

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА Fe-ZSM-5

Е.С. Севергина¹, Д.А. Кравчук¹, Т.А. Каманова¹, Р.Н. Румянцев¹,
Н.Е. Гордина¹, Le Thi Mai Huong², Dang Tran Tho³

¹Лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Россия, 153000

E-mail: esevergina@yandex.ru, danila.kravchuk.2003@bk.ru, tanakamanova@gmail.com, rnr86@ya.ru, gordipane@mail.ru

²Центр по ядерному обучению, Вьетнамский институт атомной энергии, ул. Ли Тхыонг Киет, 59, район Хоанкьем, Ханой, Вьетнам

E-mail: huonghvc@gmail.com

³Институт энергетических технологий Ханойского университета науки и технологий, ул. Дай Ко Вьет, 1, район Хай Ба Трунг, Ханой, Вьетнам

E-mail: tho.dangtran@hust.edu.vn

В данной работе представлены результаты синтеза цеолитов Fe-ZSM-5 с содержанием железа 0,5; 2 и 5 мас.%. Для характеристики материалов применялись современные физико-химические методы: рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасная спектроскопия (ИК), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и метод ВЕТ-адсорбции. Эти методы позволили детально изучить кристаллическую структуру, морфологию, текстурные характеристики и подтвердить успешное внедрение железа в каркас цеолитов. РФА выявил сохранение структуры ZSM-5 при введении железа. И спектроскопия подтвердила наличие активных центров, связанных с Fe, а СЭМ и ВЕТ-адсорбция показали изменения в морфологии и удельной поверхности образцов. Основное внимание уделено исследованию каталитических свойств цеолитов в реакции окисления фенола в водной среде, моделирующей очистку сточных вод от фенольных загрязнений. Реакция проводилась в статических условиях при атмосферном давлении и температуре 343 К с использованием перекиси водорода (H_2O_2) в избытке, превышающем стехиометрическое количество для полного окисления фенола до CO_2 и H_2O . Результаты показали, что цеолит с содержанием железа 2 мас.% демонстрирует наивысшую каталитическую активность, обеспечивая максимальную степень окисления фенола. Это обусловлено оптимальным соотношением активных центров, содержащих железо, и структурных особенностей материала, таких как пористость и доступность активных сайтов. Образцы с 0,5 и 5 мас.% Fe показали меньшую эффективность, что связано с недостатком активных центров или их агрегацией, соответственно. Полученные данные подчеркивают перспективность цеолитов Fe-ZSM-5 для разработки эффективных каталитических систем, направленных на экологически безопасную очистку сточных вод от фенольных загрязнений, что имеет важное значение для решения экологических задач и устойчивого развития.

Ключевые слова: Fe-ZSM-5, окисление фенола, катализ, цеолиты, очистка воды

CATALYTIC OXIDATION OF PHENOL IN AQUEOUS SOLUTIONS ON Fe-ZSM-5

E.S. Severgina¹, D.A. Kravchuk¹, T.A. Kamanova¹, R.N. Rumyantsev¹,
N.E. Gordina¹, Le Thi Mai Huong², Dang Tran Tho³

¹Laboratory of Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Hydrocarbon Processing, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: esevergina@yandex.ru, danila.kravchuk.2003@bk.ru, tanakamanova@gmail.com, rnr86@ya.ru, gordipane@mail.ru

²Nuclear Training Center, Vietnam Atomic Energy Institute, Ly Thuong Kiet St., 59, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

E-mail: huonghvc@gmail.com

³Institute of Energy Technology, Hanoi University of Science and Technology, Dai Co Viet St., 1, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

E-mail: tho.dangtran@hust.edu.vn

This paper presents the results of the synthesis of Fe-ZSM-5 zeolites with an iron content of 0.5; 2, and 5% by weight. Modern physico-chemical methods were used to characterize the materials: X-ray phase analysis (XFA), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), and the BET adsorption method. These methods made it possible to study in detail the crystal structure, morphology, and textural characteristics and to confirm the successful incorporation of iron into the zeolite framework. X-ray diffraction revealed the preservation of the ZSM-5 structure with the introduction of iron, IR spectroscopy confirmed the presence of active centers associated with Fe, and SEM and BET adsorption showed changes in the morphology and specific surface area of the samples. The main attention is paid to the study of the catalytic properties of zeolites in the oxidation reaction of phenol in an aqueous medium, simulating wastewater treatment from phenolic pollutants. The reaction was carried out under static conditions at atmospheric pressure and a temperature of 343 K using hydrogen peroxide (H_2O_2) in excess exceeding the stoichiometric amount to completely oxidize phenol to CO_2 and H_2O . The results showed that zeolite with an iron content of 2 wt.% demonstrates the highest catalytic activity, ensuring the maximum degree of oxidation of phenol. This is due to the optimal ratio of iron-containing active sites and structural features of the material, such as porosity and accessibility of active sites. Samples with 0.5 and 5 wt.% of Fe showed lower efficiency, which is associated with a lack of active centers or their aggregation, respectively. The data obtained highlight the prospects of Fe-ZSM-5 zeolites for the development of effective catalytic systems aimed at environmentally sound wastewater treatment from phenolic pollutants, which is important for solving environmental problems and sustainable development.

