

Всероссийский конкурс учебно-исследовательских работ старшеклассников
по политехническим, естественным, математическим дисциплинам
для учащихся 9-11 классов

Химия

**Волюмометрическое исследование
каталитического действия солей железа и f-
элементов на кинетику разложения пероксида
водорода**

Выполнили:

Солдатов Андрей Алексеевич
Иолшин Евгений Андреевич
11 класс, г.Пермь

Научный руководитель:

Бердников Роман Александрович

Пермь. 2018.

Содержание

Введение.....	5
2. Обзор литературы.....	6
2.1. Общие сведения и развитие представлений о катализе.....	6
2.2. Примеры применения катализаторов.....	10
2.3. Реакции с участием пероксида водорода.....	11
3. Экспериментальная часть. Исследование каталитической активности солей в реакции разложения пероксида водорода.....	13
Выводы.....	19
Список литературы.....	20

Реферат

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: КАТАЛИЗ, КАТАЛИЗАТОР, ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ, РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, ВОЛНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД, СОЛИ ЖЕЛЕЗА И f-ЭЛЕМЕНТОВ

В ходе работы волнометрическим методом была исследована каталитическая активность солей железа и переходных металлов, были построены графики их каталитической активности.

*Работа выполнена на базе Лаборатории органической
химии МБОУ «Лицей №1»*

Abstrakt

KEYWORDS: CATALYSIS, CATALYSTS, ENERGY OF ACTIVATION, DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE, A VOLUMETRIC METHOD, SALTS OF IRON AND F-ELEMENTS

In the course of the work we have investigated the catalytic activity of iron salts and transition metals by a volumetric method and constructed graphs of their catalytic activity.

The work was carried out in the Laboratory of Organic chemistry of MBOU "Lyceum №1"

1. Введение

На сегодняшний день катализ играет большую роль в химической промышленности. Большинство биологических процессов также происходят за счет катализа, в частности, ферменты являются биологическими катализаторами. Цель работы состоит в волюмометрическом исследовании каталитической активности солей железа и f-элементов в реакции разложения пероксида водорода.

2. Обзор литературы

2.1 Общие сведения и развитие представлений о катализе

В основе большинства важнейших промышленных процессов нефтехимии, органического и неорганического синтеза лежат каталитические технологии. В промышленно развитых странах вклад этих передовых технологий в ВВП составляет 20 – 25%, а если говорить о продукции собственно химической промышленности, здесь 80% обеспечивает именно катализ. Катализ сыграл решающую роль в судьбе нашей цивилизации на разных этапах ее развития. Приведем три показательных примера. В начале XX в. происходило катастрофическое истощение обрабатываемых земель, поскольку природные удобрения не могли компенсировать потерю почвой усваиваемого растениями азота. Эта ситуация была довольно быстро устранена, когда немецкими учеными Ф. Габером и К. Бошем был создан промышленный процесс синтеза аммиака на железных катализаторах, который до сих пор во всем мире является основным путем получения азотных удобрений. Второй пример относится к 30-м гг. прошлого века, когда развитию автомобильного транспорта стал препятствовать острый дефицит высокооктанового бензина. Тогда химиком-технологом Ю. Гудри

(США) были разработаны алюмосиликатные катализаторы крекинга, которые позволили резко увеличить производство моторных топлив. Наконец, после Второй мировой войны, когда возможности традиционных конструкционных материалов – металлов, силикатов и дерева – оказались практически исчерпанными, появились промышленные катализаторы полимеризации этилена, предложенные К. Циглером (Германия) и Дж. Наттой (Италия). [1]

В ходе химической реакции происходят многочисленные столкновения молекул реагирующих веществ друг с другом. Для того, чтобы прореагировать, сталкивающиеся молекулы должны обладать достаточным запасом энергии, который позволил бы им преодолеть энергетический барьер. Тот избыток энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию, называется *энергией активации*.

Катализатором называют вещество, которое в незначительных количествах существенно увеличивает скорость химической реакции, не изменяя после её окончания своего химического состава и количества, за счет уменьшения энергии активации реагирующих веществ (рис.1).

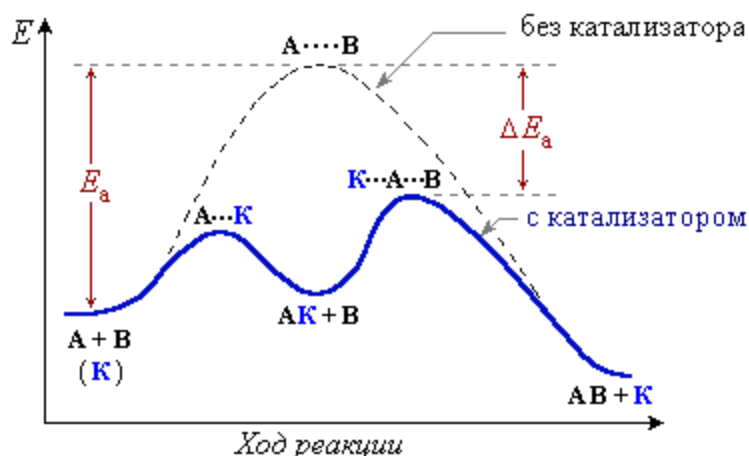


Рис.1. Влияние катализатора на энергию активации химической реакции

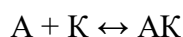
Если катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, то катализ называют гомогенным, и, соответственно, если катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах, то гетерогенным. Во втором случае каталитическая реакция протекает на поверхности катализатора. При добавлении нескольких капель раствора хлорида железа (III) реакция протекает достаточно бурно. Катионы Fe^{3+} в растворе осуществляют гомогенный катализ разложения пероксида водорода.

