

УДК 541.943.7: 547.532: 547.562.1: 546.172.5

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В ФЕНОЛ ЗАКИСЬЮ АЗОТА НА Me-ZSM-5 ЦЕОЛИТАХ С НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ. РОЛЬ ЕДИНИЧНЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

© 2024 г. В. Н. Корчак^{1*}, А. М. Кули-заде², О. Н. Сильченкова¹, О. В. Удалова¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия.

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: korchak@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 13.02.2023

После доработки 06.03.2023

Принята к публикации 20.03.2023

Синтезированы и исследованы в реакции окисления бензола в фенол закисью азота катализаторы на основе высококремнистых цеолитов с отношением Si/Al, равным 50 и 80 (ZSM-5-50 и ZSM-5-80), модифицированные Ca-, Sr-, Cr-, Mn- и Sb-ионами. Установлено, что наиболее активными и селективными в реакции прямого окисления бензола в фенол закисью азота являются катализаторы, содержащие около 0.1–0.2 вес. % ионов сурьмы. В присутствии образца состава ZSM-5-50 + 1/12Sb при температуре 450 °C и времени контакта в 1 с был достигнут выход фенола, равный 61.2% при селективности 96%, что примерно в два раза превышает показатели, известные в литературе для других Me-ZSM-5 катализаторов. В то же время образец состава ZSM-5-50 + 1/6Sb оказался более стабильным в сравнении с другими катализаторами на основе ZSM-5 цеолитов. Предложена также модель активации закиси азота на единичных (достаточно удаленных друг от друга) активных центрах катализатора, которая позволяет объяснить более высокую эффективность закиси азота в качестве окислителя (по сравнению с молекулярным кислородом в реакции прямого окисления бензола в фенол) в присутствии Me-ZSM-5 катализаторов с низким (менее 0.1%) содержанием ионов Me.

Ключевые слова: бензол, фенол, цеолит, катализ, окисление, закись азота, единичный активный центр.

DOI: 10.31857/S0207401X24040038 EDN: VFJUMP

1. ВВЕДЕНИЕ

Процесс прямого окисления бензола в фенол представляет большой практический интерес, поскольку фенол находит широкое применение в качестве исходного компонентов в синтезе различных органических веществ. В настоящее время основным способом получения фенола является так называемый кумольный процесс. Несмотря на отлаженную технологию, кумольный процесс не лишен ряда недостатков, среди которых можно отметить многостадийность, образование взрывоопасного промежуточного продукта гидроперекиси кумола, и побочного продукта ацетона [1, 2].

В этой связи в течение многих лет не ослабевает интерес исследователей к поиску эффективных катализаторов одностадийного процесса

окисления бензола в фенол. Многочисленные попытки решить данную проблему традиционным путем, а именно использованием в качестве катализаторов оксидных систем и молекулярного кислорода, как окислителя, не привели до сих пор к каким-либо существенным результатам. Так, например, в присутствии наиболее эффективных оксидных систем выход фенола при окислении бензола молекулярным кислородом не превышал 3% [3]. Заметное увеличение выхода фенола (7%) было достигнуто, когда в качестве окислителя стали использовать закись азота.

Впервые закись азота, как донор активного кислорода, была использована в реакции окисления бензола в фенол в присутствии традиционных катализаторов парциального окисления: оксидов ванадия, молибдена или вольфрама, нанесенных

на силикагель. Селективность по фенолу в этом случае достигала 70–72%, конверсия бензола не превышала 10% [3]. Однако наиболее существенного увеличения селективности и конверсии, а соответственно, и выхода фенола удалось достигнуть, когда в качестве катализаторов стали использовать системы на основе высококремнистых ZSM-5 цеолитов [4–10].

Наиболее детальное исследование реакции окисления бензола в фенол закисью азота в присутствии катализаторов на основе ZSM-5 цеолитов проведено в работах Панова и соавт. [5–9], в которых было показано, что активными и селективными оказались исключительно железосодержащие ZSM-5 цеолиты. При этом авторы объяснили это наличием так называемых α -центров железа, обладающих уникальной (по их мнению) способностью к образованию при взаимодействии с молекулами N_2O особо активной формы “ α -кислорода”, образование которой невозможно в случае адсорбции молекулярного кислорода.

Ранее нами [10] при изучении реакции окисления бензола было показано, что из нанесенных оксидных систем даже наиболее эффективные медно-фосфатные катализаторы не обеспечивают достаточно высоких выходов фенола при использовании в качестве окислителя как молекулярного кислорода, так и закиси азота. Однако существенного увеличения селективности и выхода фенола удалось достигнуть, путем использования в качестве катализаторов систем на основе высококремнистых ZSM-5 цеолитов, а в качестве окислителя — закиси азота.

