

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

АКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДА НА ЦЕОЛИТЕ ТИПА HZSM-5 В РЕАКЦИЯХ
ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

© 2021 г. Л. М. Кустов^{a,b,*}, А. Л. Тарасов^a, А. Л. Кустов^{a,b}

^a Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991 Москва, Россия

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия

*e-mail: lmkustov@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2020 г.

После доработки 30.10.2020 г.

Принята к публикации 02.11.2020 г.

Методом ЭПР-спектроскопии изучена реакция окисления бензола, фторбензола, хлорбензола и фенола в присутствии O_2 и N_2O на цеолите типа HZSM-5 с отношением $Si/Al = 24$. Показано, что при термическом разложении закиси азота на цеолите образуется молекулярный и хемосорбированный атомарный кислород. Установлено, что каталитические реакции окисления бензола, фторбензола, хлорбензола и фенола под действием O_2 и N_2O протекают на льюисовских кислотных центрах и приводят к образованию феноксильных катион-радикалов с характерными g -факторами и параметрами сверхтонкой структуры ЭПР-спектра.

Ключевые слова: окисление бензола, активность кислорода, цеолит типа HZSM-5

DOI: 10.31857/S0044453721090119

Применение метода ЭПР-спектроскопии при изучении адсорбции углеводородов на активных центрах катализаторов позволяет сделать некоторые выводы о механизме превращений углеводородов. Известно, что образование катион-радикалов при адсорбции ароматических углеводородов на H-формах цеолитов связано с присутствием в них сильных льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) [1–3]. Ранее было показано, что в цеолитах существуют два типа апротонных центров, участвующих в образовании катион-радикалов [1]. Центрами первого типа могут быть примесные ионы Fe^{3+} , способные окислять бензол до катион-радикалов $C_6H_6^+$ в присутствии окислителей. Центры второго типа – льюисовские кислотные центры, адсорбция бензола на которых приводит к образованию катион-радикалов при комнатной температуре в присутствии молекулярного кислорода. Обнаруженная корреляция между концентрациями ЛКЦ и радикальных частиц, образующихся в реакции окисления бензола на цеолите в присутствии кислорода, подтверждает этот вывод. Адсорбция бензола на ЛКЦ не приводит к формированию катион-радикалов в отсутствие кислорода вследствие высокого потенциала ионизации бензола и слабых окислительных свойств ЛКЦ. В то же время высокая прочность этой формы адсорбции позволяет предположить, что при адсорбции C_6H_6 на ЛКЦ образуется комплекс с переносом заряда либо σ -

комплекс с участием решеточного иона, обладающего свойствами ЛКЦ. Эти комплексы характеризуются значительным батохромным сдвигом в УФ-спектрах [1, 4, 5]. Последующая адсорбция O_2 приводит к окислению комплекса с образованием продуктов, которые характеризуются более низким потенциалом ионизации.

Настоящая работа продолжает исследования, связанные с изучением окислительно-восстановительных свойств цеолитов [1–3, 6, 7]. Методом ЭПР-спектроскопии исследовали окисление бензола и его производных в присутствии O_2 и N_2O . Известно [5–8], что закись азота может быть использована как достаточно сильный окислитель, позволяющий проводить реакцию окисления ароматических углеводородов в мягких условиях. Реакцию термического разложения N_2O используют также в качестве модельной для изучения окислительных свойств цеолитов и оксидов [6]. В работе [6] методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния, а также на основе неэмпирических квантово-химических расчетов комплексов N_2O с ЛКЦ было показано, что при температуре ниже $150^\circ C$ ЛКЦ ответственны за прочную адсорбцию N_2O . При 200 – $350^\circ C$ эти комплексы разлагаются с образованием хемосорбированного атомарного кислорода с концентрацией $\sim 10^{19} \text{ г}^{-1}$, что соответствует $\sim 20\%$ от числа ЛКЦ. Реакция прямого окисления бензола в фе-

нол в присутствии N_2O исследовалась ранее в работах [7, 8]. Наибольшей эффективностью в данной реакции обладают цеолиты типа HZSM-5, на которых окисление бензола протекает с селективностью, близкой к 100%. Окисление бензола в фенол в присутствии молекулярного кислорода на Cu-цеолитном катализаторе исследовали также в работе [9]. Реакцию проводили в жидкой фазе при комнатной температуре, используя Cu-содержащий цеолитный катализатор в присутствии аскорбиновой кислоты, выполняющей роль восстанавливающего агента по отношению к катионам меди.