Рассмотрим для примера реакцию, проходящую в отсутствие катализаторов по схеме

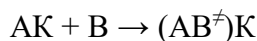


В присутствии ускоряющего катализатора К реакция протекает по схеме:

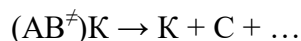
1) образование промежуточного продукта АК в результате обратимого взаимодействия между катализатором и одним из исходных веществ



2) образование активированного комплекса $(AB^{\ddagger})K$ в результате взаимодействия промежуточного продукта АК со вторым компонентом реакции



3) образование конечных продуктов и регенерация катализатора



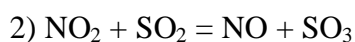
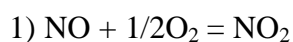
Таким образом, в каталитическом процессе вначале происходит образование промежуточного вещества, в результате чего потенциальная энергия системы будет отличаться от исходного состояния на теплоту образования и вещества АК; затем образуется активированный комплекс $(AB^{\ddagger})K$ (энергия которого соответствует высоте потенциального барьера), после чего распад $(AB^{\ddagger})K$ приводит к конечному состоянию по энергии, совпадающему с таковым для некаталитического процесса. [2]

Каждый катализатор способен катализировать только вполне определенные химические реакции или классы химических реакций. Термин «катализатор» применительно к какому-либо веществу не имеет смысла в отрыве от того процесса, который он катализирует. К примеру, биологические катализаторы - ферменты - как правило, катализируют лишь один биохимический процесс.

Катализаторы могут быть гомогенными и гетерогенными. В случае гетерогенных катализаторов химическая реакция идет на границе раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Гомогенные катализаторы образуют единую фазу с реагирующими веществами. [3]

Гомогенный катализ в жидкой фазе почти два века является не только традиционным объектом лабораторных исследований, но и используется в многочисленных промышленных процессах при получении ценных продуктов основного и тонкого синтеза, как органического, так и неорганического, в том числе биологически активных веществ и лекарственных препаратов. Гомогенный катализ менее технологичен, чем гетерогенный, поскольку проблема выделения катализатора из реакционной смеси решается иногда настолько сложно, что предпочитают оставлять катализатор в готовом продукте, если только это не сказывается негативно на его свойствах. В то же время гомогенный катализ с избытком компенсирует этот свой недостаток очень высокой селективностью, часто недоступной гетерогенным катализаторам. Не менее важно, что гомогенно-каталитические реакции протекают в мягких условиях: при комнатной или близких к ней температурах и сравнительно невысоких давлениях.

В некоторых случаях, особенно при гомогенном катализе, ускорение реакции обусловлено образованием новых неустойчивых промежуточных соединений. Например, при производстве серной кислоты камерным способом катализатором реакции $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$ является окись азота. При этом реакция идет в две стадии:



Этот пример также показывает, что в ходе реакции происходит регенерирование катализатора.

В 1925 г. Х. Тейлор отмечал, что не вся поверхность катализатора однородна и что каталитические реакции проявляются лишь на отдельных точках поверхности, так называемых активных центрах. Естественно, что эти центры обладают и повышенной способностью к химической адсорбции. По Тейлору, активные центры образуются на тех местах поверхности, где атомы *слабее всего связаны с кристаллической решеткой* металла. Энергетически неравноценными могут быть различные кристаллические грани,

ребра и вершины, а также области с нарушенной кристаллической структурой. Представления о неоднородности поверхности катализатора были использованы М.Темкиным с сотрудниками при изучении синтеза аммиака. Итогом работы стало, в частности, кинетическое уравнение, при помощи которого удалось объяснить результаты многих исследований. При выводе этого уравнения исходили из того, что при синтезе аммиака скорость реакции определяется скоростью активированной адсорбции азота, являющегося единственным адсорбированным газом на железе. Затем Х.Тейлор пришел к выводу, что при синтезе аммиака азот не является единственным адсорбирующимся газом и что скорость процесса определяется адсорбцией азота на поверхности азота, преимущественно заполненной радикалами NH.

На одном и том же катализаторе могут быть различные по своей природе активные центры, катализирующие разные реакции. Например, реакция $\text{H}_2 + \text{CO} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$, катализируемая никелем, замедляется в присутствии метана, при этом скорость реакции $\text{NO}_2 + \text{H}_2 = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, идущей на том же катализаторе, почти не уменьшается в присутствии метана, поскольку протекает на других активных центрах.

Н.Д. Зелинский указывал, что при адсорбции соседние атомы катализатора, расположенные в узлах кристаллической решетки, притягивают по одному атому углерода из молекул органического соединения. Происходит деформирование молекулы и ослабление связей внутри нее.