В частности, было показано, что катализатор на основе высококремнистого ZSM-5 цеолита, модифицированного кальцием [11], после предварительной высокотемпературной обработки исходного цеолита проявлял достаточно высокую активность и селективность, однако быстро терял активность в результате высокой скорости образования побочных продуктов, в частности гидрохинона, что в конечном итоге приводило к осмолению катализатора. Введение в цеолит модифицирующих добавок, уменьшающих число кислотных центров на поверхности образца, заметно снижало скорость образования побочных продуктов и приводило к увеличению селективности образования фенола до 80–85%. Из этой серии катализаторов наиболее перспективным оказался образец, содержащий 0.2 мас. % ионов Са, кото-

рый при температуре реакции 475 °С и двукратном избытке закиси азота в реакционной смеси обеспечивал выход фенола более 53% при относительно невысокой селективности, равной 86%, но при высокой конверсии бензола — 62%. Это существенно превышало выход фенола, составивший 30–33%, достигнутый в присутствии Fe-ZSM-5 катализаторов, при конверсии, равной 30–35%, но при более высокой селективности — 98–99% [5–9].

В настоящей работе поставлена задача поиска новых катализаторов на основе Me-ZSM-5 цеолитов, обладающих не только высокой активностью, но и высокой селективностью и стабильностью в реакции окисления бензола в фенол закисью азота.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов в качестве носителей цеолиты типа ZSM-5 (ZEOCHEM) с модулями использовали (отношением Si/Al) 50 и 80, а в качестве модифицирующих добавок — ионы кальция, стронция, хрома, церия, марганца и сурьмы. Добавки вводили путем пропитки исходного цеолита водным раствором, содержащим необходимое количество соли соответствующего металла [11–13]. Количество вводимых добавок составляло от 0.1 до 1.5 вес. %, что формально соответствовало замене в цеолите от 1/12 до 1/4 части ионов водорода. Поскольку зарядовое состояние вводимых катионов не исследовали, то используемые обозначения образцов являются удобными для их классификации. Затем образцы сушили в течение 5–6 ч при температуре 110–120 °С и прокачивали в токе воздуха при 500 °С в течение 2–3 ч, а после — 3 ч при 750 или 850 °С. Полученные порошки таблетировали, дробили и отбирали фракцию с размером гранул в диапазоне 0.5–1 мм. Объемная плотность образцов составляла от 0.48 до 0.52 г/мл, удельная поверхность — 280–390 м²/г.

Перед проведением реакции образцы дополнительно прокачивали в токе воздуха в интервале температур 500–900 °С. Реакцию проводили в проточном режиме в кварцевом реакторе внутренним диаметром 6 мм и карманом для термпары, позволяющем контролировать температуру непосредственно в слое катализатора. Эксперименты проводили в следующих условиях: интервал температур — 350–450 °С, время контакта —

Таблица 1. Каталитические свойства катализаторов на основе цеолитов в реакции окисления бензола закисью азота

Образец	Конверсия бензола, %	Селективность по фенолу, %	Выход фенола, %	Баланс, %
ZSM-5-80	47	75	35	93
ZSM-5-50	49.5	75.8	37.5	96
ZSM-5-50 + 1/4Ca*	48.4	74	35.7	94
ZSM-5-50 + 1/4Sr	52.9	80	42.3	92
ZSM-5-50 + 1/4Cr	50.3	82.8	41.6	93
ZSM-5-50 + 1/4Mn	57.1	77.1	44.0	92
ZSM-5-50 + 1/4Sb	64.3	93.0	60.0	99

* Символ +1/4 означает, что весовая концентрация металла в образце формально соответствует замещению 1/4 части ионов водорода в цеолите на ионы соответствующего металла в соотношении 1 : 1.

1–2 с, объем катализатора — 0.8–1 см³ (фракция 0.5–1.0 мм) и стандартный состав реакционной смеси, содержащей 5–6 об. % бензола, 10–11 об. % закиси азота, остальное — гелий. Перед тестированием катализатор “тренировали” при температуре 500 °С в течение 1 ч в смеси гелия и закиси азота. Объемная скорость потока реакционной смеси составляла 60 мл/мин. Продукты реакции исследовали на хроматографе “Кристалл-2000” с металлической колонкой длиной 2 м, диаметром 2 мм, содержащей носитель “Интертон-Супер”, фазу — 5% OV-225 (метилсилоксан) фракции 0.125–0.160 мм, объемом 6.3 мл. Анализ CO₂ и N₂O осуществляли с использованием металлической колонки длиной 3 м и диаметром 3 мм, заполненной носителем Рогарак-Q. Молекулярные сита (5Å) использовали для анализа CO, азота и кислорода на металлической колонке длиной 2 м и диаметром 2 мм.

2.1. Каталитические свойства Me-ZSM-5 цеолитов в реакции окисления бензола закисью азота

В табл. 1 приведены сравнительные данные по каталитической активности исходных цеолитов с модулями 50 и 80 и цеолитов, модифицированных добавками ионов кальция, стронция, церия, марганца и сурьмы в реакции окисления бензола в стандартных условиях. Как можно видеть из представленных данных, исходные цеолиты обладают достаточно высокой активностью, наиболее перспективным является катализатор, содержащий ионы сурьмы. В работе [11] уже отмечалась более высокая эффективность образца с добавкой ионов кальция, однако применение этого катализатора не снимало вопроса о снижении образования в ходе реакции окисления бензола побочных про-

дуктов с последующим их осмолением и, соответственно, образованием углерода на поверхности катализатора. Введение ионов сурьмы повышает конверсию бензола, селективность и выход фенола на 10–15% и снижает количество образующихся побочных продуктов с 5–7 до 1–2%.