Keywords: Fe-ZSM-5, phenol oxidation, catalysis, zeolites, water purification

Для цитирования:

Севергина Е.С., Кравчук Д.А., Каманова Т.А., Румянцев Р.Н., Гордина Н.Е., Thi Mai Huong, Dang Tran Tho Каталитическое окисление фенола в водных растворах на Fe-ZSM-5. *Рос. хим. жс. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 3. С. 109–116. DOI: 10.6060/rcj.2025693.12.

For citation:

Severgina E.S., Kravchuk D.A., Kamanova T.A., Rumyantsev R.N., Gordina N.E., Le Thi Mai Huong, Dang Tran Tho Catalytic oxidation of phenol in aqueous solutions on Fe-ZSM-5. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 3. P. 109–116. DOI: 10.6060/rcj.2025693.12.

ВВЕДЕНИЕ

Фенол и его производные относятся к числу наиболее токсичных и устойчивых органических загрязнителей, присутствующих в промышленных сточных водах. Эти соединения образуются в результате деятельности нефтехимических, фармацевтических, целлюлозно-бумажных и металлургических производств, представляя серьезную угрозу для экосистем и здоровья человека даже в низких концентрациях. В связи с ужесточением экологических норм разработка эффективных методов очистки сточных вод от фенольных соединений приобретает особую актуальность [1, 2].

Традиционные методы очистки, такие как биологическая деградация, адсорбция на активированном угле или химическое осаждение, не всегда обеспечивают достаточную эффективность, особенно при высоких концентрациях фенольных соединений [3, 4].

В связи с этим все большее внимание уделяется продвинутым методам окисления (AOPs, Advanced Oxidation Processes), основанным на генерации высокореакционных гидроксильных радикалов ($\cdot OH$), способных полностью минерализовать фенолы до CO_2 и H_2O [5, 6].

Наибольшее распространение получили процессы окисления молекулярным кислородом

или пероксидом водорода в присутствии катализаторов. Однако применение O_2 обычно требует жестких условий (высоких температур и давлений), что увеличивает энергозатраты и снижает экономическую целесообразность метода [7]. Каталитическое окисление фенола пероксидом водорода (H_2O_2) в присутствии гетерогенных катализаторов имеет ряд преимуществ:

Мягкие условия реакции (атмосферное давление, умеренные температуры);

Экологическая безопасность (H_2O_2 разлагается на воду и кислород);

Высокая эффективность при правильном подборе катализатора [8, 9].

В связи с этим перспективным направлением является разработка катализаторов, способных эффективно окислять фенолы в мягких условиях (атмосферное давление, умеренные температуры) с использованием H_2O_2 в качестве окислителя. Среди таких катализаторов особый интерес представляют железосодержащие цеолиты, благодаря их высокой термической стабильности и регулируемой кислотности [10, 11].

Активные центры на основе железа способны эффективно активировать H_2O_2 с образованием $\cdot OH$ -радикалов, что обеспечивает глубокое окисление фенола [12]. Однако каталитическая активность Fe-ZSM-5 сильно зависит от содержания железа и его координационного состояния, что требует детального изучения.

Таким образом, целью данной работы является исследование каталитической активности цеолитов Fe-ZSM-5 с различным содержанием железа (0,5; 2 и 5 мас.%) в реакции окисления фенола в водном растворе в мягких условиях с использованием пероксида водорода в качестве окислителя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходную реакционную смесь для кристаллизации железосодержащих цеолитов с пониженным содержанием Na^+ готовили по формуле осаждения:



где x - мольное содержание Fe_2O_3 , МЭА – моноэтаноламин.