В настоящей работе мы использовали цеолит типа HZSM-5, который проявляет высокую активность в окислении бензола в присутствии N_2O [7]. Была предпринята попытка изучить методом ЭПР-спектроскопии механизм протекания каталитической реакции окисления бензола и его производных на цеолите с участием O_2 и N_2O и установить роль ЛКЦ в этой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали цеолит H-ЦВМ (отечественный аналог цеолита HZSM-5, $SiO_2/Al_2O_3 = 48$), полученный обработкой Na-формы цеолиты 1 N водным раствором HCl в течение 1 ч. Предварительная активация образцов заключалась в термовакуумной обработке при $850^\circ C$ в течение 4 ч с последующей прокалкой в присутствии O_2 при $850^\circ C$ в течение 4 ч. Бензол, фторбензол, хлорбензол, фенол очищали многократным перемораживанием в вакууме. Адсорбцию этих соединений проводили при комнатной температуре в вакуумной установке. Избыток физически сорбированных соединений удаляли вакуумированием при $20^\circ C$ в течение 1 ч; O_2 и N_2O адсорбировали при давлении 5–20 Торр. Все обработки и спектральные измерения проводили в кварцевых ампулах, предназначенных для измерения ЭПР-спектров. ЭПР-спектры регистрировали на спектрометре ERS-220 ($\lambda = 3.2$ см) при 77 и 295 К.

Для определения абсолютной концентрации радикалов использовали точечный эталонный образец $CuSO_4$ с известной концентрацией спинов. Были проведены две серии экспериментов. В первой серии органические соединения адсорбировали на дегидроксилированный цеолит, затем в образец вводили кислород либо N_2O при давлении 5–20 Торр, и образец далее нагревали при различных температурах. Во второй серии экспериментов проводили адсорбцию органических соединений на дегидроксилированном образце, который предварительно обрабатывали при различных температурах кислородом или азотом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены ЭПР-спектры дегидроксилированного цеолита до и после введения небольших количеств кислорода (0.1–0.5 Торр) при комнатной температуре. В спектре, измеренном после адсорбции O_2 , наблюдаются линии с $g = 2.1096, 2.0964, 2.0830$ и 2.0656 . При длительном вакуумировании при 300 К в течение 2 ч, а также после нагревания и одновременного вакуумирования ($500^\circ C$, 30 мин) сигналы полностью исчезают. Таким образом, спектр, представленный на рис. 1б, можно отнести к адсорбированному молекулярному кислороду. Аналогичный спектр был получен в работе [10], где исследовалась адсорбция O_2 на цеолите Na-ZSM-5. Измеренные в [10] значения $g = 2.119, 2.107, 2.090, 1.976, 1.888$ отличаются от значений g -факторов, полученных в настоящей работе. Видимо, это связано с тем, что резонансные переходы молекулярного кислорода расщепляются за счет квадратичного эффекта Зеемана, и компоненты спектра оказываются разнесенными по полю [11]. После адсорбции бензола при давлении насыщенных паров на образец, содержащий адсорбированный O_2 , интенсивность сигналов с $g = 2.1096, 2.0964, 2.0830, 2.0656$ медленно уменьшалась, и появлялся дополнительный широкий сигнал с $g = 2.003$, связанный с образованием катион-радикалов [1]. Нагревание образца с адсорбированным кислородом и бензолом до $400^\circ C$ в течение 1–2 мин с одновременным вакуумированием приводит к тому, что в спектре, измеренном при 77 К, наблюдается малоинтенсивный анизотропный сигнал с $g = 2.0006$ (рис. 2а–2е). На рис. 2а–2е показан рост интенсивности сигнала радикалов, образующихся при нагревании цеолита с адсорбированным молекулярным кислородом. Из рисунка видно, что с увеличением температуры обработки дегидроксилированного цеолита, на который был предварительно адсорбирован молекулярный кислород, концентрация радикальных форм кислорода увеличивается, что подтверждает способность цеолита активировать кислород.

