании бензола, однако после введения катионов никеля в состав цеолита появляется дегидрирующая активность, которая растет с увеличением количества никеля. При проведении реакции в присутствии кислорода Ni-содержащие цеолиты являются активными и в окислительном дегидрировании с образованием бензола, а NaX проявляет высокую активность только в глубоком окислении. С уменьшением количества натрия в цеолите степень глубокого окисления значительно снижается. Наиболее активным и селективным катализатором в образовании бензола является образец, в котором степень обмена катионов натрия на катионы никеля равна 25%, а водорода — 33%.

Интересная особенность Fe(II)-формы цеолита типа Y, заключающаяся в получении циклогексена в результате окислительного дегидрирования циклогексана, отмечается в работе [79]. В импульсном режиме и при 180° степень конверсии циклогексана составляет 2,5% при селективности по циклогексену 58%. Цеолиты Co(II)Y, Cu(II)Y и Cr(III)Y проявляют меньшую активность и селективность в образовании циклогексена. С увеличением парциального давления кислорода в реакционной смеси и времени контакта конверсия циклогексана растет, а селективность по циклогексену уменьшается. На цеолите Fe(II)X и в присутствии водяного пара степень конверсии циклогексана при 260° составляет 14%, а селективность по циклогексену равна 30% [80]. Катализатор Fe — морденит до 430° не проявляет активности в образовании циклогексена. Таким образом, активность железосодержащих цеолитов в образовании циклогексена уменьшается в ряду: $FeX > FeY > Fe$ — морденит. Авторы [80] предполагают, что в соответствии с данными работ [81—83] важная роль в протекании данной реакции на

ТАБЛИЦА 2

Окислительное дегидрирование циклогексана на цеолитах (мольное отношение $C_6H_{12}:O_2 = 1:1,5$, $V = 1 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$) * [88]

Цеолит	$[SiO_4]/[Al_2O_3]$	$t, ^\circ\text{C}$	Конверсия, %	$W_{C_6H_{12}}, \%$	$S, \%$
NaA	2,0	400	25,6	18,3	71
Na-содалит	2,0	400	23,1	16,0	69
Na, K-шабазит	5,1	450	28,3	20,5	73
0,08Pd-шабазит	5,1	450	26,1	18,3	70
Na, K-эрионит	6,2	450	25,3	19,2	76
0,08Pd-эрионит	6,2	450	33,6	20,9	62
0,25Fe-эрионит	6,2	450	28,5	18,3	64
0,30Cu-эрионит	6,2	450	20,0	13,5	67
Na, KL	7,1	400	15,2	12,3	81
Na-морденит	10,0	400	16,3	13,4	82
0,08Pd-морденит	10,0	400	17,2	14,4	78
Клиноптиолит **	~10	400	20,2	16,1	80

* Обозначения: V — объемная скорость по циклогексану, $W_{C_6H_{12}}$ — выход циклогексена, S — селективность реакции.

** Мольное отношение $C_6H_{12}:O_2 = 1:1$, $V = 0,5 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

низковалентных катионных формах фожазитов принадлежит диссоциативно адсорбированному кислороду, который обнаружен на Fe(II)-цеолитах методом γ -резонансной спектроскопии.

В результате дальнейших исследований в области окисления циклогексана на кристаллических алюмосиликатах установлено, что на направление реакции существенное влияние оказывает также структура цеолита. Так, если фожазиты в зависимости от природы обменного катиона ведут реакцию в сторону глубокого окисления циклогексана или окислительного дегидрирования с образованием бензола, то щелочные катионные формы синтетических цеолитов типа А, содалит, шабазит, эрионит и морденит останавливают окислительное дегидрирование циклогексана на стадии образования циклогексена [84—91]. На активных катализаторах выход циклогексена превышает 20%, что почти на 5—10 раз выше активности Fe(II)-содержащих фожазитов. В табл. 2 представлены некоторые данные по активности и селективности цеолитных катализаторов в окислительном дегидрировании циклогексана в циклогексен [85—88]. Как следует из этих данных, введение в состав цеолитов катионов переходных металлов (Pd, Cu, Fe) приводит к уменьшению селективности реакции по сравнению с щелочными катионными формами. Таким образом, в отличие от Na-фожазитов, являющихся активными только в глубоком окислении, Na-формы узкопористых цеолитов, размеры пор которых не позволяют молекулам циклогексана проникать во внутренние полости цеолитов, ведут реакцию окислительного дегидрирования с образованием циклогексена.

Исследование взаимодействия циклогексана с различными цеолитами методом термодесорбции показало [89], что адсорбция циклогексана происходит только на цеолитах типа X, Y и в небольшой степени на цеолите типа L. Поэтому высказано предположение, что прочная адсорбция на фожазитах является причиной глубокого окисления циклогексана на цеолитах. Несмотря на то, что цеолит типа L адсорбирует циклогексан, он обладает очень низкой адсорбционной емкостью. Возможно, что по этой причине он уступает по выходу циклогексена другим узкопористым цеолитам, занимая промежуточное положение между ними и фожазитами.

Сравнение t_{\max} десорбционного пика циклогексана на различных катионных формах цеолита Y показывает, что при переходе от исходного цеолита NaY к неодимовой форме пик смещается в низкотемпературную область, т. е. прочность связи адсорбат — адсорбент несколько снижается, а эффективный коэффициент диффузии возрастает почти на два порядка [89]. При этом наблюдается изменение каталитических свойств этих образцов. В отличие от NaY, который практически ведет только глубокое окисление циклогексана, в присутствии NdY протекает реакция окислительного дегидрирования с образованием бензола. В случае же узкопористых цеолитов, которые вообще не адсорбируют циклогексан, основным продуктом реакции является циклогексен.

Кинетика окислительного дегидрирования циклогексана в присутствии Na, K — эрионита изучена в работе [88]. Реакция имеет первый порядок по кислороду и дробный порядок по циклогексану. Каждая энергия активации составляет всего 5,5 ккал/моль. Предполагается, что лимитирующей стадией процесса является поверхностная реакция между циклогексаном и слабо адсорбированным молекулярным кислородом. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением:

$$v = \frac{k \cdot p_{O_2} p_{C_6H_{12}}}{1 + a_{C_6H_{12}} p_{C_6H_{12}}},$$

где $a_{C_6H_{12}}$ — адсорбционный коэффициент циклогексана.

В связи с тем, что окислительное дегидрирование циклогексана на узкопористых цеолитах останавливается на стадии образования циклогексена, в работе [88] была исследована возможность получения циклогексадиена путем окислительного дегидрирования циклогексена. Полученные результаты представлены в табл. 3. Видно, что за исключением Na, K-шабазита, на всех остальных образцах выход циклогексадиена не превышает 3,4%, а селективность реакции колеблется в пределах 7—48%. Повышение температуры или отношения содержания кислорода к содержанию циклогексена увеличивает выход бензола и тем самым уменьшает селективность реакции по циклогексадиену. Введение катионов переходных металлов в цеолиты также приводит к уменьшению селективности реакции.

ТАБЛИЦА 3
Окислительное дегидрирование циклогексена на цеолитах
(450° С, $C_6H_{10}:O_2 = 1:1$, $V = 1 \text{ ч}^{-1}$) [88]

Цеолит	Конверсия, %	W, %		S, %	
		C_6H_8	C_6H_6	C_6H_8	C_6H_6
NaA	7,3	2,9	3,9	38	53
Na, K-шабазит	16,1	7,7	7,7	48	48
0,08Pd-шабазит	9,1	3,3	5,4	36	59
Na, K-эрионит	8,3	3,4	3,4	41	41
0,08Pd-эрионит	10,2	1,4	7,2	14	71
0,25Fe-эрионит	11,9	1,3	7,1	11	60
0,30Cu-эрионит	11,4	0,8	6,2	7	54
Na, KL	6,7	2,4	3,3	36	49
Na-морденит	10,4	3,3	4,2	32	40
0,08Pd-морденит	10,0	2,3	5,5	23	50

В работе [90] исследовано окислительное дегидрирование циклогексана на природных цеолитах типа томсонит, стильбит, натролит, анальцим, ломонит, морденит, гейланит и клиноптиолит. На всех этих образцах реакция протекает в сторону образования циклогексена; при этом наиболее высокую активность проявляет цеолит типа томсонит (выход циклогексена при 450° составляет 20,8% при селективности 80%).

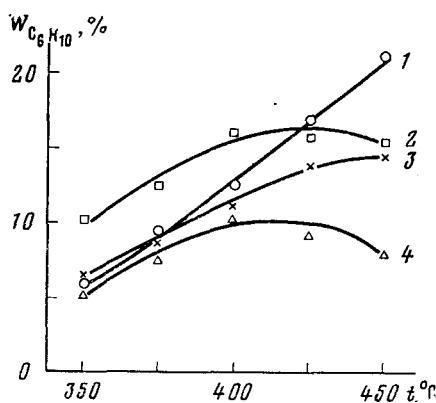


Рис. 3. Зависимость выхода циклогексена от температуры на природных цеолитах типов томсонит (1), клиноптиолит (2), стильбит (3) и гейланит (4) [90]

окисления метилциклогексана. Известно, что основным продуктом дегидрирования метилциклогексана на металлических и окисных катализаторах является толуол. В литературе имеется указание на то, что при дегидрировании метилциклогексана в присутствии цеолита 0,5% PtNaY образуется только толуол [92], а продукты частичного дегидрирования, которые получаются в небольших количествах, превращаются в кокс. В результате изучения кинетики реакции и закоксования катализатора высказано предположение, что реакция протекает через промежуточное дегидрирование метилциклогексана.