Можно предположить, что уменьшение образования смолы при введении в цеолит ионов сурьмы, вероятно, связано с определенной степенью аморфности соединений сурьмы, обеспечивающих, с одной стороны уменьшение кислотных центров на поверхности катализатора, а с другой — сохранение высокой конверсии бензола и селективности по фенолу. В связи с этим в данной работе более подробно были исследованы катализаторы на основе ZSM-5 цеолитов, модифицированные ионами сурьмы.

В табл. 2 представлены результаты изучения катализаторов на основе цеолитов ZSM-5-50 и ZSM-5-80, модифицированных разным количеством ионов сурьмы, что (как уже упоминалось выше) формально соответствует замене в цеолите 1/12, 1/6 и 1/4 ионов водорода на ионы сурьмы. Для сравнения приведены данные для двух образцов: один — модифицирован добавкой ионов кальция, другой — двойной добавкой ионов кальция и сурьмы. Предварительно образцы прокаливали при температуре 750 °С в течение 3 ч. Реакцию проводили в стандартных условиях: температура — 450 °С, время контакта — 1 с и состав реакционной смеси 5–6% бензола, 10–11% закиси азота и остальное — гелий. Перед проведением реакции катализатор “тренировали” при 450 °С в токе гелия с закисью азота.

Из приведенных в таблице данных можно заключить, что лучшие результаты получены для

Таблица 2. Каталитические свойства цеолитов ZSM-5 в реакции окисления бензола в зависимости от содержания ионов сурьмы в образце

Образец	Конверсия бензола, %	Селективность по фенолу, %	Выход фенола, %	Выход CO + CO ₂ , %	Баланс, %
ZSM-5-50 + 1/4Sb	64,3	93	60	3.5	99
ZSM-5-50 + 1/6Sb	64	91.7	58.8	5.3	100
ZSM-5-50 + 1/12Sb	64.1	96	61.2	2.1	99
ZSM-5-80 + 1/12Sb	58.0	93	54.2	0.9	97
ZSM-5-80 + 1/6Sb	62	93	57.8	3.1	99
ZSM-5-50 + 1/8Ca	53.7	80.3	43.5	2.1	92
ZSM-5-50 + 1/8Sb + 1/8Ca	67.3	87.3	58.8	5.1	99

Таблица 3. Каталитические свойства цеолита, модифицированных добавкой ионов сурьмы в зависимости от температуры реакции

Образец	T реакции, °C	Конверсия бензола, %	Селективность по фенолу, %	Выход фенола, %	Выход CO + CO ₂ , %	Конверсия N ₂ O, %	Баланс, %
ZSM-5-80 + 1/12Sb	425	45.3	96.9	43.9	Следы	40	97
	450	58.0	93.0	54.2	0.9	61	97
	475	64.7	92.7	60.0	2.0	100	98
ZSM-5-50 + 1/12Sb	400	43.3	93.0	40.3	Следы	36	97
	425	50.0	89.0	44.2	1.4	46	98
	450	64.1	96.0	61.2	2.1	69	99
	475	66.1	94.0	62.3	3.0	70	99

Таблица 4. Данные по конверсии бензола, селективности и выходу фенола в зависимости от содержания закиси азота в реакционной смеси на примере катализатора ZSM-5-50 + 1/12Sb

Состав смеси, об. %		Конверсия бензола, %	Селективность по фенолу, %	Выход фенола, %	Выход CO + CO ₂ , %	Конверсия N ₂ O, %	Баланс, %
N ₂ O	бензол						
1.2	5	28.2	73.4	20.7	1.6	100	94
1.8	5	26.3	74.1	19.5	1.0	94	94
2.5	5	30.8	90.8	28.0	2.6	95	99
5	5	35.9	85.0	30.5	1.6	56	96
7	5	50.0	93.0	46.5	2.4	56	99
10	5	64.1	96.0	61.2	2.1	50	99

катализаторов на основе цеолита с модулем 50 и при меньшем содержании в образце ионов сурьмы. Введение двойной добавки несколько увеличивает конверсию бензола, но снижает селективность по фенолу. Снижение количества сурьмы в цеолите приводит также к уменьшению образования продуктов глубокого окисления.

При исследовании зависимости каталитических свойств цеолитов от температуры реакции было показано, что для всех образцов при повышении температуры реакции происходит рост общей конверсии бензола и выхода фенола. Одновременно наблюдается некоторое увеличение смолообразования, выхода продуктов глубокого окисления и степени использования закиси азота.

В качестве примера в табл. 3 приведены данные для образцов ZSM-5-50 + 1/12Sb и ZSM-5-80 + 1/12Sb, модифицированных ионами сурьмы в количестве, формально соответствующем замене 1/12 части ионов водорода в структуре цеолита.