Выдерживание образца при комнатной температуре в течение 10 мин приводит к медленному уменьшению интенсивности сигнала. В отсутствие кислорода и бензола при нагревании образца до $500^\circ C$ сигнал с $g = 2.0006$ не проявляется, что может свидетельствовать о том, что этот сигнал не связан с парамагнитными примесями в самом цеолите.

Мы провели аналогичные эксперименты с азотом. N_2O вводился в ампулу с предварительно дегидроксилированным цеолитом при давлении 5–10 Торр в течение 10 мин. Затем образец нагревали до $150^\circ C$ и вакуумировали при этой температуре в течение 15 мин. В спектре ЭПР, измеренном при 77 К, проявляется анизотропный

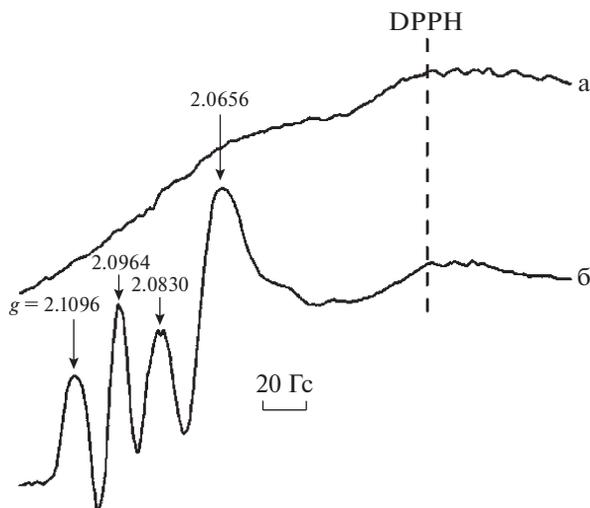
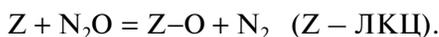


Рис. 1. ЭПР-спектры дегидроксилированного цеолита H-ЦВМ до (а) и после (б) адсорбции O_2 при 295 К.

сигнал с $g_{\parallel} = 2.0075$ и $g_{\perp} = 2.0006$ (рис. 2ж). Аналогичный спектр был получен в работе [10] при разложении N_2O на $SiO_2-Al_2O_3$ при 573 К в течение 3 ч: наблюдались сигналы с $g = 2.005$ и $g = 2.038$.

Механизм образования хемосорбированного атомарного кислорода на ЛКЦ при термическом разложении N_2O был предложен нами ранее [2, 3]:



При дальнейшем нагревании образца до 200°C с одновременным вакуумированием наблюдается рост интенсивности сигнала от Z-O. Максимальная интенсивность сигнала отмечена при температурах обработки образца с адсорбированной закисью азота 200–250°C. Было обнаружено, что нагревание образца с адсорбированным N_2O без вакуумирования приводит к заметному падению интенсивности сигнала с $g_{\perp} = 2.0006$ и появлению линий адсорбированного молекулярного кислорода с $g = 2.1096, 2.0964, 2.0830, 2.0656$. Образование молекулярного кислорода связано с реакцией рекомбинации Z-O или взаимодействием Z-O с N_2O .

Концентрацию хемосорбированного кислорода, образующегося при термическом разложении N_2O , оценивали из сравнения с эталонным образцом, концентрация центров Z-O составила $2 \times 10^{15} \text{ г}^{-1}$. В работе [10] также наблюдали активацию O_2 и образование O^- на $SiO_2-Al_2O_3$, причем была найдена прямая корреляция между концентрациями O_2 и O^- . При введении небольших количеств углеводородов (бензола и др.) сигнал от Z-O полностью исчезал, что связано с высокой реакционной способностью хемосорбированного кислорода.