В патенте [93] показано, что превращение метилциклогексана на цеолите PtCaY при 505° приводит к получению толуола (55,2%), бензола (12,3%) и ксилолов (17,0%). По-видимому, на бифункциональном катализаторе PtCaY сначала происходит дегидрирование метилциклогексана на платине до толуола, который затем на кислотных центрах катализатора претерпевает диспропорционирование метильной группы с образованием бензола и ксилолов. В [94] описано дегидрирование алкилцикланов до соответствующих ароматических углеводородов в присутствии Pt-цеолитных катализаторов.

Окислительное дегидрирование метилциклогексана на цеолитных катализаторах подробно исследовано в работе [91, 95–97]. Установлено, что направление окисления метилциклогексана, выходы отдельных продуктов реакции и селективности процесса зависят от состава и структуры цеолита. Так, на Na-фожазитах в основном протекают реакции глубокого окисления и окислительного дегидрирования метилциклогексана с образованием толуола [95]. Щелочные катионные формы шабазита и эрионита более активны и селективны в образовании метилциклогексенов [97], а цеолиты типа A, L и морденит, хотя и приводят к получению метилциклогексенов и толуола, но имеют меньшую селективность по метилциклогексенам, чем у цеолитов типа шабазит и эрионит (табл. 4). Низкую селективность фожазитов по

структуре цеолита влияет на характер зависимости выхода циклогексена от температуры реакции (рис. 3). В одних случаях выход циклогексена проходит через максимум при 400° (клиноптиолит и гейланит), а в случае томсонита выход равномерно увеличивается с повышением температуры до 450°. Однако дальнейшее повышение температуры во всех случаях приводит к уменьшению селективности процесса.

Влияние структуры и состава цеолита на направление реакции более ярко выражено в случае

ТАБЛИЦА 4

Окислительное дегидрирование метилциклогексана на цеолитах
(450°, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}:\text{O}_2 = 1:1,3$, объемная скорость по метилциклогексану
равна 1 ч^{-1}) [97]

Цеолит	Состав катализата, %				W_{CO_2} , %
	C_6H_{12}	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_9$	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	
NaA	1,2	61,3	12,2	24,5	4,2
NaX	0,5	60,0	3,5	35,5	6,9
NaY	0,4	63,0	3,1	33,0	6,6
Na, K-шабазит	1,0	67,9	12,4	15,8	3,1
Na, K-эрионит	0,3	77,4	13,6	8,4	2,8
0,25Fe-эрионит	0,2	63,1	10,3	25,6	7,0
0,35Cu-эрионит	1,3	60,5	11,2	26,2	5,4
Na, KL	0,5	61,0	9,7	27,8	3,6
Na-морденит	0,5	62,1	8,3	28,7	4,0

метилциклогексенам можно объяснить, как и в случае циклогексана, тем, что прочная адсорбция метилциклогексана на этих цеолитах приводит к его более глубокому превращению во внутренних полостях цеолита. В то же время на узкопористых цеолитах из-за протекания реакции на внешней поверхности кристаллов цеолита образующиеся промежуточные циклоолефины десорбируются в газовую фазу и не успевают дегидрироваться до толуола.

Из табл. 5 следует, что введение катионов железа и меди в состав эрионита увеличивает выход толуола и двуокиси углерода, вследствие чего селективность реакции по метилциклогексенам снижается [95], т. е. на цеолитах, содержащих катионы переходных металлов, протекает более глубокое превращение метилциклогексана.

В работах [91, 96] установлено, что в присутствии кислорода метилциклогексан в отличие от циклогексана на декатионированных и щелочноземельных катионных формах цеолита типа Y превращается в различные ароматические углеводороды, среди которых выделяются толуол и ксиолы (табл. 5). Другими словами, Ca- , Mg- и NH_4 -формы цеолита типа Y в окислительном превращении метилциклогексана в

ТАБЛИЦА 5

Превращение метилциклогексана на катионных формах цеолита типа Y
(450°, объемная скорость равна 1 ч^{-1}) [96]

Цеолит	Газ-носитель	Конверсия, %	Состав катализата, %					W_{CO_2} , %
			C_6H_6	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$	
0,48 HY	воздух	85,4	3,2	38,7	—	22,3	—	4,0
0,48 HY	гелий	64,4	—	16,1	—	9,1	—	—
0,86 CaY	воздух	96,2	2,0	43,2	0,9	35,6	3,5	3,7
0,86 CaY	гелий	48,0	1,3	8,7	0,2	8,3	1,6	—
0,60 MgY	воздух	85,9	1,5	31,5	—	9,2	—	3,6
0,60 MgY	гелий	48,4	—	8,5	—	1,4	—	—
0,93 NdY	воздух	95,5	2,9	45,9	0,9	34,8	—	3,3
0,93 NdY	гелий	90,8	1,3	38,5	1,0	28,4	—	—
0,60 NiY*	воздух	64,5	2,0	42,9	0,9	20,9	4,1	3,8
0,60 NiY*	гелий	58,8	1,1	22,0	0,5	17,2	2,3	—
0,50 CoY	воздух	31,1	1,4	8,2	—	—	—	4,9
0,50 CoY	гелий	10,2	—	2,5	—	—	—	—

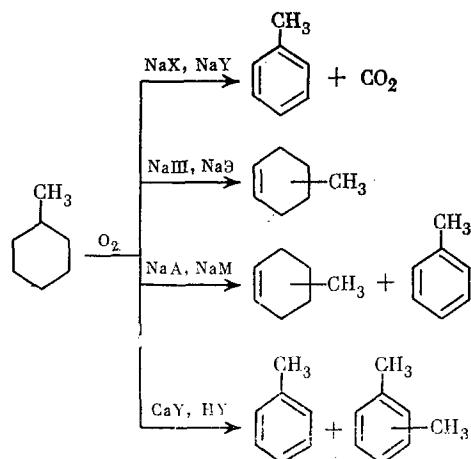
* При 350° С.

ксилолы ведут себя как типичные бифункциональные катализаторы, хотя не содержат в своем составе металлов VIII группы или окислов переходных элементов. Можно предположить, что ксилолы образуются в результате окислительного дегидрирования метилциклогексана до толуола с дальнейшим его диспропорционированием в бензол и ксилолы. Однако изучение распределения продуктов реакции показывает, что бензол всегда образуется в меньшем количестве, чем ксилолы. Кроме того, при аналогичных условиях выход ксилолов при диспропорционировании толуола меньше, чем при превращении метилциклогексана, поэтому нельзя исключить и другой механизм образования ксилолов из метилциклогексана, минуя стадию образования толуола.

В работе [96] исследовано влияние степени декатионирования цеолита типа Y на превращение метилциклогексана; показано, что с увеличением степени декатионирования цеолита наличие кислорода в реакционной смеси относительно меньше сказывается на выход ксилолов. Следует отметить также работу [98], согласно которой на декатионированном цеолите Y, содержащем 3% Rh, метилциклогексан при 300° и давлении 30 атм подвергается реакциям изомеризации и гидрогенолиза с образованием различных пятичленных циклических и алифатических углеводородов.

Отсутствие активности щелочных катионных форм различных цеолитов, аморфного алюмосиликата и окиси алюминия в окислительном превращении метилциклогексана в ксилолы позволяет предположить, что для проявления активности катализатор одновременно должен обладать как кислотными свойствами, так и определенной кристаллической структурой [96]. Так, декатионированный морденит проявляет ничтожную активность в данной реакции, а цеолит CaX по выходу ксилолов значительно уступает цеолиту CaY.

Ниже приведена схема, отражающая основные направления окислительного дегидрирования метилциклогексана на цеолитных катализаторах (NaШ, NaЭ и NaМ — соответственно Na-шабазит, Na-эрионит и Na-морденит):



Варьируя структуру и состав цеолитов в широком интервале, можно изменять направление превращения метилциклогексана, добиваясь получения нужных целевых продуктов реакции. Такая универсальность и избирательность обуславливает перспективность применения кристаллических алюмосиликатов в окислительном катализе.

