

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Факультет естественных наук  
Кафедра физической химии

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НГУ  
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

**Е. В. Пархомчук, К. А. Сашкина**

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ  
ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ  $\text{H}_2\text{O}_2$   
НА ЦЕОЛИТЕ FeZSM-5**

Методическое пособие

Новосибирск  
2015

**ББК Г544.3я73-5**  
**УДК 544(075)**  
**П 189**

Рецензент  
канд. хим. наук В. А. Рогов

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

**П 189** Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика. Каталитическое диспропорционирование  $\text{H}_2\text{O}_2$  на цеолите FeZSM-5 : метод. пособие / Е. В. Пархомчук, К. А. Сашкина ; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2015. – 12 с.

Пособие содержит описание лабораторной работы, выполняемой в практикуме по химической кинетике. Предназначено для студентов 3-го курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета.

**ББК Г544.3я73-5**  
**УДК 544(075)**

© Новосибирский государственный университет, 2015

## Введение

Среди безопасных и универсальных методов обезвреживания водных растворов, позволяющих переводить токсичные органические соединения в безвредные для окружающей среды вещества, наибольшее внимание привлекают реакции окисления пероксидом водорода, так как они сочетают в себе большую окислительную способность и достаточную безопасность для окружающей среды. Однако гомогенный процесс Фентона с участием соли железа и пероксида водорода имеет существенные недостатки: узкий диапазон рН, в котором система активна ( $\text{pH} < 3$ ); дезактивация в присутствии веществ, образующих комплексы с аква-ионами железа; образование большого количества шламового железа в результате образования осадка гидроксида железа. Поэтому для практических целей более интересны твёрдофазные железосодержащие катализаторы, так называемые гетерогенные катализаторы Фентона.

Существуют различные гетерогенные системы, по механизму действия аналогичные гомогенной системе Фентона, представляющие собой различные соединения железа в составе пористых носителей. К ним относятся соединения железа, нанесённые на оксид кремния [1], оксид церия [2], углерод [3], различные алюмосиликаты [4], цеолиты. Использование гетерогенных систем позволяет легко отделить и многократно использовать катализатор, а также расширить диапазон рабочих рН. В последние годы появляются публикации о применении твёрдофазных катализаторов Фентона для процессов очистки сточных вод различных предприятий, в том числе производящих оливковое масло [5], лекарства [6], текстиль [7], косметику [8].

В данной лабораторной работе в качестве гетерогенного катализатора Фентона используют железосодержащий цеолит, называемый FeZSM-5. Синтез цеолита ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) был запатентован в 1975 г. компанией «Mobil Oil» и широко применяется в нефтеперерабатывающей промышленности в качестве катализатора для процессов крекинга и гидрокрекинга. Кроме того, ZSM-5, содержащий ионы железа, оказался эффективным катализатором в пероксидном окислении органических веществ [9]. Он обладает достаточно высокой активностью при комнатной температуре и стабилен в процессе многократного использования [10].

Ионы железа в составе цеолита не подвергаются комплексообразованию промежуточными продуктами окисления.

Цеолиты – уникальный класс кристаллических алюмосиликатов, имеющих большую площадь поверхности (350–450 м<sup>2</sup>/г) вследствие упорядоченных микропор молекулярного размера (0,25–1 нм). Основой структуры цеолитов является тетраэдр  $TO_4$ , где T – атом Si или Al. Соединение тетраэдров через атомы кислорода образует вторичные структуры: различные кольца, призмы и более сложные многогранники, которые, объединяясь, формируют систему полостей и каналов цеолитов. В настоящее время известно 204 различных структурных типов цеолитов [11], большая часть которых синтезирована искусственным путём.

Модель молекулярной структуры цеолита ZSM-5, построенная с использованием программы HyperChem 8.0.8 на основании данных из базы ICSD (Inorganic Chemistry Structure Database) и кристаллографических литературных данных [12], приведена на рис. 1. Каркас ZSM-5 формирует параллельные микропоры с диаметром 0,55 нм, обозначенные на рисунке окружностями.