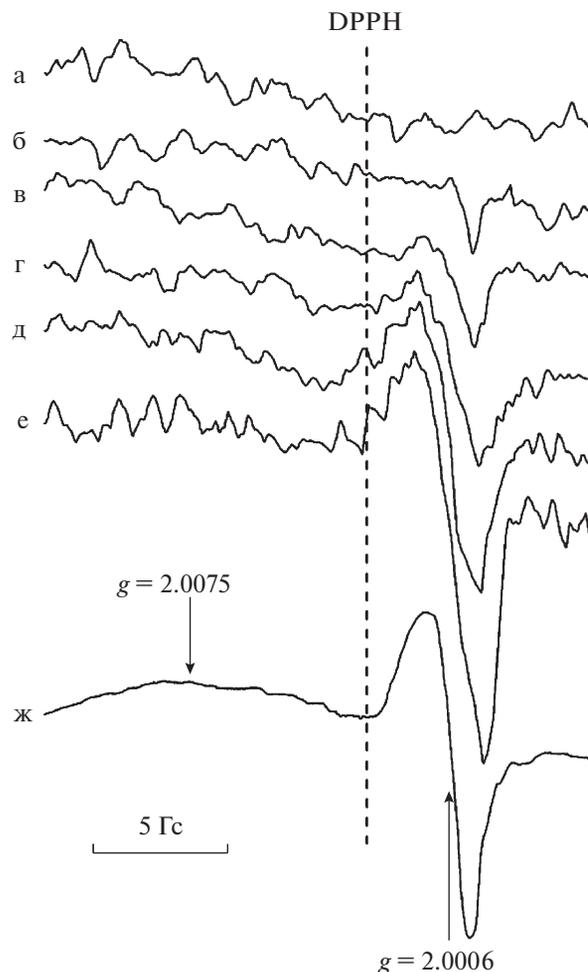


Рис. 2. ЭПР-спектры дегидроксилированного цеолита H-ЦВМ после адсорбции: O_2 при 275 (а), 373 (б), 463 (в), 493 (г), 623 (д) и 773 К (е); после адсорбции N_2O при 473 К (ж).

При нагревании образца, обработанного кислородом, мы также наблюдали аналогичный сигнал с $g = 2.0006$, связанный с активацией адсорбированного O_2 и образованием радикальных форм атомарного кислорода. Концентрация этих частиц составляла $4 \times 10^{13} \text{ г}^{-1}$, что значительно меньше концентрации центров Z-O, образующихся при термическом разложении N_2O .

В работах [12, 13] активность цеолитов в образовании активных форм кислорода объясняется действием сильных брэнстедовских кислотных центров. Авторы работы [8] предположили, что окислительные свойства цеолитов связаны с наличием так называемых α -центров, состоящих из ионов железа (примесных или специально введенных в состав цеолита) и ведущих разложение N_2O с образованием специфических форм адсорбированного кислорода.

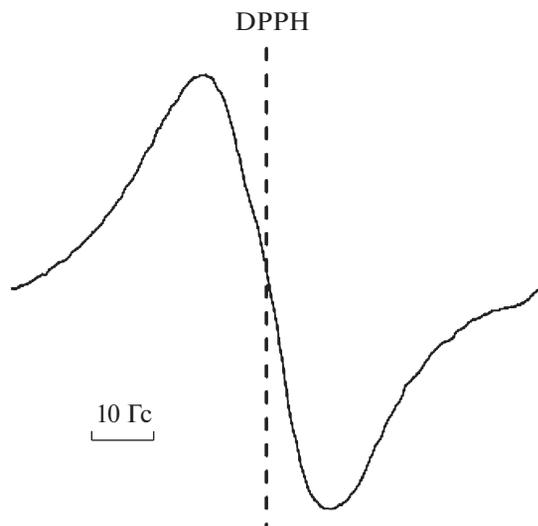


Рис. 3. ЭПР-спектр дегидроксилированного цеолита Н-ЦВМ после адсорбции C_6H_6 и O_2 при 295 К.