IV. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Возможность окислительного дегидрирования этилбензола на цеолите типа Y, содержащем переходные металлы, впервые упоминалась в обзоре [5]. На цеолите MnY выход стирола не превышает 8,7%. По-видимому, такая низкая активность MnY обусловила отсутствие интереса исследователей к изучению других образцов цеолитов в реакции окислительного дегидрирования алкилароматических углеводородов. Однако опубликованные в последние годы работы [85, 87, 99—111] позволили выявить ряд интересных закономерностей этой реакции в присутствии цеолитных катализаторов. Так, установлено, что в отличие от MnY щелочные катионные формы различных цеолитов, не содержащих в своем составе каких-либо переходных металлов, являются активными катализаторами окислительного дегидрирования этилбензола и изопропилбензола [87, 95, 100], причем на активность и селективность катализаторов, а также на закономерность процесса существенное влияние оказывает структура цеолитов. В работах [100, 104] показано, что фожазиты более активны в глубоком окислении и, следовательно, мало селективны в реакции окислительного дегидрирования. Узкопористые цеолиты типов A, шабазит, эронит и морденит из-за меньшей активности в глубоком окислении проявляют более высокую селективность в образовании стирола. Кроме того, на фожазитах выход стирола со временем растет и стационарный режим устанавливается через 2,5—3 ч после начала реакции, а в присутствии узкопористых цеолитов периода разработки не наблюдается.

Для выяснения влияния структуры цеолитов на их активность были изучены Na или Na,K-формы различных синтетических цеолитов [100]. На рис. 4 представлены зависимости скорости окислительного дегидрирования этилбензола и селективности процесса по стиролу от соотношения окислов кремния и алюминия в цеолите [100]. В реакциях окисления при отношении O_2 : этилбензол, равном 0,4 узкопористый цеолит типа эрионита проявляет более высокую активность и селективность по сравнению с фожазитами. Обращает на себя внимание тот факт, что на цеолитах типа A, шабазит, эрионит и морденит, размеры пор которых не позволяют молекулам этилбензола проникать во внутренние полости цеолитов, окислительное дегидрирование идет более селективно, чем на широкопористых фожазитах (рис. 4б).

С этой точки зрения интересные результаты получены при окислительном дегидрировании алкилароматических углеводородов на синтетическом содалите [87], который характеризуется наименьшими размерами входных окон (2,6 Å), высокой термостабильностью и плотной упаковой кристаллической решетки [17]. В присутствии Na-содалита уже при 350° реакция протекает с заметной скоростью, и при 525° выход стирола достигает 45%, т. е. в окислительном дегидрировании этилбензола содалит по своей активности превосходит другие синтетические цеолиты.

В работе [102] изучена кинетика окислительного дегидрирования этилбензола на Na,K-форме эрионита. При 400—475° реакция имеет первый порядок по этилбензолу. При температурах ниже 425° наблюдается нулевой порядок реакции по кислороду, а при более повышенных температурах наблюдается зависимость ленгмюровского типа. Предполагается, что лимитирующей скоростью реакции стадией является взаимодействие слабоадсорбированного этилбензола с кислородом на внешней поверхности кристаллов цеолита. Каждая энергия активации реакции составляет 31,5 ккал/моль.

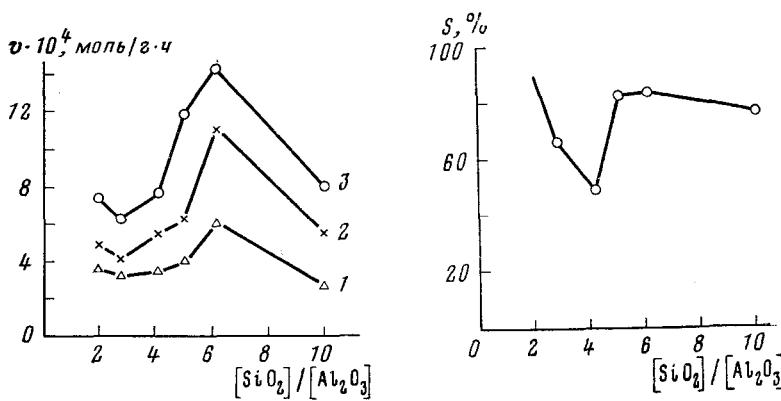


Рис. 4

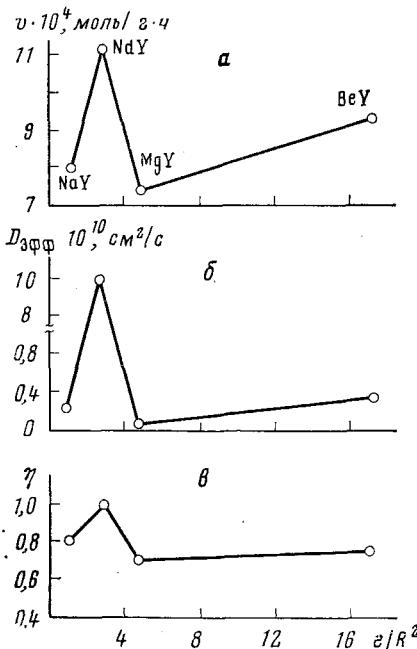


Рис. 5

В работе [106] исследовано методом термодесорбции взаимодействие этилбензола с различными цеолитами. Адсорбция этилбензола происходит только на цеолитах типа X и Y; при этом независимо от природы и концентрации катиона наблюдается только один десорбционный пик, который смещается в низкотемпературную область при обмене натрия на поливалентные катионы. По-видимому, прочная адсорбция этилбензола на Na-фожазитах является причиной его глубокого окисления, и следовательно, малой селективности по отношению к стиролу. На основе термодесорбционных данных рассчитаны энергии активации диффузии, предэкспоненциальные множители и эффективные коэффициенты диффузии этилбензола в цеолитах. На рис. 5 представлены зависимости скорости окислительного дегидриро-

Рис. 4. Зависимости скорости окислительного дегидрирования этилбензола (а) и селективности реакции по стиролу (б) от отношения $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ в цеолите при 400 (1), 425 (2) и 450°C (3) [100]

Рис. 5. Зависимости скорости окислительного дегидрирования этилбензола (а), эффективного коэффициента диффузии (б) и фактора эффективности (в) от электростатического потенциала катиона в цеолите типа Y при 425°C [106]

вания этилбензола, эффективного коэффициента диффузии и фактора эффективности от электростатического потенциала (e/R^2) катиона в цеолите. Видно, что во всех случаях наблюдаются сходные экстремальные зависимости с максимумами на цеолите NdY, что по-видимому связано с наименьшим влиянием в этом случае диффузионного торможения на скорость реакции.

Исследованы [103, 109] каталитические свойства природных цеолитов различного типа в реакциях окислительного дегидрирования этилбензола и изопропилбензола. Наиболее активными катализаторами являются цеолиты типа гейланит и клиноптиолит, на которых выход стирола составляет 37,7—48,2%. Каждущаяся энергия активации реакции для исследованных природных цеолитов колеблется в пределах 5—17 ккал/моль, что меньше по сравнению с аналогичной величиной для синтетических цеолитов типов шабазит, эрионит и морденит [100]. При окислительном дегидрировании изопропилбензола наблюдается такой же ряд активности, как и для этилбензола, т. е. наиболее активным является клиноптиолит, а наименее активным — ломонит. Однако на всех цеолитах глубина превращения изопропилбензола в α -метилстирол меньше, чем этилбензола в стирол.

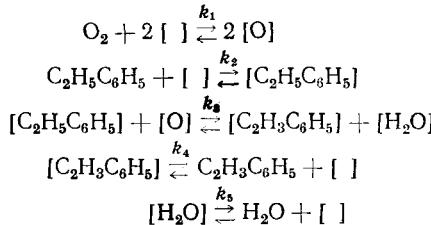
Исследование каталитических свойств Pd-содержащих цеолитов типа Y в окислительном дегидрировании алкилароматических углеводородов посвящены работы [101, 107]. Показано, что в отличие от исходного цеолита NaY, который проявляет заметную и стабильную активность в глубоком окислении, введение катионов Pd(II) в цеолит NaY приводит к снижению выхода CO_2 со временем работы катализатора, в результате чего в стационарных условиях PdNaY обладает относительно высокой активностью и селективностью по отношению к стиролу. Сравнение PdNaY с катализатором Pd — аморфный алюмосиликат указывает на более высокую активность и селективность Pd-цеолитного катализатора в окислительном дегидрировании этилбензола и изопропилбензола.

Влияние структуры и состава цеолита на активность Pd-содержащих катализаторов исследовано в работе [110]. Щелочноземельные и декатионированные формы цеолита типа Y проявляют высокую начальную активность в крекинге этилбензола. Однако со временем выходы продуктов реакции крекинга уменьшаются, и только после этого наблюдается образование небольших количеств стирола. На аморфном алюмосиликате выход стирола снижается в течение опыта. После введения палладия в цеолиты CaY, HY и в аморфный алюмосиликат крекирующая активность образцов уменьшается, а выходы продуктов реакций глубокого окисления и окислительного дегидрирования увеличиваются. Однако все три образца уступают цеолиту PdNaY по выходу стирола и селективности процесса. Возможно, что это связано с электронодефицитным характером палладия в случае CaY, HY и аморфного алюмосиликата вследствие оттягивания 4d-электронов Pd кислотными центрами матриц. В то же время из-за низкой кислотности и слабых электростатистических полей катионов натрия цеолита NaY не оказывает сильного влияния на валентное состояние металла [112]. В работе [110] показано, что введение катионов Pd(II) в состав цеолитов типов шабазит, эрионит и морденит увеличивает активность катализаторов только в глубоком окислении, вследствие чего Pd-содержащие цеолиты указанных типов проявляют меньшую селективность в образовании стирола по сравнению с исходными образцами.