С.З. Рогинским была развита концепция, согласно которой активность катализатора тем выше, чем больше его свободная энергия. Такая термодинамическая неустойчивость катализатора, в частности проявляющаяся в высокой степени дисперсности его частиц и в наличии большого числа несовершенства кристаллической структуры, и обеспечивает высокую каталитическую активность. [4]

Дальнейшее развитие этих представлений привело к необходимости учета соответствия между строением реагирующих молекул и катализатора. А.А. Баландиным была выдвинута теория, по которой молекулы адсорбируются одновременно на двух или нескольких активированных центрах. [5] Важнейшую роль в теории мультиплетного катализа играет активная поверхность катализатора. Согласно мультиплетной теории, активные центры — это неразросшиеся центры кристаллизации. На скорость появления последних, а следовательно, на активность катализаторов, А.А. Баландин, В. И. Спицын, Л. И. Барсова и В. И. Дуженков пытались повлиять облучением быстрыми электронами (рис. 2). Оказалось, что в некоторых случаях при этом действительно удается получить металлические катализаторы, более активные, чем обычно; в других случаях, наоборот, осаждение металла при облучении приводит к менее активным катализаторам. По-

видимому, здесь конкурируют два воздействия — ускорение образования зародышей и ускорение кристаллизации, ведущей к уничтожению последних. Разные грани кристаллов с разной скоростью катализируют реакции.

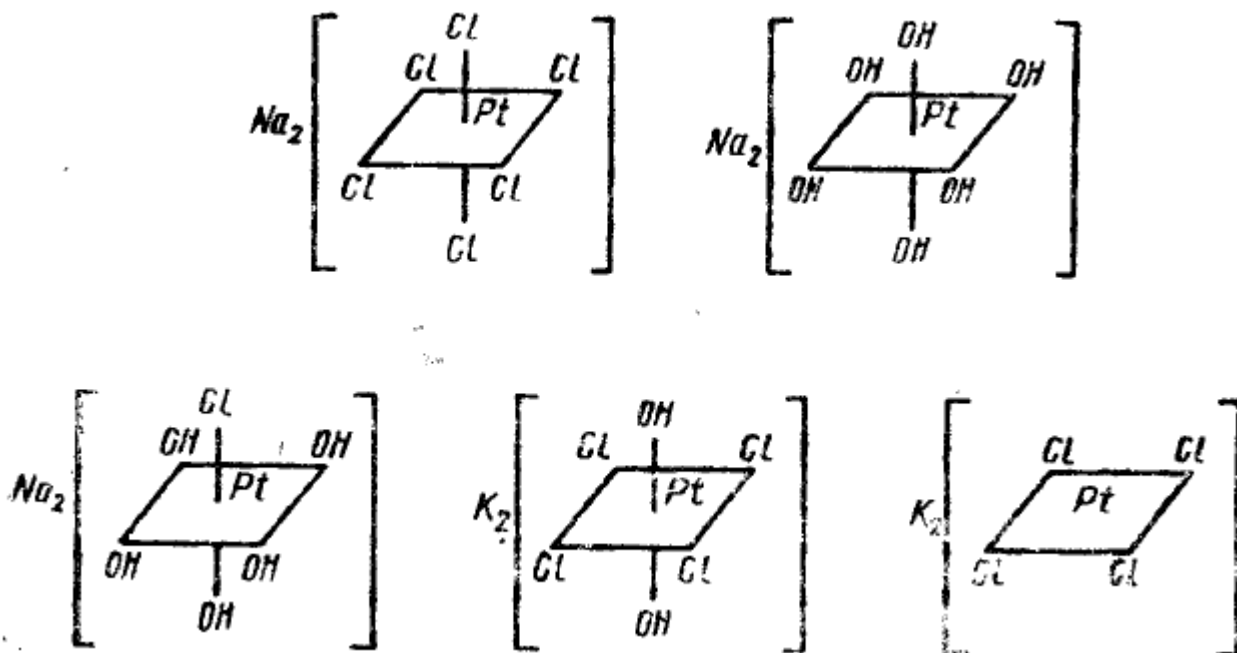


Рис. 2.

2.2. Примеры применения катализаторов.

В работе [6] экспериментально исследована кинетика реакции гидрогенизации 1,5-динитронафталина на палладиевых и никелевых катализаторах, нанесенных на уголь и высокопористые ячеистые материалы. Установлено, что в выбранных условиях проведения реакции достигается 100% конверсия исходного соединения и высокое содержание основного вещества в целевом продукте. Отмечено, что высокопористые ячеистые катализаторы отличает повышенная активность и меньший унос при их эксплуатации.

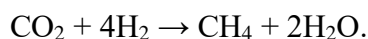
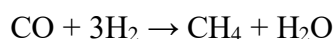
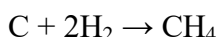
Также протекающей по дуплетному механизму каталитической реакции дегидратации и изучению особенностей гетерогенного катализа применительно к ней посвящена работа [7].

В работе [8] проведено определение параметров процесса получения диметилового эфира из CO и H_2 на промышленных катализаторах дегидратации метанола ($\gamma-Al_2O_3$). Исследовалась каталитическая активность послойно загруженных промышленных катализаторов в реакции совмещенного процесса получения ДМЭ из синтез-газа:

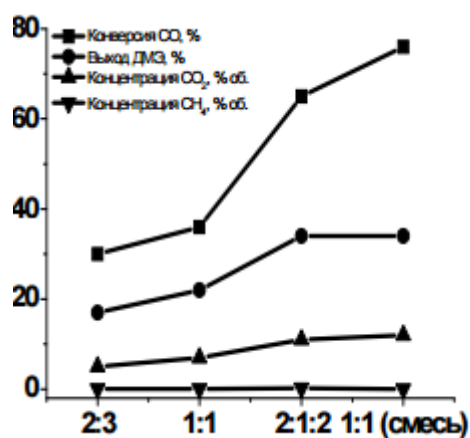


Перед проведением каталитических экспериментов катализаторы в реакторе восстанавливали в потоке водорода при 300 С° в течение 3 ч.