После адсорбции бензола, фторбензола, хлорбензола или фенола на дегидроксилированном цеолите Н-ЦВМ никаких ЭПР-сигналов не наблюдается. Был обнаружен лишь малоинтенсивный сигнал с $g = 4.31$, который можно отнести к примесным ионам Fe^{3+} в координации, близкой к тетраэдрической [14]. Реакция окисления бензола в присутствии O_2 при комнатной температуре сопровождается появлением синглетного сигнала с $g = 2.0035$ и $\Delta H = 18$ Гс (рис. 3). Интенсивность сигнала медленно увеличивается в течение 10–15 ч, достигая концентрации 8×10^{18} спин/г и далее остается неизменной. Полученный спектр полностью совпадает с зарегистрированным ранее спектром катион-радикала бензола, образующегося на цеолите Н-ЦВМ [1]. Сигнал от катион-радикалов $C_6H_6^+$ не наблюдается в спектре, что связано, по-видимому, с низкой концентрацией примесных ионов Fe^{3+} , на которых эти ион-радикалы образуются в отсутствие кислорода.

При замене O_2 на N_2O наблюдается аналогичный синглетный широкий сигнал с $g = 2.0035$ и $\Delta H = 18$ Гс с концентрацией 4×10^{17} спин/г, которая значительно ниже, чем в случае окисления бензола молекулярным кислородом (рис. 3). Отметим, что сигнал возникает сразу и практически не меняется в течение 2–3 ч. Нагревание образца до $80^\circ C$ значительно уменьшает интенсивность этого сигнала. Можно предположить, что такой характер изменения интенсивности сигнала обусловлен как взаимодействием радикальных продуктов с N_2O с образованием диамагнитных продуктов, так и образованием стабильных нерадикальных продуктов окисления бензола. Вероятно, полученные катион-радикалы близки

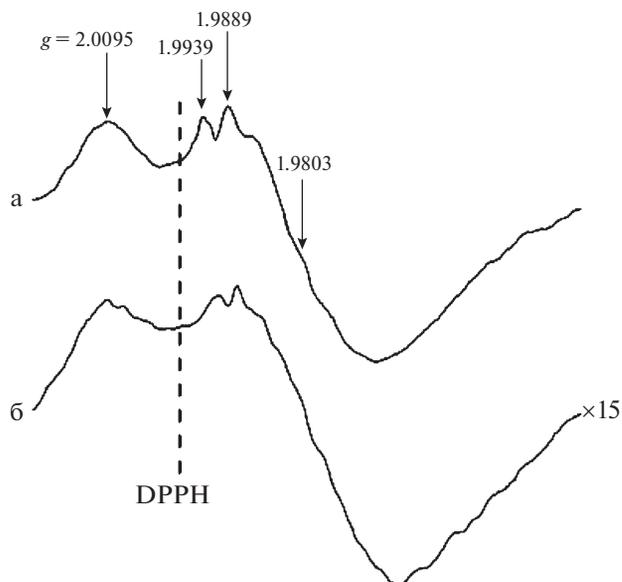


Рис. 4. ЭПР-спектр дегидроксилированного цеолита Н-ЦВМ после адсорбции C_6H_5F и O_2 (а) и N_2O (б) при 295 К.

по своему строению к феноксильным катион-радикалам RO^+ .

Реакция окисления фторбензола при 295 К сопровождается появлением интенсивного сигнала с $g = 1.9803$ с сильным проявлением сверхтонкого взаимодействия с $a_1 = 33.4$ Гс ($g_1' = 2.0095$, $g_2'' = 1.9889$) и $a_2 = 7.4$ Гс ($g_1' = 1.9933$, $g_2'' = 1.9889$) (рис. 4). Концентрация радикалов составила 3×10^{18} спин/г. Две различные пары линий СТС с расщеплением 33.4 и 7.4 Гс могут быть обусловлены суперпозицией сигналов от двух радикальных частиц, имеющих разное геометрическое расположение атома фтора по отношению к неспаренному электрону. Остается неясной делокализация неспаренного электрона на атомах водорода, однако, можно полагать, что наблюдаемая СТС в спектре ЭПР обусловлена сильным электроотрицательным влиянием атома фтора. Замена молекулярного кислорода на N_2O приводит к тому, что наблюдается аналогичный, но малоинтенсивный сигнал (как и в случае с бензолом) с характерной СТС (рис. 4б). Концентрация радикалов в этом случае составила 2×10^{17} спин/г.