Кинетика окислительного дегидрирования этилбензола на цеолите 0,5 масс.% PdNaY, полученном методом ионного обмена, изучена в ра-

боте [111]. Реакция имеет первый порядок по этилбензолу и порядок, равный 0,5 — по кислороду. Энергия активации реакции составляет 15 ккал/моль, что почти вдвое меньше, чем энергия активации этой же реакции на цеолите Na, K — эрионит [102].

Предполагая, что реакция протекает по следующей схеме



(здесь [] — активные центры на поверхности катализатора; [O], [C₂H₅C₆H₅], [C₂H₃C₆H₅], [H₂O] — адсорбированные формы кислорода, этилбензола, стирола, воды) и что медленной стадией процесса является десорбция стирола из внутрикристаллических полостей цеолита, можно вывести кинетическое уравнение (где τ — время)

$$v = v_{\text{стаци}} (1 - e^{-k_4 \tau})$$

Это уравнение описывает изменение скорости реакции как в нестационарном, так и в стационарном ($e^{-k_4 \tau} \ll 1$) режимах.

Исследовано [113] окислительное дегидрирование этилбензола на цеолитсодержащих катализаторах АШНЦ-3 и ЦЕОКАР-2. Выход стирола при 525° на АШНЦ-3, содержащем 20 масс.-% декатионированного цеолита Y, составляет 31%; селективность образования 77%. Авторы [113] предполагают, что молекула этилбензола адсорбируется за счет π-электронов фенильного кольца на координационно-ненасыщенном атоме Al. На более «сильных» кислотных центрах этилбензол адсорбируется прочнее и подвергается глубоким окислительным превращениям.

Следует отметить, что дегидрирование изопропилбензола на цеолитах [114, 115] в отсутствие кислорода протекает при высоких температурах, с низкой селективностью и при интенсивном крекинге исходного углеводорода. Поэтому можно предположить, что роль кислорода в окислительном дегидрировании на цеолитах заключается не в окислении выделяемого водорода в результате дегидрирования углеводорода, а в образовании промежуточных углерод-кислородных комплексов, при расщеплении которых образуется стирол. В пользу этого говорит низкая активность цеолитов, не содержащих переходных металлов, в процессах дегидрирования углеводородов [114—117] и окисления водорода [27, 28].

V. ОКИСЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакция водорода с кислородом является наиболее простой модельной реакцией, применяемой для исследования окислительных свойств катализаторов. В работах [27, 28] изучена сравнительная активность цеолитов типа Y, содержащих катионы переходных металлов (Cu, Cr, Fe, Co, Mn, Ni, Ag) со степенью обмена свыше 50 экв. %. Наиболее высокая активность наблюдается в случае AgY, далее следуют CuY, FeY, CrY, NiY и CoY. Такой же ряд активности в основном сохраняется при окислении CO, однако CoY в этой реакции не менее активен, чем AgY.

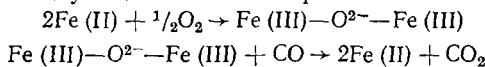
Активность различных катионных форм цеолита типа X в окислении водорода уменьшается в ряду: PdHX > CuHX > FeHX > NiHX > CrHX >

$>\text{ZnHX}>\text{MnHX}>\text{CoHX}>\text{HX}$ [118]. Активность образца CuHX растет с увеличением концентрации ионов меди в цеолите. Авторы [118] предполагают, что активными центрами являются катионные пары меди, связанные с мостиковым кислородом.

Основные закономерности окисления CO на цеолитах, содержащих переходные металлы, подробно исследованы в работах [119—127]. Установлено, что при введении до 36% меди активность цеолита типа Y возрастает линейно, а при дальнейшем повышении содержания меди до 90% — экспоненциально [119]. Реакция имеет первый порядок по окиси углерода и нулевой порядок по кислороду. Высказано предположение, что активными являются центры, содержащие более одного катиона меди. В работах [120—122] изучено влияние условий ионного обмена на активность Cu(II) -, Cr(III) -, Ni(II) -, Co(III) - и Fe(III) -форм цеолита типа Y в окислении CO . Образцы, которые получены при значении pH , соответствующем гидролизу солей, имеют атомную каталитическую активность на 4—5 порядков больше, чем образцы, которые получены в условиях, соответствующих стабилизации переходных металлов в виде изолированных ионов. В первом случае катионы металлов частично координированы атомом кислорода, не принадлежащим цеолитному каркасу и обладающим высокой реакционной способностью вследствие более ковалентной связи с катионами металлов.

Показано [123], что изолированные катионы Cu(II) в цеолитах не взаимодействуют с CO в интервале температур от -196 до 500° . Слабые магнитные ассоциаты катионов Cu(II) при температурах от -196 до 100° образуют адсорбционные комплексы с CO , а при $300—500^\circ$ окисляют CO до CO_2 ; при этом Cu(II) восстанавливается до Cu(I) . Сильные магнитные ассоциаты катионов Cu(II) , включающие мостиковый некаркасный кислород, окисляют CO до CO_2 даже при низких температурах.

В результате исследования окисления CO на цеолитах типов X и Y , содержащих низкозарядные катионы, авторы работы [124] приходят к выводу о том, что содержащиеся в газовой фазе молекулы CO реагируют с диссоциативно адсорбированным кислородом в мостиковой форме. На Ti(I) -, Co(II) - и Mn(II) -формах адсорбируется лишь незначительное количество кислорода; не адсорбируется кислород и на Cu(II) - и Ni(II) -формах, поскольку повышение валентности для этих катионов весьма затруднительно. Все эти образцы имеют низкую каталитическую активность. Наиболее активными являются цеолиты, содержащие Fe(II) и Cu(I) ; они хемосорбируют до 0,5 атома кислорода на атом металла. Исходя из кинетических исследований, авторы [124] предлагают следующий механизм реакции:



В работе [125] приводится ряд активности катализаторов в окислении CO : $\text{CoY} > \text{CuY} > \text{FeY} > \text{NaY} > \text{MnY}$. Активность исходного цеолита NaY , заметная при 400° , резко падает с понижением температуры. Авторы делают вывод, что каталитическая активность исследованных цеолитов определяется присутствием на их поверхности изолированных катионов металла. Методом ИК-спектроскопии показано [126], что взаимодействие CO и O_2 на поверхности цеолитов, содержащих катионы переходных металлов, при повышенных температурах ведет к образованию физически адсорбированного CO_2 , а также поверхностных карбонатов, которые являются продуктами взаимодействия CO и O_2 с катионами переходных металлов.

Обнаружено [127] резкое нелинейное увеличение адсорбции CO на цеолите Y с увеличением степени обмена натрия на поливалентные катионы. Этот нелинейный рост авторы [127] объясняют преимущественным вхождением поливалентных катионов в места S_4 , адсорбция CO на которых невозможна.

Аморфизация цеолитов FeY и CoY под действием ударной волны [128] оказывает незначительное влияние на окисление CO. Энергия активации реакции изменяется в пределах 1—2 ккал/моль, а атомная каталитическая активность остается практически постоянной. По-видимому, каталитические свойства определяются в первую очередь природой введенного в цеолит иона переходного металла и характером его связи с поверхностью.

Предложен [129] способ приготовления цеолитового катализатора, содержащего 10% РЭ и 0,3% Pt, для доокисления CO в CO₂ при регенерации катализаторов крекинга. Степень конверсии CO доходит до 95,8%, причем катализатор устойчив к действию кокса, водорода и олефинов.

В работах [27, 28] импульсным методом исследовано окисление аммиака на Mn(II)-, Fe(III)-, Co(II)-, Ni(II)-, Cu(II)-, Cr(III)- и Ag(I)-формах цеолита типа Y. Продуктом реакции на всех катализаторах является молекулярный азот, на Cr(III)- и Ag(I)-формах образуется также закись азота, селективность по которой на Ag(I)Y при 400° составляет ~25%. Предполагается, что процесс протекает по параллельно-последовательной схеме, причем образующийся N₂O при взаимодействии с NH₃ превращается в N₂. Установлен следующий ряд активности: CuY > CrY > AgY > CoY > FeY > NiY, MnY. Необходимо отметить, что ряд активности цеолитов существенно отличается от соответствующего ряда, полученного для окисных катализаторов [130, 131]; это может быть связано с характером химического взаимодействия при катализе на цеолитах и на окислах.

Исследование кинетики окисления аммиака на цеолите Cu(II)Y показывает, что при 160—185° реакция имеет первый порядок по аммиаку и нулевой — по кислороду [132]. Энергия активации реакции для образцов с различными степенями обмена составляет 36,7 ± 2,6 ккал/моль. С помощью ЭПР и ИК-спектроскопии установлено образование [Cu(II)(NH₃)₄]²⁺-комплексов в больших полостях цеолита. Авторы [132] предполагают, что лимитирующей стадией процесса является восстановление Cu(II) до Cu(I).