В табл. 4 представлены данные по изучению зависимости конверсии бензола, селективности и выхода фенола, а также степени использования в реакции закиси азота от содержания закиси азота в реакционной смеси на примере катализатора ZSM-5-50, модифицированного ионами сурьмы. Как можно видеть, уменьшение закиси азота в реакционной смеси не приводит к снижению образования побочных продуктов и вызывает резкое падение конверсии бензола, селективности

Таблица 5. Активность исходных и регенерированных образцов цеолита ZSM-5-50, модифицированных ионами сурьмы

Образец	Первоначальные значения конверсии X_0 , селективности S_0 и выхода Y_0 , %			Конверсия, селективность и выход после 5 ч работы, %				Конверсия, селективность и выход % после регенерации при 850 °C			
	X_0	S_0	Y_0	X	S	Y	X/X_0	X_1	S_1	Y_1	X_1/X_0
ZSM-5-50 + 1/6Sb	64	92	58.9	62	92	57	0.96	76	86	65.4	1.2
ZSM-5-50 + 1/2Sb	64	96	61.5	39	87	34	0.6	70	90	63.0	1.1

по фенолу и, соответственно, выхода фенола. В то же время с ростом содержания в смеси закиси азота снижается степень ее использования в реакции. Двукратный избыток закиси азота является оптимальным по степени конверсии бензола и селективности по фенолу.

Активность катализаторов, как правило, снижается со временем. Совокупность полученных нами данных позволяет заключить, что в реакции окисления активность катализаторов на основе цеолитов, модифицированных ионами разных металлов, падает после 5–7 ч работы на 30–50%. Однако наиболее стабильными среди исследованных катализаторов оказались катализаторы, модифицированные сурьмой.

В табл. 5 представлены результаты изучения первоначальной активности цеолита с добавкой ионов сурьмы, после 5 ч работы и после регенерации при температуре 850 °C в течение 2 ч в токе воздуха. Начальную конверсию бензола (X_0), селективность по отношению к фенолу (S_0) и выход фенола (Y_0) определяли через 30 мин после начала подачи на катализатор стандартной реакционной смеси. Из приведенных данных можно видеть, что в ходе реакции через 5 ч работы катализатора конверсия бензола (X) снижается, что свидетельствует об уменьшении активности образца. Отношение величины данной конверсии бензола к ее начальному значению характеризует стабильность работы катализатора (X/X_0). Активность снижается всего на 10–15%, а после регенерации начальная активность катализатора, как по общей конверсии бензола (X_1), так и по выходу фенола (Y_1) превышает активность исходного образца на 7–10%. Такая закономерность сохраняется и после 4–5 циклов работы катализатора с периодической его регенерацией. Из данных табл. 5 также видно, что образец состава ZSM-5-50 + 1/6Sb, обладающий более низкой начальной активностью по сравнению с образцом состава ZSM-5-50 + 1/12Sb, оказался более стабильным,

а после регенерации обеспечил более высокий выход фенола, но при меньшей селективности.

Представленные результаты показывают, что использование в реакции окисления бензола в фенол катализаторов на основе цеолита ZSM-5, модифицированного ионами сурьмы, обеспечивает, по сравнению с введением других добавок, увеличение конверсии бензола и выход фенола на 7–10% с одновременным снижением образования побочных продуктов с 7 до 1–2%. Наиболее заметный эффект дает введение малых количеств ионов сурьмы. В этом случае снижение активности в ходе реакции для образцов, содержащих менее 1 вес. % сурьмы, составляет всего 7–15% по сравнению с 30–50% для других образцов. Увеличение температуры и времени предварительной прокалки катализатора до 850–900 °C, также как и повышение температуры проведения реакции, приводит к росту общей конверсии бензола и выхода фенола с одновременным некоторым снижением селективности по фенолу и, соответственно, возрастанием количества побочных продуктов и продуктов глубокого окисления. Стабильность работы катализатора обеспечивается его периодической регенерацией, причем начальная активность образца после его прокалывания в токе воздуха при температуре 800–850 °C превышает по степени конверсии и выходу фенола активность исходного катализатора

2.2. Закись азота как альтернативный окислитель в реакции прямого окисления бензола в фенол на Me-ZSM-5 цеолитах с низким содержанием ионов Me

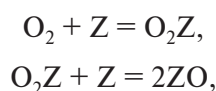
В литературе существуют различные точки зрения относительно природы активных центров и механизма активации закиси азота на катализаторах. Например, в работах [5–9, 14–16] по исследованию окисления бензола в фенол в присутствии железосодержащих катализаторов ZSM-5 с малым содержанием ионов железа показано, что

активными являются так называемые α -центры железа, на которых при разложении закиси азота образуется атомарный кислород, являющийся весьма активным в реакциях окисления. По данным, приведенным в работах [10–12], некоторые из ряда металлсодержащих ZSM-5 цеолитов проявляют достаточно высокую активность в окислении бензола в фенол при содержании металла в цеолите порядка 0.1–0.2 вес. %. Как было показано в работах Кустова и соавт. [17–20], а также в работе [21], активными в окислении бензола в фенол являются ZSM-5 цеолиты, подвергнутые высокотемпературной обработке. Было установлено, что такая обработка образцов приводит к снижению концентрации бренстедовских кислотных центров (БКЦ) и к росту концентрации сильных люисовских кислотных центров (ЛКЦ), на которых активация и разложение закиси азота протекает весьма эффективно и сопровождается образованием адсорбированных атомов кислорода, обладающих высокой активностью в реакции окисления бензола. К тому же селективность образования фенола возрастает со снижением концентрации активных ЛКЦ до значений менее 10^{19} центров/грамм цеолита [21], что соответствует концентрации примерно 0.1% от суммарного количества ионов алюминия и кремния в цеолите.