Время обработки катализаторов в потоке реакционной смеси CO+H₂, определенное как необходимое для выхода на стационарный режим, составляло 480 мин. В случае загрузок 2:1:2 и 1:1 (рис. 3) образуется значительное количество воды – 55–64 %. При уменьшении содержания кислотного катализатора γ-Al₂O₃ образуется значительное количество CO₂. Сравнение способов загрузки показало, что оптимальным является способ, обозначенный как 2:1:2. Непосредственное участие CO₂ в процессе синтеза ДМЭ доказывается тем, что с увеличением концентрации CO₂ в газовой фазе увеличивается выход ДМЭ. Метан образуется по реакциям гидрирования C, CO и CO₂:



Снижение концентрация метана на выходе из реактора связано с подавлением реакции CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O парами воды. Для восстановления окисленной в ходе катализа меди после каталитических исследований реактор охлаждали до комнатной температуры в восстановительной среде водорода.

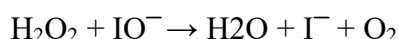
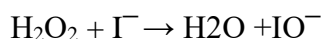


Влияние способа загрузки катализаторов на конверсию CO, выход ДМЭ: P=3 МПа, T = 280 °С, H₂/CO = 2, объемная скорость 576 ч⁻¹, общий объем загрузки 5 см³. Обозначение загрузки катализаторов: 2:3 – 2 см³ R-1:3 см³ γ-Al₂O₃; 1:1 – 2,5 см³ R-1:2,5 см³ γ-Al₂O₃; 2:1:2 – 2 см³ R-1:1 см³ смеси 1:(R-1/γ-Al₂O₃): 2 см³ γ-Al₂O₃; 1:1 (смесь) – физическая смесь 2,5 см³ R-1: 2,5 см³ γ-Al₂O₃

Рис.3.

2.3. Реакции с участием пероксида водорода

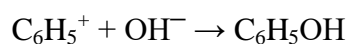
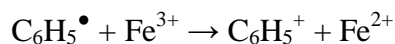
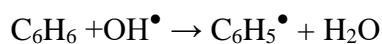
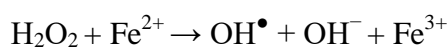
Реакции с участием пероксида водорода H₂O₂ являются самым известным случаем гомогенного ОВ-катализа. Отличительной особенностью пероксида водорода является его способность участвовать в ОВ-реакциях и как окислитель, и как восстановитель, например при каталитическом разложении H₂O₂ в водных растворах в присутствии анионов Γ⁻:



Таким же образом пероксид водорода действует в другой реакции, открытой Г. Фентоном в 1884 г.:



Способность пероксида водорода генерировать в присутствии солей железа высокореакционноспособные радикалы широко и используется в препаративной органической химии при окислительных превращениях соединений различных классов с помощью реактива Фентона – раствора Fe^{2+} и H_2O_2 . В основе таких реакций лежит способность радикала OH^\bullet отрывать протон от органических молекул, при этом в качестве конечного продукта получается гидроксипроизводное. Так, окисление бензола реактивом Фентона приводит к образованию фенола:



В свою очередь реактив Фентона превращает фенол в смесь 1,2- и 1,4-дигидроксibenзолов, т.е. пирокатехина и гидрохинона, а также хинона – продукта последовательного окисления гидрохинона. При повышенных температурах (до 90 °С) гладко протекает минерализация фенола, т.е. его полное окисление до CO_2 и воды. [1]

3. Экспериментальная часть. Исследование каталитической активности солей в реакции разложения пероксида водорода.

Исследование каталитического действия солей железа и f-элементов осуществляли волюмометрическим методом. В основе метода лежит определение объема выделившегося в реакции газа через определенные промежутки времени. Используемая волюмометрическая установка состоит из реактора с магнитной мешалкой, уравнивательной склянки и бюретки (рис.4). Соль-катализатор помещалась в реактор, а перекись заливалась шприцом в плотно закрытый реактор. С помощью газовой бюретки определяли объем выделившегося кислорода.