VI. ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОД- И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Превращение метанола на цеолитах в присутствии кислорода исследовано в работах [133—140]. Показано, что на цеолитах, не содержащих переходных металлов превращение метанола идет только по кислотно-основному механизму с образованием продуктов его дегидратации и этерификации [133, 134]. В присутствии цеолитов, содержащих ассоциаты катионов, идет окисление метанола до CO, CO₂ и формальдегида [134], а при протекании реакции на цеолитах, содержащих изолированные катионы переходных металлов, основным продуктом является эфир.

На цеолите NaX, содержащем 21,2% Ag, степень конверсии метанола при 320—350° составляет 91% при селективности по формальдегиду 87% [135]. При больших избытках кислорода происходит почти полное окисление метанола до CO₂ и H₂O.

Влияние условий обработки на активность Cu- и Ag-форм цеолитов типов A и Y в окислении метанола исследовано в работе [136]. Пере-

вод ионов меди в цеолитах на окисное соединение $(\text{CuOH} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{Cu}^\circ \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CuO})$, как правило, не влияет на выход формальдегида, но общая конверсия растет за счет более высоких выходов CO и CO_2 , что, по мнению авторов [136], может быть связано с повышением степени ковалентности связи между атомами Cu и O в CuO по сравнению с ассоциатом $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ в цеолите. Восстановление серебра в цеолитах до металлического состояния значительно повышает выход формальдегида, что объясняется облегчением электронных переходов при окисительно-дегидрировании метанола.

В работах [137, 138] использованы природные цеолиты типа морденита и клиноптиолита в качестве катализаторов окисления метанола. Декатионирование морденита приводит к снижению выхода формальдегида, при этом выход эфира возрастает в ~ 2 раза. На Cu -форме морденита температура начала реакции на 100 град ниже, чем на натриевой или на декатионированных формах [137]. Среди различных катионных форм клиноптиолита наибольшую активность и селективность проявляет магний-декатионированная форма [138].

На Na -, Ni - и Co -формах цеолита типа X при температурах ниже 300° основным продуктом окисления метанола является диметиловый эфир, а при повышении температуры до 450° большая часть эфира превращается в формальдегид [139]. Удельная катализитическая активность образцов с увеличением степени обмена проходит через максимум и изменяется в таком порядке: $\text{NiX} > \text{CoX} > \text{NaX}$. Авторы [139] отмечают, что активность образцов CoX с низкими степенями обмена мало отличается от активности цеолита NaX . Для объяснения характера активности NaX предполагается, что в реакцию вступает или кислород, находящийся в координационной сфере катиона — внекаркасный кислород, или же кислород, получающийся при диссоциативной адсорбции на цеолите O_2 из газовой фазы.

Окисление CH_3OH , CH_4 и NO на цеолите NaX протекает после УФ-облучения [140]; при этом образуются поверхностные карбонатные, формиатные и нитратные комплексы. По-видимому, как и в случае некоторых окислов металлов, протекание фотостимулированных реакций на цеолите NaX связано с присутствием примесей или структурных дефектов. В соответствии с представлениями, развитыми в работе [141] для цеолитов, которые содержат примесные ионы переходных металлов, такие примесные центры, захватывая электрон, могут стабилизировать образующиеся при УФ-облучении химически активные дырочные центры. Стабилизация свободных радикалов, образующихся при разложении органических перекисей, происходит на поверхности цеолитов типов NaX и NaY [142] по электронодонорному или электроноакцепторному механизму.

Превращение изопропанола в окислительной среде на поликатионной $\text{Fe}-\text{Zn}$ -форме цеолита типа A приводит к образованию ацетона [143]. По своей активности $\text{Fe}-\text{Zn}$ -форма значительно превосходит Fe - и Zn -формы цеолита типа A. Выход ацетона увеличивается с ростом степени обмена, но порядок введения Fe - и Zn -ионов в цеолит мало влияет на его активность. Следует отметить работу [144], в которой показано, что в отличие от Li - и Na -форм цеолита типа X, которые ведут только дегидратацию изопропанола, K -, Rb - и Cs -формы являются активными и в реакции дегидрирования изопропанола в ацетон.

В работах [145, 146] исследовалось окисление бензилового спирта на различных цеолитах. В присутствии декатионированного цеолита типа Y образуются бензальдегид, бензойная кислота, бензиловый эфир

и CO_2 [145]. При обработке катализатора водородом при 500° активность цеолита в реакции окисления уменьшается на 60%. Добавление в реакционную смесь пиридина приводит к снижению общей конверсии бензилового спирта, а введение воды увеличивает выход бензилового эфира и снижает выходы продуктов окисления. В случае цеолита Cu(II)Y основными продуктами являются бензальдегид, CO и CO_2 [146]. Порядок реакции по кислороду и по спирту равен единице. Предполагается, что активными центрами являются катионы Cu(II) , локализованные в больших полостях цеолита. В патенте [148] описано окисление бензилового спирта в бензальдегид на цеолитах типов X и Y, содержащих катионы переходных металлов. Показано, что добавление в реакционную смесь инициаторов (перекисей, галогенов и т. д.) приводит к увеличению выхода бензальдегида.

Об окислении сероводорода на цеолитах впервые сообщалось в 1961 г. [24]. Подробное исследование этой реакции на цеолитах проведено в работах [149—152]. С помощью ЭПР показано, что после адсорбции H_2S на цеолите NaX при комнатной температуре напуск кислорода приводит к образованию цепочных радикалов: ${}^{\cdot}\text{S}-(\text{S})_x-\text{S}^{\cdot}$ и $\text{HS}-(\text{S})_x-\text{S}^{\cdot}$, а также ион-радикалов O_2^- , SO_2^- и SO_3^- , которые участвуют в реакции окисления [149]. По мнению авторов высокая каталитическая активность цеолита NaX обусловлена чрезвычайно сильной деформацией молекулы H_2S при адсорбции и легкостью переноса электрона с разрывом связи $\text{H}-\text{S}$. В [150] исследовано взаимодействие H_2S с кислородом на поверхностях MgO , аморфного алюмосиликата, NaY и MnNaY . На поверхности MgO при окислении образуются ионы S^- , S^{2-} и сульфит-ионы. На цеолите NaY сероводород диссоциирует с образованием элементарной серы; введение в цеолит ионов Mn(II) увеличивает образование серы. На поверхности аморфного алюмосиликата скорость окисления H_2S пренебрежимо мала.

Высокую активность в окислении сероводорода проявляют шабазитовые туфы различного состава [151]. Обращает на себя внимание высокая селективность реакции по сере ($>98\%$) при большом избытке кислорода (соотношение в 15 раз больше стехиометрического). Образование SO_2 в продуктах реакции происходит через определенный промежуток времени, что указывает на последовательный механизм образования SO_2 . В работе [152] показано, что цеолит Mn(II)Y при комнатной температуре катализирует окисление SO_2 до сульфат-иона, прочно связанного в микропорах цеолита. С увеличением температуры дегидратации катализатора катионы Mn^{2+} мигрируют в недоступные места, что сопровождается потерей активности.

В реакции окисления метилмеркаптана цеолит NaX активнее, чем NaY , а Na -морденит практически неактивен [153]. Показано, что активность цеолита определяется плотностью катионов в элементарной ячейке. Оптимальной температурой реакции является 450° ; дальнейшее повышение температуры хотя и увеличивает степень конверсии, но значительно снижает селективность реакции.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенных в настоящем обзоре данных видно, что цеолитные катализаторы проявляют высокую активность в реакциях окисления различных органических и неорганических соединений. Селективность процесса, направление окислительного превращения углеводородов и закономерности протекания реакции определяются структурой цеолита, валентным состоянием переходных металлов, природой и концентрацией

ионообменных катионов. Определенный вклад в понимание механизма каталитического окисления может внести выяснение вопросов о механизме активации молекулярного кислорода и углеводорода на поверхности цеолитов в зависимости от их состава и структуры.

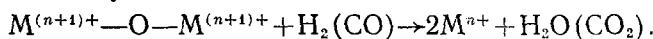
Известно, что при окислении на окисных катализаторах в реакции может принимать участие кислород как содержащийся в самом катализаторе, так и адсорбированный из газовой фазы [154—157]. В случае цеолитных катализаторов показано [158, 159], что в отличие от окислов в каркасе цеолита кислород связан более прочно; изотопный обмен каркасного кислорода с кислородом из газовой фазы на цеолитах NaX и NaY протекает только при температурах выше 600° . В работах [160—162] установлено существование прочно связанного кислорода, который адсорбируется на поверхности при его термической обработке декатионированного цеолита типа Y на воздухе и не откачивается в вакуум при 550° . Наличие корреляции между числом молекул хемосорбированного кислорода и количеством образующихся катион-радикалов указывает на участие в процессе кислорода как реагента [162]; появление окислительных свойств только на дегидроксилированной поверхности декатионированных цеолитов привело авторов работы [163] к выводу о том, что хемосорбция кислорода происходит в местах анионной и катионной вакансий решетки.