Образцы цеолита Fe-ZSM-5 синтезировали методом постсинтетического введения нитрата железа (III). Синтез цеолита включал предварительную СВЧ-активацию реакционной смеси в микроволновой печи «НАМиLab-V1500» (частота 2,45 ГГц, мощность 4 кВт) в течение 5 мин с последующей гидротермальной кристаллизацией в тefлоновом

автоклаве объемом 250 мл при постоянной температуре 150 °С в течение 48 ч в статических условиях ($\Delta T=0$, без перемешивания). После завершения гидротермального синтеза и формирования цеолитной структуры ZSM-5 проводили смешение полученного цеолита с нитратом железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с последующей термической обработкой.

При выполнении экспериментальной части работы были использованы стандартные методы физико-химических исследований: рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре Powdix 600 (Республика Беларусь) с использованием $CuK\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15406$ нм, Ni-фильтр). Питание устройства характеризовалось значением в 30 кВ и током 10 мА. Использовался высокоскоростной линейный детектор на кремниевой основе для регистрации данных. Процесс захвата изображений осуществлялся в реальном времени без каких-либо задержек. Исследование с использованием рентгеноструктурного метода дало возможность определить такие параметры, как средние расстояния между плоскостями d , размеры зон, где происходит когерентное рассеяние ($D_{окр}$), а также среднеквадратичные показатели микродеформаций ζ .

В ходе научного исследования применялись расчеты, выполненные по формуле Вульфа-Брегга, для расчета расстояния между плоскостями [13]:

$$d = \lambda / (2 \cdot \sin \theta) \quad (1)$$

где λ – длина волны, Å; $\theta = X_0/2$ – угол дифракции, который был рассчитан по положению центра тяжести рефлекса:

$$X_0 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\theta) d\theta}{I_{\max}}, \text{ или } X_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} (I_i + I_{i+1}) \Delta\theta}{2I_{\max}}, \quad (2)$$

где X_0 – центр тяжести рефлекса; I – интенсивность рефлекса при угле дифракции 2θ ; $I_{\max}$ – максимальная интенсивность рефлекса; $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$, где θ_1 и θ_2 – границы сечения пика, N – количество участков, на которое разбивается рефлекс при его математической обработке.

После линеаризации и обновления было возможно рассчитать размеры когерентной зоны рассеяния, благодаря применению модифицированной версии уравнения Шеррера [14]:

$$\beta_{\phi} \cdot \cos \Theta = \lambda / D_{окр} + 4 \cdot \zeta \cdot \sin \theta, \quad (3)$$

где $D_{окр}$ – размер области когерентного рассеяния, ζ – значение среднеквадратичных микродеформаций, β_{ϕ} – интегральное физическое уширение рентгеновского профиля образца, которое было рассчитано с использованием функции Гаусса:

$$\beta^2 = \beta_{\phi}^2 + \beta_{\text{инстр}}^2, \quad (4)$$

где $\beta_{\text{инстр}}^2$ – инструментальное уширение. В качестве инструментального уширения использовалось расширение рентгеновского профиля эталона.

Исследование было сфокусировано на анализе расширения интегрального профиля рентгеновских лучей, как указывает уравнение:

$$\beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\vartheta) d\vartheta}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\vartheta) d\vartheta} \text{ или } \beta = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} I_i \vartheta_i}{\sum_{i=1}^N I_i}, \quad (5)$$

где β – интегральное уширение рентгеновского профиля образцом.

Применение определенной формулы позволяет провести анализ мелких деформаций, вызванных нарушениями в структуре кристаллов:

$$\zeta = \frac{\beta}{4 \cdot \tan \theta}. \quad (6)$$

Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовались база данных American Mineralogist Crystal Structure Database и кристаллографическая база данных МИНКРИСТ).

Для получения ИК спектров образцов применялся ИК-Фурье-спектрометр Tensor 27 с приставкой диффузионного отражения, в диапазоне волн 1300–500 см⁻¹. Идентификацию образцов осуществляли путем сравнения полученных спектров с данными из литературы [15].

Микрофотографии и измерительные работы были выполнены с использованием микроскопа Vega 3SBH, произведенного чешской компанией TESCAN.

При помощи устройства Sorbi-MS, была проанализирована структура материалов, включая размеры пор, а также характеристики связанные с адсорбцией и десорбцией. Используемый метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) для анализа поверхностных характеристик в диапазоне от 0,1 до 2000 м²/г соответствует международным стандартам, установленным ASTM и ISO.

Исследование процесса окисления фенола проводили в водной среде с использованием стеклянного реактора периодического действия объемом 250 мл, оборудованного обратным холодильником и магнитной мешалкой.

Реакцию осуществляли при следующих условиях: температура: 343 К (70 °С), атмосферное давление, концентрация фенола 2,5 г/л, масса катализатора 0,2 г, количество H₂O₂ составило 1,5-кратный избыток от стехиометрически необходимого для полного окисления фенола до CO₂ и H₂O.