Несмотря на различие данных о природе активных центров, можно отметить общее свойство всех катализаторов, проявляющих высокую эффективность в мягком окислении бензола закисью азота, а именно низкую концентрацию активных центров. В этом случае активные центры цеолита достаточно удалены друг от друга и фактически являются изолированными или единичными. Это обстоятельство, по-видимому, является решающим, так как в присутствии массивных оксидных катализаторов не обнаружено существенного различия между действием закиси азота и кислорода как окислителей. Кроме того, кислород при окислении бензола, например, в присутствии массивного Fe_2O_3 [8] проявил себя более активным окислителем, чем закись азота, однако в обоих случаях имело место лишь глубокое окисление бензола до CO_2 и воды. Природа такого различия между кислородом и закисью азота при окислении бензола в присутствии исследованных катализаторов становится более очевидной, если для описания закономерностей адсорбции и разложения закиси азота на цеолитах использовать

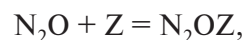
модель активной поверхности с изолированными и/или единичными активными центрами, достаточно удаленными друг от друга.

В этом случае разницу в адсорбционных и окислительных свойствах между кислородом и закисью азота на наиболее эффективных катализаторах окисления бензола в фенол можно объяснить тем, что диссоциация адсорбированных молекул кислорода будет маловероятна, так как для этого необходимо наличие соседнего активного центра в соответствии со схемой:

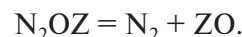


где Z – активный центр катализатора.

Для молекулы закиси азота наличие рядом двух активных центров необязательно, поскольку она может адсорбироваться и на единичном центре поверхности, например, по реакции



с образованием в результате последующего разложения адсорбированного атома кислорода:



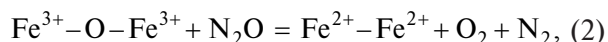
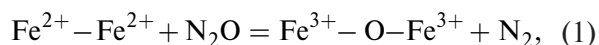
Учитывая, что энергия связи в молекуле закиси азота (38–40 ккал/моль) существенно ниже энергии связи атомов в молекуле кислорода (118 ккал/моль), разложение адсорбированных молекул закиси азота может стационарно протекать при достаточно низких (250–350 °C) температурах с образованием атомарного адсорбированного кислорода. При большом расстоянии между активными центрами на поверхности цеолита возможность рекомбинации атомов кислорода, образовавшихся при диссоциации закиси азота, является маловероятной при умеренных температурах. Как было показано в проведенном исследовании взаимодействия закиси азота с ZSM-5 цеолитами [16], энергия активации реакции рекомбинации атомов кислорода, образовавшихся при разложении закиси азота, составляет ≈ 60 ккал/моль, что соответствует температурам, существенно превышающим интервал температур, при котором происходит процесс парциального окисления бензола закисью азота.

Таким образом, с точки зрения кинетической теории при адсорбции и последующем разложении молекулы закиси азота возможно образование атомарной формы кислорода, отличающейся

оптимальной прочностью связи с поверхностью катализатора, необходимой для проведения мягкого окисления углеводородов, в частности бензола. С учетом более высокого значения энергии связи в молекуле кислорода трудно предположить, что такая форма атомарного кислорода может образоваться на единичных центрах при адсорбции кислорода, по крайней мере, в области температур, при которых протекает реакция парциального окисления молекул ароматических углеводородов. Это, по-видимому, может являться одной из главных причин того, что кислород менее эффективен, чем закись азота в реакциях мягкого окисления в присутствии катализаторов с низкой концентрацией активных центров.

В пользу такого объяснения различия между закисью азота и кислорода как окислителей в реакции окисления бензола в фенол в присутствии катализаторов с изолированными активными центрами свидетельствуют кинетические закономерности разложения закиси азота на цеолитах с низким содержанием активных центров, т.е. изолированными активными центрами.

Как впервые показано в работе [22], разложение закиси азота на цеолите типа FeY с выделением N_2 и O_2 в газовую фазу может протекать по окислительно-восстановительному механизму без стадии рекомбинации адсорбированных атомов кислорода:



где $k_{\text{окис}}$ — константа стадии окисления (1), $k_{\text{восст}}$ — константа стадии восстановления (2).