При окислении хлорбензола кислородом наблюдается интенсивный синглетный сигнал с $g = 2.0062$, $\Delta H = 10$ Гс с плохо разрешенной СТС (рис. 5а). Концентрация спинов составила 4×10^{18} 1/г. Полученный спектр представляет собой, по-видимому, суперпозицию сигналов радикальных частиц, имеющих в своем строении изотопы ^{35}Cl ($I = 3/2$) и ^{37}Cl ($I = 3/2$). Кроме того, различное положение атома хлора по отношению к

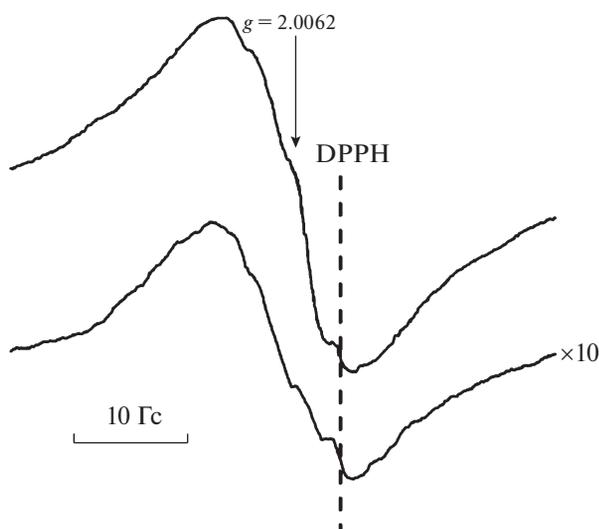


Рис. 5. ЭПР-спектр дегидроксилированного цеолита H-ЦВМ после адсорбции C_6H_5Cl и O_2 (а) и N_2O (б) при 295 К.

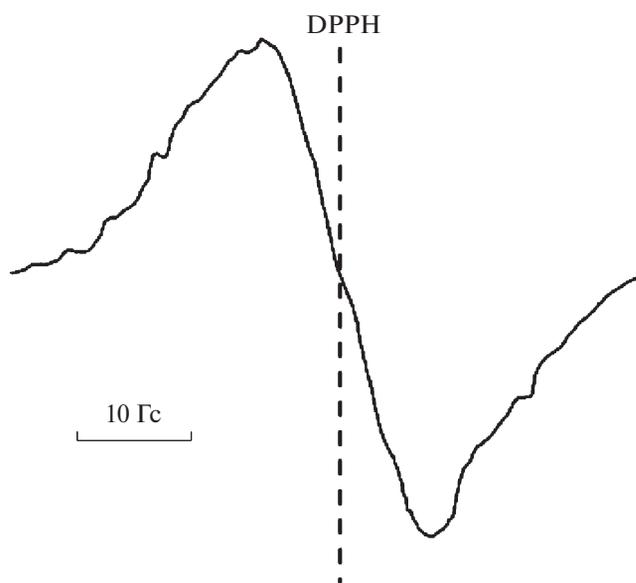


Рис. 6. ЭПР-спектр дегидроксилированного цеолита H-ЦВМ после адсорбции C_6H_5OH и O_2 при 295 К.

неспаренному электрону может усложнять спектральную картину. Интенсивность сигнала остается неизменной в течение нескольких суток при комнатной температуре. Замена O_2 на N_2O приводит к появлению сигнала с концентрацией спинов 3×10^{17} 1/г с идентичной СТС, как и в случае с O_2 (рис. 5б). При увеличении температуры до $100^\circ C$ наблюдалось значительное уменьшение интенсивности сигнала.

На рис. 6 показан спектр ЭПР после адсорбции фенола и кислорода на дегидроксилированном цеолите H-ЦВМ. Широкий анизотропный сигнал с $g = 2.0035$, $\Delta H = 19$ Гс имеет малую интенсивность. Концентрация спинов составила 6×10^{16} 1/г. Низкая концентрация спинов обусловлена, по-видимому, молекулярно-ситовым эффектом цеолита и, как следствие, стерическими затруднениями, возникающими при диффузии фенола в каналы цеолита. Кроме того, вследствие значительной полярности фенол способен взаимодействовать и с центрами иной природы, имеющимися в цеолите (катионы, OH-группы).