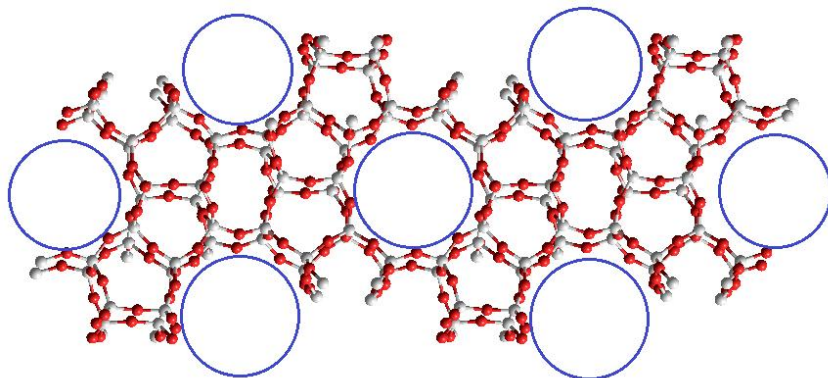


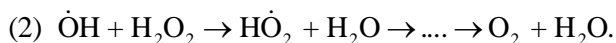
Рис. 1. Модель структуры ZSM-5, ● – атом кислорода, ● – атом кремния. Синими окружностями обозначены микропоры

Цеолиты синтезируют в гидротермальных условиях, при постоянных значениях температуры и давления ( $80\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

$P > 1$  бар). Синтез ведут из геля – водной смеси источников кремния и алюминия, NaOH, источника железа (при синтезе FeZSM-5) и органического темплата. В случае ZSM-5 – это анион тетрапропиламмония, который задаёт размер микропор и кристаллическую структуру цеолита. После кристаллизации цеолита темплат выжигают и полученный образец подвергают обработкам, необходимым для получения активного катализатора.

Механизм разложения пероксида водорода на железосодержащем цеолите ZSM-5 аналогичен механизму реакции в гомогенной системе Фентона, однако скорость выделения кислорода оказывается ниже. Существенные отличия также наблюдаются при высоких значениях pH, при которых гомогенная система дезактивируется, а гетерогенная система сохраняет существенную активность.

Значительный недостаток использования гомогенных растворов солей железа в процессах пероксидного окисления органических субстратов (R) заключается в том, что более 90 %  $H_2O_2$  подвергается разложению с образованием молекулярного кислорода и воды и только малая часть  $H_2O_2$  расходуется на целевую окислительную реакцию. Иными словами, в изучаемой системе  $Fe^{3+}/H_2O_2/R$  имеют место два конкурирующих процесса:



Реакция (2) не позволяет увеличивать скорость окисления путём увеличения концентрации окислителя, и в гомогенной системе зависимость скорости окисления органических субстратов от концентрации пероксида водорода описывается кривой с насыщением.

В гетерогенной системе Фентона FeZSM-5/ $H_2O_2$  в результате адсорбции органического субстрата на поверхности цеолита эффективная концентрация субстрата вблизи активного центра, на котором происходит разложение  $H_2O_2$  и образование  $\dot{O}H$ , оказывается значительно выше, чем в гомогенной системе. Поэтому в цеолитной системе глубина превращения органического соединения выше, чем в гомогенном растворе соли железа, и достигается более эффективное использование пероксида водорода [13].

*Целью лабораторной работы* является определение кинетических параметров гетерогенной реакции разложения пероксида

водорода в присутствии гетерогенного катализатора FeZSM-5 (порядка реакции по пероксиду водорода, наблюдаемой константы скорости и энергии активации), а также вклада нецелевой реакции разложения пероксида водорода до молекулярного кислорода в процессе пероксидного окисления органических субстратов. Для этого в работе проводят измерение скорости выделения кислорода в зависимости от концентрации пероксида водорода и температуры, а также определяют изменение скорости выделения кислорода в присутствии органических субстратов при тех же условиях эксперимента.

### **Экспериментальная часть**

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- катализатор FeZSM-5 (выдаёт лаборант);
- 30 %-ный раствор пероксида водорода;
- 6 мерных колб на 250 мл с пробками;
- 3 цилиндра на 50 мл;
- автоматическая пипетка на 1 мл;
- стеклянная пипетка на 5 мл;
- 3 конические колбы на 100 мл для титрования;
- раствор серной кислоты 0,6 N (готовит лаборант);
- раствор перманганата калия 0,2 N для титрования (готовит лаборант);
- 10 %-ный водный раствор глюкозы (из аптеки);
- спирт этиловый (выдаёт лаборант);
- воронка;
- реактор с водяной рубашкой и буферной ёмкостью;
- магнитная мешалка;
- дифференциальный датчик давления;
- жидкостный термостат;
- компьютер.

### **Схема установки**

Реакцию разложения пероксида водорода проводят в системе, состоящей из термостатируемого реактора, буферной ёмкости и дифференциального датчика давления.