При стационарном протекании реакции, когда скорости стадий окисления и восстановления равны, скорость разложения закиси азота $V = -dP_{N_2O}/dt$ (где P_{N_2O} — давление) будет описываться уравнением вида

$$V = k_{\text{восст}}k_{\text{окис}}P_{N_2O}/(k_{\text{восст}} + k_{\text{окис}}),$$

где $k_{\text{окис}}$ — константа стадии окисления (1), $k_{\text{восст}}$ — константа стадии восстановления (2).

Если активные центры на поверхности катализатора изолированы друг от друга, то молекула закиси азота может выступать как в качестве окислителя, так и восстановителя. При этом авторы работы [22] показали, что скорость разложения

закиси азота описывается простым кинетическим уравнением первого порядка:

$$-dP_{N_2O}/dt = k_{\text{восст}}C_0P_{N_2O},$$

где C_0 — концентрация $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ центров, которая при стационарном протекании процесса разложения закиси азота существенно не отличается от начальной концентрации активных центров цеолита типа FeY вследствие практически полного окисления активных центров, $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ в $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$, так как $k_{\text{окис}}$ значительно больше $k_{\text{восст}}$, что подтверждается данными, полученными в экспериментах по измерению веса образца непосредственно в ходе реакции разложения N_2O . Было зафиксировано увеличение веса образца, соответствующее практически полностью его окисленной форме, что обусловлено тем, что лимитирующей стадией процесса разложения N_2O является стадия (2) восстановления мостиковых $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ центров, которые локализованы в содалитовых ячейках цеолита типа FeY. По этой причине регенерация $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ центров в результате рекомбинационной десорбции кислорода является практически невозможной в отличие от классического механизма разложения закиси азота в присутствии оксидных катализаторов [23], что также подтверждается результатами экспериментов по изотопному обмену активного кислорода [22]. При этом энергия активации разложения закиси азота на цеолите типа FeY (38 ккал/моль) практически равна величине энергии связи в молекуле закиси азота (38–40 ккал/моль), что существенно ниже энергии активации разложения закиси азота в газовой фазе (59–65 ккал/моль) [24].

Окислительно-восстановительный механизм разложения закиси азота был впоследствии рассмотрен в качестве основного в присутствии металл-цеолитных катализаторов как в работах по исследованию окисления бензола в фенол закисью азота [25–28], так и в теоретических исследованиях разложения закиси азота и окисления бензола закисью азота методом теории функционала плотности [29, 30]. Детальный механизм адсорбции и взаимодействия на единичных центрах поверхности для ряда модельных систем был исследован также в работах [31–34].

Таким образом, наиболее вероятной, в случае поверхности с единичными активными центрами, является точечная (или одно- центровая) модель адсорбции и разложения закиси азота по окислительно-восстановительному механизму, где закись азота может быть не только окислителем, но и восстановителем. В этом случае становится понятной, по крайней мере, с кинетической точки зрения, более высокая эффективность закиси азота как окислителя в реакциях парциального окисления углеводородов на катализаторах с низкой (0.1–0.2%) концентрацией активных центров по сравнению с эффективностью молекулярного кислорода, так как его локализация на одиночном центре возможна только в слабосвязанной молекулярной форме [20], концентрация которой в области температур выше 300 °С практически равна нулю. Поэтому конверсия бензола при окислении молекулярным кислородом на исследованных катализаторах, характеризующихся достаточно удаленными друг от друга активными центрами, не превышает, как правило, 1–3%.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые эффективные катализаторы окисления бензола в фенол на основе ZSM-5 цеолитов, модифицированных сурьмой. Предложена точечная модель активации закиси азота, позволяющая объяснить ее более высокую эффективность в качестве окислителя по сравнению с молекулярным кислородом в реакции прямого окисления бензола в фенол в присутствии катализаторов с низкой концентрацией активных центров.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 122040500058-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брук Ю.А. Кумольный способ получения фенола и ацетона. Л.: Химия, 1983.
2. Закошанский В.М. // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII. № 4. С. 53.
3. Iwamoto M., Hirata J., Matsukami K., Kagawa S. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 6. P. 903.
<https://doi.org/10.1021/j100229a001>
4. Suzuki E., Nakashiro K., Ono Y. // Chem. Lett. 1988. V. 17. P. 953.
<https://doi.org/10.1246/cl.1988.953>
5. Panov G.I., Sobolev V.I., Kharitonov A.S. // J. Mol. Catal. 1990. V. 61. P. 85.
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(90\)85197-P](https://doi.org/10.1016/0304-5102(90)85197-P)
6. Sobolev V.I., Panov G.I., Kharitonov A.S. et al. // J. Catal. 1993. V. 139. P. 435.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1038>
7. Харитонов А.С., Панов Г.И., Соболев В.И. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 6. С. 1512.
8. Panov G.I., Sheveleva G.A., Kharitonov A.S. et al. // Appl. Catal. A. 1992. V. 82. P. 31.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80003-U](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80003-U)
9. Харитонов А.С., Панов Г.И., Соболев И.И. // Успехи химии. 1992. Т. 61. вып. 11. С. 2062.
10. Удалова О.В., Быховский М.Я., Шибанова М.Д., Селезнев В.А., Кули-заде А.М., Корчак В.Н. // Наука и технология углеводородов. 2001. № 6. С. 60.
11. Удалова О.В., Фирсова А.А., Шибанова М.Д., Селезнев В.А., Кули-заде А.М., Корчак В.Н. // Там же. 2002. № 1. С. 23.
12. Корчак В.Н., Удалова О.В., Шибанова М.Д., Селезнев В.А., Кули-заде А.М., Сильченкова О.Н. Способ окисления бензола в фенол: Патент РФ 2184722. 2001. // Б.И. 2002. № 19.
13. Кучеров А.В., Слинкин А.А. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 9. С. 1687.
14. Ivanov A.A., Chernyavsky V.S., Gross M.I. et al. // Appl. Catal. A. 2003. V. 249. P. 327.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00224-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00224-2)
15. Chernyavsky V.S., Pirutko I.V., Uriarte A.K., Kharitonov A.S., Panov G.I. // J. Catal. 2007. V. 245. P. 466.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.10.023>
16. Pirutko I.V., Chernyavsky V.S., Starokon E.V. et al. // Appl. Catal. B. 2009. V. 91. P. 174.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.021>
17. Kustov L., Tarasov A., Bogdan V., Tyrlov A., Fulmer J. // Catal. Today. 2000. V. 61. P. 123.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00354-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00354-0)
18. Tarasov A.L., Kustov L.M., Tyrlov A.A., Kuli-zade A.M., Sholobenko V.L. // Proc. 4th World Congress on Oxidation Catalysis. Potsdam (Germany). 2001. P. 151.
19. Kustov L.M., Tarasov A.L., Kuli-zade A.M., Tyrlov A.A. // Ibid. P. 153.
20. Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Кустов А.Л. // ЖФХ. 2021. V. 95. № 9. P. 1339.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721090119>
21. Ouyang C., Li Y., Li J. // Catalysts. 2019. V. 9. № 1. P. 44.
<https://doi.org/10.3390/catal9010044>
22. Fu C.M., Korchak V.N., Hall W.Keith // J. Catal. 1981. V. 68. P. 166.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90049-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90049-X)
23. Winter E.R.S. // Ibid. 1974. V. 34. P. 431.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90056-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90056-6)
24. Reuben B.G., Linnett J.W. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 1543.
25. Wood B.R., Reiner J.A., Bell A.T. et al. // J. Catal. 2004. V. 224. P. 148.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.025>