Идентификация типа образующегося на поверхности цеолита катион-радикала основана обычно на сопоставлении числа компонент СТС и их относительной интенсивности. Как видно из спектров ЭПР, для феноксильного катион-радикала, возникающего при адсорбции фторбензола, наиболее сильно проявляется СТС вследствие электроотрицательного влияния атома фтора. Уменьшение относительной интенсивности СТС для феноксильных радикалов в ряду фторбензол > хлорбензол > бензол, фенол, вероятно, отражает индуктивное влияние заместителей в перераспределении спиновой плотности между фенок-

сильным атомом кислорода и ароматическим кольцом. Снижение подвижности феноксильного катион-радикала в каналах цеолита может приводить к частичному или полному подавлению СТС в спектре ЭПР. Связь радикала с цеолитом, по-видимому, осуществляется за счет частичного затягивания неспаренного электрона атома кислорода феноксильного радикала на льюисовский кислотный центр. Методом ИК- и ЭПР-спектроскопии в работе [1] было показано, что с увеличением концентрации льюисовских кислотных центров в цеолите типа HZSM-5 растет концентрация катион-радикалов, образующихся в реакции окисления бензола в присутствии кислорода. Это позволяет нам предположить, что образование феноксильного катион-радикала связано с действием льюисовского кислотного центра, который способствует активации молекулярного кислорода или закиси азота с последующим взаимодействием радикальных форм кислорода с бензольным кольцом.

Существующие в литературе данные показывают, что окислительные реакции на цеолитах типа HZSM-5 протекают с участием активного кислорода [1–4, 6–8]. Нами было показано, что при окислении бензола и его производных под действием N_2O образуются радикалы, концентрация которых значительно ниже, чем концентрация радикалов, образующихся в реакциях с участием молекулярного кислорода. Механизм окисления ароматических углеводородов можно представить следующим образом. Активные радикальные формы кислорода, образующиеся при взаимодействии кислорода или N_2O с ЛКЦ при

комнатной температуре, взаимодействуют с углеводородами с образованием катион-радикалов. При окислении углеводородов закисью азота часть радикалов может взаимодействовать с Z—O или N₂O с образованием диамагнитных соединений. В случае окисления углеводородов под действием O₂ наиболее медленной стадией процесса является реакция образования активных радикальных форм кислорода. При этом, как показали проведенные исследования, вторичные реакции увода радикалов не происходят из-за низкой концентрации хемосорбированного кислорода. Медленный рост интенсивности сигнала ЭПР от продуктов окисления углеводородов в присутствии O₂ подтверждает этот вывод.

Авторы благодарны Российскому научному фонду за финансовую поддержку (грант № 17-13-01526).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жолобенко В.Л., Кустов Л.М., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30 (4). С. 901.
2. Жолобенко В.Л., Кустов Л.М., Казанский В.Б. // Тр. 4-й Всесоюзн. конф. по цеолитам. М., 1989. С. 33.
3. Zholobenko V.L., Kustov L.M., Kazansky V.B. // Proc. 9th Int. Conf. on Zeolites. Butterworth. Montreal, 1992. P. 299.
4. Das M., Basu S. // Spectrochim. Acta 1961. V. 71. P. 897.
5. Perkampus H.-H., Kranz Th. // Z. Phys. Chem. 1962. V. 34. P. 213.
6. Жолобенко В.Л., Сенченя И.Н., Кустов Л.М., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32 (1). С. 151.
7. Zholobenko V.L. // Mendeleev Commun. 1993. V. 1. P. 28.
8. Харитонов А.С., Александрова Т.Н., Панов Г.И. и др. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 35 (2). С. 296.
9. Ohtani T., Nishigama S., Tsuruya S., Masai M. // J. Catal. 1995. V. 155. P. 153.
10. Tagawa T., Hatton T., Murakami Y. // Ibid. 1982. V. 75. P. 66.
11. Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Налбандян А.Б. // Магнитный резонанс в газах. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1987. 371 с.
12. Suzuki E., Nakashito K., Ono Y. // Chem. Soc. Japan. Chem. Lett. 1988. P. 9537.
13. Tirel P.J., Gubelman M.N., Popa J.M. // Proc. Int. Conf. on Zeolites, Montreal, 1992. P. RP61.
14. Wichterlova B. // Zeolites. 1983. V. 3. P. 181.