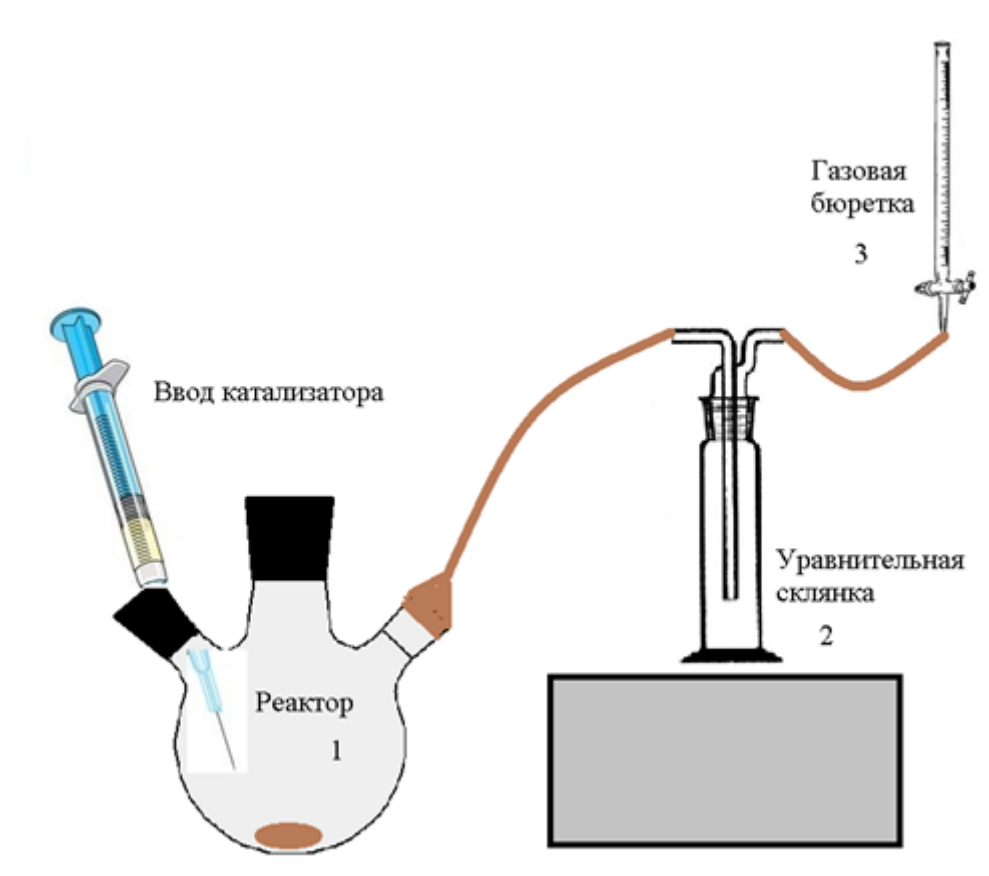


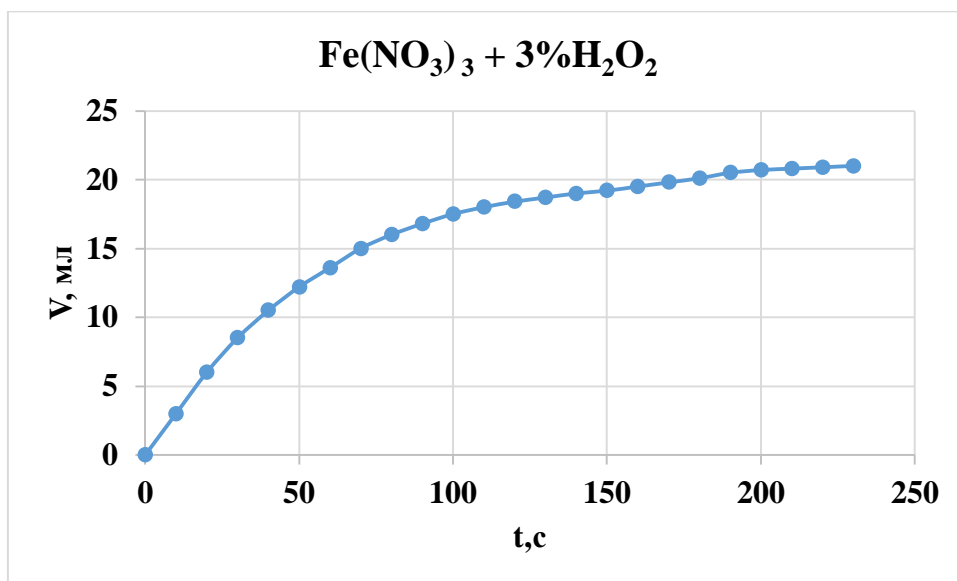
Рис.4. Схема волюмометрической установки

Полученные экспериментальные данные были занесены в таблицу, построены зависимости объема выделяющегося кислорода от времени.

№ опыта	Катализатор	Масса (г)	Количество вещества (моль)	Концентрация перекиси %
1	Fe(NO ₃) ₃	0,241	0,001	3
2	Fe(NO ₃) ₃	0,241	0,001	35
3	FeCl ₃	0,1625	0,001	3
4	FeCl ₃	0,1625	0,001	35
5	Fe ₂ O ₃	0,159	0,001	10
6	CoCl ₂	1,19	0,001	10
7	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,4	0,001	3
8	CrCl ₃	0,1585	0,001	35
9	Fe ₃ (PO ₄) ₂ *8H ₂ O	0,5014	0,001	3
10	Fe ₃ (PO ₄) ₂ *8H ₂ O	0,5014	0,001	35
11	Цитрат железа	0,189	0,001	3
12	LaCl ₃	0,245	0,001	30
13	Gd(NO ₃) ₃	0,343	0,001	30
14	Ce(NO ₃) ₃	0,326	0,001	30

Полученные зависимости:

