

group metal catalyst supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or a carbon matrix at a temperature of more than 260 °C and a pressure near atmospheric. The dehydrogenation process becomes thermodynamically advantageous when the temperature in the H<sub>18</sub>-DBT catalyst system rises to values above 260 °C in an inert atmosphere. The process is highly endothermic, so with increasing temperature reaction rate intensifies. The studies were conducted in the temperature range 260...330 °C.

The degree of dehydrogenation was determined by analysis of samples from the gas or liquid phase. Samples of Pt-based catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or a carbon matrix with a mass content of 1, 5, 10 wt % Pt were investigated. The influence of Pt content and nature of the carrier on the kinetics and degree of reaction is shown. The ratio of platinum to H<sub>18</sub>-DBT was 0.15 mol%. The highest degree of conversion of the starting material showed samples of 5% Pt on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 1 % Pt/C: 80 % and 90 %, respectively. The optimum process temperature is empirically determined 310°C.

To confirm the results, chromato-mass spectroscopic analysis of substances isolated during the dehydrogenation process of H<sub>18</sub>-DBT was performed using 5 % Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which identified DBT, without noticeable impurities.

УДК 544.47+542.943

## **ОКИСЛЮВАЛЬНА ДЕКОЛОРИЗАЦІЯ БАРВНИКА ХРОМОВОГО ТЕМНО-СИНЬОГО РЕАКТИВОМ ФЕНТОНА В ПРИСУТНОСТІ ПОЛІОКСОМЕТАЛАТІВ ІЗ АНІОНОМ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПІКОКА-УІКЛІ**

*О. О. Іващук, С. В. Жильцова, Й. О. Онейда, О. Ю. Марійчак, С. В. Радіо*

Система Фентона, що являє собою комбінацію пероксиду водню з іоном заліза(II), використовується як реагент для очищення стічних вод від екополутантів, ініціатор полімеризаційних процесів, а також як модельна система для вивчення процесів, що відбуваються в організмі людини в умовах оксидативного стресу за участю реакцієздатних оксигенвмісних частинок. Регулювати ефективність цього реактиву можна шляхом додавання сполук, які мають каталітичну (аскорбінова кислота, фруктоза, цистеїн) або інгібувальну дію (хелатуючі сполуки, іони деяких металів). Відомо, що поліоксометалати (ПОМ) можуть використовуватися як каталізатори в процесах окислення органічних сполук. Найбільш дослідженими серед розмаїття ПОМ, які застосовуються в реакціях каталітичного окислення, є поліаніони зі структурами Кеггіна, Андерсона і Веллса–Доусона. Водночас, майже не дослідженими в оксидативних процесах, в тому числі в комбінації з системою Фентона, лишаються ПОМ із аніоном зі структурою Пікока–Уіклі. Тому метою даної роботи було вивчення впливу ПОМ загальної формули  $\text{Na}_9[\text{X}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ) на процес окислювальної деколоризації реактивом Фентона азобарвника хромового темно-синього (CAS 1058-92-0).

Кінетичні вимірювання проводили спектрофотометричним методом на однопроменевому спектрофотометрі SPECOL 1500 (Analytik Jena, Німеччина) при довжині хвилі 532 нм у скляній кюветі з товщиною шару 1 см за температури  $21 \pm 2$  °C. рН системи підтримували на рівні 3,0 шляхом додавання розчину сульфатної кислоти. Співвідношення  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 : [\text{Fe}^{2+}]_0$  становило 2 : 1. Кінетичні криві окислювального знебарвлення субстрату наведено на рисунку 1.