Концентрацию фенола определяли методом газовой хроматографии (Кристаллюкс-4000М). Измерение ХПК (химическое потребление кислорода)

основано на обработке пробы воды серной кислотой и дихроматом калия при температуре 150 °С в присутствии катализатора окисления – сульфата серебра с добавлением сульфата ртути (II) и измерения оптической плотности раствора на флуориметре Флюорат-02М. Погрешность метода составляет ± 15% (ГОСТ 31859-2012, ISO 6060).

Эффективность очистки водных растворов от фенола (α) оценивали по уравнению:

$$\alpha(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C} \cdot 100, \quad (7)$$

где C_0 и C являются начальной концентрацией фенола на входе в реактор и на его выходе, соответственно.

Формула для расчета удельной каталитической активности (A) в реакции окисления фенола:

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{M_{\phi} \cdot m \cdot t}, \quad (8)$$

где V – объем реакционной смеси, л; M – молярная масса фенола, г/ммоль; m – масса катализатора, г, t – время реакции, ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Анализ рентгенограмм синтезированных образцов Fe-ZSM-5 с вариацией содержания железа (0,5; 2 и 5 мас.%) продемонстрировал сохранение структурной целостности цеолитной матрицы ZSM-5 во всех исследованных случаях (рис.1 а-в). При интерпретации данных особое внимание уделялось характерным дифракционным пикам в диапазонах $2\theta = 7 - 9^\circ$ и $22 - 25^\circ$, которые являются диагностическими для цеолитной структуры ZSM-5. Наличие этих хорошо выраженных рефлексов свидетельствует о высокой фазовой чистоте синтезированных материалов [16].

Примечательным является увеличение интенсивности дифракционных пиков в области $7 - 9^\circ$ с ростом концентрации железа, что может быть интерпретировано как следствие изоморфного замещения тетраэдрически координированных катионов Al^{3+} и Si^{4+} в цеолитном каркасе на ионы Fe^{3+} . Данное структурное модифицирование объясняется следующими факторами: близостью ионных радиусов Fe^{3+} (0,64 Å) и Al^{3+} (0,53 Å); способностью Fe^{3+} к тетраэдрической координации в оксидных матрицах; оптимальными условиями синтеза, благоприятствующими изоморфному вхождению железа в цеолитную решетку [17].

Отсутствие на рентгенограммах дополнительных рефлексов, характерных для оксидных фаз железа (например, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4), указывает на преимущественное включение железа в

структуру цеолита, а не образование оксидных кластеров. Наблюдаемое усиление интенсивности дифракционных пиков может быть обусловлено увеличением электронной плотности каркаса вследствие внедрения тяжелых атомов железа, что приводит к более эффективному рассеянию рентгеновского излучения [17].

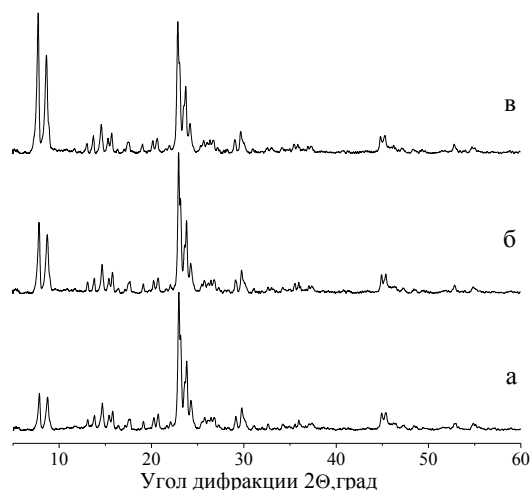


Рис. 1. Рентгенограммы экспериментальных образцов Fe-ZSM-5: а – 0,5Fe-ZSM-5; б – 2Fe-ZSM-5, в – 5Fe-ZSM-5
Fig. 1. X-ray images of experimental samples Fe-of ZSM-5: а – 0,5Fe-ZSM-5; б – 2Fe-ZSM-5, в – 5Fe-ZSM-5

Рентгенофазовый анализ образцов Fe-ZSM-5 с различным содержанием ионов железа (0,5 – 5 мас.%) позволил определить ключевые параметры их кристаллической структуры (табл. 1). Особое внимание было уделено наиболее интенсивному дифракционному пику в области 7° , который демонстрировал заметную зависимость от концентрации железа. Результаты исследования показали, значения межплоскостного расстояния не изменяются, в то время как область когерентного рассеяния уменьшалась с увеличением концентрации ионов железа в системе от 379 до 334 Å, а величина микродеформаций незначительно увеличивалась от 0,15 до 0,18.