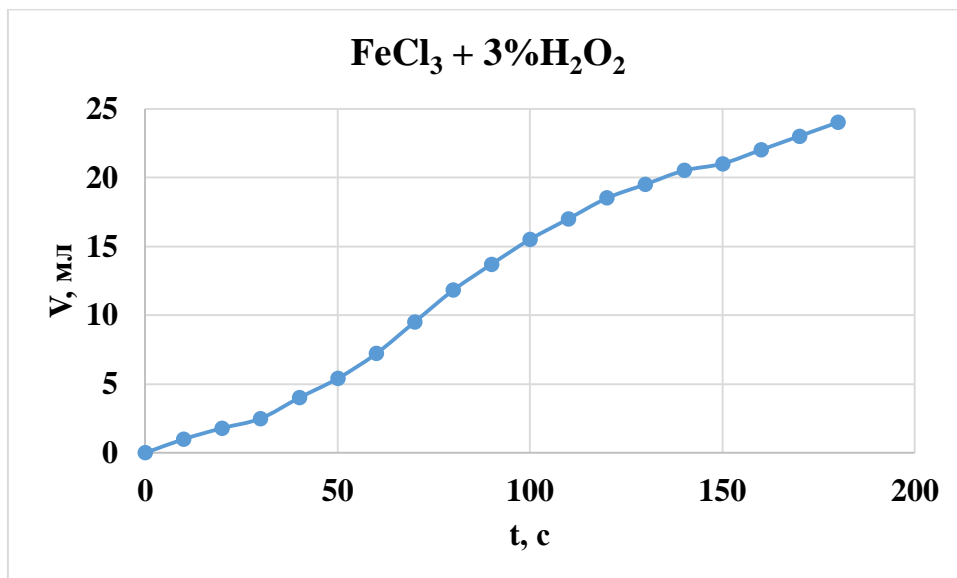
Опыт 1: Fe(NO₃)₃ + 3% H₂O₂



Опыт 2: Fe(NO₃)₃ + 35% H₂O₂

Наблюдается бурная реакция разложения пероксида водорода.

Опыт 3: $\text{FeCl}_3 + 3\% \text{H}_2\text{O}_2$



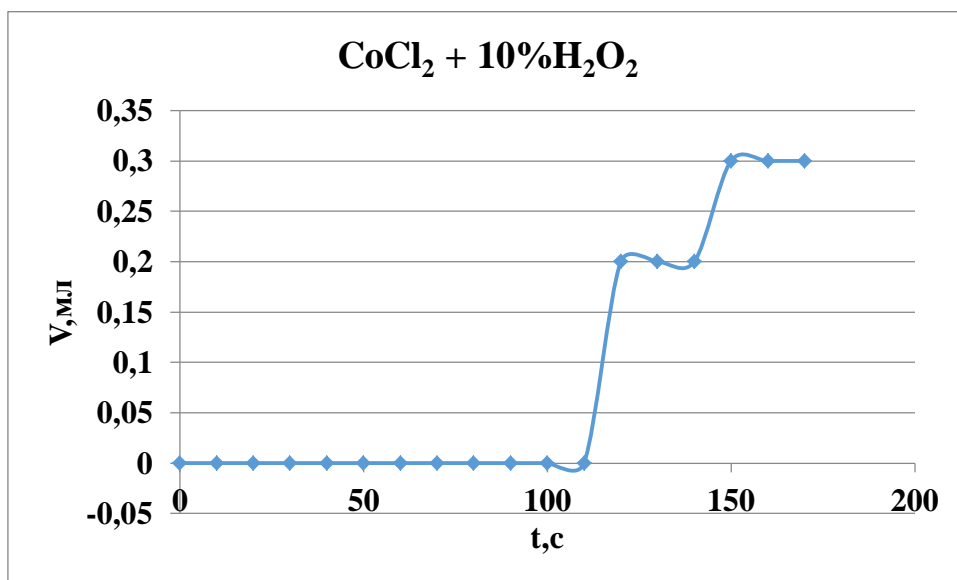
Опыт 4: $\text{FeCl}_3 + 35\% \text{H}_2\text{O}_2$

Наблюдается бурное разложение H_2O_2 .

Опыт 5: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\% \text{H}_2\text{O}_2$

Каталитической активности не наблюдается.

Опыт 6: $\text{CoCl}_2 + 10\% \text{H}_2\text{O}_2$



Опыт 7: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\% \text{H}_2\text{O}_2$

Реакция не пошла.

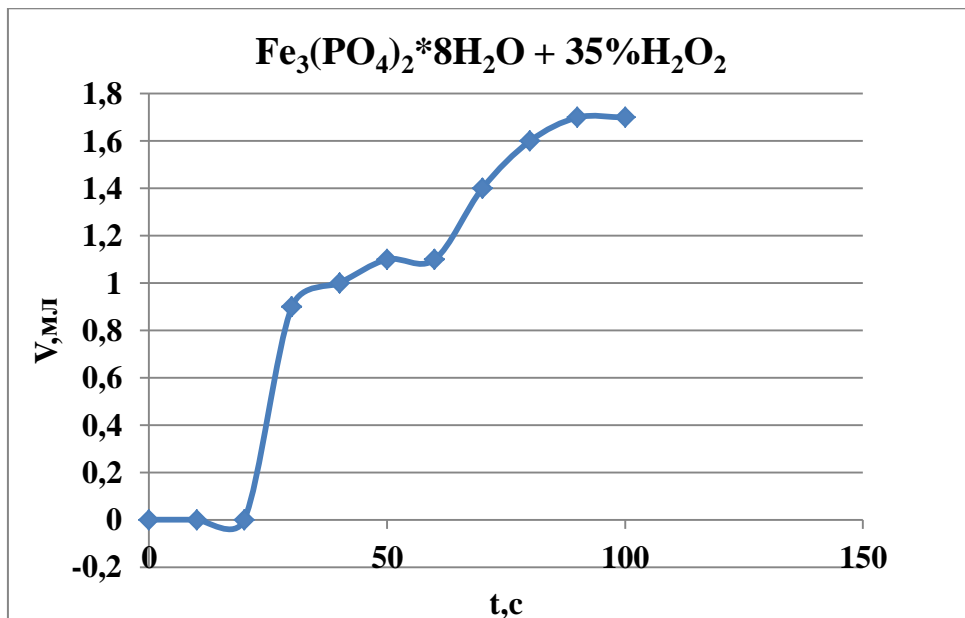
Опыт 8: $\text{CrCl}_3 + 35\% \text{H}_2\text{O}_2$

Каталитической активности не замечено.

