

Влияние цвиттер-ионной жидкости на активность Ce-, Zr- катализаторов ПЭО в окислении тиюфена

Брыжин А.А.¹, Руднев В.С.², Лукиянчук И.В.², Горбунов В.С.³, Токаренко А.А.³, Тарханова И.Г.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Метод плазменно-электролитического оксидирования

ПЭО (плазменно-электролитическое оксидирование) – метод формирования каталитически активных оксидных слоев заданного состава на металлах и сплавах действием электрических искровых и дуговых разрядов



Формирование поверхностных структур на титане из электролитов, действием электрических разрядов: а и б – искровые, в – дуговые

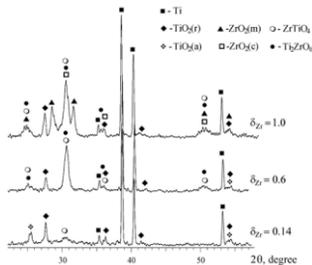
Методика проведения каталитических экспериментов

Модельную смесь (10 мл) и катализатор (0.1 г), помещали в термостатированный реактор, раствор нагревали до 60°C, затем добавляли 0.4 мл H₂O₂ (50%). В случае дробной загрузки окислителя в реактор заливали по 0.2 мл пероксида водорода через 2 часа. Содержимое тщательно перемешивали с использованием верхнеприводной механической мешалки, периодически отбирая пробы на анализ. В ряде экспериментов, для увеличения эффективности катализа, в реакционную смесь изначально добавляли ионную жидкость (0.1 г).

Модельные смеси: раствор тиюфена в изооктане (1 масс.%), раствор дибензотиюфена в изооктане (1 масс.%), бинарная смесь тиюфена (0,5 масс. %) и дибензотиюфена (0,5 масс. %) в изооктане.

Влияние физико-химических характеристик покрытий на активность в окислении тиюфена

№	Zr(IV) :Ce(III)	h, мкм	C, ат. %				X, %	
			Ce	Zr	Ti	O	0.4 мл H ₂ O ₂	0.2+0.2 мл H ₂ O ₂
1	0:1	4.6	2.4	0	30.8	66.4	26	31
2	1:6	4.5	2.9	6.1	26.2	64.8	28	34
3	1:2	5.2	2.5	9.2	22.6	65.7	30	36
4	3:2	4.5	2.6	13.7	19.0	65.7	38	43
5	1:0	8.0	0	17.8	13.4	68.4	34	38

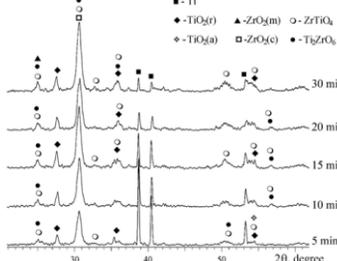


Примечания:

Покрытия сформированы в течении 5 мин; Zr(IV):Ce(III) – молярное отношение катионов солей в электролите; X, % - конверсия тиюфена, при однократной (0.4 мл H₂O₂) и дробной загрузке окислителя (0.2+0.2 мл H₂O₂); h – толщина образцов;

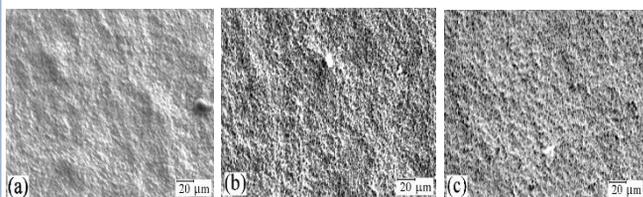
Влияние времени ПЭО обработки t на толщину h, состав покрытий и конверсию тиюфена X

№	t, мин	h, мкм	C, ат. %				X, %	
			Ce	Zr	Ti	O	0.4 мл H ₂ O ₂	0.2+0.2 мл H ₂ O ₂
4	5	4.5	2.6	13.7	19.0	65.7	38	43
6	10	7.7	2.8	14.0	16.8	66.4	44	67
7	15	8.8	3.0	14.4	16.7	65.9	40	45
8	20	10.3	2.4	14.0	16.4	66.8	30	35
9	30	11.9	2.7	14.5	19.3	66.8	25	29



Примечания:

t – время формирования покрытия; Zr(IV):Ce(III) – молярное отношение катионов солей в электролите = 3:2; X, % - конверсия тиюфена, при однократной (0.4 мл H₂O₂) и дробной загрузке окислителя (0.2+0.2 мл H₂O₂); h – толщина образцов;

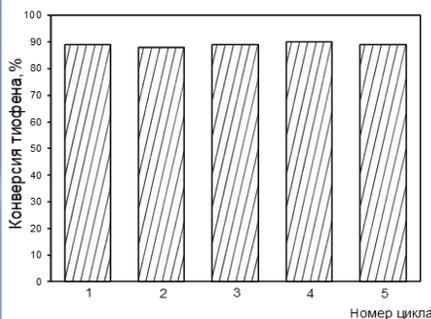


СЭМ-изображения поверхности покрытий, сформированных в течение (а) 5, (b) 10 и (с) 15 мин

Конверсия серосодержащих соединений (кат-р № 6)

Субстрат, масс. %	0,4 мл H ₂ O ₂	0,2 мл + 0,2 мл H ₂ O ₂ через 2 часа	ИЖ (0,1 г) 0,4 мл H ₂ O ₂	ИЖ (0,1 г) 0,2 мл + 0,2 мл H ₂ O ₂ через 2 часа
Дибензотиюфен, 1 %	0	0	0	0
Тиюфен, 1 %	44	67	77	89
Смесь: Тиюфен 0,5% Дибензотиюфен 0,5%	45	61	68	83
	35	48	56	65

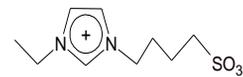
Стабильность наиболее активного катализатора (№ 6)



Примечания:

Дробная загрузка окислителя (0.2+0.2 мл)

V_{смеси} 10 мл, 0.1 г кат-ра, 0,1 г цвиттер-ионной жидкости, 60°, 4 ч



N-4-сульфобутил-N-этилмидазолий

Выводы

1. Методом ПЭО на титане сформированы оксидные слои TiO₂+CeO_x, ZrO₂+TiO₂+CeO_x, ZrO₂+TiO₂. Изучены их состав и строение.
2. Все оксидные системы проявляют каталитическую активность в пероксидном окислении тиюфена. Максимальную каталитическую активность демонстрируют слои ZrO₂+TiO₂+CeO_x с наибольшим содержанием циркония. Их активность коррелирует с наличием в их составе двойных оксидов ZrTiO₄ и Ti₂ZrO₆.
3. Катализатор ZrO₂+TiO₂+CeO_x/Ti, обладающий повышенной активностью в окислении тиюфена, протестирован в окислении дибензотиюфена. Установлено, что для такого типа катализатора, дибензотиюфен в отсутствие тиюфена не окисляется.
4. Дробная загрузка пероксида H₂O₂ в присутствии катализатора ZrO₂+TiO₂+CeO_x/Ti позволяет увеличить конверсию сероорганических соединений в полтора раза. Добавление цвиттер-ионной жидкости, N-4-сульфобутил-N-этилмидазолия, в модельную смесь увеличивает скорость окисления сероорганических соединений. При однократной загрузке пероксида водорода для тиюфена – в 2 раза. При дробной загрузке окислителя конверсия тиюфена составила 90%, а дибензотиюфена в присутствии тиюфена – 65%. Помимо этого, присутствие ИЖ повышает стабильность оксидного катализатора.