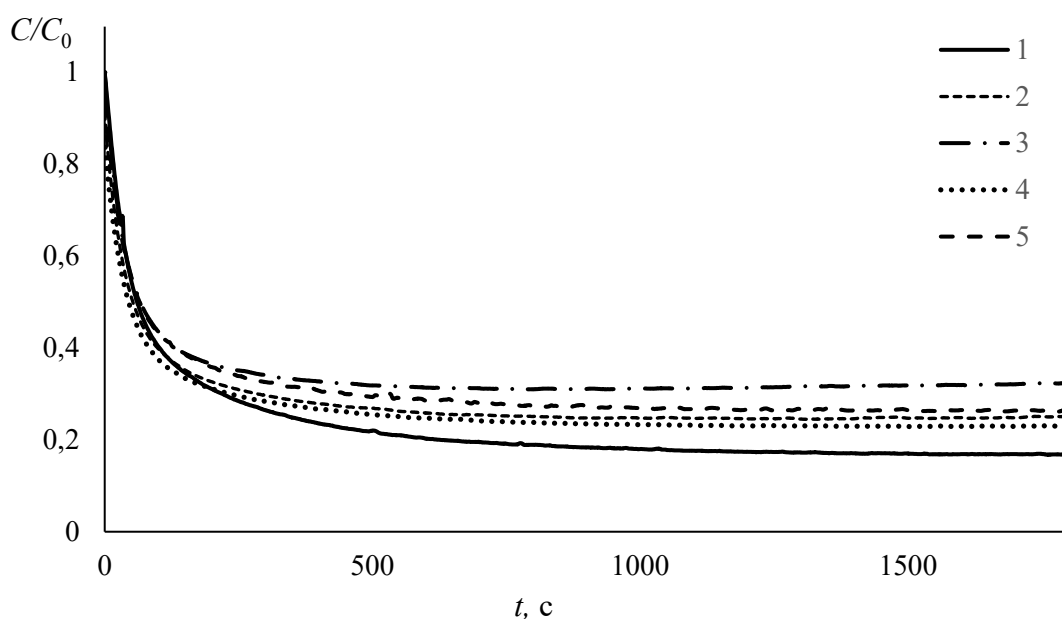


Рис. 1. Кінетичні криві окислювального знебарвлення ХТС реактивом Фентона (1) в присутності  $\text{Na}_9[\text{X}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  (2–5),  $\text{X} = \text{Tm}^{3+}$  (2),  $\text{Nd}^{3+}$  (3),  $\text{Yb}^{3+}$  (4),  $\text{Y}^{3+}$  (5).  $[\text{ХТС}]_0 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ,  $[\text{ПОМ}]_0 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $\text{pH} = 3,0$

З отриманих даних видно, що всі досліджені ПОМ проявляють уповільнюючу дію на процес окислення ХТС реактивом Фентона. Розрахунок конверсій субстрату в різні моменти часу наведено в таблиці 1. Якщо на початковому етапі процесу вплив ПОМ не такий виражений (конверсії за перші 2 хв від початку реакції відрізняються несуттєво і становлять ~60 %), то через 10 хв значення відмінності ступеня знебарвлення субстрату є більш істотними. Так, для системи без додавання солей  $S_{10}$  становить 80 %, решта систем має значення від 69 до 75 %. Через 20 хв від початку реакції спостерігається уповільнення, і подальшої зміни концентрації барвника практично не відбувається.

Таблиця

**Значення конверсій субстрату ( $S$ , %) у різні моменти часу (хв) в процесі знебарвлення ХТС реактивом Фентона в присутності  $\text{Na}_9[\text{X}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ .  $[\text{ХТС}]_0 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ,  $[\text{ПОМ}]_0 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $\text{pH} = 3,0$**

X	$S$ , %				
	$S_2$	$S_5$	$S_{10}$	$S_{20}$	$S_{30}$
—	62	74	80	83	83
$\text{Tm}^{3+}$	62	70	74	75	75
$\text{Nd}^{3+}$	59	66	69	69	68
$\text{Yb}^{3+}$	64	72	75	77	77
$\text{Y}^{3+}$	59	67	71	73	74

Варто відзначити, що спостережувані відмінності дії поліоксометалатів з різними гетероатомами на досліджуваний процес за використаної концентрації ПОМ у системі є незначними, і виявити закономірності впливу природи гетероатома та/або параметрів структури поліаніону наразі не виявляється можливим. В цілому можна припустити, що уповільнююча дія поліаніонів зі структурою Пікока–Уіклі на процес знебарвлення ХТС системою Фентона може бути пов'язана з тим, що гетероатом не повністю екранований лігандами  $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ , і, відповідно, може бути доступним для взаємодії з іонами  $\text{Fe}^{2+}$ , а також радикалами, що утворюються при взаємодії  $\text{H}_2\text{O}_2$  з  $\text{Fe}^{2+}$ , інакше впливаючи на перебіг процесів порівняно з класичною системою Фентона.