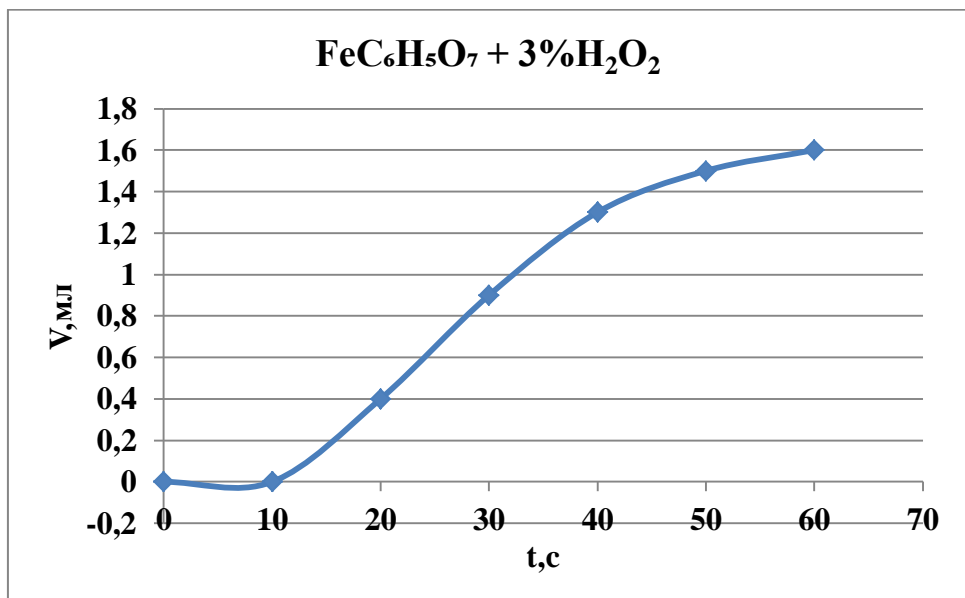
Опыт 9: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 3\% \text{H}_2\text{O}_2$

Каталитической активности не замечено.

Опыт 10: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 35\% \text{H}_2\text{O}_2$