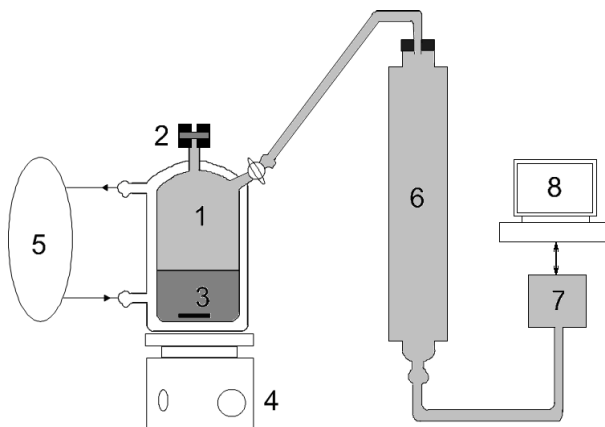
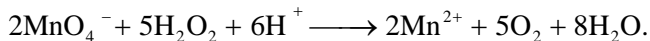


Рис. 2. Экспериментальная установка: 1 – стеклянный термостатированный реактор; 2 – инжектор с резиновой мембраной; 3 – жидкий раствор и якорёк магнитной мешалки; 4 – магнитная мешалка; 5 – термостат; 6 – буферная ёмкость; 7 – мембранный манометр; 8 – компьютер

### Ход работы

#### *Приготовление растворов*

Для приготовления  $\approx 1,0$  М раствора пероксида водорода необходимо отобрать в мерный цилиндр 25,0 мл исходного 30 %-го раствора пероксида водорода и перенести в мерную колбу на 250 мл, довести дистиллированной водой до метки и перемешать. Точную концентрацию приготовленного раствора пероксида водорода можно определить титрованием. Для этого нужно перенести микропипеткой 1 мл приготовленного раствора в коническую колбу, добавить 25 мл 0,6 N раствора серной кислоты и титровать раствором перманганата калия до появления слабо-розового окрашивания. Провести три параллельных титрования. При титровании протекает следующая реакция:



Для приготовления 0,5 М и 2,0 М растворов пероксида водорода отобрать в мерные цилиндры 12,5 мл и 50,0 мл исходного 30 %-го раствора пероксида водорода соответственно, перелить в мерные

колбы на 250 мл, довести дистиллированной водой до метки и перемешать.

*Приготовление растворов для определения изменения скорости выделения кислорода в присутствии органических субстратов*

Отобрать в мерные цилиндры 12,5 мл, 25,0 мл и 50,0 мл исходного 30 %-го раствора пероксида водорода, перелить растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  в колбы на 250 мл. Затем в каждую колбу добавить 210 мкл этилового спирта и (или) 3,4 мл 10 %-го раствора глюкозы, довести дистиллированной водой до метки и перемешать. Концентрация растворённого углерода в полученных растворах равна 350 мг/л.

*Проведение каталитических экспериментов*

Поместить колбы с растворами пероксида водорода в термостат, термостатировать при  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20 минут.

В термостатируемый при  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  реактор опустить якорёк для перемешивания, добавить 1 г катализатора FeZSM-5, плотно закрыть реактор и установить его на магнитную мешалку.

Перед началом опыта открыть с рабочего стола компьютера программу Pressure, запустить регистрацию сбора данных с датчика давления нажатием кнопки **Rec**.

Отобрать шприцем 50 мл 1 М раствора пероксида водорода и ввести через резиновую мембрану в реактор. Если в реакторе объём жидкой фазы равен 50 мл, то свободный объём газовой фазы в системе равен 2956 мл.

Первоначальный скачкообразный рост давления связан с введением раствора в замкнутую систему. После небольшой задержки начинается рост давления за счёт выделения кислорода при разложении пероксида водорода. После выхода кинетической кривой на плато или получения достаточного количества данных остановить сбор данных нажатием кнопки **Stop**. Копировать экспериментальные данные в программу Origin или Excel, построить кинетическую кривую  $P_{\text{O}_2}$  (Па) –  $t$  (мин).

Для определения порядка реакции по пероксиду водорода и наблюдаемой константы скорости реакции провести аналогичные эксперименты при  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  для 0,5 М и 2 М пероксида водорода. Построив зависимости логарифма максимальной скорости реакции от логарифма начальной концентрации пероксида водорода,



определяют порядок реакции по  $\text{H}_2\text{O}_2$  и наблюдаемую константу скорости реакции.

Для нахождения энергии активации определяют зависимость скорости выделения кислорода от времени при  $T = 45, 65$  и  $85$  °С для 1 М пероксида водорода. Значение эффективной энергии активации  $E_{\text{эфф}}$  реакции разложения пероксида водорода определяют из графика в аррениусовых координатах  $\ln(W_{\text{O}_2}) - (1000/T)$ .

Для определения отношения скоростей реакции радикала ОН с органическим субстратом и с молекулой пероксида водорода измеряют скорость выделения кислорода в присутствии органических субстратов. Для этого проводят эксперименты, описанные выше, но используют растворы пероксида водорода, содержащие этанол, глюкозу или ЭДТА. Воспользовавшись данными, полученными при изучении реакции разложения пероксида водорода без субстрата, определяют наблюдаемую константу скорости взаимодействия радикала ОН с органическим субстратом.