В работах [164—166] в результате исследования адсорбции различных органических соединений с помощью метода ЭПР обнаружено наличие сильных окислительно-восстановительных центров на поверхности цеолитов. Адсорбционное взаимодействие молекул нафтилина с поверхностью Na -фожазитов с образованием донорно-акцепторного комплекса с переносом заряда, по мнению авторов [167], свидетельствует о том, что цеолиты NaX и NaY после вакуумно-термической обработки содержат прочно связанный кислород, ответственный за окислительные свойства поверхности этих цеолитов. Важный вклад хемосорбированного кислорода в окислительные свойства морденита отмечается также в работах [168—172].

Образование анион-радикалов кислорода при адсорбции его на различных катионных формах фожазитов обнаружено в работах [173—183]. В большинстве случаев сигналы ЭПР от анион-радикалов кислорода наблюдаются после γ -, X - или УФ-облучения образцов. Однако на Li -, Na -, Ti - и Pd -формах цеолита типа Y анион-радикалы кислорода образуются в результате адсорбции кислорода на образцах, подвергнутых вакуумно-термической обработке [179—184]. В работе [185] с помощью метода термодесорбции показано, что на Mn -, Co -, Ni - и Cr -формах цеолита типа Y кислород адсорбируется в разных количествах и состояниях. На цеолите CuY — активном катализаторе окисления, адсорбирующем особенно много кислорода, обнаружено пять различных состояний кислорода [186], отличающихся по реакционной способности. В работе [187] отмечается, что на цеолите CuX имеется неактивный кислород O^{2-} , который не участвует в реакции окисления.

Согласно результатам работ [119—124], каталитически активными центрами окисления в цеолитах являются ассоциаты переходных металлов, координированные некаркасным кислородом. Адсорбционные и каталитические свойства изолированных ионов в цеолите заметно отличаются от свойств таких ионных пар, связанных друг с другом через атом кислорода. Исследования, выполненные с помощью γ -резонансной спектроскопии, также указывают на образование аналогичных катионных пар типа $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ [45, 83]. Авторы работ [156, 188] допускают возможность окисления простых молекул (CO , H_2) на таких центрах по

ударному механизму



с последующим окислением ионов переходного металла M^{n+} кислородом.

Следует отметить, что при окислении низкомолекулярных углеводородов на цеолитах в основном протекает реакция глубокого окисления; при этом высокую каталитическую активность проявляют цеолиты, содержащие в своем составе переходные металлы. Поэтому обычно обсуждается реакционная способность кислорода именно в этой реакции. При переходе к нафтеновым и алкилароматическим углеводородам наряду с глубоким окислением протекает также реакция окислительного дегидрирования. Однако если в реакции окисления низкомолекулярных углеводородов активными являлись цеолиты, содержащие переходные металлы, то в реакции глубокого окисления циклогексана высокую активность проявляют Na -фожазиты, а введение катионов переходных металлов способствует протеканию окислительного дегидрирования с образованием бензола [62, 73].

В отличие от фожазитов Na -формы различных узкопористых цеолитов ведут окислительное дегидрирование циклогексана с образованием циклогексена [84, 88]; Na -формы цеолитов различных типов являются активными также в окислительном дегидрировании изоамиленов [60] и этилбензола [100]. Однако если селективность фожазитов в образовании стирола меньше, чем узкопористых цеолитов, то при окислительном дегидрировании изоамиленов Na -фожазиты по селективности превосходят Na -формы узкопористых цеолитов.

Таким образом, хотя Na -формы фожазитов не имеют слабо связанного каркасного кислорода [158] и характеризуются незначительным количеством адсорбированного кислорода по сравнению с цеолитами, содержащими переходные металлы [185, 186], тем не менее они катализируют окислительное дегидрирование изоамиленов, циклогексана и этилбензола. Этот факт можно объяснить или тем, что цеолиты, на поверхности которых адсорбированы углеводороды, при взаимодействии с кислородом ведут себя иначе, чем чистые цеолиты, или же тем, что реакция протекает через промежуточное образование углеродно-кислородных комплексов с участием кислорода из газовой фазы (в таких случаях направление реакции должно определяться в основном характером взаимодействия цеолита с углеводородами).

Термодесорбционные исследования указывают на существенное различие взаимодействия адсорбат—адсорбент в зависимости от структуры и состава цеолита, а также от природы углеводорода [61, 89, 106]. Так, в случае циклогексана и этилбензола низкая селективность фожазитов в реакции окислительного дегидрирования связана с прочной адсорбцией углеводородов, приводящей к глубокому окислению. Более селективные узкопористые цеолиты не адсорбируют ни этилбензола [106], ни циклогексана [89]. В отличие от них 2-метилбутен-2 адсорбируется как на фожазитах, так и на узкопористых цеолитах [61]. Однако в этом случае из-за меньших размеров пор узкопористых цеолитов диффузия углеводорода в них затруднена по сравнению с фожазитами, о чем свидетельствуют величины эффективного коэффициента диффузии. Возможно, что по этой причине узкопористые цеолиты являются более активными в глубоком окислении 2-метилбутена-2, в то время как фожазиты проявляют более высокую селективность в образовании изопрена. Кроме того, с увеличением ионного радиуса катионов щелочных металлов скорость глубокого окисления 2-метилбутена-2 растет, а селективность по изопрену уменьшается, что может быть связано с затруднением

ем диффузии углеводородов в порах цеолита Y по мере роста размеров катионов.

Таким образом, анализ литературных данных по окислению различных соединений на цеолитах с точки зрения влияния структуры и состава кристаллических алюмосиликатов на протекание реакции позволяет обнаружить ряд интересных закономерностей. Соизмеримые размеры пор в цеолите и окисляемых соединениях приводят к тому, что даже небольшие изменения соотношения этих величин вызывают изменение селективности реакции по отношению к образованию того или иного продукта. Представляет интерес возможность путем варьирования структуры и состава цеолитов направлять превращение одного и того же углеводорода в сторону получения нужного продукта реакции. Такая универсальность и избирательность, свойственные цеолитам, указывает на большие потенциальные возможности использования последних в окислительных превращениях углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kerr G. A., Johnson G. C. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 381.
2. Weisz P. B., Frilette V. J. Ibid, 1960, v. 64, p. 382.
3. Rabo J. A., Pickert P. E., Stamires D. N., Boyle J. E. Actes II Congress Internationale de Catalyse, Paris, 1961, v. 2, p. 2055.
4. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Исаков Я. И. Успехи химии, 1966, т. 35, с. 2151.
5. Venuto P. B., Landies P. S. Adv. Catal., 1968, v. 18, p. 259.
6. Жданов С. П., Егорова Е. П. Химия цеолитов. Л.: Наука, 1968.
7. Turkevich J., Ono Y. Adv. Catal., 1970, v. 20, p. 135.
8. Миначев Х. И. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 413.
9. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970.
10. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Приготовление, активация и регенерация цеолитовых катализаторов. М.: ЦНИИНефтехим, 1971.
11. Venuto P. B. Adv. Chem. Ser., 1971, № 102, p. 260.
12. Rabo J. A., Poulsma M. L. Ibid, 1971, № 102, p. 284.
13. Leach H. F. Ann. Rep. Progr. Chem., 1972, Sec. A, v. 68, p. 195.
14. Minachev Kh. M., Isakov Ya. I. Adv. Chem. Ser., 1973, № 124, p. 451.
15. Пигузова Л. И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1974.
16. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Металлсодержащие цеолиты в катализе. М.: Наука, 1976.
17. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
18. Сб. Применение цеолитов в катализе. Ред. Боресков Г. К., Миначев Х. М. Новосибирск: Наука, 1977.
19. Пигузова Л. И. Новые сверхвысококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке. М.: ЦНИИНефтехим, 1977.
20. Minachev Kh. M. Proc. Symposium on Zeolites, Szeged, Hungary, 1978, p. 5.
21. Пионтковская М. А. Физико-химические, адсорбционные и каталитические свойства модифицированных фожазитов: Киев: Наукова думка, 1978.
22. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980, т. 2.
23. Пат. США 3013985 (1961); РЖХим., 1963, 8Л121.
24. Addison W. E., Walton A. J. Chem. Soc., 1961, p. 4741.
25. Firth J. G., Holland H. B. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 1891.
26. Rudham R., Sanders M. K. J. Catal., 1972, v. 27, p. 287.
27. Рогинский С. З., Альтшулер О. В., Виноградова О. М., Селезнев В. А., Цитовская И. Л. Докл. АН СССР, 1971, т. 196, с. 872.
28. Альтшулер О. В., Виноградова О. М., Селезнев В. А., Цитовская И. Л., Кушнеров М. Я. В сб. Проблемы кинетики и катализа, 1973, т. 15, с. 56.
29. Альтшулер О. В., Цитовская И. Л., Виноградова О. М., Селезнев В. А. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, с. 2145.
30. Huang Y. J. Catal., 1980, v. 61, p. 461.
31. Giordino N., Montelatici S., Zen C. Proc. III Int. Conf. on Molecular Sieves, Zurich, 1973, p. 449.
32. Arai H., Yamashiro T., Kubo T., Tominaga H. Bull. Japan Petrol Inst., 1976, v. 18, p. 39.