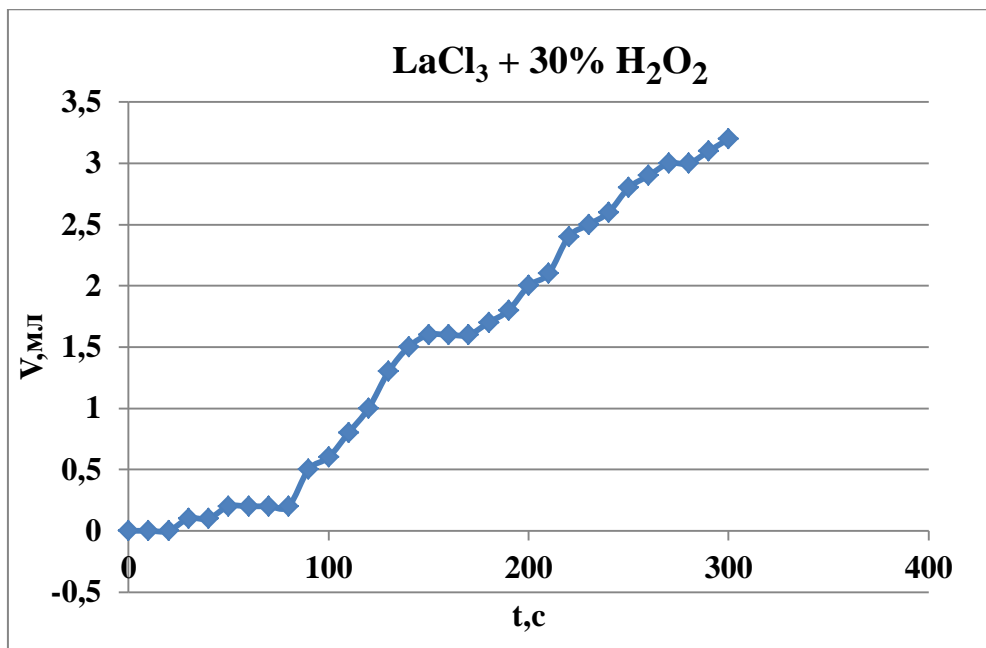


Опыт 11 Цитрат железа + 3% H_2O_2



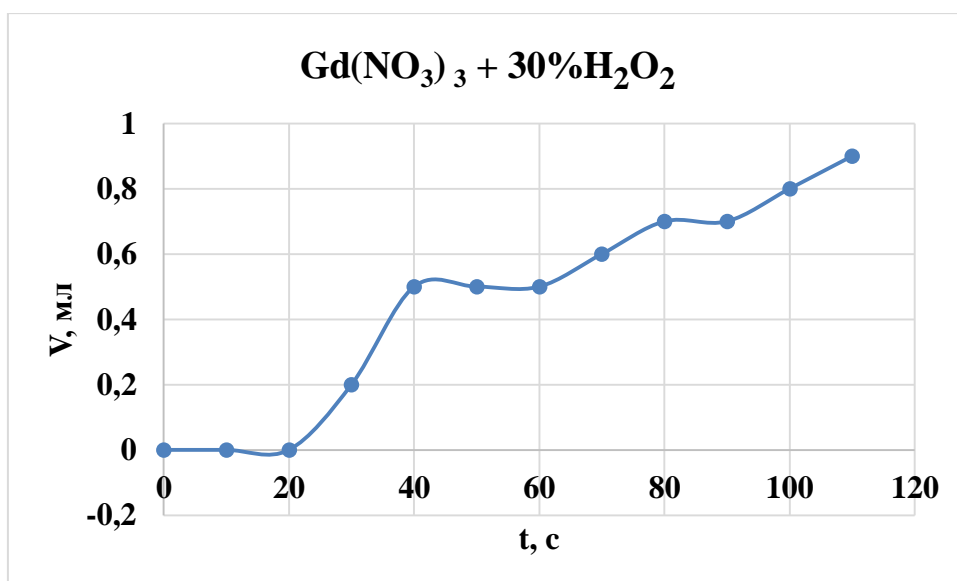
Опыт 12: $\text{LaCl}_3 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2$

Замечена небольшая каталитическая активность.



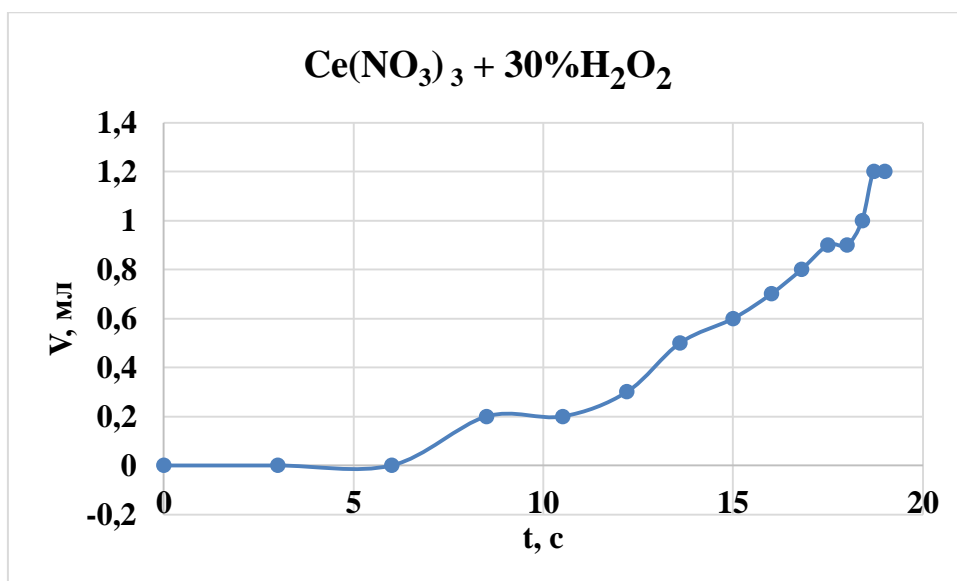
Опыт 13: $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2$

Наблюдается небольшая каталитическая активность.



Опыт 14: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2$

Замечена малая каталитическая активность.



Выводы

- Волуометрическим методом исследовано каталитическое действие различных солей d- и f-элементов на реакцию разложения пероксида водорода.
- Наибольшую каталитическую активность проявляют нитрат и хлорид железа (III).

Список литературы

1. Основы катализа: учебное пособие / Б. В. Романовский.—М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.—172 с. : ил.—(Учебник для высшей школы).
2. А. Б. Шеин. Физическая химия: курс лекций. Ч. 2: Химическая кинетика, электрохимия: учеб. пособие / А. Б. Шеин, М. А. Виноградова; Перм. гос. ун-т. - Пермь, 2010.
3. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. Учебник для хим. фак. Изд. 3-е, перераб. и доп. М., «Высшая школа», 1974.
4. Физическая химия. Жуховицкий А. А., Шварцман Л.А.Изд-во «Металлургия», 1968, 2-е изд., 520 с.
5. Ерофеев Б. В. Алексей Александрович Баландин - основоположник мультиплетной теории гетерогенного катализа //Алексей Александрович Баландин: очерки, воспоминания, материалы. – 1995. – С. 8.
6. Меркин А. А. и др. гидрогенизация 1, 5-динитронафталина на нанесенных катализаторах в жидкой фазе //Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. – 2015. – Т. 58. – №. 11.
7. Пельменщиков А. Г. и др. о природе переходного состояния в реакциях протонного кислотного гетерогенного органического катализа //Comptes rendus de l'Académie des sciences de l'URSS. – 1987. – Т. 293. – №. 4-6. – С. 915.
8. Курина Л.Н. Характер взаимодействия CO, H₂, CH₃OH с поверхностью γ -Al₂O₃ и Cu-Zn-оксидным катализатором / Л.Н. Курина, Н.И. Косова, Л.П. Шиляева, Е.А. Никитич // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 8. – С. 1464–1467.