26. Yakovlev A.L., Zhidomirov G.M., van Santen R.A. // Catal. Lett. 2001. V. 75. P. 45.
27. Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L., Renken A. // J. Catal. 2004. V. 222. P. 389.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.012>
28. Zhdanov V.P. // Surf. Rev. Lett. 2009. V. 16. № 5. P. 757. <https://doi.org/10.1142/S0218625X09013116>
29. Ryder J.A., Chakroborty A.K., Bell A.T. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 7059.
<https://doi.org/10.1021/jp014705e>
30. Ryder J.A., Chakroborty A.K., Bell A.T. // J. Catal. 2003. V. 220. P. 84.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00275-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00275-6)
31. Дохликова Н.В., Озерин С.А., Доронин С.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 72.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060024>
32. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 76.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22070044>
33. Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 63.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20070067>
34. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 67.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070025>

OXIDATION OF BENZENE TO PHENOL BY NITROUS OXIDE OVER Me-ZSM-5-ZEOLITES WITH A LOW CONCENTRATION OF ACTIVE SITES. ROLE OF SINGLE ACTIVE SITES

V. N. Korchak^{a*}, A. M. Kuli-zade^b, O. N. Silchenkova^a, O. V. Udalova^a

^a*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Moscow, Russia*

^b*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*E-mail: korchak@chph.ras.ru

The ZSM-5 zeolites with Si/Al ratio 50 and 80 (ZSM-5-50 и ZSM-5-80) modified by Ca-, Sr-, Cr-, Mn- и Sb-ions were synthesized and investigated in oxidation of benzene to phenol. It was shown that more active and selective in direct oxidation of benzene by nitrous oxide are catalysts containing about 0.1–0.2% of Sb. It formally corresponds to substitution of 1/12 and 1/6 ions of H-ions by Sb-ions in ratio 1 : 1 of zeolite. Yield of phenol equal to 61.2% was obtained at 450°C and contact time 1 sec. with selectivity to phenol 96% in the presence of (ZSM-5-50 + 1/12 Sb) sample. It is about twice as much than an average value of yield reported in literature for other Me-ZSM-5 catalysts. Also, (ZSM-5-50 + 1/6 Sb) sample revealed much higher stability than other catalysts based on ZSM-5 zeolites. A model of nitrous oxide activation over single active sites (located very distant from each other) of the catalyst is suggested. The suggested model of single site adsorption and catalysis allows explain more higher efficiency of nitrous oxide as oxidant than that of molecular oxygen in reaction of direct oxidation of benzene to phenol, especially over catalysts with a low concentration (less than 0.1%) of [Me-ions.

Keywords: benzene, phenol, zeolite, catalysis. oxidation, nitrous oxide, single active site.