Факт незначительных изменений структурных характеристик при существенной вариации степени кристалличности однозначно указывает на сохранение структурной стабильности цеолитного каркаса в процессе изоморфного замещения $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ катионами Fe^{3+} . Полученные данные указывают на единый механизм кристаллизации Fe-ZSM-5 в исследованном диапазоне концентраций железа, что подтверждает возможность контролируемого модифицирования цеолитной матрицы без нарушения ее структурной целостности.

Таблица 1

Характеристика микроструктуры Fe-ZSM-5
Table 1. Microstructure characteristics of Fe-ZSM-5

Система	Показатели качества продукта кристаллизации			
	Содержание кристаллической фазы цеолита по 5Fe-ZSM-5, %	ОКР ¹ , Å	d, Å	МД ²
0,5Fe-ZSM-5	28±2	379±2	1,26±0,05	0,15±0,05
2Fe-ZSM-5	63±3	348±2	1,26±0,05	0,17±0,05
5Fe-ZSM-5	98±2	334±2	1,26±0,05	0,18±0,05

¹ОКР – область когерентного рассеивания, Å;

²МД – микродеформации.

Анализ ИК спектров модифицированного железом цеолита ZSM-5 в области $1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$ выявил значительные изменения, связанные с введением катионов железа в структуру цеолита (рис. 2). Наиболее заметные трансформации наблюдаются в области асимметричных валентных колебаний Si-O-T ($T = \text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}$) в диапазоне $1325\text{--}1210\text{ см}^{-1}$, где интенсивность полосы снижается с увеличением содержания железа от 0,5% до 5%. Это явление обусловлено изоморфным замещением Si^{4+} или Al^{3+} на Fe^{3+} в тетраэдрических позициях каркаса и процессом деалюминизации при введении железа [18].

В области симметричных валентных колебаний Si-O-T ($1210\text{--}1050\text{ см}^{-1}$) отмечается характерное сужение пика и его смещение в сторону 1050 см^{-1} , что свидетельствует об увеличении однородности окружения Si-O-связей и возможном образовании Si-O-Fe мостиков. Особенно ярко этот эффект проявляется при содержании железа 2%, что может указывать на оптимальную степень модификации цеолита при данной концентрации. В области внекаркасных колебаний ($1050\text{--}930\text{ см}^{-1}$) наблюдается снижение интенсивности, связанное, вероятно, с замещением протонных центров на Fe-

содержащие структуры и возможным образованием Fe-оксидных наночастиц [19].

Наиболее стабильной областью спектра оказался диапазон $580\text{--}500\text{ см}^{-1}$, соответствующий деформационным колебаниям Т-О-Т. Отсутствие значительных изменений в этой области позволяет сделать вывод о том, что железо преимущественно встраивается в тетраэдрические позиции каркаса, не вызывая существенных структурных искажений, и не образует крупных оксидных кластеров.

Электронно-микроскопическое исследование цеолита Fe-ZSM-5 с различным содержанием железа (0,5 %, 2 % и 5 %) выявило четкую зависимость между концентрацией железа и морфологией частиц (рис. 3). С увеличением содержания ионов железа наблюдается последовательное уменьшение размеров частиц: от 20–100 мкм при 0,5 % Fe^{3+} (глыбовидные структурированные частицы) до 10–50 мкм при 2 % Fe^{3+} (прямоугольные частицы) и 5–20 мкм при 5 % Fe^{3+} (мелкие частицы). Такое изменение морфологии может быть обусловлено несколькими факторами: ионы железа, внедряясь в кристаллическую решетку цеолита, нарушают процесс ее роста; они изменяют физико-химические параметры синтеза, что приво-

дит к образованию большого количества зародышей кристаллизации и, как следствие, более мелких частиц; повышенное содержание железа препятствует агрегации частиц, сохраняя их дисперсное состояние [20].

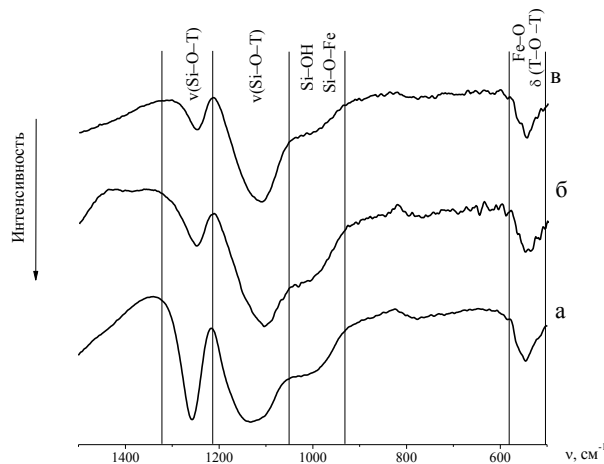


Рис. 2. ИК спектры каркаса экспериментальных образцов Fe-ZSM-5: а – 0,5Fe-ZSM-5; б – 2Fe-ZSM-5, в – 5Fe-ZSM-5 (ν – валентные колебания; δ – деформационные колебания; Т – Si, Al, Fe)