После каждого эксперимента суспензию катализатора сливают не в раковину, а в стакан для последующей регенерации.

### Контрольные вопросы

1. Что такое реактив Фентона?
2. В каких случаях гетерогенные железосодержащие катализаторы имеют преимущества над гомогенным реактивом Фентона? Что это за преимущества?
3. Что такое цеолит?
4. Опишите механизм каталитического разложения пероксида водорода.
5. Каков порядок реакции разложения пероксида водорода по  $\text{H}_2\text{O}_2$  и катализатору?
6. Какова энергия активации разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  без катализатора и на различных железосодержащих катализаторах (аквакатионы железа, фермент пероксидаза, цеолит FeZSM-5)?
7. Оцените величину отношения скоростей реакций разложения пероксида водорода и окисления органических субстратов (этанола, глюкозы, ЭДТА) в изучаемых условиях.

## Библиографический список

1. *Botas J. A., Melero J. A., Martínez F., Pariente M. I.* Assessment of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  catalysts for the continuous treatment of phenol aqueous solutions in a fixed bed reactor // *Catal. Today*. 2010. V. 149. № 3–4. P. 334–340.
2. *Massa P., Dafinov A., Cabello F. M., Fenoglio R.* Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$  and  $\text{WO}_3/\text{CeO}_2$  catalyst systems // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. № 7. P. 1533–1538.
3. *Ramirez J. H., Maldonado-Hódar F. J., Pérez-Cadenas A. F., Moreno-Castilla C., Costa C. A., Madeira L. M.* Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts // *Appl. Catal. B: Env.* 2007. V. 75. № 3–4. P. 312–323.
4. *Kondru A. K., Kumar P., Chand S.* Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Congo red) using modified Y zeolite as catalyst // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 166. № 1. P. 342–347.
5. *Martins R. C., Gomes T., Quinta-Ferreira R. M.* Fenton's deputation of weathered olive mill wastewaters over a Fe-Ce-O solid catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 9043–9051.
6. *Melero J. A., Martínez F., Botas J. A., Molina R., Pariente M. I.* Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater // *Water res.* 2009. V. 43. P. 4010–4018.
7. *Dantas T. L. P., Mendonca V. P., Jose H. J., Rodrigues A. E., Moreira R. F. P. M.* Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carbon}$  // *Chem. Eng. J.* 2006. V. 118. P. 77–82.
8. *Bautista P., Mohedano A. F., Menéndez N., Casas J. A., Rodriguez J. J.* Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts // *Catal. Today*. 2010. V. 151. № 1–2. P. 148–152.
9. *Kuznetsova E. V., Savinov E. N., Vostrikova L. A., Parmon V. N.* Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system  $\text{FeZSM-5}/\text{H}_2\text{O}_2$  // *Appl. Catal. B: Env.* 2004. V. 51. № 3. P. 165–170.

10. Кузнецова Е. В. Новые железосодержащие катализаторы и фотокатализаторы для процессов полного окисления органических веществ в мягких условиях // Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук: 02.00.15. 2005. Новосибирск.

11. Baerlocher C., McCusker L. B., Olson D. H. Atlas of zeolite framework types. Elsevier Science, 2007. 404 p.

12. Ho H. N., Kim C. W., Jeong K. H., Hwa K. G., Han K. S., Bong H. S., Seff K. Detailed determination of the T1 (+) positions in zeolite T1-ZSM-5. Single-crystal structures of fully dehydrated T1-ZSM-5 and H-ZSM-5 (MFI, Si/Al = 29). Additional evidence for a nonrandom distribution of framework aluminum // J. Phys. Chem., Am. Chem. Soc. 2009. V. 113. P. 19937–19956.

13. Махоткина О. А., Кузнецова Е. В., Матвиенко Л. Г., Пармон В. Н. Гетерогенная система Фентона для глубокого окисления токсичных органических веществ в водных растворах // Катализ в промышленности. 2006. № 4. С. 30–37.

Учебное издание

**Пархомчук** Екатерина Васильевна,  
**Сашкина** Ксения Александровна

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НГУ  
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ  
ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ  $\text{H}_2\text{O}_2$   
НА ЦЕОЛИТЕ FeZSM-5**

Методическое пособие

Редактор *А. В. Грасмик*  
Оригинал-макет *Н. В. Ложкиной*

Подписано в печать 03.06.2015 г.  
Формат 60x84 1/16  
Уч.-изд. л. 0,75. Усл. печ. л. 0,7.

Редакционно-издательский центр НГУ.  
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.