33. Миначев Х. М., Усацев Н. Я., Родин А. П., Калинин В. П., Исаков Я. И. Нефтехимия, 1979, т. 19, с. 751.
34. Шахтахтинский Т. Н., Бени Харри Ф., Алиев А. М., Кулиев А. Р., Касаманский В. П., Пересада И. М. Азерб. хим. ж., 1979, № 2, с. 41.
35. Шахтахтинский Т. Н., Бени Харри Ф., Алиев А. М., Кулиев А. Р., Касаманский В. П., Микаилов Р. З. Там же, 1979, № 2, с. 51.
36. Mochida I., Hayata S., Kato A., Seiyama T. J. Catal., 1969, v. 15, p. 314.
37. Mochida I., Hayata S., Kato A., Seiyama T. Ibid., 1970, v. 19, p. 405.
38. Mochida I., Hayata S., Kato A., Seiyama T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 2282.
39. Mochida I., Hayata S., Kato A., Seiyama T. J. Catal., 1971, v. 23, p. 31.
40. Rouchand J., Fripiat J. Bull. soc. chim. France, 1969, p. 78.
41. Gentry S. J., Rudham R., Sanders M. K. J. Catal., 1974, v. 35, p. 376.
42. Скалькина Л. В., Колчин И. К., Марголис Л. Я., Ермоленко Н. Ф., Левина С. А., Малашевич Л. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 980.
43. Альшдорф Е. А., Буркхарт И., Шнабель К.-Х., Зеленина М., Крылов О. В., Альтшуллер О. В., Цитовская И. Л. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 653.
44. Скалькина Л. В., Колчин И. К., Марголис Л. Я., Ермоленко Н. Ф., Левина С. А., Малашевич Л. Н. Там же, 1971, т. 12, с. 242.
45. Garter R. L., Gallard-Nechtschein J., Boudart M. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1973, v. 12, p. 299.
46. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Наскидашвили И. И. Изв. АН ГССР, 1975, т. 1, с. 44.
47. Чивадзе Г. О., Арешидзе Х. И., Наскидашвили И. И., Шецирули Г. И. Сообщ. АН ГССР, 1980, т. 98, с. 345.
48. Van Sickle P. E., Prest M. L. J. Catal., 1970, v. 19, p. 209.
49. Weisz P. B. Erdol und Kohle, 1965, v. 18, p. 525.
50. Chen N. Y., Weisz P. B. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 1976, v. 63, № 73, p. 81.
51. Агудо А. Л., Бедков Ф. Д., Стоун Ф. С. В кн.: Основы предвидения каталитического действия. М.: Наука, 1970, т. 2, с. 169.
52. Доронина Л. М., Иванова Г. А., Абрамова Г. В. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 1820.
53. Яп. пат. 52-53805 (1977); РЖХим., 1978, 8Н257.
54. Яп. пат. 52-53804 (1977); РЖХим., 1978, 8Н258.
55. Яп. пат. 54-8559 (1979); РЖХим., 1980, 7Л271.
56. Пат. США 4170571 (1979); РЖХим., 1980, 8Л194.
57. Авт. свид. СССР 490496 (1975); Бюл. изобр., 1975, № 41, с. 22.
58. Кузнецов А. В. В сб.: Химия и химическая технология полимеров и органического синтеза, Воронеж, 1973, с. 49.
59. Окельсон И. И., Кузнецов А. В. В сб.: Вопросы кинетики и катализа, Иваново, 1973, вып. 1, с. 68.
60. Тагиев Д. Б., Зульфугарова С. М., Зульфугаров З. Г., Миначев Х. М. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 6.
61. Миначев Х. М., Харламов В. В., Гаранин В. И., Тагиев Д. Б. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1700.
62. Mochida I., Jitsumatsu T., Kato A., Seiyama T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 2595.
63. Баландин А. А. Мультиплетная теория катализа. М.: Изд-во МГУ, 1964, ч. 2, с. 53.
64. Wagh M. S. J. Catal., 1976, v. 45, p. 268.
65. Wittingham M. S. Ibid., 1977, v. 50, p. 549.
66. Цитовская И. Л., Альтшуллер О. В., Крылов О. В. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 1400.
67. Альтшуллер О. В., Цитовская И. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 825.
68. Ухарский А. А., Кадушин А. А., Альтшуллер О. В., Цитовская И. Л. Там же, 1975, с. 765.
69. Альтшуллер О. В., Берман А. Д., Цитовская И. Л., Елинек А. В., Кадушин А. А., Ухарский А. А., Крылов О. В. Препринты докл. Всесоюзн. конф. по механизму гетерогенно-катализитических реакций. М., 1974, препр. 77.
70. Елинек А. В., Полякова О. Л., Берман А. Д., Марголис Л. Я., Ходяков Н. И. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 2312.
71. Елинек А. В., Ходяков Н. И., Берман А. Д., Халиф В. А., Аптекарь Е. А. В сб. Труды Всесоюзн. заочн. политехн. ин-та, 1976, № 100, с. 36.
72. Елинек А. В., Ходяков Н. И., Берман А. Д. Там же, 1976, № 100, с. 42.
73. Mochida I., Jitsumatsu T., Kato A., Seiyama T. J. Catal., 1975, v. 36, p. 361.
74. Эраи Х., Ямасиро Т., Томинага Х. Препринты III Советско-японского семинара по катализу. Алма-Ата, 1975, препр. 4.
75. Mochida I., Ineda Y., Fuyuki H., Taneshita V. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Development, 1976, v. 15, p. 160.

76. Грязнова З. В., Эпишина Г. П., Михалева И. М. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 1339.
77. Грязнова З. В., Эпишина Г. П., Баскуньян К. А. Изв. отд. хим. науки Бълг. АН, 1973, т. 6, с. 431.
78. Грязнова З. В., Смирнов В. С., Эпишина Г. П., Крымова В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1000.
79. Kubo T., Tominaga H., Kunugi T. J. Chem. Soc. Japan, Chem. Ind. Chem., 1972, p. 196.
80. Kubo T., Tominaga H., Kunugi T. Ibid, 1973, p. 2257.
81. Morice J. A., Rees L. V. C. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 1388.
82. Delgass W. N., Garten R. L., Boudart M. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 4603.
83. Garten R. L., Delgass W. N., Boudart M. J. Catal., 1970, v. 18, p. 90.
84. Минаев Х. М., Тагиев Д. Б., Харламов В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1931.
85. Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г. Докл. АН АзССР, 1977, т. 33, № 12, с. 38.
86. Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г. Тезисы докл. IV Респ. конф. по окислительному катализу, Баку, 1978, с. 38.
87. Минаев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугарова З. Г., Харламов В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 490.
88. Минаев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г., Харламов В. В. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 399.
89. Минаев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г., Харламов В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 1436.
90. Минаев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугаров Х. М., Харламов В. В. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 2611.
91. Minachev Kh. M., Tagiev D. B., Zul'fugarov Z. G., Kharlamov V. V. Proc. V Int. Conf. on Molecular Sieves. Naples, 1980, p. 625.
92. Corma A., Gid R., Agudo A. L. Canad. J. Chem. Eng., 1979, v. 57, p. 638.
93. Пат. США 3631117 (1971); Экспресс-информация, Пром. орг. синтез, 1972, № 42, реф. 516.
94. Яп. пат. 64-477 (1979); РЖХим., 1980, 1Л230.
95. Тагиев Д. Б. Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 357.
96. Тагиев Д. Б., Дадашев Н. Б., Зульфугаров З. Г., Минаев Х. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 896.
97. Авт. свид. СССР 675049 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 27, с. 77.
98. Kikuchi E., Veda Y., Tanaka T., Morita Y. J. Japan Petrol Inst., 1979, v. 22, p. 159.
99. Минаев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г., Харламов В. В. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1357.
100. Минаев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г., Харламов В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 1256.
101. Минаев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г., Харламов В. В. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 246.
102. Минаев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г., Харламов В. В. Ж. физ. химии, 1981, т. 55, с. 231.
103. Тагиев Д. Б., Амиров С. Т., Зульфугаров З. Г. Азерб. хим. ж., 1978, № 6, с. 3.
104. Минаев Х. М., Тагиев Д. Б., Харламов В. В., Зульфугаров З. Г. Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1978, ч. 1, с. 90.
105. Зульфугаров З. Г., Бенев Д. К., Тагиев Д. Б., Каҳраманова Х. Т. Азерб. хим. ж., 1979, № 6, с. 3.
106. Минаев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г., Харламов В. В. Кинетика и катализ, 1979, т. 19, с. 1224.
107. Зульфугаров З. Г., Тагиев Д. Б. Материалы Всесоюз. конф. «Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов». Новосибирск, 1978, с. 303.
108. Минаев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г., Харламов В. В. Труды IV Междунар. симп. по гетерогенному катализу. Варна, 1979, ч. II, с. 505.
109. Тагиев Д. Б., Харламов В. В., Зульфугаров З. Г., Минаев Х. М. Докл. АН АзССР, 1978, т. 34, № 7, с. 33.
110. Тагиев Д. Б. Азерб. хим. ж., 1980, № 1, с. 17.
111. Минаев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г., Харламов В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 1260.
112. Naccache C., Primet M., Mathieu M. V. Adv. Chem. Ser., 1973, № 121, p. 266.
113. Веденяева А. Т., Усев Ю. Н. Тезисы докл. IV Респ. конф. по окислительному катализу, Баку, 1978, с. 13.
114. Richardson J. T. J. Catal., 1967, v. 9, p. 183.
115. Арешидзе Х. И., Бенашвили Е. М., Чивадзе Г. О. Сообщ. АН ГССР, 1969, т. 55, с. 577.
116. Харламов В. В., Старостина Т. А., Минаев Х. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 2065.