Fig. 2. IR spectra of the frame of Fe-ZSM-5 experimental samples: а – 0,5Fe-ZSM-5; б – 2Fe-ZSM-5, в – 5Fe-ZSM-5 (ν – valence vibrations; δ – deformation vibrations; Т – Si, Al, Fe)

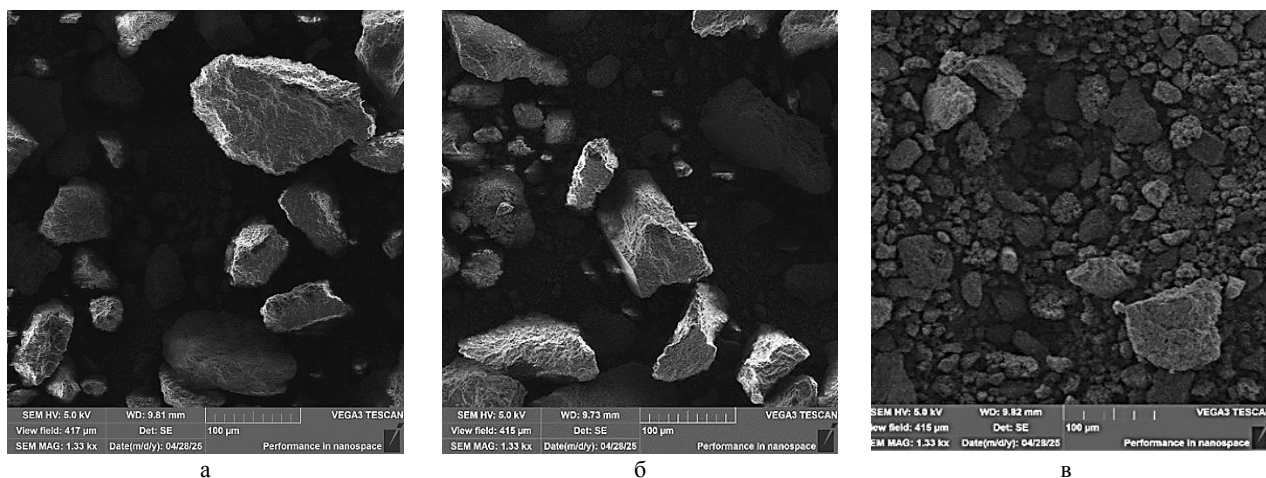


Рис 3. Электронно-микроскопические снимки Fe-ZSM-5: а – 0,5Fe-ZSM-5; б – 2Fe-ZSM-5, в – 5Fe-ZSM-5
Fig. 3. Electron microscopic images of Fe-ZSM-5: а – 0,5Fe-ZSM-5; б – 2Fe-ZSM-5, в – 5Fe-ZSM-5

Результаты анализа текстурных характеристик цеолита Fe-ZSM-5 методом БЭТ показали систематическое изменение удельной поверхности и объема пор в зависимости от содержания железа (табл. 2). Образец с 0,5% Fe демонстрирует параметры, характерные для немодифицированного ZSM-5 ($290,4\text{ м}^2/\text{г}$, $0,234\text{ см}^3/\text{г}$), подтверждая сохранение цеолитной структуры. При увеличении содержания Fe наблюдается снижение удельной поверхности на 24%.

Полученные данные демонстрируют четкую зависимость между содержанием железа и текстурными характеристиками цеолита. Наблюдаемое снижение удельной поверхности и объема пор с ростом концентрации Fe^{3+} может быть обусловлено несколькими факторами:

(1) частичным блокированием поровых каналов наноразмерными железосодержащими частицами;

(2) возможной деструкцией части микропор в результате термической обработки образцов [21]. Особенно важно отметить, что значительное уменьшение текстурных характеристик происходит при переходе от 2 % к 5 % Fe³⁺, что указывает на критическое содержание железа, после которого начинают преобладать процессы, негативно влияющие на пористую структуру цеолита.

Для комплексной оценки каталитической активности материалов Fe-ZSM-5 проводилось исследование их окислительных свойств в реакции разложения фенола. Наибольшую активность показал катализатор с 2 % Fe³⁺, превысив активность

образцов с 0,5% и 5% железа на 27% и 44%, соответственно (табл. 3).

Таблица 2
Текстурные характеристики Fe-ZSM-5
Table 2. Textural characteristics of Fe-ZSM-5

Система	Площадь удельной поверхности S _{уд} , м ² /г	Объем пор (см ³ /г)
0,5Fe-ZSM-5	290,4± 17,9	0,234 ±0,05
2Fe-ZSM-5	264,9 ± 12,3	0,213 ±0,05
5Fe-ZSM-5	220,2± 6,7	0,177±0,05

Таблица 3

Эффективность очистки водных растворов от фенола на Fe-ZSM-5
Table 3. Efficiency of purification of aqueous solutions from phenol on Fe-ZSM-5

Система	Конверсия фенола, %	Удельная каталитическая активность, ммоль/(г·ч)	Снижение ХПК, %
0,5Fe-ZSM-5	68,2 ± 3,1	3,8 ± 0,3	59,6
2Fe-ZSM-5	94,5 ± 2,7	5,2 ± 0,4	73,1
5Fe-ZSM-5	57,6 ± 3,8	2,9 ± 0,5	44,2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что контролируемое введение ионов железа в цеолит ZSM-5 методом постсинтетического введения нитрата железа(III) позволяет модифицировать его каталитические свойства без разрушения каркаса. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что при содержании железа до 5% отсутствуют рефлексы оксидных фаз (α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃, Fe₃O₄), что свидетельствует о преимущественном вхождении Fe³⁺ в цеолитную матрицу.

Наибольшие изменения в ИК спектрах наблюдались при 2% Fe³⁺, что соответствует оптимальной модификации. Каталитическая активность в окислении фенола достигает максимума при 2% Fe³⁺, превосходя другие образцы на 27–44%, благодаря оптимальному распределению активных центров. Таким образом, Fe-ZSM-5 с контролируемым содержанием железа является перспективным катализатором для очистки водных сред от фенольных загрязнений.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы работы благодарят сотрудников Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ за доступ к приборной базе, закупленной при поддержке Минобрнауки России.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2024-481.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. Куленцан А.Л., Марчук Н.А. Анализ воздействия на человека и окружающую среду загрязняющих веществ. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 116-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6531. Kulentsan A.L., Marchuk N.A. Analysis of the impact of pollutants on humans and the environment. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 1. P. 116-121. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6531.

2. Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I. et al. Plasma-Catalytic Decomposition of 2, 4-Dichlorophenol in a Dielectric Barrier Discharge with a Vermiculite ZiO2 Composite. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2023. V. 13. N 4. P. 318-335. DOI: 10.4236/aces.2023.134022.

3. Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г. Новые композитные материалы и процессы для химических, физико-химических и биохимических технологий водочистки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 6-27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538. Medvedeva I.V., Medvedeva O.M., Studenok A.G. New composite materials and processes for chemical, physico-chemical and biochemical technologies of water purification. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 6-27. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.

4. Sathya K., Nagarajan K., Carlin Geor Malar G. A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources. *Applied Water Science*. 2022. V. 12. N 4. P. 70. DOI: 10.1007/s13201-022-01594-7.

5. Hurtado L., Amado-Piña D., Roa-Morales G. Comparison of AOPs efficiencies on phenolic compounds degradation.

- Journal of Chemistry*. 2016. V. 2016. N 1. P. 4108587. DOI: 10.1155/2016/4108587.
6. **Sun J., Mu Q., Kimura H.** Oxidative degradation of phenols and substituted phenols in the water and atmosphere: a review. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2022. V. 5. N 2. P. 627-640. DOI: 10.1007/s42114-022-00435-0.
7. **Matijević M., Stanković M.N., Krstić N.S.** Application of oxidation processes in the purification of wastewaters from phenolic compounds. *Rev. Roum. Chim.* 2020. V. 65. N 4. P. 313-327. DOI: 10.33224/rch.2020.65.4.01.
8. **Yan Y., Wu X., Zhang H.** Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe₂O₃/MCM-41 in a fixed bed reactor. *Separation and Purification Technology*. 2016. V. 171. P. 52-61. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.06.047.
9. **Tsuji T., Zaoputra A.A., Hitomi Y.** Specific enhancement of catalytic activity by a dicopper core: selective hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide. *Angewandte Chemie International Edition*. 2017. V. 56. N 27. P. 7779-7782. DOI: 10.1002/anie.201702291.
10. **Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Пармон В.Н.** Новые гетерогенные катализаторы на основе цеолитов с иерархической системой пор. *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 3. С. 214. DOI: 10.7868/S0028242116030102. **Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Parmon V.N.** New heterogeneous catalysts based on zeolites with a hierarchical pore system. *Petrochemistry*. 2016. V. 56. N 3. P. 214. (in Russian). DOI: 10.7868/S0028242116030102.
11. **Болтенков В.В., Таран О.П., Пархомчук Е.В.** Пероксидное каталитическое окисление метана на железосодержащих цеолитах. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2016. Т. 9. №. 4. С. 394-413. DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-4-394-413. **Boltenkov V.V., Taran O.P., Parkhomchuk E.V.** Peroxide catalytic oxidation of methane on iron-containing zeolites. *Journal of the Siberian Federal University. Chemistry*. 2016. V. 9. N 4. P. 394-413. (in Russian). DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-4-394-413.
12. **Li J., Ma S., Xu N.** Study of the catalytic oxidation mechanism and apparent kinetics of NO oxidized by H₂O₂ with Fe/β, Fe/SSZ-13, and Fe/ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2022. V. 126. N 36. P. 15191-15204. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c04161.
13. **Epp J.** X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods. *Woodhead Publishing*. 2016. P. 81-124. DOI: 10.1016/b978-0-08-100040-3.00004-3.
14. **Muniz F.T.L., Miranda M.R., Morilla dos Santos C., et al.** The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Foundations of Crystallography*. 2016. V. 72. N 3. P. 385-390. DOI: 10.1107/s205327331600365x.
15. **Накамото К.** ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – Мир, 1991. **Nakamoto K.** IR and RAMAN spectra of inorganic and coordination compounds: Translated from English, 1991. (in Russian).
16. **Павлов М.Л., Шавалеев Д.А., Кутепов Б.И. и др.** Синтез и исследование катализаторов алкилирования бензола этиленом на основе цеолита ZSM-5. *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. №. 2. С. 171. DOI: 10.7868/S0028242116020118. **Pavlov M.L., Shavaleev D.A., Kutepov B.I. et al.** Synthesis and investigation of catalysts for the alkylation of benzene with ethylene based on zeolite ZSM-5. *Petrochemistry*. 2016. V. 56. N 2. P. 171. (in Russian) DOI: 10.7868/S0028242116020118.
17. **Aziz A., Kim S., Kim K.S.** Fe/ZSM-5 zeolites for organic-pollutant removal in the gas phase: Effect of the iron source and loading. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016. V. 4. N 3. P. 3033-3040. DOI: 10.1016/j.jece.2016.06.021.
18. **Величкина Л.М., Барбашин Я.Е., Герасимов Е.Ю., Восмериков А.В.** Влияние железосодержащих добавок на физико-химические свойства цеолитных катализаторов и природу коксовых отложений, образующихся в процессе облагораживания прямогонного бензина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 67-75. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.1t. **Velichkina L.M., Barbashin Ya.E., Gerasimov E.Yu., Vosmerikov A.V.** Influence of iron-containing additives on the physico-chemical properties of zeolite catalysts and the nature of coke deposits formed during the refining of straight-run gasoline. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 67-75. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.1t.
19. **Knözinger H., Huber S.** IR spectroscopy of small and weakly interacting molecular probes for acidic and basic zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1998. V. 94. N 15. P. 2047-2059. DOI: 10.1039/a802189i.
20. **Смирнова Е.М., Мельников Д.П., Демикхова Н.Р.** Микро-мезопористый катализатор на основе природных алюмосиликатных нанотрубок и цеолита ZSM-5 для превращения метанола в углеводороды. *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. №. 4. С. 532-539. DOI: 10.31857/S0028242121040080. **Smirnova E.M., Melnikov D.P., Demikhova N.R.** Micro-mesoporous catalyst based on natural aluminosilicate nanotubes and zeolite ZSM-5 for the conversion of methanol into hydrocarbons. *Petrochemistry*. 2021. V. 61. N 4. P. 532-539. (in Russian). DOI: 10.31857/S0028242121040080.
21. **Wang Y., Li T., Li C.** One-pot green synthesis of Fe-ZSM-5 zeolite containing framework heteroatoms via dry gel conversion for enhanced propylene selectivity of catalytic cracking catalyst. *Journal of Materials Science*. 2021. V. 56. N 32. P. 18050-18060. DOI: 10.1007/s10853-021-06472-2.

Поступила в редакцию 28.04.2025
Принята к опубликованию 02.09.2025

Received 28.04.2025
Accepted 02.09.2025