REFERENCES

1. Yu. A. Bruk, Kumol'nii sposob poluchenia fenola i acetona. L.: Khimia (1983).
2. V. M. Zakoshanskii, Ros. Khim. Zh. **LII**, 53 (2008).
3. M. Iwamoto, J. Hirata, K. Matsukami, S. Kagawa, J. Phys. Chem. **87**, 903 (1983).
<https://doi.org/10.1021/j100229a001>
4. E. Suzuki, K. Nakashiro, Y. Ono, Chem. Lett. **17**, 953 (1988).
<https://doi.org/10.1246/cl.1988.953>
5. G. I. Panov, V. I. Sobolev, A. S. Kharitonov, J. Molec. Catal. **61**, 85 (1990).
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(90\)85197-P](https://doi.org/10.1016/0304-5102(90)85197-P)
6. V. I. Sobolev, G. I. Panov, A. S. Kharitonov, et al., J. Catal. **139**, 435 (1993).
<https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1038>
7. A. S. Kharitonov, G. I. Panov, V. I. Sobolev, et al., Appl. Catal. A **82**, 31 (1992).
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80003-U](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80003-U)
8. G. I. Panov, G. A. Sheveleva, A. S. Kharitonov, V. N. Romanov, L. A. Vostrikova, Appl. Catal. A **82**, 31 (1992).
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80003-U](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80003-U)
9. A. S. Kharitonov, V. I. Sobolev, G. I. Panov, Russ. Chem. Rev. **61**, 1130 (1992).
10. O. V. Udalova, M. Ya. Bykhovskii, M. D. Shibanova, et al., Nauka i Tekhnologia Uglevodorodov № 6, 60 (2001).
11. O. V. Udalova, A. A. Firsova, M. D. Shibanova, et al., Nauka i Tekhnologia Uglevodorodov № 1, 23 (2002).
12. V. N. Korchak, O. V. Udalova, M. D. Shibanova, et al., Sposob okislenia benzola v fenol, Patent R.F. № 2184722 (2001) // B.I. 2002. № 19.
13. A. Y. Kuchеров, A. A. Slinkin, Russ. Chem. Rev. **61**, 925 (1992).
14. A. A. Ivanov, V. S. Chernyavsky, M. I. Gross, et al., Appl. Catal. A **249**, 327 (2003).
15. V. S. Chernyavsky, I. V. Pirutko, A. K. Uriarte, et al., J. Catal. **245**, 466 (2007).
16. I. V. Pirutko, V. S. Chernyavsky, E. V. Starokon, et al., Appl. Catal. B: Env. **91**, 174 (2009).
17. L. Kustov, A. Tarasov, V. Bogdan, A. Tyrlov, Fulmer J. Catal. Today **61**, 123 (2000).
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00354-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00354-0)
18. A. L. Tarasov, L. M. Kustov, A. A. Tyrlov, et al., Proc. 4th World Congress on Oxidation Catalysis. Potsdam, Germany P. 151 (2001).
19. L. M. Kustov, A. L. Tarasov, A. M. Kuli-zade, A. A. Tyrlov, Proc. 4th World Congress on Oxidation Catalysis. Potsdam, Germany P. 153 (2001).
20. L. M. Kustov, A. L. Tarasov, A. L. Kustov, Russ. J. Phys. Chem. A **95**, 9 1798 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S0036024421090119>
21. Cui Ouyang, Yingxia Li, Jianwei LI, Catalysts **9**, 44 (2019).
<https://doi.org/10.3390/catal9010044>
22. C. M. Fu, V. N. Korchak, Hall W.Keith, J. Catal. **68**, 166 (1981).
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90049-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90049-X)
23. E. R. S. Winter, J. Catal. **34**, 431 (1974).
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90056-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90056-6)
24. B. G. Reuben, J. W. Linnett, Trans. Faraday Soc. **55**, 1543 (1959).

25. B. R. Wood, J. A. Reiner, A. T. Bell, et al., *J. Catal.* **2004**, **224**, 148 (2004).
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.025>
26. A. L. Yakovlev, G. M. Zhidomirov, R. A. van Santen, *Catal. Lett.* **75**, 45 (2001).
27. D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *J. Catal.* **2004**, **222**, 389 (2004).
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.012>
28. V. P. Zhdanov, *Surface Rev. Lett.* **16**, 757 (2009).
<https://doi.org/10.1142/S0218625X09013116>
29. J. A. Ryder, A. K. Chakroborty, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7059 (2002).
<https://doi.org/10.1021/jp014705e>
30. J. A. Ryder, A. K. Chakroborty, A. T. Bell, *J. Catal.* **220**, 84 (2003).
[https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00275-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00275-6)
31. N. V. Dokhlikova, S. A. Ozerin, S. V. Doronin, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 461 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030137>
32. N. V. Dokhlikova, A. K. Gatin, S. Y. Sarvadi, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 772 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040042>
33. M. V. Grishin, A. K. Gatin, S. Y. Sarvadi, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 697 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120040065>
34. N. V. Dokhlikova, A. K. Gatin, S. Y. Sarvadi, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 732 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040023>