117. Эпшина Г. П., Грязнова З. В., Смирнов В. С., Крымова В. В., Бурджанадзе В. М. Там же, 1977, с. 977.
118. Mahonay F., Rudham R., Summers J. V. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1979, v. 75(2), p. 314.
119. Боресков Г. К., Бобров Н. Н., Максимов Н. Г., Ануфриенко В. Ф., Ионе К. Г., Шестакова Н. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 887.
120. Ионе К. Г., Бобров Н. Н., Боресков Г. К., Вострикова Л. А. Там же, 1973, т. 210, с. 388.
121. Максимов Н. Г., Ионе К. Г., Ануфриенко В. Ф., Кузнецов П. Н., Бобров Н. Н., Боресков Г. К. Там же, 1974, т. 217, с. 135.
122. Бобров Н. Н., Боресков Г. К., Ионе К. Г., Терлецких А., Шестакова Н. А. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 413.
123. Бобров Н. Н., Давыдов А. А., Максимов Н. Г., Ионе К. Г., Ануфриенко Е. Ф. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 748.
124. Kubo T., Tominaga H., Kunugi T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 3549.
125. Селезнев В. Изв. отд. хим. науки Былг. АН, 1973, т. 6, с. 155.
126. Брегадзе Т. А., Селезнев В. А., Кадушин А. А., Крылов О. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 2701.
127. Egerton T. A., Stone F. S. Trans Faraday Soc., 1973, v. 69, p. 22.
128. Брегадзе Т. А., Селезнев В. А., Крылов О. В., Кушнеров М. Я. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 917.
129. Пат. США 4151121 (1979); С. А., 1979, v. 91, 76712.
130. Il'chenko N. I., Golodets G. I. J. Catal., 1975, v. 39, p. 73.
131. Ильченко Н. И., Воротынцев В. М., Авиолова И. М. Кинетика и катализ, 1975, т. 17, с. 378.
132. Williamson W. B., Flentge D. R., Lunsford J. H. J. Catal., 1973, v. 37, p. 258.
133. Топчиева К. В., Кубасов А. А., Тыонг Ван Дао. Вестн. Моск. ун-та, 1972, с. 628.
134. Orlova L. B., Bobrov N. N., Ione K. G. React. Kinet. and Catal. Letters, 1974, v. 1, p. 301.
135. Чивадзе Г. О., Иоселиани Д. И. Сообщ. АН ГССР, 1977, т. 87, с. 617.
136. Малашевич Л. Н., Комаров В. С., Письменная А. В. Кинетика и катализ, 1978, Деп. № 567—78.
137. Ахалбадашвили Л. Г., Грязнова Э. В. Тезисы докл. Всесоюзн. семинара «Геология, генезис и использование природных нефелинов». Звенигород, 1978, ч. 2, с. 124.
138. Нефедова А. Р., Грязнова З. В., Бурджанадзе М. Н. Там же, ч. 2, с. 125.
139. Грязнова З. В., Ахалбадашвили Л. Г. Нефтехимия, 1979, т. 19, с. 102.
140. Алексеев А. В., Филимонов В. Н. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, с. 1442.
141. Шуклов А. Д., Сурин С. А., Шелимов Б. Н., Казанский В. Б. Тр. Ин-та катализа СО АН СССР, 1974, вып. 4, с. 414.
142. Rychly J., Matisova-Rychla L., Lazar M. Coll. Czech. Chem. Communis, 1975, v. 40, p. 865.
143. Малашевич Л. Н., Борисевич А. Ф., Ермоленко. Докл. АН БССР, 1972, т. 16, с. 723.
144. Yashima T., Suzuki H., Nara N. J. Catal., 1974, v. 33, p. 486.
145. Takatsu H., Fyji Sh. J. Chem. Soc. Japan, Chem. Ind. Chem., 1973, p. 164.
146. Tsuruya S., Okamoto Y., Kuweda T. J. Catal., 1979, v. 56, p. 52.
147. Киселев А. В., Кузьменко Н. М., Лыгин В. И. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, с. 164.
148. Пат. США 3529020 (1970); РЖХим., 1971, 11Н218.
149. Dudzik Z., Bulska-Ziolek M. UAM, Ser. fiz., 1975, № 19, p. 9; РЖХим., 1978, 20Б1316.
150. Lin M.-J., Lunsford J. H. J. Environ. Sci. and Helth., 1978, A12, p. 127.
151. Alabiso E., Ciambelli P., De Simone V., Porcellu C., Valentino R. React. Kinet. and Catal. Letters, 1979, v. 12, p. 451.
152. Pearce J. R., Lunsford J. H. J. Colloid Interface Sci., 1978, v. 66, p. 33.
153. Dudzik Z., Bramski W., Ademiec J. Prz. chem., 1979, v. 58, p. 489.
154. Voge H. H., Adams C. R. Adv. Catal., 1967, v. 17, p. 151.
155. Sachtl W. M. H. Catal. Rev., 1970, v. 4, p. 27.
156. Крылов О. В. В сб.: Проблемы кинетики и катализа, 1975, т. 16, с. 129.
157. Марголис Л. Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977, 322 с.
158. Миначев Х. М., Севостянов Е. Н., Кондратьев Д. А., Чай Зуй Ньюй, Антошин Г. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, с. 841.
159. Antoshin G. V., Minachev Kh. M., Sevest'yanov E. N., Kondrat'ev D. A., Chang H. H. Adv. Chem. Ser., 1971, № 101, p. 514.
160. Stamires D. N., Turkevich J. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 87, p. 749.
161. Turkevich J., Nozaki F., Stamires D. N. Proc. III Int. Congr. on Catalysis Amsterdam, 1965, v. 1, p. 586.
162. Dollish F. R., Hall W. K. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 1005.
163. Porter R. P., Hall W. K. J. Catal., 1968, v. 5, p. 366.
164. Flockhart B. D., Metarry M. C., Pink R. C. Proc. III Int. Conf. on Molecular Sieves. Zurich, 1973, p. 509.

165. Flockhart B. D., McLoughlin L., Pink R. C. J. Catal., 1972, v. 25, p. 305.
166. Hoser H., Krzyzanowski S. Bull. Acad. pol. sci., Ser. sci., chim., 1976, v. 24, 817.
167. Кость М. В., Еременко А. М., Пионгковская М. А., Неймарк И. Б. Теор. экспер. химия, 1972, т. 8, с. 396.
168. Слинкин А. А., Мишин И. В., Локтев М. И., Клячко-Гурвич А. Л., Рубинштейн А. М. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 120.
169. Sagert N. H., Poutleau R. M. L., Bailey M. G., Sargent E. P. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 2041.
170. Tokunaga H., Ono Y., Keii T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 3569.
171. Слинкин А. А., Локтев М. И., Клячко-Гурвич А. Л., Рубинштейн А. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1021.
172. Локтев М. И., Слинкин А. А. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1594.
173. Kasai P. H. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 3322.
174. Wang K. M., Lunsford J. H. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 2069.
175. Wang K. M., Lunsford J. H. Ibid, 1970, v. 74, p. 1512.
176. Wang K. M., Lunsford J. H. Ibid, 1971, v. 75, p. 1165.
177. Krzyzanowski S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1976, v. 72, p. 1573.
178. Ben Taarit Y., Lunsford J. H. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 780.
179. Ono Y., Suzuki K., Keii T. Ibid, 1974, v. 78, p. 218.
180. Imai T., Habgood H. W. Ibid, 1973, v. 77, p. 925.
181. Ono Y., Suzuki K., Keii T. II Japan-Soviet Catalytical Seminar. Токио, 1973, прерг. 4.
182. Исмаилов Э. Г., Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г., Миначев Х. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 637.
183. Миначев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г., Исмаилов Э. Г. Материалы V Советско-японского семинара по катализу. Ташкент, 1979, с. 148.
184. Vedrine J. C., Massardier J., Abou-Kais A. Canad. J. Chem., 1976, v. 54, p. 1687.
185. Iwamoto M., Naruyomo K., Yamazoe N., Seiyama T. Chem. Commun., 1976, p. 615.
186. Iwamoto M., Naruyomo K., Yamazoe N., Seiyama T. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 622.
187. Benn F., Dwyer J., Esfahani A., Evmerides N. P., Ezeze-Pura A. K. J. Catal., 1977, v. 48, p. 60.
188. Крылов О. В., Изв. отд. хим. науки Бълг. АН, 193, т. 6, с. 1.

Институт неорганической и физической химии
АН АзербССР, Баку
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва