

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

| Тема работы |
|---|
| Разработка и исследование каталитических систем жидкофазного окисления этиленгликоля |

УДК 547.422:661.722.22:66.262

Студент

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|-------------------------------|---------|------------|
| 9ДМ01 | Кузнецова Светлана Николаевна | | 01.02.2022 |

Руководитель

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------|----------------|---------------------------|---------|------------|
| Профессор ИШХБМТ | Пестряков А.Н. | Д.Х.Н. | | 01.02.2022 |

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Основная часть»

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|---------------|---------------|---------------------------|---------|------------|
| с.н.с. ИШХБМТ | Колобова Е.Н. | К.Х.Н. | | 01.02.2022 |

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-------------|----------------|---------------------------|---------|------------|
| Доцент ОСГН | Маланина В. А. | К.Э.Н. | | 01.02.2022 |

По разделу «Социальная ответственность»

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|---------------|----------------|---------------------------|---------|------------|
| Профессор ООД | Федорчук Ю. М. | Д.Т.Н. | | 01.02.2022 |

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

| Руководитель ООП 18.04.01 Химическая технология | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|--|----------------|---------------------------|---------|------------|
| Профессор | Пестряков А.Н. | Д.Х.Н. | | 01.02.2022 |

Томск – 2022 г.

**Планируемые результаты освоения ООП
«Перспективные химические и биомедицинские технологии»**

| Код компетенции | Наименование компетенции |
|---|---|
| Общекультурные (универсальные) компетенции | |
| УК(У)-1 | Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий |
| УК(У)-2 | Способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла |
| УК(У)-3 | Способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели |
| УК(У)-4 | Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном (-ых) языках (-ах), для академического и профессионального взаимодействия |
| УК(У)-5 | Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия |
| УК(У)-6 | Способен определить и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки |
| Общепрофессиональные компетенции | |
| ОПК(У)-1 | Готовность к коммуникации в устной и письменной формах на русском и иностранном языках для решения задач профессиональной деятельности; |
| ОПК(У)-2 | Готовность руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия; |
| ОПК(У)-3 | Способность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов в соответствии с направлением и профилем подготовки |
| ОПК(У)-4 | Готовность к использованию методов математического моделирования материалов и технологических процессов, к теоретическому анализу и экспериментальной проверке теоретических гипотез; |
| ОПК(У)-5 | Готовность к защите объектов интеллектуальной собственности и коммерциализации прав на объекты интеллектуальной собственности |
| Профессиональные компетенции выпускников | |
| ПК(У)-1 | Способность организовывать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую работу, разрабатывать планы и программы проведения научных исследований и технических разработок, разрабатывать задания для исполнителей |
| ПК(У)-2 | Готовность к поиску, обработке, анализу и систематизации научно-технической информации по теме исследования, выбору методик и средств решения задачи |
| ПК(У)-3 | Способность использовать современные приборы и методики, организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты |
| ПК(У)-18 | Способность и готовность к созданию новых экспериментальных установок для проведения лабораторных практикумов |
| ПК(У)-19 | Готовность к разработке учебно-методической документации для реализации образовательных программ |
| ДПК(У)-1 | Готовность к созданию химических соединений, материалов и изделий биомедицинского назначения и (или) их физико-химического анализа с учетом требований охраны здоровья и безопасности труда, защиты окружающей среды. |

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий

Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

18.04.01 Химическая технология

_____ А.Н. Пестряков

14.03.2022 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

| Группа | ФИО |
|--------|--------------------------------|
| 9ДМ01 | Кузнецовой Светлане Николаевне |

Тема работы:

Разработка и исследование каталитических систем жидкофазного окисления этиленгликоля

Утверждена приказом директора (дата, номер)

24.02.2022 г. №55-51/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

10.06.2022 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

| | |
|--|---|
| <p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p> | <p>Объект исследования: каталитические системы на основе биметаллических Pd-Au наночастиц, нанесенных на модифицированные и немодифицированные углеродные материалы. Разработка и исследование каталитических систем жидкофазного окисления этиленгликоля.</p> |
| <p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p> | <p>Разработка метода синтеза катализаторов жидкофазного окисления этиленгликоля (поиск оптимального носителя и модификатора, температуры сушки и/или прокаливания). Исследование каталитических свойств полученных систем в процессе жидкофазного окисления этиленгликоля. Исследование структурных, текстурных и электронных свойств полученных материалов современными физико-химическими методами.</p> |
| <p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p> | <p>Графическое представление полученных результатов.</p> |

| Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i> | |
|---|--------------------------------------|
| Раздел | Консультант |
| Социальная ответственность | Федорчук Ю. М., профессор ООД |
| Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение | Маланина В. А., доцент ОСГН |
| Раздел ВКР на иностранном языке | Зяблова Н.Н., доцент ОИЯ |
| Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках: | |
| Литературный обзор | |
| | |
| | |

| | |
|---|----------------------|
| Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику | 14.03.2022 г. |
|---|----------------------|

Задание выдал руководитель:

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------|----------------|-------------------------------|----------------|---------------|
| Профессор ИШХБМТ | Пестряков А.Н. | д.х.н. | | 14.03.2022 г. |

Задание принял к исполнению студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|---------------|-------------------------------|----------------|---------------|
| 9ДМ01 | Кузнецова Светлана Николаевна | | 14.03.2022 г. |

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
Уровень образования магистратура
Период выполнения весенний семестр 2021/2022 учебного года

Форма представления работы:

магистерская диссертация

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы: 10.06.2022 г.

| Дата контроля | Название раздела (модуля) / вид работы (исследования) | Максимальный балл раздела (модуля) |
|---------------|--|------------------------------------|
| 21.03.2022 г. | Разработка раздела «Введение» | 10 |
| 04.04.2022 г. | Разработка раздела «Литературный обзор» | 10 |
| 18.04.2022 г. | Разработка раздела «Экспериментальная часть» | 10 |
| 10.05.2022 г. | Разработка разделов «Результаты и обсуждение». | 10 |
| 24.05.2022 г. | Разработка разделов «Социальная ответственность» и «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» | 10 |
| 06.06.2022 г. | Оформление ВКР | 10 |
| 14.06.2022 г. | Представление ВКР | 40 |

Составил преподаватель:

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------|----------------|------------------------|---------|------------|
| Профессор ИШХБМТ | Пестряков А.Н. | д.х.н. | | 14.03.2022 |

СОГЛАСОВАНО:

| Руководитель ООП | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|--------------------------------|----------------|------------------------|---------|------------|
| 18.04.01 Химическая технология | | | | |
| Профессор | Пестряков А.Н. | д.х.н. | | 14.03.2022 |

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

| | |
|--------|--------------------------------|
| Группа | ФИО |
| 9ДМ01 | Кузнецовой Светлане Николаевне |

| | | | |
|---------------------|---|---------------------------|-----------------------------------|
| Школа | Химических и биомедицинских технологий | Отделение школы (НОЦ) | |
| Уровень образования | Магистратура | Направление/специальность | 18.04.01 Химическая технология |

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

| | |
|--|--|
| 1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих | Бюджет проекта – не более 3643811,21 руб., в т.ч. затраты по оплате труда – не более 102784 руб. |
| 2. Нормы и нормативы расходования ресурсов | Значение показателя интегральной ресурсоэффективности – не мене 5 баллов из 5 |
| 3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования | 1. Налоговый кодекс Российской Федерации 2. ФЗ №212 от 24.07.2009 в ред. от 19.12.2016 |

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

| | |
|---|---|
| 1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ | Определение потенциальных потребителей результатов исследования, анализ конкурентных технических решений. |
| 2. Разработка устава научно-технического проекта | Планирование этапов разработки программы определении трудоемкости. |
| 3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок | Сравнительный анализ интегральных показателей эффективности, формирование бюджета НТИ |
| 4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности | Расчет уравнений эффективности НТИ. Расчет уравнений сравнительной эффективности НТИ. |

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

| |
|---|
| 1. «Портрет» потребителя результатов НТИ |
| 2. Сегментирование рынка |
| 3. Оценка конкурентоспособности технических решений |
| 4. Диаграмма FAST |
| 5. Матрица SWOT |
| 6. График проведения и бюджет НТИ |
| 7. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ |

| | |
|---|------------|
| Дата выдачи задания для раздела по линейному графику | 14.03.2022 |
|---|------------|

Задание выдал консультант:

| | | | | |
|----------------------------|----------------|------------------------|---------|------------|
| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
| доцент ОСГН ШБИП ТПУ | Маланина В. А. | к.э.н. | | 14.03.2022 |

Задание принял к исполнению студент:

| | | | |
|--------|-------------------------------|---------|------------|
| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
| 9ДМ01 | Кузнецова Светлана Николаевна | | 14.03.2022 |

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

| | |
|---------------|-------------------------------|
| Группа | ФИО |
| 9ДМ01 | Кузнецова Светлана Николаевна |

| | | | |
|---------------------|--------------|---------------------------|--|
| Школа | ИШИТР | Отделение (НОЦ) | Отделение автоматизации и робототехники |
| Уровень образования | Магистратура | Направление/специальность | 18.04.01 «Химическая технология» |

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»: «Разработка и исследование каталитических систем жидкофазного окисления этиленгликоля»

| | |
|--|---|
| 1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения | Методика реакции каталитического жидкофазного окисления этиленгликоля |
|--|---|

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

| | |
|---|--|
| <p>1. Производственная безопасность</p> <p>1.1. Анализ выявленных вредных факторов</p> <ul style="list-style-type: none"> • Природа воздействия • Действие на организм человека • Нормы воздействия и нормативные документы (для вредных факторов) • СИЗ коллективные и индивидуальные <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Электроопасность • Пожароопасности | <p>Вредные факторы:</p> <p>Нарушения микроклимата, оптимальные и допустимые параметры; Шум, ПДУ, СКЗ, СИЗ; Влияние химических веществ ПДК, класс опасности, СКЗ, СИЗ;</p> <p>Опасные факторы:</p> <p>Электроопасность; класс электроопасности помещения, безопасные номиналы I, U, R_{заземления}, СКЗ, СИЗ; Проведен расчет освещения рабочего места; представлен рисунок размещения светильников на потолке с размерами в системе СИ;</p> <p>Пожароопасность, категория пожароопасности помещения, марки огнетушителей, их назначение и ограничение применения; Приведена схема эвакуации.</p> |
| <p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Выбросы в окружающую среду • Решения по обеспечению экологической безопасности | <p>Наличие некоторого количества выбросов в окружающую среду (этиленгликоль, щавелевая и муравьиная кислоты, катализатор) и способы их утилизации;</p> |
| <p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <p>1. Перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения;</p> <p>2. Разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;</p> | <p>Рассмотрены 2 ситуации ЧС:</p> <p>1) природная – сильные морозы зимой, (аварии на электро-, тепло-коммуникациях, водоканале, транспорте);</p> <p>2) техногенная – несанкционированное проникновение посторонних на рабочее</p> |

| | |
|--|---|
| 3. Разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. | место (возможны проявления вандализма, диверсии, промышленного шпионажа), представлены мероприятия по обеспечению устойчивой работы производства в том и другом случае. |
| 4. Перечень нормативно-технической документации. | ГОСТы, СанПиНы, СНиПы |

| | |
|--|---------------|
| Дата выдачи задания для раздела по линейному графику | 14.03.2022 г. |
|--|---------------|

Задание выдал консультант:

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|---------------|---------------|------------------------|---------|---------------|
| Профессор ТПУ | Федорчук Ю.М. | д.т.н. | | 19.05.2022 г. |

Задание принял к исполнению студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|-------------------------------|---------|---------------|
| 9ДМ01 | Кузнецова Светлана Николаевна | | 19.05.2022 г. |

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 161 с., 18 рис., 22 табл., 53 источника, 2 прил.

Ключевые слова: биметаллические наночастицы, гетерогенные катализаторы, этиленгликоль, гликолевая кислота, жидкофазное окисление этиленгликоля.

Объектом исследования являются каталитические системы на основе биметаллических наночастиц Pd-Au, нанесенных на модифицированный и немодифицированный коммерческий углеродный материал Сибунит, а также углеродный материал, полученный пиролизом скорлупы кедрового ореха.

Цель работы – установление взаимосвязи между каталитическими и физико-химическими свойствами Pd-Au биметаллических катализаторов жидкофазного окисления ЭГ, в частности каталитических систем на основе Pd-Au биметаллических наночастиц, нанесенных на немодифицированные и модифицированные углеродные материалы.

В рамках достижения поставленной цели было проведено сравнительное исследование физико-химических и каталитических свойств биметаллических Pd-Au катализаторов.

В результате проведенного исследования было выявлено, что путем модифицирования исходного носителя можно существенно улучшить каталитические характеристики (активность и селективность) катализатора. При этом модифицирование носителя в основном повлияло на морфологию, средний размер и распределение Pd-Au наночастиц. Было выдвинуто предположение, что реакция окисления этиленгликоля является структурно-чувствительной, то есть требующей определенного размера Pd-Au НЧ.

Степень внедрения: лабораторные испытания.

Область применения: Данные каталитические системы могут применяться в производстве гликолевой кислоты посредством жидкофазного окисления этиленгликоля кислородом.

Экономическая эффективность/значимость работы заключается в разработке, включая катализатор, более экономичного и экологичного гетерогенно-каталитического метода производства гликолевой кислоты в сравнении с существующими промышленными методами.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЭГ – этиленгликоль;

ГК – гликолевая кислота;

МК – муравьиная кислота;

ЩК – щавелевая кислота;

НЧ – наночастицы;

ПВС – поливиниловый спирт;

ТЭОС – тетраэтилоксигосиликат;

ГТАБ – гексадецилтриметиламмония бромид;

АДТ – аредиазоний тозилаты;

УФ – ультрафиолет;

ТФП – теория функционала плотности;

ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

РФА – рентгенофазовый анализ;

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера;

$S_{БЭТ}$ - удельная площадь поверхности;

ЭС – энергия связи;

ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 14 |
| 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 17 |
| 1.1 Этиленгликоль..... | 17 |
| 1.2 Гликолевая кислота..... | 17 |
| 1.3 Катализаторы жидкофазного окисления этиленгликоля..... | 19 |
| 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ..... | 50 |
| 2.1 Подготовка носителей и приготовление Pd-Au/C _s (C _c) катализаторов..... | 50 |
| 2.1.1 Модифицирование Сибунита..... | 50 |
| 2.1.2 Приготовление немодифицированных и модифицированных Pd-Au/C _s (C _c) катализаторов..... | 51 |
| 2.2 Физико-химические методы исследования катализаторов..... | 52 |
| 2.3 Исследование каталитических свойств немодифицированных и модифицированных Pd-Au/C _s (C _c) материалов..... | 54 |
| 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ..... | 58 |
| 3.1 Аналитические методы и методики определения состава реакционного раствора (этиленгликоль и продукты его окисления)..... | 58 |
| 3.2 Исследование каталитических свойств немодифицированных и модифицированных Pd-Au/C _s (C _c) материалов в реакции жидкофазного окисления этиленгликоля..... | 64 |
| 3.3 Исследование структурных, текстурных и электронных свойств немодифицированных и модифицированных Pd-Au/C _s (C _c) катализаторов ... | 67 |
| 3.3.1 Определение содержания Pd и Au в катализаторах..... | 67 |
| 3.3.2 Изучение фазового состава Pd-Au/C _s (C _c) катализаторов..... | 68 |
| 3.3.3 Изучение текстурных свойств Pd-Au/C _s (C _c) катализаторов..... | 70 |
| 3.3.4 Изучение морфологии катализаторов, оценка размера и распределения нанесенных наночастиц Pd и Au..... | 72 |
| 3.3.5 Изучение элементного состава и электронного состояния атомов на поверхности Pd-Au/C _s (C _c) катализаторов..... | 75 |
| 3.3.6 Сравнение каталитических и физико-химических свойств Pd-Au/C _s (C _c) катализаторов..... | 85 |
| 4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения..... | 88 |
| 4.1.1 Анализ конкурентных технических решений..... | 89 |

| | |
|--|-----|
| 4.1.2 FAST-анализ..... | 91 |
| 4.1.3 SWOT-анализ | 97 |
| 4.3 Планирование научно-исследовательских работ | 100 |
| 4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования..... | 100 |
| 4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ | 101 |
| 4.3.3 Разработка графика проведения научного исследования..... | 103 |
| 4.3.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ) | 106 |
| 4.4 Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования | 114 |
| 5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ | 117 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 117 |
| 5.1 Производственная безопасность..... | 118 |
| 5.1.1 Отклонение показателей микролимата..... | 120 |
| 5.1.2 Повышенный уровень шума | 121 |
| 5.1.3 Влияние химических веществ..... | 122 |
| 5.1.3 Электроопасность | 125 |
| 5.1.3.1 Освещенность рабочего места..... | 126 |
| 5.1.4 Противопожарная защита..... | 130 |
| 5.2 Экологическая безопасность | 133 |
| 5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях..... | 135 |
| Перечень нормативно-технической документации | 136 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 138 |
| СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СТУДЕНТА..... | 139 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ..... | 140 |
| Приложение I | 146 |
| Literature review | 147 |
| Приложение II | 155 |

ВВЕДЕНИЕ

Растительная биомасса является постоянно возобновляемым источником органического сырья, ежегодный прирост которого намного перекрывает годовые потребности человека в топливе и химических продуктах. Глобальный рост потребления энергии, истощение легкодоступных запасов ископаемого топлива и экологические проблемы показывают настоятельную необходимость производства топлива и химических веществ на основе возобновляемого сырья. Особое место среди альтернативных источников энергии занимает биодизель. При этом, в процессе производства жидкого биотоплива образуется ряд побочных продуктов, в частности полиолы, валоризация которых является не менее важной задачей. Одним из наиболее востребованных продуктов, которые могут быть получены посредством жидкофазного селективного окисления полиолов, в частности, этиленгликоля может служить гликолевая кислота.

Гликолевая кислота широко применяется в различных отраслях промышленности (пищевой, нефтегазовой, обрабатывающей, текстильной, и т.д.), однако главным ее потребителем является производство косметических средств (около 40% мирового рынка гликолевой кислоты). Интерес к гликолевой кислоте в косметологии, прежде всего, вызван ее высокой проникающей способностью, благодаря которой она эффективна в борьбе с различными заболеваниями кожи (гиперкератоз, себорея, ихтиоз, фотостарение, повышенная сухость кожи и т.д.) [1]. Еще одним важным и активно развивающимся направлением использования гликолевой кислоты является производство биоразлагаемых полимерных материалов (регенерация костной ткани, биорезорбируемые шовные материалы, сосудистые стенты и т.д.).

Согласно экономическому исследованию [2], объем мирового рынка гликолевой кислоты в 2019 году составил 468,2 млн долларов США, и, по прогнозам, к 2027 году планируется увеличение рынка до 820,3 млн долларов США, при среднегодовом темпе роста в 7,3% в прогнозируемый период.

В промышленности гликолевую кислоту получают посредством карбонилирования формальдегида, гидрирования щавелевой кислоты, омыления хлоруксусной кислоты, гидролиза циангидрина, этерификации этиленгликоля. Однако данные методы характеризуются низкой селективностью по гликолевой кислоте, многостадийностью процессов выделения и очистки целевого продукта, а также трудоемким процессом отделения катализатора (соединения щелочных металлов и т. д.). Известны различные вариации метода получения гликолевой кислоты путем внутримолекулярного диспропорционирования глиоксаля (способ Канниццаро). Синтез реализуется в присутствии неорганических катализаторов (хлоридов, нитратов, сульфатов или гидроксидов алюминия), или в концентрированных водных, или водно-спиртовых растворах щелочи. В результате синтеза получается смесь продуктов, и выделение чистой гликолевой кислоты является трудоемким и времязатратным процессом. Кроме этого, на данный момент, большую популярность набирают методы электрохимического окисления этиленгликоля в гликолевую кислоту. При этом, как известно, электрохимический синтез отягощен большим расходом электроэнергии на единицу выпускаемой продукции.

Из вышесказанного следует, что существует необходимость в разработке новых методов получения гликолевой кислоты, базирующихся на принципах и подходах зеленой химии. И наиболее перспективными, в этом отношении, являются гетерогенно-каталитические методы. При этом реализация этих методов будет невозможна без создания новых высокоэффективных каталитических систем. В связи с этим целью настоящего исследования является установление взаимосвязи между каталитическими и физико-химическими свойствами Pd-Au биметаллических катализаторов жидкофазного окисления ЭГ, в частности каталитических систем на основе Pd-Au биметаллических наночастиц, нанесенных на немодифицированные и модифицированные углеродные материалы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Синтезировать каталитические системы на основе Pd-Au наночастиц, нанесенных на немодифицированные и модифицированные углеродные материалы;
2. Исследовать каталитические свойства полученных материалов в процессе жидкофазного окисления этиленгликоля;
3. Исследовать структурные, текстурные и электронные свойства полученных материалов современными физико-химическими методами.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Этиленгликоль

Этиленгликоль (этандиол-1,2), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – органическое соединение, относящееся к классу многоатомных спиртов – полиолов. ЭГ – сильнополярное органическое соединение с высокой температурой кипения $197,3^\circ\text{C}$. Это прозрачная бесцветная маслянистая жидкость без запаха со сладковатым вкусом, характеризующаяся следующими физическими свойствами: молярная масса $62,07$ г/моль, плотность $1,113$ г/см³, температура плавления $-12,9^\circ\text{C}$.

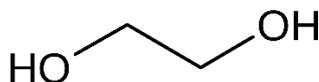


Рисунок 1 – Структурная формула этиленгликоля

Этиленгликоль является токсичным, взрыво- и пожароопасным веществом. Приём внутрь этиленгликоля в больших количествах может привести к отравлению [3].

Этиленгликоль получают из растительного сырья (сахарный тростник, сахарная свекла, сахарная меласса (кормовая патока)) по следующей схеме: сахар → этанол → этилен → этиленгликоль.

Этиленгликоль, полученный из растительного сырья, называют «зеленым», так как способ его получения соответствует принципам зеленой химии. Мощности производства «зеленого» этиленгликоля в мире составляют 175000 тонн в год. Самым крупным производителем этиленгликоля из природного сырья является «India Glycols Ltd» [4].

1.2 Гликолевая кислота

Гликолевая кислота HOCH_2COOH , относится к классу α -гидроксикарбоновых кислот. Это белое, гигроскопичное кристаллическое твердое вещество, не имеющее запаха. К основным физико-химическим

свойствам гликолевой кислоты можно отнести: молярная масса 76,05 г/моль, плотность 1,49 г/см³, растворима в воде до концентрации 70%, температура плавления 75°C; при дальнейшем повышении температуры до 100°C превращается в ангидрид C₄H₆O₅, при повышении температуры до 240°C превращается в гликолид C₂H₂O₂, трудно растворимый в воде.

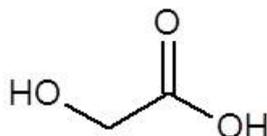


Рисунок 2 – Структурная формула гликолевой кислоты

В промышленности гликолевую кислоту получают посредством карбонилирования формальдегида, омыления хлоруксусной кислоты, гидрирования щавелевой кислоты, гидролиза циангидрина, этерификации этиленгликоля. В тоже время, в силу низкой стоимости, наибольшее распространение получил метод катализируемой реакции формальдегида с синтез-газом (карбонилирование формальдегида) [5]. Однако, наряду с гликолевой кислотой, реакционная смесь содержит множество побочных продуктов, таких как формальдегид, муравьиная и уксусная кислоты, простые и сложные эфиры гликолевой кислоты. Основным недостатком этого метода является трудоемкость извлечения катализатора – плавиковой или соляной кислот.

Процесс омыления хлоруксусной кислоты проводят, используя двукратный избыток щелочи NaOH или KOH при температуре от 100°C до 160°C и избыточном давлении до 10 атм. После завершения процесса омыления, раствор фильтруют с целью отделения хлорида щелочного металла, далее проводят очистку продукта электролизом. К недостаткам данного метода можно отнести потери целевого продукта, а также разбавление ГК

вследствие процессов диффузии воды из камер концентрирования в камеры с очищаемым раствором [1].

Существует также метод получения ГК путем гидролиза цианогидрина, полученного из формальдегида. Однако широкого распространения этот метод не получил вследствие высокой деструкции циангидрина при температурах выше 10°C.

Вследствие широкого распространения в природе (в растениях) гликолевая кислота может быть получена посредством ферментативного биохимического синтеза из природных источников, таких как сахарный тростник, сахарная свекла, ананас, дыня и незрелый виноград [5]. Однако встает вопрос о селективности данных методов по отношению к гликолевой кислоте.

В связи с тем, что вышеперечисленные методы характеризуются низкой селективностью по гликолевой кислоте, трудоемкостью и длительностью выделения и очищения продукта (гликолевая кислота), а также сложностью отделения и регенерации/утилизации катализатора, существует необходимость в разработке альтернативных методов получения ГК. Одним из таких методов может являться жидкофазное окисление этиленгликоля кислородом/воздухом в мягких условиях с использованием гетерогенных катализаторов. Далее будет рассмотрен ряд работ, посвященных разработке и исследованию каталитических систем жидкофазного окисления ЭГ.

1.3 Катализаторы жидкофазного окисления этиленгликоля

В одном из первых исследований [6], посвященном жидкофазному окислению ЭГ в качестве катализатора использовался Pt/C материал. Конверсия ЭГ для этого катализатора за 4 часа достигла 60% и основным продуктом реакции была ГК. Однако было установлено, что катализатор очень быстро дезактивируется в ходе реакции. Дезактивация катализатора, по мнению авторов, была обусловлена изменением электронного состояния платины, т.е. образованием ее окисленных форм и/или сильной адсорбцией

побочных продуктов на поверхности катализатора. Частично восстановить активность удалось посредством обработки использованного катализатора в последовательной окислительно-восстановительной атмосфере или в формалине. Авторами также были проведены кинетические исследования (определены порядки реакции по ЭГ, щелочи и кислороду).

В серии работ [7,8,10,11-13] было детально исследовано влияние прекурсора золота, природы носителя, метода приготовления, природы восстановителя и стабилизатора на физико-химические (в частности большое внимание уделено среднему размеру НЧ Au и их распределению на поверхности носителей) и каталитические свойства в реакции жидкофазного окисления ЭГ. Было установлено, что метод контролируемого осаждения, являющийся эффективным в случае нанесения золота на оксидные носители, не подходит для осаждения золота на поверхность углеродных материалов. Авторами был предложен метод, предполагающий на первом этапе получение золя НЧ, а затем его иммобилизацию на поверхность носителя. Было показано, что метод иммобилизации золя при должном выборе восстановителя и стабилизатора НЧ является наиболее подходящим для получения активных катализаторов на основе НЧ золота, нанесенных на углеродные материалы. В ходе исследования было выявлено, что наиболее эффективным восстановителем является NaBH_4 , так как способствует уменьшению размера нанесенных НЧ Au вследствие увеличения скорости адсорбции золя Au на углеродном носителе. Была определена роль стабилизатора, заключающаяся в препятствовании коагуляции частиц золя за счет электростатического и/или стерического отталкивания, при этом наилучшие результаты были получены в случае использования в качестве стабилизатора N-додецил-N,N-диметил-3-амино-1-пропансульфоната. Кроме этого, авторами было выдвинуто предположение о том, что если активность НЧ золота не будет лимитироваться экранирующими эффектами (стабилизатор, структура носителя), то активность Au/C в жидкофазном окислении ЭГ должна возрастать с уменьшением размера НЧ Au, как в случае Au/оксид, т.е. реакция

жидкофазного окисления ЭГ на Au/C является структурно-чувствительной. В исследовании также был изучен механизм протекания реакции жидкофазного окисления этиленгликоля, в частности, был обоснован промотирующий эффект щелочных растворов, обусловленный кето-енольными равновесиями и дисмутацией Канницаро. Кроме этого, авторами были проведены сравнительные исследования, показывающие, что катализаторы Au/C являются более активными, селективными и стабильными в жидкофазном окислении полиолов, чем Pt/C и Pd/C катализаторы.

В исследованиях [14,15] были изучены вопросы, связанные с влиянием природы носителя и осаждающего агента, а также загрузки золота на физико-химические и каталитические свойства Au/Al₂O₃ в реакции жидкофазного окисления ЭГ. Было установлено, что наиболее полное осаждение золота на поверхность носителя наблюдается в случае использования мочевины в качестве осаждающего агента. При этом, во всех случаях активность катализаторов увеличивалась с увеличением загрузки золота. Авторами также было показано, что осаждение золота на поверхность носителя с более развитой поверхностью приводит к увеличению поверхности золота, доступной для реагентов, и соответственно к увеличению активности катализаторов. Кроме этого, было продемонстрировано, что активность исследуемых катализаторов незначительно снижается после семикратного использования в реакции жидкофазного окисления ЭГ. Основным продуктом реакции во всех случаях была ГК.

Авторы [16] использовали пористое стекло в качестве экзотемпланта для получения пористого оксида церия. Полученный материал был использован в качестве носителя для наночастиц золота. В целях сравнительного эксперимента, золото также было нанесено на пористое стекло. Каталитическую активность полученных материалов оценивали в реакции жидкофазного окисления ЭГ. Образец на основе НЧ Au, нанесенных на пористое стекло оказался не активным в исследуемой реакции. В тоже время конверсия ЭГ на Au/CeO₂ за час достигла 59% и основным продуктом реакции

была ГК. Авторы выдвинули предположения, что каталитическая активность Au/CeO₂ обусловлена кислотно-основными свойствами оксида церия.

В работе [17] исследовалась каталитическая активность солей двухвалентной меди в реакции жидкофазного окисления ЭГ. В ходе исследования было установлено, что при комнатной температуре и в безводных растворах ЭГ окисляется преимущественно до муравьиной кислоты. В то же время, при более высоких температурах (77 - 87°C) вследствие снижения устойчивости хелатных комплексов ионов Cu²⁺ с дианионной формой ЭГ (-OCH₂CH₂O⁻) становится возможным образование гликолевой кислоты.

В ходе исследования [18] была изучена кинетика процесса жидкофазного окисления этиленгликоля на катализаторах Pd/C и Au/C, и их биметаллических аналогах. Было выявлено, что лимитирующей стадией данной реакции является стадия разрыва связи C-H молекулы этиленгликоля. Данный вывод был сделан на основании наблюдения первичного кинетического изотопного эффекта для d₄-этиленгликоля (HOCD₂CD₂OH, дейтерированный реагент). На основании данных ТФП было показано, что увеличение скорости реакции на биметаллических катализаторах (Au-Pd/C) в сравнении с монометаллическим (Pd/C), обусловлено уменьшением степени покрытия сильносвязанными адсорбатами, а в случае Au/C – уменьшением энергетического барьера разрыва связи C-H.

Авторы [19] продемонстрировали, что наночастицы меди и никеля, нанесенные на углеродные нановолокна, являются активными и селективными катализаторами анаэробного окисления этиленгликоля в водных растворах. В случае катализаторов на основе НЧ Cu был достигнут почти количественный выход (селективность 96% при конверсии 82%) гликолевой кислоты. Реакцию проводили в щелочных условиях при относительно умеренных температурах (150 – 180°C) с образованием H₂ в качестве побочного продукта. При этом было установлено, что селективность по отношению к гликолевой кислоте не зависит от температуры. Активность

Ni катализаторов была сравнима с активностью Cu, однако они оказались менее селективными по отношению к гликолевой кислоте (31%).

В рамках исследования [20] был предложен способ получения металлокомпозитов Au(Ag) на оксиде графена, а также оценена их каталитическая активность в реакции жидкофазного окисления ЭГ. Конверсия ЭГ на Au/оксид графена составила 100% и основным продуктом реакции был глиоксаль (выход до 47%). Авторами была выявлена зависимость между каталитической активностью и средним размером НЧ золота, а именно, чем меньше размер нанесенных на оксид графена наночастиц золота, тем выше активность катализатора в реакции жидкофазного окисления этиленгликоля.

Авторами [21] был исследован процесс жидкофазного окисления ЭГ на монометаллических и биметаллических катализаторах (Pt(Pt-Fe)/CeO₂). Посредством наблюдения за порядком диссоциативной адсорбции O₂ было установлено, что на поверхности катализатора Pt-Fe/CeO₂ происходит эффективный перенос электронов от Pt к Fe, приводящий к увеличению степени диссоциативной адсорбции O₂. Авторы предположили, что явление диссоциативной адсорбции O₂ ответственно за увеличение конверсии ЭГ (100%) и выхода ГК (62%) на Pt-Fe/CeO₂ по сравнению с Pt/CeO₂.

В работе [22] посредством каскадного дегидрирования и реакции Канниццаро в щелочном водном растворе без какого-либо внешнего окислителя была продемонстрирована возможность практически полного преобразования этиленгликоля (90%) в гликолевую кислоту (выход до 82%) с сопутствующим выделением водорода. В качестве гомогенных катализаторов авторами были предложены следующие комплексы металлов: [(1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенид)родий(2,2'-бипиридин)]Cl₂, [(1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенид)иридий(2,2'-бипиридин)]Cl₂ и [(1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенид)иридий(α,α'-бипиридонат)]ОН⁻. Кроме того, было показано, что предложенные каталитические системы демонстрируют высокую эффективность и стабильность при длительном непрерывном превращении ЭГ.

В исследовании [23] было рассмотрено влияние геометрической конфигурации межфазного периметра между НЧ золота и Co_3O_4 на активность $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ катализаторов. Наиболее высокую каталитическую активность в реакции жидкофазного окисления ЭГ продемонстрировал катализатор $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-P}$ (с конфигурацией $\text{Au}(111)$ и конфигурацией $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$). Конверсия ЭГ для данного катализатора составила 69%, с селективностью по метилгликоляту, диметилноксолату и гидроксиэтил формиату 87%, 6% и 7%, соответственно. Причиной высокой каталитической активности $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ на основании данных РФЭС и спектроскопии комбинационного рассеяния являются поверхностные кислородные вакансии и собственные дефекты $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ на границе раздела между Co_3O_4 и НЧ золота(111).

Авторами [24] посредством предварительного распределения Mn_2O_3 внутри носителя МСМ-41 был синтезирован катализатор $\text{PtMn}/\text{МСМ-41}$, характеризующийся наличием межфазной границы $\text{Pt-Mn}_2\text{O}_3$. По мнению авторов, более выраженное электронное взаимодействие между Pt и Mn_2O_3 в $\text{PtMn}/\text{МСМ-41}$ по сравнению с твердым раствором Pt-MnO_x ответственно за высокую каталитическую активность и селективность этих материалов по отношению к ГК. На основании данных ТФП было выдвинуто предположение о том, что межфазный активный центр $\text{Pt-Mn}_2\text{O}_3$ способствует активации связи С-Н и предотвращает расщепление связи С-С, что приводит к увеличению конверсии ЭГ и селективности по ГК. Отдельно стоит отметить, что авторами также была выявлена вулканоподобная зависимость начальной скорости реакции от соотношения Pt/Mn , т.е. межфазная граница Pt-Mn может быть сформирована только при определенном содержании Mn в катализаторе.

Ниже в Таблице 1 представлены данные о методе приготовления и условиях проведения процесса окисления ЭГ для вышерассмотренных каталитических систем.

Таблица 1 – Катализаторы окисления этиленгликоля (ЭГ) в гликолевую кислоту (ГК)

| Наименование катализатора | Тип катализатора | Метод приготовления | Условия процесса | Каталитические показатели | Ссылка |
|---|------------------|--|--|---|--------|
| 0,1%Pt/C | Гетерогенный | К водному раствору $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ добавляли активированный уголь, обработанный HCl. Адсорбцию гексахлорплатиновой кислоты на носителе проводили при 50°C до обесцвечивания первоначально желтого раствора. Адсорбированную кислоту восстанавливали медленным добавлением 37% раствора формальдегида в течение 1 ч (20 мл/г Pt) при стандартных условиях и pH=10. Затем полученную суспензию оставили при 80°C на 2 часа. После промывки дистиллированной водой (до нейтральной реакции) катализатор сушили в вакууме при 80°C. Далее катализатор измельчали и просеивали для получения частиц размером менее 250 меш (0,06 мм). | Все эксперименты проводились в стеклянном реакторе с мешалкой (внутренний диаметр 7 см и высота 9,2 см), помещенном в термостатируемую баню. После загрузки реактора водным раствором гидроксида натрия (концентрация NaOH $0,5 \cdot 10^{-4}$ - $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см ³) добавляли соответствующее количество (0,005-0,01 г/см ³) порошкообразного катализатора. Кислород (концентрация кислорода $(0,19-0,96) \cdot 10^6$ моль/см ³ , поток газа 0,57 см ³ /с) непрерывно барботировали через реакционную смесь в течение 1 ч при 40°C. Затем добавляли этиленгликоль и отбирали пробы с интервалами 10-20 мин. Перемешивание составило 1800 об/мин. | Конверсия ЭГ 60% за 250 мин | [6] |
| Au/C, Au/Al ₂ O ₃ | Гетерогенный | 1. 0.1 М раствор HAuCl ₄ (прекурсор) готовили следующим образом: 1.97 г соли золота растворяли в минимальном количестве смеси концентрированных HCl и HNO ₃ в соотношении 3:1 (об./об.). Далее разбавляли полученную смесь до | ЭГ (8 ммоль), NaOH (8 ммоль) и катализатор (реагент/металл=1:1000) смешивали в дистиллированной воде (общий объем 10 мл). Реактор находился под давлением 300 кПа O ₂ . Реакция проводилась при температуре 70°C. | 1. Для Au/C катализатора, полученного методом пропитки по влагеомкости: Конверсия (ЭГ) 80%, Селективность (гликолят натрия) 86% | [7] |

| | | | | | |
|--|--|---|--|--|--|
| | | <p>100 мл дистиллированной водой. Для полного удаления хлоридов из фильтрата, после восстановления, все катализаторы прошли фильтрацию с последующей промывкой горячей водой до отсутствия реакции с AgCl. Катализаторы использовали во влажном виде.</p> <p>Приготовление Au/C катализатора:</p> <p>2. Метод пропитки по влагоемкости. Носитель углерод (2 г) пропитывали 1 мл 0,1 М H₂AuCl₄, разбавленного дистиллированной водой до объема, равного объему его пор. Суспензию перемешивали в течение 20 мин, затем восстанавливали, добавляя к горячему раствору HCOONa (20 мл воды и 200 мг формиата натрия).</p> <p>3. Метод осаждения. Раствор H₂AuCl₄ C(H₂AuCl₄)=0,1M (1 мл) разбавляли дистиллированной водой (10 мл) и добавляли насыщенный раствор Na₂CO₃ до достижения фиксированного рН=10. Затем смесь добавляли к перемешиваемой суспензии углерода (2 г) в дистиллированной воде (20 мл). Взвесь выдерживали в течение 1 ч, а затем нагревали до</p> | | <p>2. Для Au/C катализатора, полученного методом осаждения: Конверсия (ЭГ) 80%, Селективность (гликолят натрия) 93%</p> <p>3. Для 1% Au/Al₂O₃ катализатора, полученного методом капиллярной пропитки: Конверсия (ЭГ) 80%, Селективность (гликолят натрия) 50%</p> <p>4. Для 1% Au/Al₂O₃ катализатора, полученного методом осаждения: Конверсия (ЭГ) 80%, Селективность (гликолят натрия) 68%</p> | |
|--|--|---|--|--|--|

| | | | | | |
|---------|--------------|--|--|--|-----|
| | | 70°C и восстанавливали, добавляя по каплям 37%-ный раствор НСНО (1,5 мл). 4. 1% Au/Al ₂ O ₃ готовили аналогично приведенным выше методам пропитки по влагоемкости (2) и осаждения (3). Стадию восстановления проводили прокаливанием катализатора при 350°C в течение 3 ч на воздухе. | | | |
| 1% Au/C | Гетерогенный | 1. Катализаторы 1% Au/C (PVI) и 1% Au/C (DP) готовили методами пропитки по влагоемкости и осаждения, аналогично [7], п.п. 2 и 3. 2. Для золей, стабилизированных ПВП, проводили следующую процедуру: восстанавливали NaAuCl ₄ метанолом при кипячении с обратным холодильником (80°C) в присутствии ПВП концентрацией 1,2 мг/мл (ПВП/Au (мг/мг)=6,4). 3. Для золей, стабилизированных ПВС, проводили следующую процедуру: готовили водный раствор HAuCl ₄ заданной концентрации (100 мкг/мл). К приготовленному раствору добавляли при интенсивном перемешивании раствор ПВС 2 масс.% (ПВС/Au (масс./масс.) = 0,62), а затем по каплям 0,1 М | Условия реакции: P(O ₂) = 2 атм, соотношение диол:Au = 1000, соотношение диол/NaOH = 1, t = 70°C, время реакции = 1 ч. | 1. Для катализатора 1% Au/C (DP): Конверсия ЭГ 43%, Селективность по гликоляту натрия: >99%. 2. Для катализатора 1% Au/C (PVI): Конверсия ЭГ 22%, Селективность по гликоляту натрия: >99%. 3. Для катализатора 1% Au/C на основе золя, стабилизированного ПВП: Конверсия (ЭГ) 23%. 4. Для катализатора на основе золя, стабилизированного ПВС: Конверсия (ЭГ) 100%, | [8] |

| | | | | | |
|--|--------------|--|--|---|-----|
| | | свежеприготовленного раствора NaBH_4 (NaBH_4/Au (моль/моль) = 4). 4. Полученные в п.п. 2 и 3 золи иммобилизовали простым погружением носителя (С) в металлическую дисперсию. Конечная загрузка золота составляла 1 масс. % | | Селективность (гликолят натрия) 96% | |
| 1% Au/C; 1% Au/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Au/ TiO_2 | Гетерогенный | 1. Водный раствор 0,1 М HAuCl_4 получали растворением соли золота массой 1,97 г в минимальном количестве смеси $\text{HCl}/\text{HNO}_3 = 3:1$, выпаривали и затем разбавляли водой до 100 мл. 1. Методика приготовления золя, стабилизированного ПВС, аналогична, описанной в [8], п.п. 3. 2. Приготовление золя с использованием системы стабилизатор/восстановитель ТГФХ/NaOH. Приготовление аналогично [8], п.п. 3. Вместо ПВС были использованы водные растворы $[\text{NaOH}] = 6 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{ТГФХ}] = 1 \cdot 10^{-3}$ М и $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}$ М. 3. Приготовление 1% Au/C методом осаждения. 0,1 М раствор HAuCl_4 разбавили 10 мл воды и | Реакцию окисления ЭГ проводили в термостатированном стеклянном реакторе объемом 30 мл, с магнитной мешалкой в течение 1 ч в основной среде (5,1 ммоль NaOH, общий объем 10 мл), $P(\text{O}_2) = 300$ кПа и при $T = 70^\circ\text{C}$. Соотношение субстрат/Au было равно 1000:1 моль:моль, соотношение ЭГ/NaOH было равно 1:1 моль:моль. | Селективность по гликоляту натрия при конверсии ЭГ 95% для катализаторов: 1. Au/C (метод осаждения) 90% 2. Au/C (метод иммобилизации) 98% Конверсия ЭГ при использовании различных стабилизаторов и носителей для золотых катализаторов, полученных методом иммобилизации: 1. Au/C (ПВС(NaBH_4)), $d_{\text{Au}} = 7,5$ нм: Конверсия ЭГ: 100% | [9] |

| | | | | | |
|--|--------------|---|--|--|------|
| | | <p>добавили к суспензии углерода (2 г в 20 мл воды) при перемешивании. Далее суспензию выдерживали 1 ч, после нагревали до 70°C, после восстанавливали путем добавления HCHO 37% (1,5 мл) по каплям.</p> <p>4. Приготовление 1% Au/C ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, TiO_2) методом золь-иммобилизации. Полученные в п.п. 1 и 2 золи иммобилизовали простым погружением носителей (C, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, TiO_2) в металлическую дисперсию. Конечная загрузка золота составляла 1 масс.% Через 1 ч суспензию фильтровали. Перед использованием катализаторы тщательно промывали водой. Оксидные материалы сушили при 70°C в течение 5 ч, а угли использовали во влажном состоянии.</p> | | <p>2. Au/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (ТГФХ(NaOH)), $d_{\text{Au}}=3,7$ нм: Конверсия ЭГ: 100%</p> <p>3. Au/TiO_2 (ТГФХ(NaOH)), $d_{\text{Au}}=3,8$ нм: Конверсия ЭГ: 100%</p> | |
| 1% Au/C, 1% Au/ Al_2O_3 1% Au/ SiO_2 . | Гетерогенный | <p>1. Золи, стабилизированные ПВС или ПВП готовили аналогично [8], п.п. 3. Соотношения ПВС/Au (мас./мас.)=0,64, ПВП/Au (мас./мас.)=0,64.</p> <p>2. Золи, образующиеся в присутствии системы стабилизатор/восстановитель</p> | <p>Реакцию окисления ЭГ (8 ммоль) проводили в термостатированном стеклянном реакторе объемом 30 мл, с магнитной мешалкой в течение 1 ч 15 мин в основной среде (8,25 ммоль NaOH) $P(\text{O}_2) = 300$ кПа и при $T = 70^\circ\text{C}$. Соотношение субстрат/Au было равно 1000:1 моль:моль. Общий</p> | <p>1. Au/C (ПВС) Конверсия ЭГ 100%</p> <p>2. Au/C (ПВП) Конверсия ЭГ 84%</p> <p>3. Au/C (ТГФХ) Конверсия ЭГ 88%</p> <p>4. Au/Al_2O_3 (ТГФХ) Конверсия ЭГ 100%</p> | [10] |

| | | | | | |
|---------------------------------|--------------|---|---|----------------------------|-------------|
| | | <p>ТНРС/NaOH готовили идентично [9], п.п. 2.</p> <p>3. Полученные золи иммобилизовали на носителях C, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 аналогично [9], п.п. 4.</p> | <p>объем реакционной смеси составил 10 мл.</p> | | |
| 1% Au/C, 1% Au/TiO ₂ | Гетерогенный | <p>1. Водные растворы HAuCl_4, NaAuCl_4 и AuCl_3 получали растворением 10 мг соли золота в минимальном количестве смеси $\text{HCl}/\text{HNO}_3 = 3:1$ моль:моль, выпаривали и затем разбавляли водой MilliQ до 100 мл. Концентрация растворов HAuCl_4, NaAuCl_4 и AuCl_3 составила $5 \cdot 10^{-4}$ М.</p> <p>2. Необходимый объем водного раствора стабилизатора ([ПВС] или [ПДДАХ]=15–100 мкг/мл) добавляли к желтому водному раствору прекурсора Au(III) (30 мл, $[\text{Au(III)}]=5,0 \cdot 10^{-4}$ М). Восстановитель (NaBH_4, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, SnCl_2) концентрацией $(1-8) \cdot 10^{-3}$ М добавляли быстро при интенсивном перемешивании, в результате чего через несколько минут образовывался окрашенный золь.</p> <p>3. Золи иммобилизовали погружением носителя (C, TiO_2) в коллоидный раствор золота. Количество носителя рассчитывали таким образом, чтобы конечная загрузка золота</p> | <p>Реакцию окисления ЭГ проводили в термостатированном стеклянном реакторе объемом 30 мл, с магнитной мешалкой в течение 1 ч в основной среде (5,1 ммоль NaOH) $P(\text{O}_2) = 300$ кПа и при $T = 70^\circ\text{C}$. Соотношение субстрат/Au было равно 1000:1 моль, соотношение ЭГ/NaOH было равно 1:1 моль:моль. Общий объем реакционной смеси составил 10 мл</p> | <p>Данные отсутствуют.</p> | <p>[11]</p> |

| | | | | | |
|-----------------------|--------------|---|--|--|------|
| | | составляла 1 масс.%. Суспензию перемешивали в течение 2 ч и отфильтровывали. При необходимости значение рН золей перед иммобилизацией изменяли; для углерода он был доведен до 2 (путем добавления концентрированной HCl), для TiO ₂ рН был равен 14 (при добавлении 37% (масс/масс) водного раствора NaOH). Нанесенные катализаторы промывали большим количеством дистиллированной воды и сушили образцы в течение 4 ч при 150°C на воздухе. В отличие от Au/TiO ₂ , Au/C использовали во влажном состоянии. | | | |
| 1% Au ⁰ /C | Гетерогенный | 1. Приготовление золя NaAuCl ₄ , стабилизированного ПЭГ (поли{бис(2-хлорэтил)эфир-альт-1,3-бис[3-(диметиламино)пропил]мочевина}) или ПЭУ (поличетвертичная соль, полученная реакцией полиэтиленгликоля с диглицидиловым эфиром бисфенола А) или декстрином. При перемешивании добавляли 30 мл воды, 2 мл водного раствора NaAuCl ₄ (0,25 масс.%) и необходимый объем водного раствора стабилизатора (ПЭГ = 0,03-0,14 мг/мл, декстрин = 0,02-0,14 мг/мл, ПЭУ = 0,014-0,086 | Реакцию окисления ЭГ (5 ммоль), проводили в реакторе объемом 10 мл при добавлении NaOH (5,1 ммоль). Давление и температура в реакторе: P(O ₂) = 300 кПа, T = 100°C. Соотношение субстрат/Au = 1000:1 моль:моль. Время реакции 1 ч. | 1. Au ⁰ /C (золь, стабилизированный декстрином, соотношение декстрин/Au = 1,0 масс./масс., NaBH ₄ /Au = 5 моль/моль), конверсия ЭГ - 93% 2. Au ⁰ /C (золь, стабилизированный C ₁₂ E ₂₃ ; соотношение C ₁₂ E ₂₃ /Au = 1,8 масс./масс., NaBH ₄ /Au = 3 моль/моль), конверсия ЭГ - 89% | [12] |

| | | | | | |
|--|--|---|--|--|--|
| | | <p>мг/мл) до образования прозрачного желтого раствора $[\text{AuCl}_4]^- = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.</p> <p>2. Приготовление золя NaAuCl_4, стабилизированного $\text{C}_{12}\text{E}_{23}$ (поли(оксипропилен(23)лауриловый эфир)). Необходимое количество $\text{C}_{12}\text{E}_{23}$ ($C = (0,18-1,2) \cdot 10^{-4} \text{ M}$) было растворено в 60 мл воды при перемешивании в течение 3-5 мин до образования пены. После этого добавляли 9,6 г NaAuCl_4, $C = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ до образования прозрачного желтого раствора. Далее к раствору, содержащему стабилизатор и NaAuCl_4, быстро добавляли необходимое количество 0,1 М водного раствора NaBH_4 ($[\text{BH}_4^-] = (1-4) \cdot 10^{-3} \text{ M}$) при интенсивном перемешивании. Через несколько минут были получены окрашенные золи. Цвета варьировались от красно-фиолетового ($\text{C}_{12}\text{E}_{23}$, ПЭГ) до оранжево-розового (декстрин) и оранжево-красного (ПЭУ).</p> <p>3. Золи иммобилизовали путем погружения носителя в раствор. Конечная загрузка золота составила 1 масс.% Суспензию перемешивали 2 ч, затем отфильтровывали, промывали</p> | | | |
|--|--|---|--|--|--|

| | | | | | |
|----------------------|--------------|---|---|---------------------|------|
| | | водой и сушили в течение 4ч при 150°C на воздухе. | | | |
| ПВС-Au/C, SB-Au/C | Гетерогенный | <p>1. Приготовление золя Au, стабилизированного поливиниловым спиртом (ПВС). Для получения водного раствора HAuCl_4 (100 г/мл) 30 мг соли золота растворяли в минимальном количестве смеси $\text{HCl}/\text{HNO}_3 = 3:1$ об.:об. После удаления HNO_3 раствор разбавляли водой и при интенсивном перемешивании добавляли 0,96 мл ПВС (2 масс.%). Затем, по каплям добавляли 7,62 мл NaBH_4 ($C_{\text{M}}(\text{NaBH}_4) = 0,1 \text{ M}$) до получения рубиново-красного золя.</p> <p>2. Приготовление золя Au с N-додецил-N,N-диметил-3-амино-1-пропансульфонатом (SB). Раствор HAuCl_4 (0,3 мг/мл) готовили также, как и в первом образце. К нему при перемешивании добавляли SB и основание NaOH до pH = 8. Затем добавляли 0,1 M свежеприготовленного раствора NaBH_4 для восстановления Au(III) до Au(0). Раствор NaBH_4 добавляли тремя способами: в процедуре «одного сосуда» общее количество NaBH_4 добавлялось за один этап; в «ступенчатой» процедуре NaBH_4 добавлялся порциями, в третьей в течение</p> | Реакцию окисления ЭГ проводили в термостатированном стеклянном реакторе объемом 30 мл, при перемешивании с подачей кислорода под давлением 300 кПа. 8 ммоль ЭГ, 8,25 ммоль NaOH и катализатор Au/C (ЭГ/Au = 1000:1 моль:моль) добавляли воду до объема 10 мл. Реакция проводилась при $T = 70^\circ\text{C}$ в течение 1ч 15 мин. | Данные отсутствуют. | [13] |

| | | | | | |
|-----------------------------------|--------------|---|---|---|------|
| | | <p>всего времени по каплям добавляли NaBH_4.</p> <p>3. В течение нескольких минут после образования золя, его иммобилизовали путем добавления активированного угля при интенсивном перемешивании. Количество носителя рассчитывалось исходя из того, что конечная загрузка золота составляла 1 масс.%. Через 2 ч суспензию отфильтровывали, катализатор тщательно промывали дистиллированной водой и использовали во влажном состоянии.</p> | | | |
| $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Гетерогенный | <p>Водный раствор $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (450 мл), содержащий 900 мг золотохлористоводородной кислоты (2,25 ммоль Au) и избыток мочевины (9 г), добавляли к 30 г Al_2O_3, диспергированному в 600 мл деионизированной воды. Смесь перемешивали, нагревали до 70°C и выдерживали при этой температуре для обеспечения медленного и постепенного повышения значения pH за счет гидролиза мочевины. Когда pH был достигнут 6,8 (70°C; около 20 ч), суспензию охлаждали до комнатной температуры и добавляли раствор с pH = 7</p> | <p>Окисление 400 мл 0,5 мольного раствора ЭГ проводили при $T = 70^\circ\text{C}$ и pH=9, который поддерживали добавлением 0,2 моль NaOH. Количество сорбированного на катализаторе O_2 составило 5,2 ммоль/г. Соотношение ЭГ:Au = 10,000 моль/г-атом. Количество сорбированной гликолевой кислоты на поверхности катализатора составило 2,93 ммоль/мг_{кат}·ч. Время реакции 2,5 ч.</p> | <p>Селективность ГК >95%, Катализатор 2.6% Au/Al_2O_3(D): (получено гликолевой кислоты 66,7 ммоль/(Г_{кат}·ч), следовые количества глиоксиловой кислоты (ГОК): 2,2:6,6 = ГОК:МК моль (для катализатора 0,35 Au/C). МК-муравьиная кислота.</p> | [14] |

| | | | | | |
|-----------------------------------|--------------|---|---|--|------|
| | | <p>цитрата Mg (4,17 г в 90 мл воды). После этого суспензию дополнительно перемешивали в течение 1 часа. Твердое вещество отделяли от жидкости центрифугированием, отмывали от хлоридов, сушили в вакууме при 50°C и прокаливали при 250°C в течение 3 часов.</p> | | | |
| Au/Al ₂ O ₃ | Гетерогенный | <p>1. Приготовление катализаторов 0,30-2,78% Au/Al₂O₃I. Порошок Al₂O₃ 30 г суспендировали в 600 мл деионизированной воды и предварительно доводили pH суспензии до 7 при 70°C с помощью разбавленного NaOH. Затем в нейтрализованную суспензию по каплям добавляли водный раствор HAuCl₄·3H₂O (450 мл), содержащий 900 мг HAuCl₄ (2,25 ммоль Au), вместе с 0,1 н. раствором NaOH для поддержания заданного значения pH. После перемешивания в течение 1 ч при 70°C и охлаждения до комнатной температуры к взвеси добавляли раствор цитрата Mg (4,172 г в 90 мл воды) с предварительно доведенным до pH 7 разбавленным NaOH, и дополнительно перемешивали в течение 1 ч. Твердое вещество отделяли от жидкости центрифугированием, промывали</p> | <p>Реакцию окисления ЭГ проводили в стеклянном автоклаве объемом 400 мл. Скорость перемешивания достигала 3000 об/мин. Концентрации ЭГ и NaOH составили 0,5 М. pH в начале реакции составлял 13,7 в конце – 13,4. В реакции использовалось соотношение Au:ЭГ = 1 г атомов:10000 моль. Скорость подачи кислорода составила 30 мл(O₂)/(мл_{жид}·ч). Температура реакции составляла от 50°C до 70°C. Скорость перемешивания ≥1500 об/мин.</p> | <p>Для всех катализаторов: Селективность по ГК > 95%, Конверсия ЭГ - 50%.</p> | [15] |

| | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|
| | | <p>дистиллированной водой, свободной от хлоридов, сушили в вакууме под давлением < 50 кПа при комнатной температуре и 50°C. Затем образец прокаливали при 250°C в течение 3 ч (скорость нагрева = $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).</p> <p>2. По аналогичной методике был приготовлен образец $0,86\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{I}^*$. Однако, в отличие от метода 1, рН суспензии носителя в воде предварительно не регулировали. После добавления раствора $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в течение 2,75 часов рН слегка повышали с 6,5 до 7,0 с помощью разбавленного NaOH и суспензию перемешивали в течение 1 часа. Наконец, добавляли цитрат Mg, и образец центрифугировали, промывали, сушили и прокаливали, как описано в методе 1.</p> <p>3. Приготовление катализатора $0,77\% \text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{II}$. К 150 мл водного раствора, содержащего 600 мг (1,5 ммоль) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, добавляли насыщенный раствор Na_2CO_3 до достижения фиксированного значения рН = 10. Затем полученную смесь добавляли к суспензии 30 г носителя Al_2O_3 в 300 мл деионизированной воды при</p> | | | |
|--|--|--|--|--|--|

| | | | | | |
|--|--------------|--|--|--|------|
| | | <p>перемешивании. После перемешивания в течение 1 ч при комнатной температуре взвесь нагревали до 70°C и добавляли по каплям 22,5 мл водного раствора HCHO (37 масс.%). После охлаждения твердое вещество отделяли центрифугированием и промывали водой для удаления остаточного хлорида, сушили и прокаливали, как описано в методе 1.</p> <p>4. Для приготовления образца 0,87Au/Al₂O₃III применяли метод пропитки по влагоемкости. 30 г носителя пропитывали водным раствором H₂AuCl₄·3H₂O (600 мг, C(H₂AuCl₄·3H₂O)=1,5 ммоль) объемом 49 мл. После интенсивного перемешивания в течение 20 мин пропитанный материал добавляли к горячему раствору HCOONa (300 мл воды, содержащей 3 г формиата натрия). Твердое вещество отделяли центрифугированием и затем промывали горячей деионизированной водой для удаления остаточного хлорида. После сушки образец прокаливали при 350°C.</p> | | | |
| Au/CeO ₂ , Au/стекло-композит | Гетерогенный | 1. Синтез носителя. Для приготовления пористого стекла брали гранулы натриевых | Реакцию проводили в стальном автоклаве при 70°C и под давлением O ₂ 5 бар. Состав | Конверсия (ЭГ) 59% Селективность (ГК) 94% | [16] |

| | | | | | |
|--|--|---|--|--|--|
| | | <p>боросиликатных стекол ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{SiO}_3$), которые выправливали при помощи 1 н HCl в течение 1 ч при $T = 90^\circ\text{C}$, затем промывали и сушили при 20°C. Синтез пористого CeO_2 в натриевом боросиликатном стекле: гранулы этого стекла были трижды пропитаны 1 М водным раствором $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и высушены при 60°C. Далее материал прокаливали при $T = 450^\circ\text{C}$ на воздухе; скорость нагрева составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Полученный материал повторно пропитывали и рекальцинировали по вышеописанной методике еще пять раз. После этого процесса пропитки и прокаливания композит $\text{CeO}_2/\text{стекло}$ подвергали травлению в кипящем с обратным холодильником 1 н. растворе NaOH в течение 90 минут.</p> <p>2. Золь Au получали растворением 45,6 мг (0,12 ммоль) $\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды, содержащей 62 мг ПВП (стабилизатор). Далее добавляли 55,5 мг (1,5 ммоль) NaBH_4 в 10 мл H_2O при 0°C, получая коричневый раствор, который концентрировали до 4,5 мл путем выпаривания при 40°C в вакууме.</p> | <p>реакционной смеси: 621 мг ЭГ ((ЭГ) = 10 ммоль), 20 мл NaOH ($C(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ M}$, водный раствор), катализатор: 216 мг $\text{Au}/\text{стекло}$ или 394 мг Au/CeO_2. Время реакции 1 ч.</p> | | |
|--|--|---|--|--|--|

| | | | | | |
|--|--------------|---|--|--|------|
| | | <p>3. Имобилизация золя. Частицы Au из 1 мл полученного золя наносили на 650 мг гранул пористого стекла, а также на 750 мг пористого CeO_2 путем сушки при 75°C в течение 20 минут. Фиксация частиц золя (Au) и удаление полимера достигались путем добавления к высушенным порошкам 40 мл 0,5 М $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После перемешивания в течение 5 минут материалы центрифугировали и трижды промывали деионизированной водой. После сушки при 60°C весь процесс осаждения повторяли еще раз.</p> | | | |
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Гетерогенный | <p>Катализатор – коммерческий реактив ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)</p> | <p>Окисление ЭГ кислородом в различных растворителях при 300 – 360 К проводили в стеклянном реакторе с постоянной подачей кислорода. При повышенном давлении кислорода (до 1 МПа) реакцию проводили в стальном реакторе (объем 0,1 л). В обоих случаях перемешивание составляло примерно 1000 об/мин. Реакционные смеси готовили последовательным введением солей двухвалентной меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и щелочей (NaOH или KOH) в водные или безводные растворы ЭГ. Добавление щелочи</p> | <p>Конверсия ЭГ > 95% Селективность ГК \leq 55%</p> | [17] |

| | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--|--|---|------|
| | | | к растворам солей меди, содержащим ЭГ, приводит к образованию ярко-синих комплексов Cu^{2+} , устойчивых при рН 8 - 14. После добавления щелочи реактор осторожно продували кислородом и герметизировали. Поглощение кислорода начиналось после начала перемешивания реакционной смеси. | | |
| 0,45% Au-Pd/C, 5% Pd/C, 1% Au/C | Гетерогенный | 1. Биметаллический Au-Pd/C катализатор был приготовлен осаждением Au на 5%Pd/C. Прекурсор: дицианоаурат калия ($\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$), восстановитель: гидразин. При концентрациях Au менее 44 частей на миллион, молярное соотношение соли металла и восстановителя – 1:10, при концентрациях Au более 44 частей на миллион молярное соотношение – 1:20. Общий объем смеси составлял 200 мл. Растворитель – деионизированная вода. Масса катализатора 5%Au-Pd/C составляла 0,5 г. Температура осаждения: 40°C, время осаждения 4 ч при постоянном перемешивании. рН = 12 поддерживали введением NaOH. Затем катализаторы промывали 1 л деионизированной воды, фильтровали и сушили при | В реактор периодического действия, объемом 100 мл добавляли 70 мл деионизированной воды, 3,2 г NaOH и 60 мг катализатора. По достижении температуры 60°C шприцем вводили 0,1 М ЭГ и подавали кислород под давлением 10 атм при перемешивании 1200 об/мин. Время процесса 5 ч. | 1. Катализатор 0,45% Au-Pd/C: Конверсия ЭГ за 5 ч составила 97%. Селективность по ГК 100%. 2. Катализатор 5% Pd/C: Конверсия ЭГ за 5 ч составила 16%. Селективность по ГК 100%. 3. Катализатор 1% Au/C: Конверсия ЭГ за 5 ч составила 15%. Селективность по ГК 100% | [18] |

| | | | | | |
|----------------|--------------|--|--|---|------|
| | | <p>комнатной температуре в течение ночи.</p> <p>2. 1% Au/C синтезировали методом осаждения. Насыщенный раствор карбоната натрия добавляли к смеси 0,050 г H₂AuCl₄ и 10 мл деионизированной воды до достижения фиксированного значения pH = 10. Затем смесь добавляли к перемешиваемой взвеси 2,55 г углерода в 25 мл деионизированной воды. После перемешивания при комнатной температуре в течение 1 ч суспензию нагревали до 70°C и добавляли по каплям 3 мл формальдегида в течение 3 мин для обеспечения полного восстановления Au. Этот раствор перемешивали в течение 1 ч, затем фильтровали и сушили.</p> | | | |
| Cu/УНВ, Ni/УНВ | Гетерогенный | <p>Катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости поверхности окисленных углеродных нановолокон (УНВ) водными растворами Ni(NO₃)·6H₂O (около 99%) или Cu(NO₃)·3H₂O (около 99,5%). Конечное содержание металла составило 10 масс.% Пропитанные образцы высушивали при 120°C в течение 16 часов на воздухе. Затем высушенные образцы восстанавливали в потоке 150</p> | <p>Каталитическую активность оценивали с использованием автоклавных реакторов периодического действия объемом 10 мл. В реактор загружали восстановленный катализатор (10–100 мг), основание (0–0,65 М КОН) и субстрат (0,1–10 масс.%), (молярное соотношение КОН/субстрат = 2), добавляли 5 мл дистиллированной воды. Реактор помещали на предварительно</p> | <p>Катализатор Cu/УНВ: Конверсия (ЭГ) - 82% Селективность по ГК - 96%</p> <p>Катализатор Ni/УНВ: Конверсия (ЭГ) - 89% Селективность по ГК - 31%</p> | [19] |

| | | | | | |
|----------------------|--------------|--|--|--|------|
| | | мл/мин 30% об./об. H ₂ /N ₂ при 300°C в течение 2 часов. Часть восстановленного образца (Cu/УНВ, Ni/УНВ) удаляли из реактора в перчаточном боксе в атмосфере азота и хранили до дальнейшего использования. | нагретую масляную баню и реакцию смесь перемешивали с помощью магнитной вращающейся мешалки (1000 об/мин). Реакцию продолжали при заданной температуре (150–180°C) в течение 0,5–15 ч. | | |
| Au(Ag)/оксид графена | Гетерогенный | 1. Коллоиды серебра и золота готовили восстановлением цитрата натрия по модифицированному методу Френса. 500 мл водного раствора HAuCl ₄ (0,01 масс.%) при перемешивании доводили до кипения, затем к этому раствору быстро приливали 1% водный раствор цитрата натрия. Реакция прекурсора с восстановителем шла несколько минут до изменения цвета раствора с прозрачного желтого на красный. Реакции в серии переменных соотношений цитрата натрия/HAuCl ₄ проводили, варьируя количество цитрата натрия с фиксированным количеством HAuCl ₄ , а продукты обозначали как Au-1 (мольное соотношение цитрат натрия/HAuCl ₄ = 2,68:1, оранжевый), Au-2 (1,34:1, красный) и Au-3 (0,56:1, темно-красный). Коллоиды серебра с | Смесь из 0,5 г Au/ОГ и 4 г этиленгликоля (ЭГ) доводили до объема 100 мл водой. Через раствор барботировали поток O ₂ со скоростью 0,5 л/мин. Затем смесь нагревали до 50°C и добавляли по каплям 30%-ный раствор NaOH до установления pH = 7,8. | Конверсия ЭГ - 100% Выход глиоксаля: Au-1/ОГ - 47% Au-2/ОГ - 42% Au-3/ОГ - 35% | [20] |

| | | | | | |
|--------------------------|--------------|--|---|--|------|
| | | <p>разным размером частиц, Ag-1 (мольное соотношение цитрата натрия/AgNO₃ = 0,64:1, цвет: желтый), Ag-2 (0,32:1, палевый) и Ag-3 (0,16:1, коричнево-зеленый), были приготовлены по той же методике.</p> <p>2. Осаждение золей Au и Ag на ОГ (оксид графена). ОГ готовили из очищенного природного графита по модифицированному методу Хаммерса. 10 мг полученного порошка ОГ и 0,5 мл н-бутиламина диспергировали в 10 мл воды в ультразвуковой бане. Через 1 ч к раствору ОГ добавляли 10 мл полученного металлического коллоида (Ag или Au). Затем смесь перемешивали при 80°C в течение 12 часов. Далее полученные образцы центрифугировали, а затем многократного промывали деионизированной водой и этанолом. Наноконпозиты Ag/ОГ и Au/ОГ были получены после сушки при 60°C в вакууме в течение 12 ч.</p> | | | |
| 2%Pt-Fe/CeO ₂ | Гетерогенный | <p>Для получения биметаллических нанокатализаторов Pt и Fe был использован метод сольвотермического синтеза. В частности, 20 мМ ацетилацетата Pt (Pt(acac)₂) и Fe(acac)₃</p> | <p>Водный раствор (25 мл, 0,58 моль/л) ЭГ и 0,05 г катализатора помещали в трехгорлую колбу на 100 мл и нагревали до 70°C при постоянном перемешивании. Колба была снабжена верхним</p> | <p>Конверсия ЭГ - 100% Селективность по ГК - 62%</p> | [21] |

| | | | | | |
|---|--|---|---|--|------|
| | | <p>(соотношение Fe/Pt = 1 моль/моль) смешивали с 20 мл ДМФА (диметилформамид) и определенным количеством порошков CeO₂. Затем смесь переносили в реактор Парра на 100 мл. Реактор герметизировали и трижды продували азотом. В реактор закачивали азот до давления 10 бар при комнатной температуре перед нагревом до целевой температуры синтеза (200°C). Суспензию перемешивали при 800 об/мин в течение 12 часов и затем охлаждали до комнатной температуры. Образцы твердого катализатора центрифугировали и промывали смесью этанол/вода (2/1 по объему) не менее семи раз для удаления остатков ДМФА. Приготовленные катализаторы сушили в вакуумной печи при 60°C в течение ночи.</p> | <p>холодильником и помещена в масляную баню для поддержания постоянной температуры. Скорость потока O₂ составляла 60 мл/мин. Катализаторы Pt-Fe испытывали как в нейтральных (pH ~ 7), так и в щелочных условиях. Для этого NaOH (1,7 г) растворяли в реакционной смеси перед реакцией до достижения pH ~ 13,9. Время реакции 4 ч.</p> | | |
| <p>Cp·Ir(bpyO)(OH), [IrCp·(bpyum)]Cl₂ и [RhCp·(bpyum)]Cl₂</p> | | <p>1. Получение Cp·Ir(bpyO)(OH) В круглодонную колбу добавляли [Cp·IrCl₂]₂ (0,160 г, 0,20 ммоль), 6,6'-дигидрокси-2,2'-бипиридин (0,075 г, 0,40 ммоль) и метанол (12,5 мл). Смесь перемешивали при 60°C в течение 3 часов. После выпаривания растворителя добавляли воду (7 мл) и водный раствор NaOH (1,0 моль/л, 1,5 мл)</p> | <p>Все реакции проводили в реакторе на предварительно нагретой бане (60 – 100°C), с обратным холодильником, при постоянном перемешивании 600 об/мин. ЭГ (0,05-0,15 моль/л) и катализатор (молярное соотношение катализатор/ЭГ = 0 -0,04) смешивали в 2,5 мл дистиллированной воды, а затем</p> | <p>1. Катализатор [Cp*Rh(bpyum)]Cl₂: Конверсия ЭГ = 35.2% Селективность по ГК - 10.2% 2. Катализатор [Cp*Ir(bpyum)]Cl₂: Конверсия ЭГ - 38.3% Селективность по ГК - 23.4%</p> | [22] |

| | | | | | |
|--|--------------|---|---|--|------|
| | | <p>и перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. После вакуумно-ротационного выпаривания остаток растворителя экстрагировали дихлорметаном (25 мл) и отфильтровывали через стеклянный фильтр. Был получен осадок катализатора желтого цвета. Конечный выход составлял около 78%.</p> <p>2. Синтез $[\text{IrCr}(\text{bpy})]\text{Cl}_2$ и $[\text{RhCr}(\text{bpy})]\text{Cl}_2$. $[\text{Cr} \cdot \text{MCl}_2]_2$ (M=Rh, Ir) (0,20 ммоль), 2 экв. 2, 2'-бипиридин (bpy) (0,40 ммоль) и метанол (15 мл) добавляли в круглодонную колбу. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 часов. После вакуумно-ротационного выпаривания остаток растворителя экстрагировали хлороформом (20 мл) и отфильтровывали через стеклянный фильтр. Был получен катионный осадок $[\text{Cr} \cdot \text{RhCl}(\text{bpy})]^+$ или $[\text{Cr} \cdot \text{IrCl}(\text{bpy})]^+$. Конечный выход составлял около 73%.</p> | добавляли NaOH (молярное соотношение NaOH/ЭГ = 0 - 2,0). | <p>3. Катализатор $[\text{Cr}^* \text{Ir}(\text{bpyO})]\text{OH}^-$ Конверсия ЭГ - 69.1 % Селективность по ГК - 52.3%</p> | |
| <p>1% Au/Co₃O₄-C, 1% Au/Co₃O₄-P</p> | Гетерогенный | <p>1. Синтез Co₃O₄ с кубической кристаллической решеткой (Co₃O₄-C). Некоторое количество Co(NO₃)₂·6H₂O растворили в 45 мл этанола для получения 10 ммоль</p> | <p>Реакции окисления проводили в реакторе непрерывного действия объемом 10 мл, при 90°C и постоянном перемешивании 600 об/мин, в атмосфере O₂ 4 МПа, в</p> | <p>1. Катализатор Au/Co₃O₄-C Конверсия ЭГ - 41% Селективность: Метилгликолят - 69%</p> | [23] |

| | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|
| | | <p>суспензии. Затем 10 мл триэтиламина (ТЭА) растворили в 25 мл этанола. Два полученных раствора смешали при интенсивном перемешивании в течение 35 мин. После перемешивания суспензию переносили в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и выдерживали при 160°C в течение 24 часов. Раствор фильтровали и промывали деионизированной водой и этанолом, сушили при 80°C в течение ночи и затем прокачивали при 350°C в течение 3 ч на воздухе.</p> <p>2. Для получения нанопластин Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-P}$) 0,9525 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 80 мл деионизированной воды. Кроме того, при перемешивании добавляли 2 мл ТЭА. После перемешивания в течение 10 минут раствор переносили в автоклав на 100 мл и подвергали реакции при 180°C в течение 20 часов. Осадок отфильтровывали, несколько раз промывали деионизированной водой и этанолом до полного удаления ионов хлора (тест с AgNO_3). Полученный носитель сушили в течение ночи при 80°C, затем</p> | <p>течение 4 ч с использованием 2 мл метанола, 500 мг этиленгликоля и 100 мг катализаторов. По окончании реакции реактор охлаждали до температуры менее 5°C смесью лед-вода и сбрасывали давление.</p> | <p>Диметилноксолат - 16% Гидроксиэтил формиат - 15% 2. Катализатор $\text{Au/Co}_3\text{O}_4\text{-P}$ Конверсия ЭГ - 69% Селективность: Метилгликолят - 87% Диметилноксолат - 6% Гидроксиэтил формиат - 7%</p> | |
|--|--|--|--|--|--|

| | | | | | |
|------------------------------|--------------|--|---|---|------|
| | | <p>прокаливали при 350°C в течение 3 ч на воздухе.</p> <p>3. Нанесение Au на Co₃O₄. Носитель Co₃O₄-C или Co₃O₄-P вносили в 120 мл раствора готовых золь Au. Время нанесения составило 3 ч при комнатной температуре и перемешивании - 800 об/мин. После нанесения образцы промывали водой и этанолом, а затем сушили в течение ночи при 50°C. Конечные продукты прокаливали при 300°C в течение 2 ч в потоке воздуха для удаления всех блокирующих поверхностно-активных веществ. Загрузка Au составила 1,0 масс.%. </p> | | | |
| Pt-Mn/MCM-41, 1,5% Pt/MCM-41 | Гетерогенный | <p>1. Mn-MCM-41 были приготовлены методом легирования <i>in situ</i>. Мольное соотношение используемых реагентов составляло: ТЭОС:ГТАБ:NH₃:H₂O:50 масс.% Mn(NO₃)₂ = 1:0,12:0,6:100:х. Сначала ГТАБ растворяли в смешанном растворе аммиака и деионизированной воды. ТЭОС вместе с Mn(NO₃)₂ медленно по каплям добавляли в вышеуказанный раствор, что приводило к образованию белого геля. Затем гель перемешивали в течение 30 мин и кристаллизовали в течение 52 ч. Полученный</p> | <p>Реакцию окисления ЭГ проводили в реакторе высокого давления объемом 50 мл при 60°C. 0,2 г катализатора добавляли в 25 мл раствора этиленгликоля (0,3 моль/л). Затем реактор четырежды продували O₂, далее давление доводили до 1 МПа O₂.</p> | <p>1. Катализатор PtMn/MCM-41 (In-70) Конверсия ЭГ за 8 ч составила 92,1% Селективность по ГК за 8 ч составила 93,8%</p> <p>2. Катализатор 1,5%Pt/MCM-41 Конверсия ЭГ за 8 ч составила 61,2% Селективность по ГК за 8 ч составила 82,4%</p> | [24] |

| | | | | | |
|--|--|---|--|--|--|
| | | <p>продукт отфильтровывали, сушили (при 90°C, 2 ч) и прокаливали (при 550 °С, 6 ч). Образцы, полученные методом легирования <i>in situ</i>, были обозначены как Mn/MCM-41 (In-38), Mn/MCM-41 (In-70), Mn/MCM-41 (In-200) и Mn/MCM-41 (In-200). В-360), при этом цифры обозначают разное молярное соотношение ТЭОС/50 масс.% Mn(NO₃)₂.</p> <p>2. На носитель MCM-41 методом пропитки по влагоемкости наносили 1,5 масс.% металлической Pt. PtMn/MCM-41 (IM) был приготовлен совместной пропиткой прекурсоров металлов Mn (1,0 масс.%) и Pt (1,5 масс.%). Некоторое количество прекурсора Pt и прекурсора Mn добавляли в деионизированную воду (8 мл) для пропитки носителя MCM-41 (1 г) и выдерживали при комнатной температуре в течение 6 часов. Затем образец сушили (при 90°C, 2 ч) и прокаливали (при 450°C, 3 ч). Все катализаторы восстанавливали 10 об.% газовой смеси H₂ и Ar при 350°C.</p> | | | |
|--|--|---|--|--|--|

На основе критического анализа литературных источников, посвященных синтезу и исследованию различных гетерогенных катализаторов жидкофазного окисления ЭГ было выявлено, что наиболее перспективными каталитическими системами жидкофазного окисления этиленгликоля являются биметаллические катализаторы на основе наночастиц металлов, нанесенных на различные углеродные носители. В литературе достаточно подробно представлены методики синтеза катализаторов, методы исследования их физико-химических и каталитических свойств. В тоже время остается открытым вопрос, связанный с пониманием каталитического действия данных систем, и соответственно с выявлением возможных путей повышения каталитической активности и регуляции селективности процесса жидкофазного окисления ЭГ. В связи с этим данная исследовательская работа будет направлена не только на синтез и исследование физико-химических и каталитических свойств систем на основе биметаллических Pd-Au наночастиц, нанесенных на немодифицированный и модифицированный углеродные материалы, но и на выявление связи между этими свойствами, и соответственно факторов, определяющих каталитическое поведение данных систем. При этом модифицирование углеродных носителей будет использовано как инструмент, позволяющий варьировать физико-химические свойства катализаторов (структурные, текстурные и электронные).

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческий материал «Сибунит» (C_s) и углеродный материал, полученный посредством пиролиза скорлупы кедрового ореха (C_c) были использованы в качестве носителей. $HAuCl_4 \cdot H_2O$, содержащий 48,95% Au и $Na_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$, содержащий 30% Pd были использованы в качестве прекурсоров золота и палладия (Sigma-Aldrich).

Углеродный материал, обозначенный в настоящем исследовании как C_c был получен из скорлупы кедрового ореха на экспериментальной установке стадийного термического преобразования биомассы (двухстадийный аппарат, состоящий из блока быстрого пиролиза с рабочей температурой 600°C и блока паровой активации с рабочей температурой 850 – 900°C; массовое соотношение расхода пара к сырью составляло 1:1), локализованной на базе компании ООО «Роса» (с. Шипуново, Алтайский край, Россия).

2.1 Подготовка носителей и приготовление Pd-Au/ C_s (C_c) катализаторов

2.1.1 Модифицирование Сибунита

Сибунит (C_s) относится к классу пористых углеродных материалов, сочетающих в себе преимущества графита (химическую устойчивость и электропроводность) и активных углей (развитую поверхность пор и высокую сорбционную емкость). Исходным сырьём для синтеза Сибунита служит технический углерод. Производство Сибунита освоено в опытно-промышленном масштабе в экспериментальном производстве Института проблем переработки углеводородов СО РАН (Омск, Россия). В настоящем исследовании Порошок Сибунита, модифицированный и немодифицированный, использовался в качестве носителя для синтеза биметаллических Pd-Au катализаторов.

Модификация Сибунита с помощью HNO_3 или NH_4OH заключалась в следующем: Сибунит (1 г) кипятили в 20 масс.% водных растворах азотной кислоты или гидроксида аммония в течение 1 ч, затем промывали

дистиллированной водой и сушили при 80°C в течение 2 ч. в сушильном шкафу. Полученные носители были обозначены как $C_s\text{-HNO}_3$ и $C_s\text{-NH}_4\text{OH}$.

Модификация Сибунита (C_s) арендиазоний тозилатами заключалась в следующем: Сибунит (C_s) (1 г) диспергировали в 5 мл раствора вода/метанол (4/1) и к раствору добавляли 1 ммоль тозилата 4-аминобензолдиазония ($C_s\text{-NH}_2$), 3 ммоль тозилата 4-карбоксифенилбензолдиазония ($C_s\text{-COOH}$) и 1,5 ммоль 4-бутилфенилбензолдиазония ($C_s\text{-C}_4\text{H}_9$). Смесь обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин, а затем перемешивали в течение 60 мин при $T = 60^\circ\text{C}$. После процесса модификации порошки промывали под действием ультразвука последовательно деионизированной водой, этанолом и метанолом в течение 10 мин и сушили в эксикаторе в течение 3 ч. [25]

2.1.2 Приготовление немодифицированных и модифицированных Pd-Au/ $C_s(C_c)$ катализаторов

Синтез биметаллических Pd-Au катализаторов осуществлялся согласно следующей методике:

На 1 гр. готового катализатора:

1) В колбу, содержащую 125 мл H_2O добавляли 3,2 мг Au из $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 6,8 мг Pd из $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (из расчёта соотношения Pd:Au = 4:1 моль/моль), далее добавляли 0,5 мл 1 мас.% раствора поливинилового спирта (из расчета 0,5 мл раствора ПВС на 1 гр. готового катализатора). Оставили на 5 мин при интенсивном перемешивании.

2) По истечении 5 минут добавляли 3,2 мл 0,1 М раствора NaBH_4 (металл/ $\text{NaBH}_4 = 1/4$ моль/моль), при этом образовался коричневатокрасный золь палладия с золотом. Оставили на 30 мин при интенсивном перемешивании.

3) Далее добавляли 0,99 г носителя (модифицированный и немодифицированный C_s или C_c) и 3 капли H_2SO_4 (для иммобилизации

наночастиц палладия и золота на носителе). Оставили на 2 часа при интенсивном перемешивании.

4) После процедуры нанесения, полученные материалы отфильтровывали на воронке Бюхнера под вакуумом, промывая дистиллированной водой.

5) Далее образцы сушили в атмосфере воздуха при 80°C в течение 2 часов. Затем, сушили еще сутки при комнатной температуре.

В итоге были синтезированы следующие биметаллические катализаторы: 1% Pd-Au/C_s (немодифицированный носитель), 1% Pd-Au/C_s-HNO₃ (носитель модифицирован азотной кислотой), 1% Pd-Au/C_s-NH₄OH (носитель модифицирован аммиаком), 1% Pd-Au/C_s-NH₂ (носитель модифицирован аминогруппами), 1% Pd-Au/C_s-COOH (носитель модифицирован карбоксильными группами), 1% Pd-Au/C_s-C₄H₉ (носитель модифицирован бутильными группами) и 1% Pd-Au/C_c (немодифицированный носитель).

2.2 Физико-химические методы исследования катализаторов

Содержание палладия и золота определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на iCAP 6300 Duo (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) на JEOL JEM-2100F электронном микроскопе (JEOL Ltd., Токио, Япония), оснащенный детектором Oxford INCA X-vision (Oxford Instruments, Абингдон, Оксфордшир, Великобритания). Перед АЭС-ИСП анализом катализаторы растворяли в царской водке, далее вываривали в микроволновой печи, разбавляли и анализировали на спектрометре. ЭДРС анализ осуществлялся одновременно с ПЭМВР (см. ниже).

Рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов и соответствующих носителей осуществлялся методом скользящего пучка на дифрактометре Bruker D8 (Bruker Corporation, Биллерика, Массачусетс, США), с

использованием $\text{CuK}\alpha$ в качестве источника рентгеновского излучения ($\lambda = 0,15406$ нм), диапазон сканирования $2\theta = 10-90^\circ$.

Для исследования текстурных свойств катализаторов и носителей были получены изотермы адсорбции-десорбции азота при -196°C с использованием ASAP 2060 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, Джорджия, США). Удельная площадь поверхности рассчитывалась с использованием уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по изотерме адсорбции при относительных давлениях от 0,005 до 0,25. Распределение пор по размерам было получено с помощью метода Барретта-Джойнера-Халенды (БДХ) (по изотерме десорбции).

Размер наночастиц Pd-Au, нанесенных на модифицированные и немодифицированные углеродные носители, оценивали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с использованием электронного микроскопа JEOL JEM-2100F (JEOL Ltd., Токио, Япония), работающего при 200 кВ. Образцы измельчали до мелкого порошка и обрабатывали ультразвуком в гексане при комнатной температуре. Затем каплю полученной суспензии наносили на медную сетку с углеродным покрытием. Для получения микрофотографий наиболее полно отражающих реальную структуру образцов, проводили тщательный осмотр образцов, после чего проводили сканирование выбранного участка при различных разрешениях. Для каждого образца было зарегистрировано не менее 500 частиц.

Оценку элементного состава и химического/электронного состояния атомов на поверхности исследуемых материалов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием сверхвысоковакуумного фотоэлектронного спектрометра Thermo Scientific K-Alpha Nexsa. Для возбуждения монохроматизированного рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с анодом Al (1486,74 эВ). Запись обзорных спектров и спектров высокого разрешения отдельных

элементов проводили при pass energy 200 и 50 эВ с шагом 1 и 0,1 эВ, соответственно. Эффект “подзарядки” (при его наличии) был скорректирован с использованием пика C1s (энергия связи 284,8 эВ). Обработку полученных спектров проводили с использованием Avantage Thermo Fisher и CasaXPS software.

2.3 Исследование каталитических свойств немодифицированных и модифицированных Pd-Au/C_s(C_c) материалов

Активность катализатора в жидкофазном окислении ЭГ исследовали согласно следующей методике: сначала готовили раствор этиленгликоля в воде (20 мл ЭГ на 140 мл H₂O), затем сразу отбирали нулевую пробу. Только после этого засыпали щелочь (6,4 г NaOH) и добавляли катализатор (120 мг, соотношение ЭГ/Pd(Au) = 64000 моль/моль). Реакционную смесь нагревали до 60°C и при постоянном перемешивании (600 об/мин) барботировали ее кислородом с расходом 100 мл/мин. Для контроля за ходом реакции из реакционной среды отбирались пробы через 15 мин, 30 мин, 1 час, 2 часа, 3 часа, 5 часов. Пробы центрифугировали и из каждой отбирали по 800 мкл. Затем этот объем нейтрализовали 800 мкл 0,5 М H₂SO₄. Из этой пробы перед анализом ВЭЖХ отбирали 800 мкл и доводили до метки деионизированной водой в колбе на 10 мл. Итоговое разбавление пробы составляло 1:25.

Анализ реакционного раствора (этиленгликоль и продукты его окисления) проводили методом ВЭЖХ с использованием жидкофазного хроматографа Agilent 1260 Infinity и 0,01 М раствора серной кислоты в качестве элюента. Длина волны на УФ детекторе составила 210 нм. Параметры рефрактометра: диапазон индекса преломления от 1,00 до 1,75 RIU; диапазон измерений +/- 600x10⁻⁶ RIU; диапазон температурного контроля оптики от 5°C выше комнатной до 55°C; рабочий диапазон pH от 2,3 до 9,5. Колонка: «Agilent MetaCarb H Plus» 300·7 мм. Объем пробы 20 мкл, температура анализа: 35°C, давление в колонке – 60 бар, скорость потока

элюента – 0,3 мл/мин. Разбавление раствора этиленгликоля и продуктов его окисления перед анализом составляло 1:25 в 0,01 М растворе серной кислоты.

Калибровку прибора проводили с использованием стандартов этиленгликоля, гликолевой кислоты, глиоксаля, метилглиоксаля, ацетальдегида, щавелевой кислоты, муравьиной кислоты, формальдегида, бутанола-1.

Конверсия этиленгликоля (1), селективность (2) по продуктам жидкофазного окисления (гликолевая кислота, глиоксаль, метилглиоксаль, ацетальдегид, щавелевая кислота, муравьиная кислота, формальдегид, бутанол-1) и TOF (3) рассчитывались согласно следующим уравнениям:

$$\text{Конверсия}_{\text{ЭГ}} = \frac{C_{\text{нач}}(\text{ЭГ}) - C_{\text{кон}}(\text{ЭГ})}{C_{\text{нач}}(\text{ЭГ})} \cdot 100\% \quad (1)$$

где $C_{\text{нач}}$ – концентрация ЭГ в начальный период времени (моль/л), $C_{\text{кон}}$ – концентрация ЭГ через 5 ч после начала реакции (моль/л).

$$\text{Селективность}(\%) = \frac{C(\text{продукт реакции})}{\sum C(\text{продукты реакции})} \cdot 100\% \quad (2)$$

где $C(\text{продукт реакции})$ – концентрация одного из продуктов реакции (моль/л), $\sum C(\text{продукты реакции})$ – сумма всех продуктов реакции (моль/л).

$$\text{TOF} (\text{ч}^{-1}) = \frac{n_0(\text{ЭГ}) - n_{0,25}(\text{ЭГ})}{(n(\text{Pd}) + n(\text{Au})) \cdot t \cdot D} \quad (3)$$

где $n_0(\text{ЭГ})$ – количество вещества этиленгликоля в начальный период времени, т.е. $t = 0$ ч (моль), $n_{0,25}(\text{ЭГ})$ – количество вещества этиленгликоля через 0,25 часа после начала реакции, т.е. $t = 0,25$ ч (моль), $n(\text{Pd})$ – количество вещества палладия в катализаторе (моль), $n(\text{Au})$ – количество вещества золота в катализаторе (моль), t – время равное 0,25 ч, D – дисперсность катализатора.

Дисперсность катализатора рассчитывается по формуле (4):

$$D = \frac{1}{d_{\text{cp}}} \quad (4)$$

где d_{cp} – средний диаметр биметаллических наночастиц Pd-Au (нм).

Отдельно следует отметить, что вышеописанная аналитическая методика была выявлена в ходе поиска, анализа и апробирования, ряда представленных в литературе методик анализа ЭГ и веществ (гликолевой кислоты, глиоксаля, метилглиоксаля, ацетальдегида, щавелевой кислоты, муравьиной кислоты, формальдегида, бутанола-1), являющихся в данном исследовании продуктами его окисления. Подробнее эти методики будут рассмотрены далее в Главе 3.

Синтез Pd-Au катализаторов, нанесенных на углеродные носители, немодифицированные и модифицированные, модификация Сибунита HNO_3 или NH_4OH , а также исследование каталитических свойств полученных материалов в реакции жидкофазного окисления ЭГ в мягких условиях проведены в Исследовательской школе химических и биомедицинских технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета под руководством д.х.н., профессора Пестрякова А. Н.

Модифицирование Сибунита арендиазоний тозилатами выполнено Свиридовой Е. В., м.н.с. Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Исследовательского Томского политехнического университета.

Содержание палладия и золота определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на базе Центра коллективного пользования «Физико-химических методов анализа» под руководством к.х.н. Моисеевой Е. С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов и соответствующих носителей проводился в Институте химии нефти СО РАН под руководством д.х.н., профессора Восмерикова А.В.

Изотермы адсорбции-десорбции азота при -196°C получены в LAQV-REQUIMTE, Department of Chemistry, NOVA School of Science and Technology, Universidade NOVA de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal.

Морфологию образцов, размер и распределение наночастиц Pd-Au оценивали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого

разрешения (ПЭМВР) и содержание золота определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) на базе ИНОЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета под руководством д.т.н., профессора Хасанова О. Л.

Оценку элементного состава и химического/электронного состояния атомов на поверхности исследуемых материалов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в центральной лаборатории Национального исследовательского Томского политехнического университета (Аналитический центр) под руководством к.х.н., с.н.с. Колобовой Е. Н.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Аналитические методы и методики определения состава реакционного раствора (этиленгликоль и продукты его окисления)

В настоящее время в мировой практике наиболее специфичным методом определения концентрации ЭГ в различных объектах считается газовая хроматография, позволяющая сочетать качественное и количественное определение вещества. Однако, вследствие высокой полярности и низкой летучести ЭГ (температура кипения 197,6 °С) проявляет адсорбционные свойства, которые при анализе разбавленных растворов приводят к резкому ухудшению его хроматографических характеристик. Кроме этого, типовые системы детектирования газовых хроматографов (пламенно-ионизационный детектор и детектор по теплопроводности) обладают низкой чувствительностью к диолам, для которых характерна несимметричная и размытая форма пиков на большинстве широко применяемых колонок [26]. Таким образом, упомянутые особенности ЭГ приводят к определенным трудностям при его анализе методом ГХ.

Для выявления наиболее подходящего для наших целей метода анализа этиленгликоля было протестировано шесть методик анализа ЭГ методом ГХ, описанных в литературе. [7,27-32]

Первая методика газохроматографического анализа этиленгликоля заключалась в следующем: концентрацию этиленгликоля определяли на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 (Рисунок 3) с использованием капиллярной колонки SolGel-WAX (30 м*0,32 мм*0,50 мкм) SGE 054797 для анализа сильнополярных соединений. Концентрация раствора этиленгликоля в ацетонитриле составила 0,3 М. Объем пробы: 1 мкл, температурный режим: $T_{\text{испарителя}} = 240\text{ °С}$; $T_{\text{детектора}} = 240\text{ °С}$; $T_{\text{термостата}} = 60 - 220\text{ °С}$, нагрев: 4-6 °С/мин, расход газа-носителя (гелий): 0.1177 Мпа, время анализа: 30-40 мин. Детектор ПИД.



Рисунок 3 – Газовый хроматограф Хромос GX-1000

Данная методика оказалась не пригодна для анализа ЭГ, вследствие накапливания ЭГ в колонке.

Второй метод – дериватизация этиленгликоля фенилбороновой кислотой [27]. Схема реакции представлена на рисунке 4. Анализ проводился на том же оборудовании, что и в первой методике. Концентрация раствора этиленгликоля в воде составила 2,2 М. Соотношение этиленгликоль:фенилбороновая кислота=1:1. Объем пробы: 1 мкл, температурный режим: $T_{\text{испарителя}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{детектора}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{термостата}} = 40 - 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, нагрев: $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, расход газа-носителя (гелий): 0.1177 Мпа, время анализа: 15-20 мин. Детектор ПИД. В ходе осуществления данной методики выяснилось, что этиленгликоль плохо связывается данным дериватирующим агентом, и, соответственно, определение этиленгликоля было затруднено.

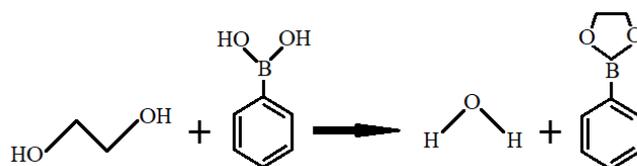


Рисунок 4 – Схема реакции дериватизации этиленгликоля фенилбороновой кислотой

Авторами [28] была предложена методика определения ЭГ на колонках с рядом неполярных пористых полимеров. Наилучшие результаты были получены при использовании колонки с сорбентом Separon BD. Однако хроматографические колонки с данным сорбентом больше не производятся. В тоже время в работе [29] в результате сравнения констант Мак-Рейнольдса показано, что полимерный сорбент Separon BD (сополимер дивинилбензола и бутилметакрилата) по хроматографической полярности практически эквивалентен стандартным неполярным полидиметилсилоксановым неподвижным фазам. На основании этих исследований было решено модифицировать первый метод путем замещения полярной капиллярной колонки - SolGel-WAX (30 м*0,32 мм*0,50 мкм) SGE 054797 на неполярную колонку – HP-1 (100% диметилполисилоксан). Методика была аналогична первой. Однако на хроматограмме не было выявлено каких-либо пиков.

Четвертая методика определения этиленгликоля была основана на связывании этиленгликоля дихлорметаном в присутствии метанола и внутреннего стандарта - гексанола [30]. Соотношение дихлорметан:метанол=7:3. Соотношение дериватирующей смеси с раствором этиленгликоля 1:1. Объем пробы: 1 мкл, температурный режим: $T_{\text{испарителя}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{детектора}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{термостата}} = 50 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, изотерма $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ выдерживалась 5 мин, затем шел нагрев $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ изотерма выдерживалась 2 мин, расход газа-носителя (гелий): 0.28 Мпа, время анализа: 17 мин. Детектор ПИД. В данной методике также наблюдалось накопление этиленгликоля в колонке.

Пятая методика предполагала использование в качестве дериватирующего агента уксусный ангидрид в соотношении этиленгликоль:уксусная кислота=1:2 [31]. При этом водный раствор этиленгликоля растворяли в ацетонитриле, с последующим выпариванием ацетонитрила для удаления воды: как показала практика и подтвердили

расчеты по модели процесса открытого испарения для полного удаления воды из 1 мл пробы достаточно добавить десятикратный объем ацетонитрила и упаривать его в сушильном шкафу при температурах 60-70°C до первоначального объема 1 мл. Как и в случае экстракции, результат процедуры получается лучше, если удаление воды производить двумя одинаковыми порциями ацетонитрила по 5 мл каждая. Полученный раствор можно затем сконцентрировать дополнительным упариванием до 200-500 мкл и после этого провести дериватизацию. В качестве дериватирующего агента был использован уксусный ангидрид в присутствии примеси серной кислоты: $(\text{CH}_2\text{OH})_2 + 2\text{Ac}_2\text{O} = (\text{CH}_2\text{OAc})_2 + 2\text{AcOH}$. При дериватизации этиленгликоля уксусным ангидридом получается диметилдиацетат и уксусная кислота. Объем пробы: 1 мкл, температурный режим: $T_{\text{испарителя}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{детектора}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{термостата}} = 80 - 210\text{ }^\circ\text{C}$, нагрев: 6 °C/мин, расход газа-носителя (гелий): 0.1177 Мпа, время анализа: 30 мин. Детектор ПИД. В данном случае при нагревании этиленгликоля с ацетонитрилом получался белый хлопьевидный осадок, при последующем центрифугировании и отделении которого этиленгликоля в пробе не было обнаружено.

Шестая методика [32] предусматривала анализ этиленгликоля в воде. Объем пробы: 1 мкл, температурный режим: $T_{\text{испарителя}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{детектора}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{термостата}} = 140$ (9 мин) – 170 °C (5 мин), нагрев: 20 °C/мин, расход газа-носителя (гелий): 0.1177 Мпа, время анализа: 15-20 мин. Детектор ПИД. При реализации данной методики возникли проблемы с разметкой пика ЭГ, в связи с тем, что перед пиком ЭГ наблюдался интенсивный инверсивный пик. Кроме этого, при анализе разбавленных растворов ЭГ, наблюдалось накапливание последнего в колонке. Последняя проблема была решена посредством двухкратной продувки колонки газом-носителем после каждого анализа водного раствора ЭГ.

Помимо газовой хроматографии, анализ диолов проводят, также с использованием ВЭЖХ. Однако, по предварительным результатам, было

выдвинуто предположение, что метод ВЭЖХ (при использованных на тот момент параметрах анализа) не подходит для идентификации ЭГ и дальнейшие исследования были направлены на поиск ГХ метода анализа. В тоже время как показано выше ни одна из пяти протестированных методик ГХ анализа не дает возможности достоверного количественного определения ЭГ. В силу этого был продолжен поиск подходящего метода количественного анализа ЭГ. В результате проведенного поиска и анализа литературных источников была найдена методика [7], предполагающая анализ этиленгликоля на ВЭЖХ «Agilent 1260 Infinity» (Рисунок 4) в 0,01 М растворе серной кислоты в качестве элюента. Параметры анализа указаны в разделе 2.3.



Рисунок 5 – Жидкостный хроматограф «Agilent 1260 Infinity»

При использовании данной методики удалось получить воспроизводимые пики этиленгликоля на рефрактометрическом детекторе. Время выхода пика ЭГ на рефрактометре составило 35 мин.

Последний метод оказался наиболее воспроизводимым среди остальных, поэтому на данном этапе было решено использовать его в качестве

аналитического метода контроля состава реакционной смеси, далее была проведена калибровка прибора по веществам: этиленгликоль, глиоксаль, метилглиоксаль, гликолевая кислота, муравьиная кислота, ацетальдегид, 1-бутанол, щавелевая кислота, формальдегид. В приложении II представлены калибровочные кривые всех вышеперечисленных веществ. Также, в ходе калибровки, были получены времена удержания этиленгликоля и продуктов его окисления. Эти данные приведены в Таблице 2.

Таблица 2 Сводная таблица времен выхода веществ

| Вещество | Среднее время выхода RID | Среднее время выхода УФ |
|--------------------|--------------------------|-------------------------|
| этиленгликоль | 35 | - |
| глиоксаль | 22,9 | 21,7 |
| метилглиоксаль | 27,0 | 26,6 |
| гликолевая кислота | 28,3 | 27,9 |
| ацетальдегид | 38,4 | 38,9 |
| щавелевая кислота | 14,4 | 14,0 |
| муравьиная кислота | 31,6 | 31,2 |
| формальдегид | 30,0 | - |
| бутанол-1 | 74,5 | - |

Как видно из представленных выше данных, большая часть веществ определяется как на рефрактометрическом детекторе, так и на УФ-детекторе. Однако этиленгликоль, формальдегид и бутанол-1 были обнаружены в смеси только при использовании RID детектора. В тоже время чувствительность УФ детектора по муравьиной кислоте и щавелевой кислоте выше, соответственно

для корректного определения концентраций субстрата и продуктов реакции разработанная методика предполагает использование одновременно двух детекторов (УФ и RID).

3.2 Исследование каталитических свойств немодифицированных и модифицированных Pd-Au/C_s(C_c) материалов в реакции жидкофазного окисления этиленгликоля

Каталитическое поведение материалов 1% Pd-Au/C_s, 1% Pd-Au/C_s-HNO₃, 1% Pd-Au/C_s-NH₄OH, 1% Pd-Au/C_s-COOH, 1% Pd-Au/C_s-C₄H₉ и 1% Pd-Au/C_s оценивали в реакции жидкофазного окисления ЭГ кислородом (100 мл/мин) при T = 60°C в водно-щелочном растворе (Таблица 3, Рисунок 7). Для сравнения окисление ЭГ было также проведено без участия катализатора.

На основе представленных данных (Таблица 3, Рисунок 7) можно заключить, что основным продуктом реакции жидкофазного окисления ЭГ на исследуемых катализаторах является гликолевая кислота. Побочными продуктами являются муравьиная и щавелевая кислоты. Побочные продукты появляются в реакционной смеси уже на 15 минутах с момента начала реакции. Концентрации побочных продуктов довольно малы в сравнении с концентрацией основного продукта реакции – гликолевой кислоты.

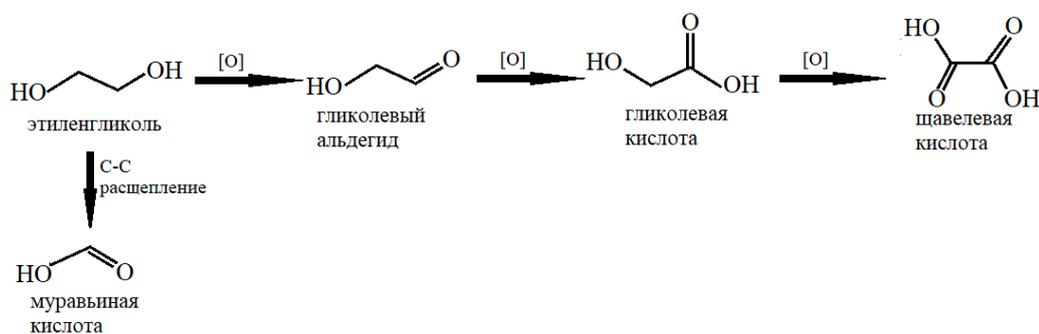


Рисунок 6 Схема окисления этиленгликоля

Конверсия ЭГ за 5 ч для исследуемых катализаторов составила 17 – 37%. По показателям конверсии этиленгликоля, TOF, а также селективности по гликолевой кислоте и побочным продуктам реакции самым эффективным катализатором на данный момент является 1% Pd-Au/C-HNO₃. Однако, принимая во внимания источник и особенности получения углеродного материала, обозначенного как C_c (отход производства синтез-газа, посредством пиролиза скорлупы кедрового ореха), можно сказать, что он является перспективным носителем для синтеза каталитических систем жидкофазного окисления ЭГ, не уступающих по каталитическим характеристикам катализаторам в качестве носителя для которых выступает коммерческий углеродный материал (Сибунит). Отдельно стоит отметить, что при использовании в качестве носителя углеродного материала, полученного из скорлупы кедрового ореха, исключается стадия модифицирования (функционализация) носителя.

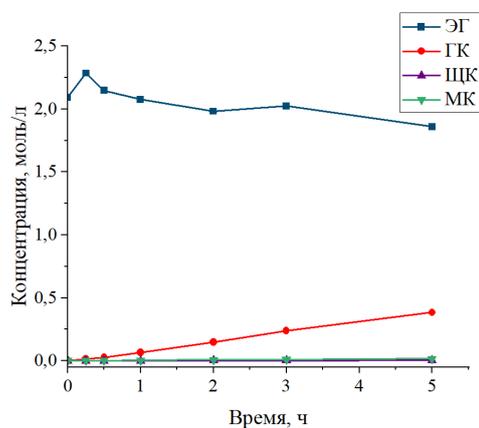
Максимальная конверсия этиленгликоля в ходе холостого эксперимента составила 9%, основными продуктами реакции были гликолевая и муравьиная кислоты, с селективностью 33 и 67 %, соответственно (Таблица 3, Рисунок 7).

Таблица 3 – Окисление этиленгликоля кислородом на 1% Pd-Au/C катализаторах

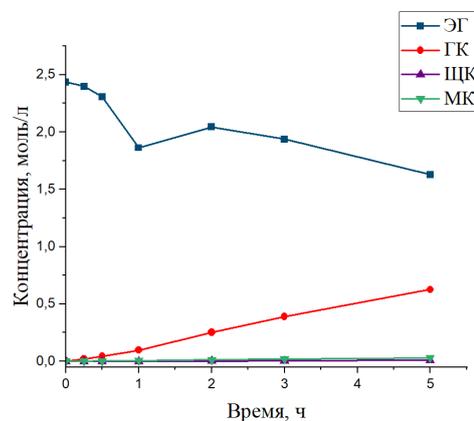
| Катализатор ¹ | X, % | TOF ⁶ , ч ⁻¹ | S _{ГК} , % | S _{ШК} , % | S _{МК} , % | S _{глиоксаль} , % |
|---|------|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|
| Без катализатора | 9 | - | 33 | - | 67 | - |
| 1% Pd-Au/C _s | 19 | 3764 | 95 | 1 | 4 | - |
| 1% Pd-Au/C _c | 33 | 2679 | 94 | 1 | 5 | - |
| 1% Pd-Au/C _s -HNO ₃ | 37 | 20435 | 94 | 2 | 4 | - |
| 1% Pd-Au/C _s -COOH | 24 | 2808 | 91 | 1 | 8 | - |
| 1% Pd-Au/C _s -NH ₄ OH | 20 | 7500 | 95 | 1 | 4 | - |
| 1% Pd-Au/C _s - C ₄ H ₉ | 17 | 2035 | 94 | 1 | 5 | - |
| 1% Pt-Fe/CeO ₂ ^a [21] | 100 | 61928 | 62 | 9 | 8 | - |
| Au-Pd/C [18] | 10 | - | 100 | - | - | - |

| | | | | | | |
|------------------------------|----|---|---|---|---|-----|
| Au(Ag)/оксид графена [20] | 47 | - | - | - | - | 100 |
|------------------------------|----|---|---|---|---|-----|

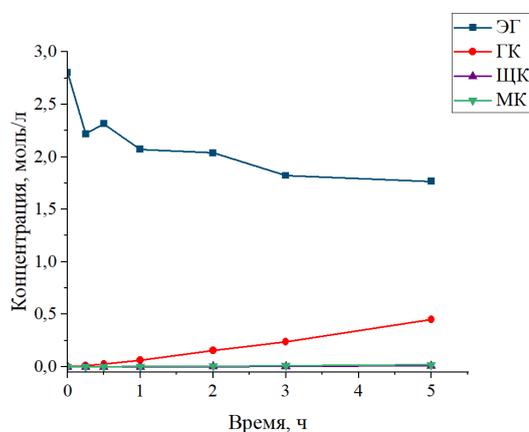
¹X – конверсия этиленгликоля за 5 ч, $S_{ГК}$, $S_{ЩК}$, $S_{МК}$ и $S_{глиоксаль}$ – селективность по отношению к гликолевой, щавелевой, муравьиной кислотам и глиоксалью за 5 ч, соответственно. ^aРезультаты представлены после 4 ч. ^bTOF рассчитано согласно уравнению (3), представленному в разделе 2.3. Экспериментальные условия: 2,2 М водного ЭГ, 6,4 г NaOH, 120 мг катализатора или без него, температура процесса 60°C, расход кислорода 100 мл/мин, перемешивание 600 об/мин. Маркировка носителей обозначает: коммерческий углеродный материал Сибунит – C_s , модифицированный азотной кислотой – $C_s\text{-HNO}_3$, гидроксидом аммония – $C_s\text{-NH}_4\text{OH}$, карбоксифенилбензолдиазония тозилатом – $C_s\text{-COOH}$, 4-бутилфенилбензолдиазония тозилатом – $C_s\text{-C}_4\text{H}_9$ и углеродный носитель, полученный пиролизом скорлупы кедрового ореха – C_c .



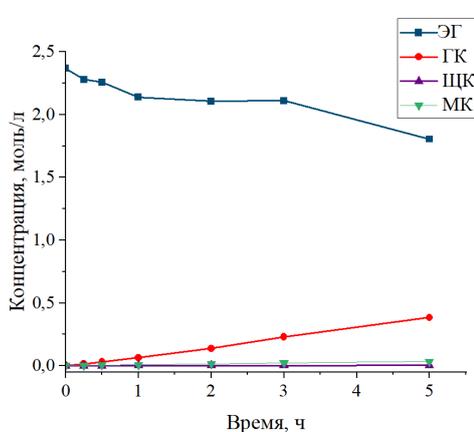
а)



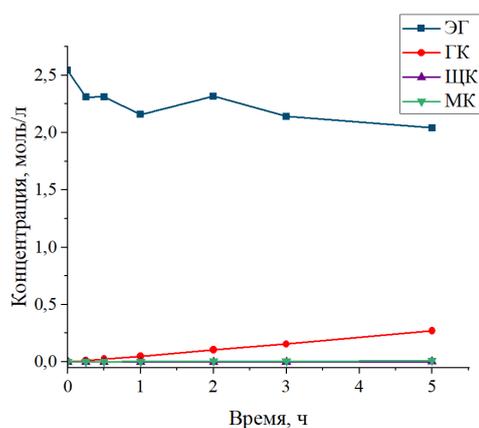
б)



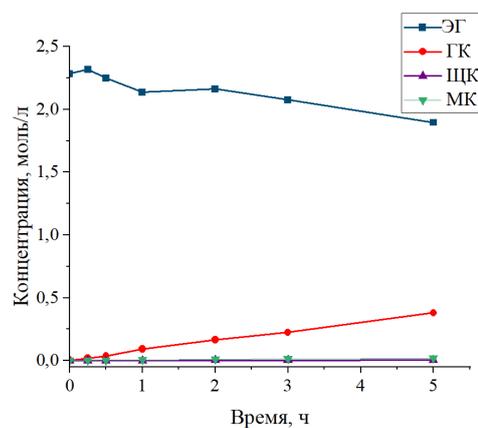
в)



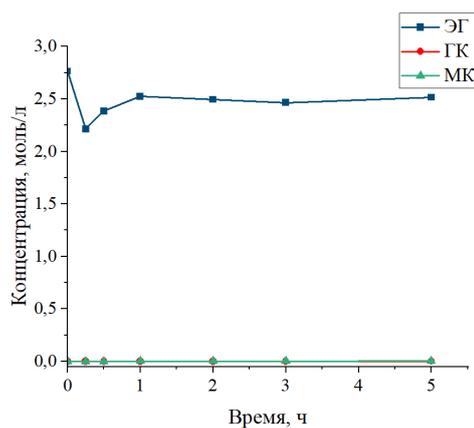
г)



д)



е)



ж)

Рисунок 7 – Кинетика окисления этиленгликоля на биметаллических катализаторах: а) 1% Pd-Au/C_s, б) 1% Pd-Au/C_s, в) 1% Pd-Au/C_s-HNO₃, г) 1% Pd-Au/C_s-COOH, д) 1% Pd-Au/C_s-NH₄OH, е) 1% Pd-Au/C_s-C₄H₉ и ж) без катализатора. Экспериментальные условия: 2,2 М водного ЭГ, 6,4 г NaOH, 120 мг катализатора или без него, температура процесса 60°C, расход кислорода 100 мл/мин, перемешивание 600 об/мин.

3.3 Исследование структурных, текстурных и электронных свойств немодифицированных и модифицированных Pd-Au/C_s(C_c) катализаторов

3.3.1 Определение содержания Pd и Au в катализаторах

Элементный анализ образцов, в которых использовался в качестве носителя Сибунит, показал, что содержание Pd и Au в немодифицированном

и модифицированных бутильными и карбоксильными группами образцах было близко к номинальному значению (Таблица 4). При этом осаждение Pd и Au на C_s-HNO_3 и C_s-NH_4OH носители было неполным, а именно на 24% меньше номинального значения. Вероятно, это может быть связано с изменением точки нулевого заряда (PZC) из-за модификации Сибунита аммиаком и азотной кислотой, что в итоге привело к неполному осаждению биметаллического коллоида. Элементный анализ образца Pd-Au/ C_c , в котором использовался в качестве носителя C_c , показал, что содержание Pd и Au было близко к номинальному значению (Таблица 4).

Таблица 4 Аналитическое содержание Pd и Au в биметаллических катализаторах

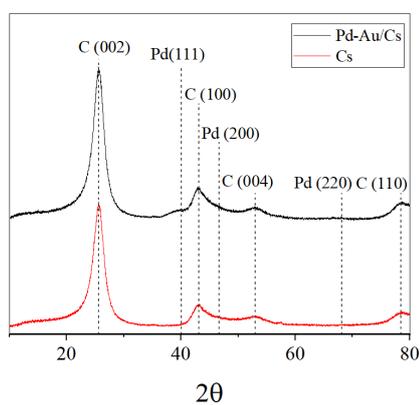
| Катализатор | Содержание элемента, масс. % | |
|---------------------|------------------------------|-------|
| | Pd | Au |
| Pd-Au/ C_s | 0,73 | 0,32* |
| Pd-Au/ C_c | 0,69 | 0,27* |
| Pd-Au/ C_s-HNO_3 | 0,57 | 0,19 |
| Pd-Au/ C_s-NH_4OH | 0,56 | 0,20 |
| Pd-Au/ C_s-COOH | 0,63 | 0,36* |
| Pd-Au/ $C_s-C_4H_9$ | 0,58 | 0,42* |

*данные получены при помощи ЭДРС

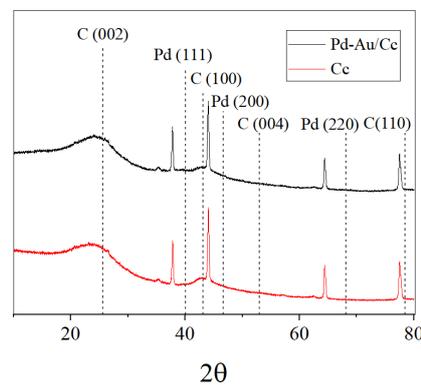
3.3.2 Изучение фазового состава Pd-Au/ $C_s(C_c)$ катализаторов

Для изучения фазового состава исследуемых каталитических систем Pd-Au/ C_s , Pd-Au/ C_c , Pd-Au/ C_s-HNO_3 , Pd-Au/ C_s-NH_4OH , Pd-Au/ C_s-COOH , Pd-Au/ $C_s-C_4H_9$ и соответствующих носителей был использован метод РФА

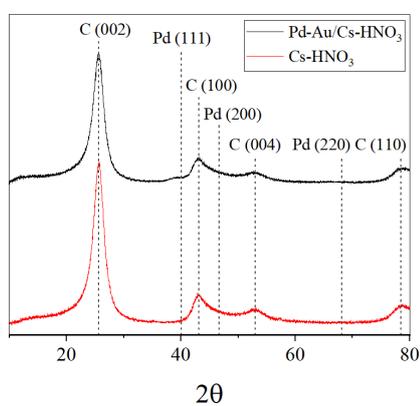
(Рисунок 8). Анализ спектров показал отсутствие рефлексов, характерных для палладия и золота для всех исследуемых образцов. Отсутствие рефлексов на рентгенограммах образцов, вероятно, является следствием малого размера частиц палладия и золота в исследуемых системах, меньше 3-4 нм (меньше порога чувствительности метода РФА), или их рентгеоаморфной структуры. Рефлексы, принадлежащие носителю ($2\theta = 25,7, 44,3$) соответствуют графиту с гексагональной решеткой, что согласуется с литературными данными. [33,34,35] В дальнейшем для подтверждения выдвинутого предположения о размере биметаллических Pd-Au наночастиц будут представлены данные ПЭМВР.



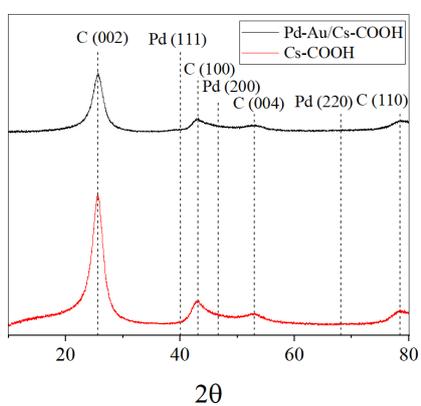
а)



б)



в)



г)

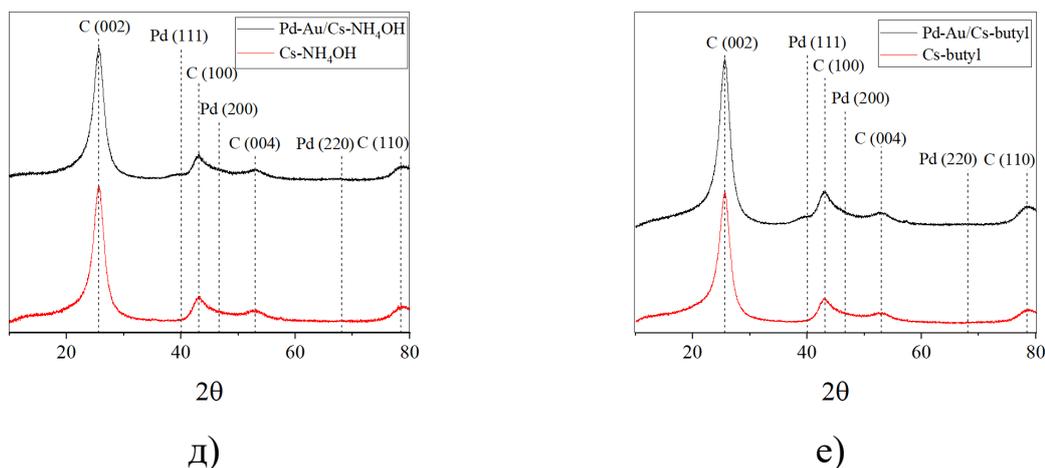


Рисунок 8 Рентгенограммы носителей а) C_s , б) C_c , в) C_s-HNO_3 , г) C_s-COOH , д) C_s-NH_4OH , е) $C_s-C_4H_9$ и соответствующих катализаторов а) Pd-Au/ C_s , б) Pd-Au/ C_c , в) Pd-Au/ C_s-HNO_3 , г) Pd-Au/ C_s-COOH , д) Pd-Au/ C_s-NH_4OH , е) Pd-Au/ $C_s-C_4H_9$

3.3.3 Изучение текстурных свойств Pd-Au/ $C_s(C_c)$ катализаторов

Согласно данным, представленным в Таблице 5, удельная площадь поверхности ($S_{ВЕТ}$) исходного углеродного материала (Сибунита) увеличилась на 17% и 13% в результате модификации HNO_3 и NH_4OH (Таблица 5, п/п 3,4), в тоже время модифицирование Сибунита бутильными и карбоксильными группами приводит к снижению $S_{ВЕТ}$ на 12% и 26%, соответственно (Таблица 5, п/п 5,6). Увеличение $S_{ВЕТ}$ для носителей C_s-HNO_3 и C_s-NH_4OH по сравнению с исходным Сибунитом, вероятнее всего, обусловлено удалением аморфной фазы или образованием дополнительных дефектов на Сибуните в ходе модифицирования. При этом снижение $S_{ВЕТ}$ после модифицирования исходного носителя (Сибунита) бутильными и карбоксильными группами, говорит о блокировании части исходной поверхности. Принимая во внимание, что среднее сечение молекулы азота равно 3,2 Å, можно выдвинуть предположение о том, что наличие функциональных групп на входе в пору будет препятствовать заполнению пор газом. При этом, наиболее выражено такой эффект будет наблюдаться для пор диаметром менее 2 нм. Удельная

поверхность углеродного материала, полученного посредством пиролиза скорлупы кедрового ореха составляет 836 м²/г.

Для большинства из исследуемых катализаторов $S_{\text{ВЕТ}}$ увеличивается после нанесения биметаллической Pd-Au системы (Таблица 5, п/п 7,11,12), за исключением образцов модифицированных HNO_3 и NH_4OH (Таблица 5, п/п 10,11), для которых не наблюдается существенных изменений по сравнению с соответствующими носителями ($\text{C}_s\text{-HNO}_3$ и $\text{C}_s\text{-NH}_4\text{OH}$) и образца Pd-Au/ C_s , для которого наблюдается существенное уменьшение $S_{\text{ВЕТ}}$ (в 1,7 раз) по сравнению с соответствующим носителем (C_s). Одной из причин увеличения $S_{\text{ВЕТ}}$ для катализаторов может быть равномерное распределение и малый размер биметаллических Pd-Au наночастиц, которые могут выступать как дополнительные центры адсорбции азота. Кроме этого, причиной изменения текстурных свойств может служить образование дополнительных дефектов на Сибуните под действием H_2SO_4 , добавляемой во время синтеза катализаторов для иммобилизации наночастиц металлов на носитель. Уменьшение $S_{\text{ВЕТ}}$ для Pd-Au/ C_s может быть связано с блокировкой пор носителя НЧ Pd-Au, вследствие малой величины пор (3,68 нм), соотносимой с размером данных НЧ.

Значения среднего размера и объема пор для катализаторов и соответствующих носителей варьируются в пределах 3,8 - 8,2 нм и 0,11 - 0,62 см³/г, соответственно (Таблица 5, п/п 1-12).

Изотермы N_2 для всех изученных углеродных материалов относятся к типу II с гистерезисом типа H3, что указывает на адсорбцию в многослойных материалах, таких как мезопористые материалы с порами щелевидной формы.

Таблица 5 Текстурные свойства носителей и соответствующих катализаторов

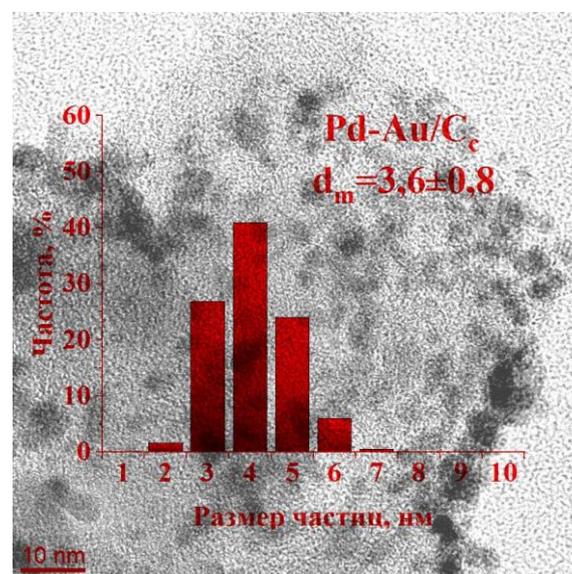
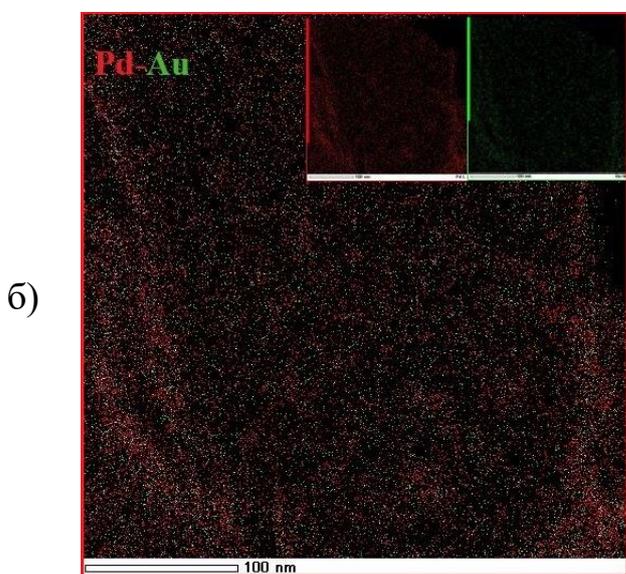
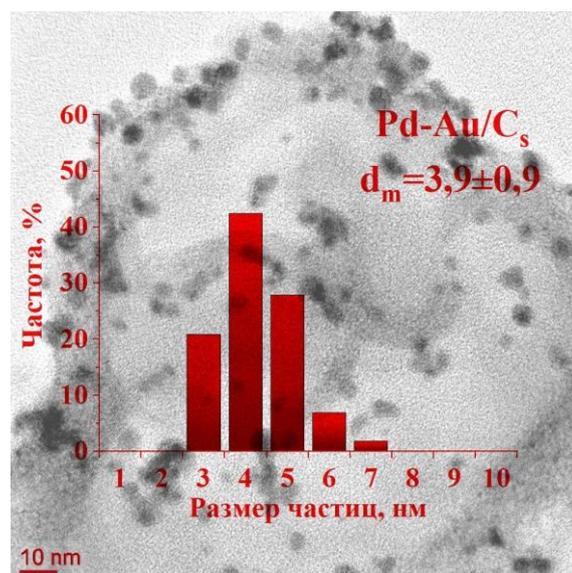
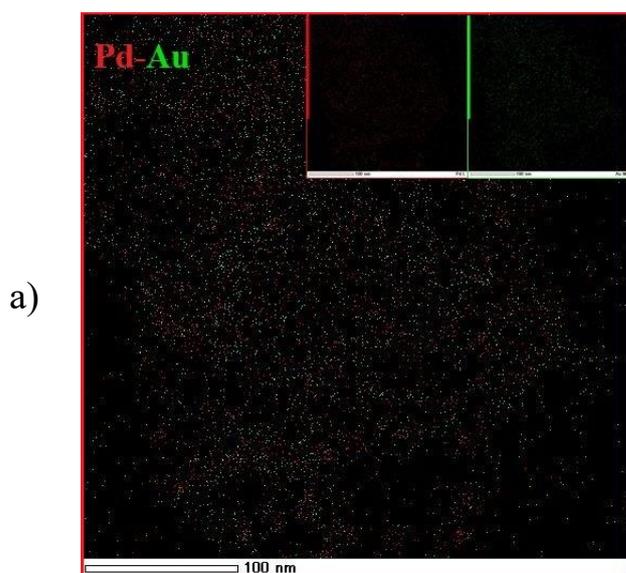
| п/п | Наименование катализатора | Удельная площадь поверхности, м ² /г | Объем пор, см ³ /г | Размер пор, нм |
|-----|---|---|-------------------------------|----------------|
| 1 | C _s | 281 | 0,48 | 6,1 |
| 2 | C _c | 836 | 0,11 | 3,8 |
| 3 | C _s -HNO ₃ | 329 | 0,62 | 6,7 |
| 4 | C _s -NH ₄ OH | 318 | 0,58 | 6,4 |
| 5 | C _s -COOH | 209 | 0,45 | 6,8 |
| 6 | C _s -C ₄ H ₉ | 246 | 0,53 | 6,8 |
| 7 | Pd-Au/C _s | 327 | 0,60 | 6,4 |
| 8 | Pd-Au/C _c | 481 | 0,13 | 3,68 |
| 9 | Pd-Au/C _s -HNO ₃ | 313 | 0,58 | 6,5 |
| 10 | Pd-Au/C _s -NH ₄ OH | 331 | 0,62 | 6,5 |
| 11 | Pd-Au/C _s -COOH | 252 | 0,52 | 6,8 |
| 12 | Pd-Au/C _s -C ₄ H ₉ | 258 | 0,52 | 6,4 |

3.3.4 Изучение морфологии катализаторов, оценка размера и распределения нанесенных наночастиц Pd и Au

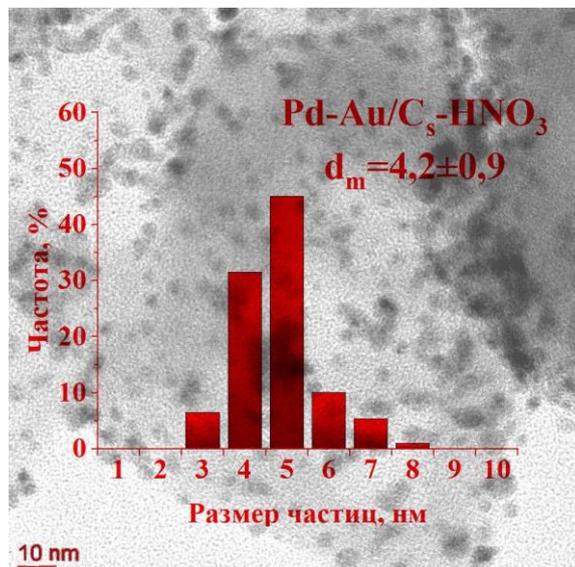
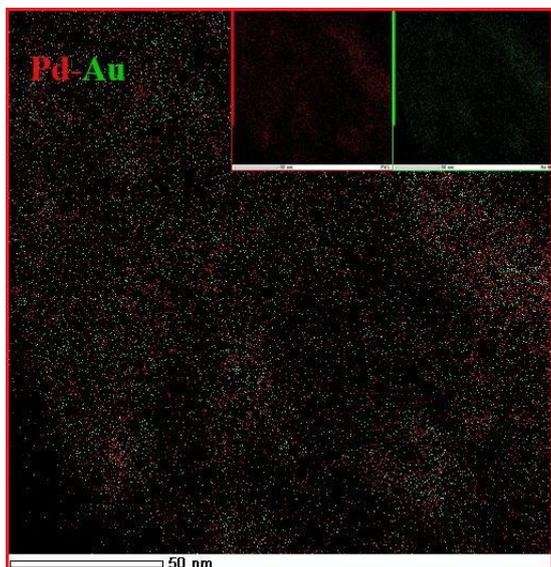
На Рисунке 8 представлено распределение биметаллических частиц Pd-Au, а также соответствующие ПЭМВР изображения и ЭДРС карты. Диапазон распределения наночастиц Pd-Au как на поверхности немодифицированного, так и модифицированного Сибунита примерно одинаковый и составляет от 3 до 10 нм со средним размером частиц. Наименьший средний размер наночастиц был обнаружен на поверхности Pd-Au/C_s-C₄H₉ образца, а именно 3,2 нм. Средний размер биметаллических наночастиц в случае Pd-Au/C_s, Pd-Au/C_c, Pd-Au/C_s-HNO₃, Pd-Au/C_s-NH₄OH и Pd-Au/C_s-COOH катализаторов составил 3,9, 3,6, 4,2, 4,0 и 3,6, соответственно.

Отдельно стоит отметить, что палладий и золото локализованы на поверхности носителей в непосредственной близости друг от друга, это, в

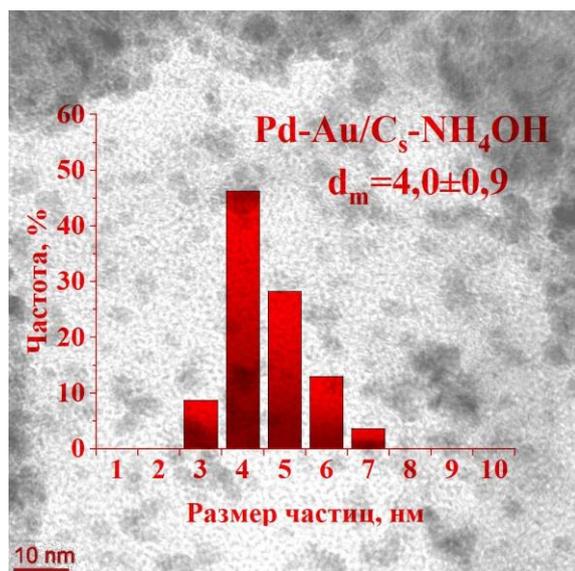
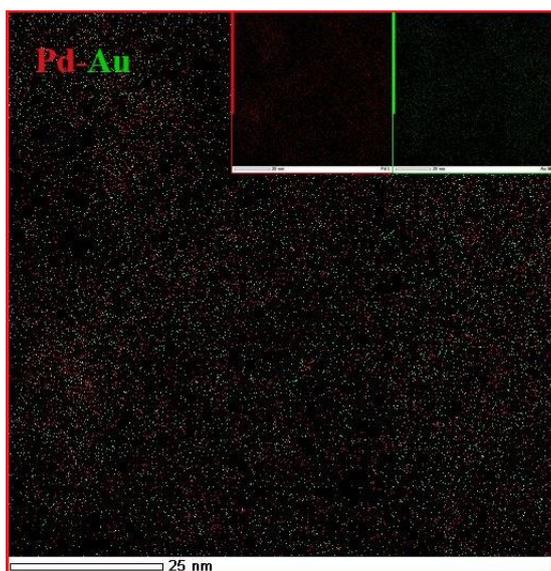
свою очередь, свидетельствует о формировании биметаллических Pd-Au НЧ (Рисунок 9, ЭДРС карты).



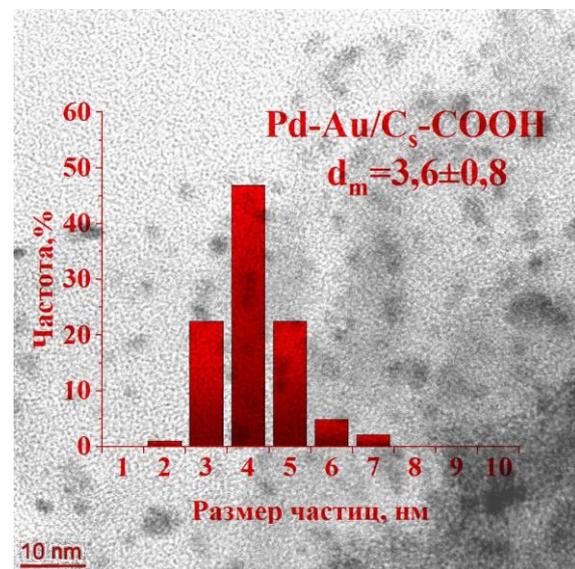
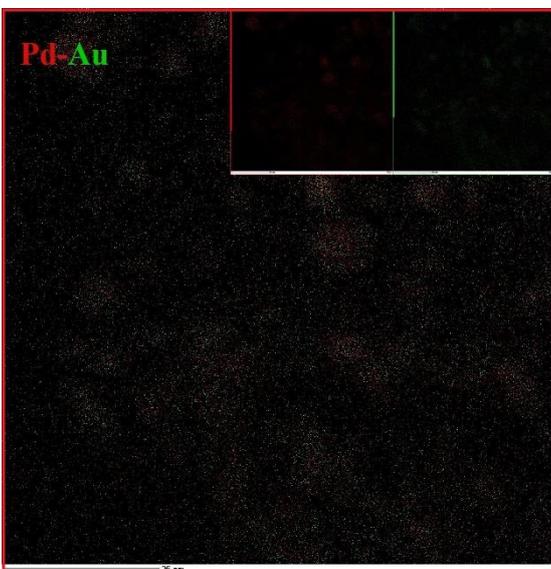
В)



Г)



Д)



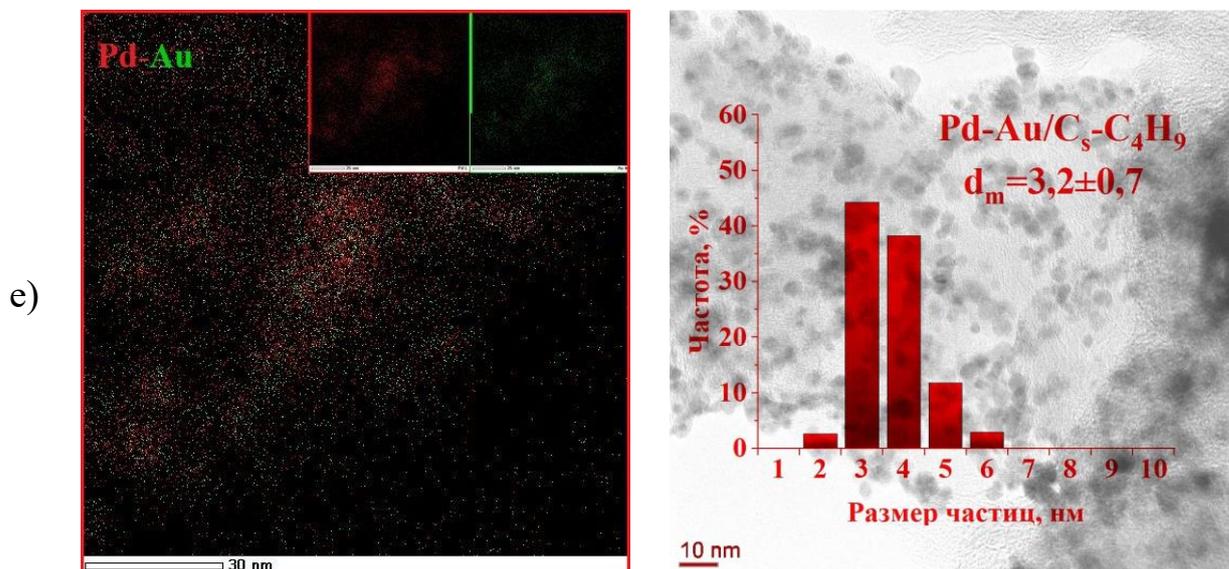


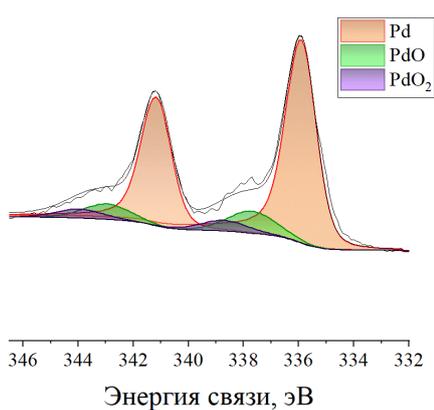
Рисунок 9 Распределение Pd-Au НЧ по размерам и соответствующие ПЭМВР изображения и ЭДРС карты для катализаторов а) Pd-Au/C_s, б) Pd-Au/C_s, в) Pd-Au/C_s-HNO₃, г) Pd-Au/C_s-NH₄OH, д) Pd-Au/C_s-COOH и е) Pd-Au/C_s-C₄H₉

3.3.5 Изучение элементного состава и электронного состояния атомов на поверхности Pd-Au/C_s(C_c) катализаторов

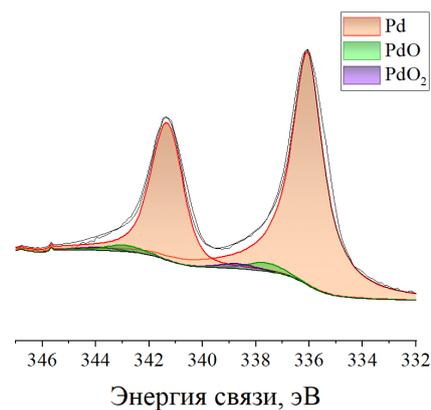
Для исследования электронного состояния палладия, золота, кислорода, углерода и азота был использован метод РФЭС.

РФЭ спектры Pd3d представлены на Рисунке 10. Анализ спектров показал, что на поверхности всех катализаторов палладий присутствует в трех состояниях Pd⁰, Pd²⁺ и Pd⁴⁺ с энергиями связи (Pd3d5/2) 335,9 – 336,1, 337,7 – 337,8 и 338,7 эВ, соответственно [36-39]. Стоит отметить, что значения энергии связи 335,9 и 336,0 эВ относимые в настоящем исследовании к Pd⁰ состоянию на 0,5 и 0,6 эВ превышают стандартное значение ЭС, характеризующие Pd⁰ состояние (335,4 эВ), что говорит о присутствии высокодисперсных частиц металла на поверхности исследуемых образцов, для которых возможен сдвиг в сторону больших энергий связи до 1 эВ [40-43]. Вклад различных электронных состояний палладия, обнаруженных на поверхности исследуемых катализаторов представлен в Таблице 7. Из данных

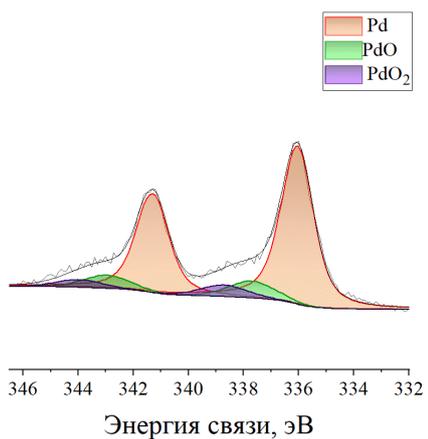
видно, что доля окисленных состояний палладия меняется в интервале 5-20% и увеличивается в ряду: Pd-Au/C_c < Pd-Au/C_s < Pd-Au/C_s-C₄H₉ = Pd-Au/C_s-HNO₃ = Pd-Au/C_s-NH₄OH < Pd-Au/C_s-COOH. Следует отдельно отметить, что поверхностная концентрация палладия для немодифицированного катализатора (носитель C_s, Таблица 6) составляет всего 0,1 ат.%, тогда как для других образцов эта величина колеблется от 0,8 до 2,58 ат.% и возрастает в ряду: COOH < C₄H₉ < HNO₃ = NH₄OH < C_c.



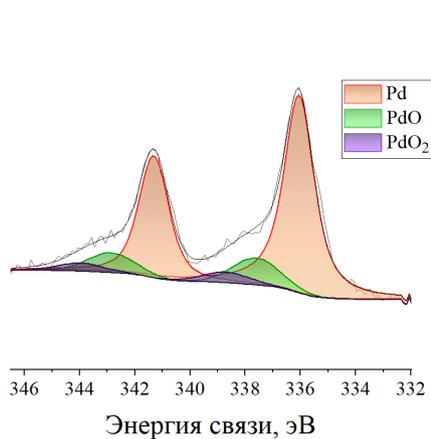
а)



б)



в)



г)

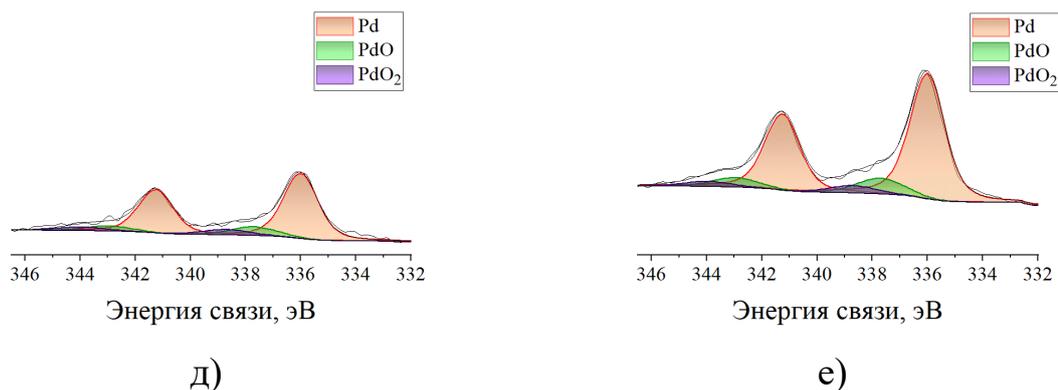


Рисунок 10 Pd3d РФЭС спектры: а) Pd-Au/C_s б) Pd-Au/C_c, в) Pd-Au/C_s-HNO₃, г) Pd-Au/C_s-NH₄OH, д) Pd-Au/C_s-COOH и е) Pd-Au/C_s-C₄H₉

Таблица 6 Концентрация элементов на поверхности катализатора (ат.%), определенная методом РФЭС

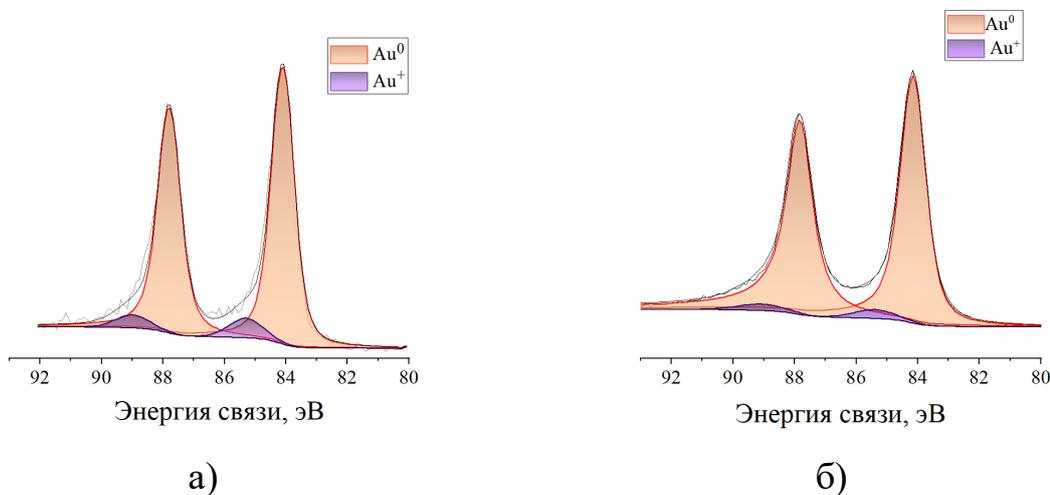
| Катализатор | Элемент | | | | |
|--|---------|-------|------|------|------|
| | C1s | O1s | N1s | Pd3d | Au4f |
| Pd-Au/C _s | 95,3 | 2,9 | 0,06 | 0,1 | 0,3 |
| Pd-Au/C _c | 80,0 | 14,86 | 0,89 | 2,58 | 0,8 |
| Pd-Au/C _s -HNO ₃ | 94,3 | 4,0 | 0,14 | 1,2 | 0,3 |
| Pd-Au/C _s -NH ₄ OH | 94,3 | 3,9 | 0,26 | 1,2 | 0,3 |
| Pd-Au/C _s -COOH | 93,0 | 5,9 | - | 0,8 | 0,2 |
| Pd-Au/C _s - C ₄ H ₉ | 94,2 | 4,2 | 0,17 | 1,1 | 0,4 |

Таблица 7 Влияние модификации носителя на вклад различных электронных состояний Pd и Au, полученных из РФЭС данных

| Катализатор | Pd ^(0, 2+ или 4+) относительное содержание, % | | | Au ^(0 или 1+) относительное содержание, % | |
|--|--|--|--------------------------------|--|--------------------------------------|
| | Pd ⁰ (335,9 -336,1 эВ) | Pd ²⁺ (337,7 - 337,8 эВ) | Pd ⁴⁺ (338,7 эВ) | Au ⁰ (84,1-84,2 эВ) | Au ¹⁺ (85,2 - 85,4 эВ) |
| Pd-Au/C _s | 84 | 9 | 7 | 93 | 7 |
| Pd-Au/C _c | 95 | 3 | 2 | 97 | 3 |
| Pd-Au/C _s -HNO ₃ | 83 | 10 | 7 | 91 | 9 |

| | | | | | |
|---|----|----|---|----|----|
| Pd-Au/C _s - NH ₄ OH | 83 | 12 | 5 | 88 | 12 |
| Pd-Au/C _s - COOH | 80 | 12 | 8 | 90 | 10 |
| Pd-Au/C _s - C ₄ H ₉ | 83 | 12 | 5 | 93 | 7 |

На Рисунке 11 представлены РФЭС спектры Au4f региона. Согласно представленным данным, золото на поверхности всех биметаллических катализаторов находится в двух состояниях Au⁰ и Au⁺ с энергиями связи (Au4f7/2) 84,1-84,2 и 85,2-85,4 эВ соответственно. Соотношение между этими состояниями изменяется слабо для всех исследуемых катализаторов, за исключением Pd-Au/C_s, для которого вклад ионного состояния составляет 3%. Для остальных катализаторов вклад ионов Au⁺ составляет 7 – 12% и увеличивается в ряду: Pd-Au/C_s = Pd-Au/C_s- C₄H₉ < Pd-Au/C_s-HNO₃ < Pd-Au/C_s-COOH < Pd-Au/C_s-NH₄OH. Поверхностная концентрация золота для исследованных катализаторов колеблется в пределах 0,2 – 0,8 ат. % (Таблица б) и увеличивается в ряду: Pd-Au/C_s-COOH < Pd-Au/C_s = Pd-Au/C_s-HNO₃ = Pd-Au/C_s-NH₄OH < Pd-Au/C_s- C₄H₉ < Pd-Au/C_s.



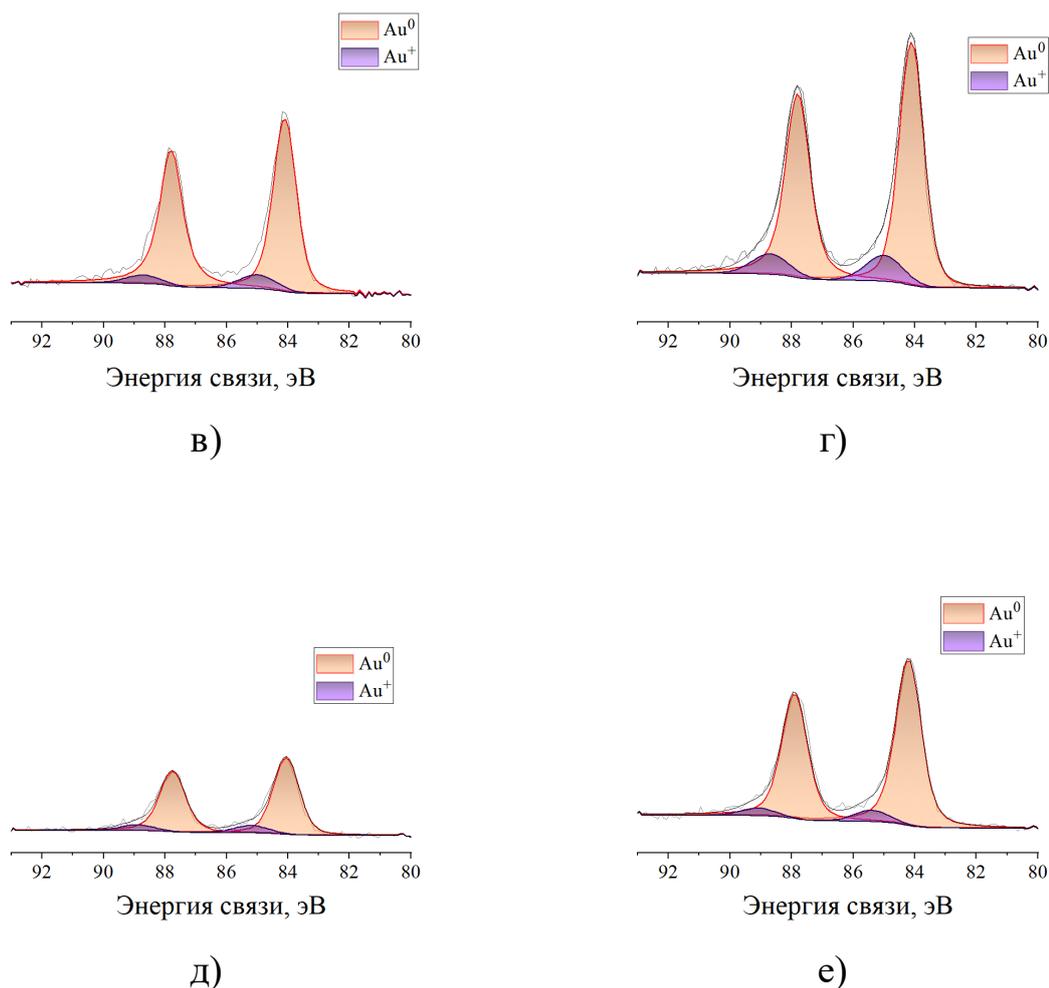
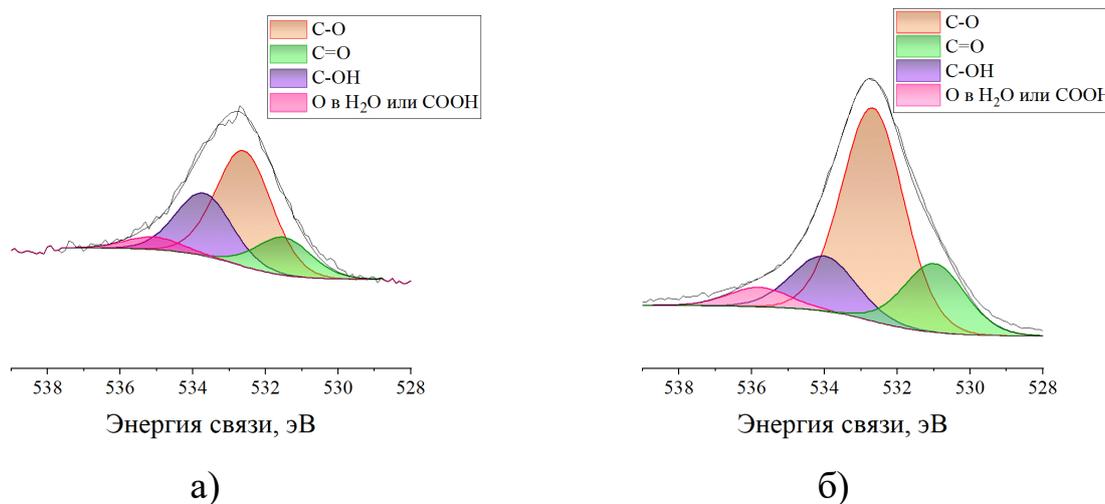


Рисунок 11 Au4f РФЭС спектры: а) Pd-Au/C_s б) Pd-Au/C_c, в) Pd-Au/C_s-HNO₃, г) Pd-Au/C_s-NH₄OH, д) Pd-Au/C_s-COOH и е) Pd-Au/C_s-C₄H₉

Для всех исследованных катализаторов спектр O1s можно разложить на четыре составляющих (Рисунок 12): кислород в карбонильных группах с ЭС (O1s) = 531,5-531,6 эВ (C=O); кислород, связанный одинарной связью, с атомами углерода с ЭС (O1s) = 532,5-532,7 эВ (C-O); в гидроксильных группах с ЭС (O1s) = 533,7-533,9 эВ (C-OH) и в карбоксильных группах и/или адсорбированной воде с ЭС (O1s) = 535,0-535,1 эВ (O в H₂O или COOH) [44–46]. Относительный вклад каждого состояния кислорода представлен в Таблице 8. Основной вклад вносит кислород, связанный одинарной связью с углеродом, содержание в катализаторах варьируется от 50% (Pd-Au/C_s и Pd-Au/C_s-COOH) до 59% (Pd-Au/C_s-HNO₃, Pd-Au/C_c) и изменяется в ряду

катализаторов следующим образом: Pd-Au/C_s = Pd-Au/C_s-COOH < Pd-Au/C_s-NH₄OH < Pd-Au/C_s-C₄H₉ < Pd-Au/C_s-HNO₃ = Pd-Au/C_c. Доля кислорода, связанного с водородом и углеродом в гидроксильной группе, варьируется от 16% (Pd-Au/C_c) до 28% (Pd-Au/C_s и Pd-Au/C_s-NH₄OH) и увеличивается в ряду Pd-Au/C_c < Pd-Au/C_s-HNO₃ < Pd-Au/C_s-C₄H₉ < Pd-Au/C_s-COOH < Pd-Au/C_s < Pd-Au/C_s-NH₄OH. Относительное содержание кислорода в составе карбонильной группы (C=O) возрастает в ряду Pd-Au/C_s-NH₄OH < Pd-Au/C_s-C₄H₉ < Pd-Au/C_s < Pd-Au/C_s-HNO₃ < Pd-Au/C_s-COOH = Pd-Au/C_c. Кислород в виде адсорбированной воды и/или карбоксильных групп (O в H₂O или COOH) для всех образцов не превышает 9%. Отдельно стоит отметить, что наибольшая поверхностная концентрация кислорода была обнаружена для катализаторов Pd-Au/C_c (14,86 ат.%) и Pd-Au/C_s-COOH (5,9 ат.%), для катализаторов, модифицированных азотной кислотой и карбоксильными группами, концентрация кислорода на поверхности была примерно одинакова и составила около 4%, наименьшее содержание кислорода наблюдается для немодифицированного катализатора 2,9 ат.% (Таблица 6).



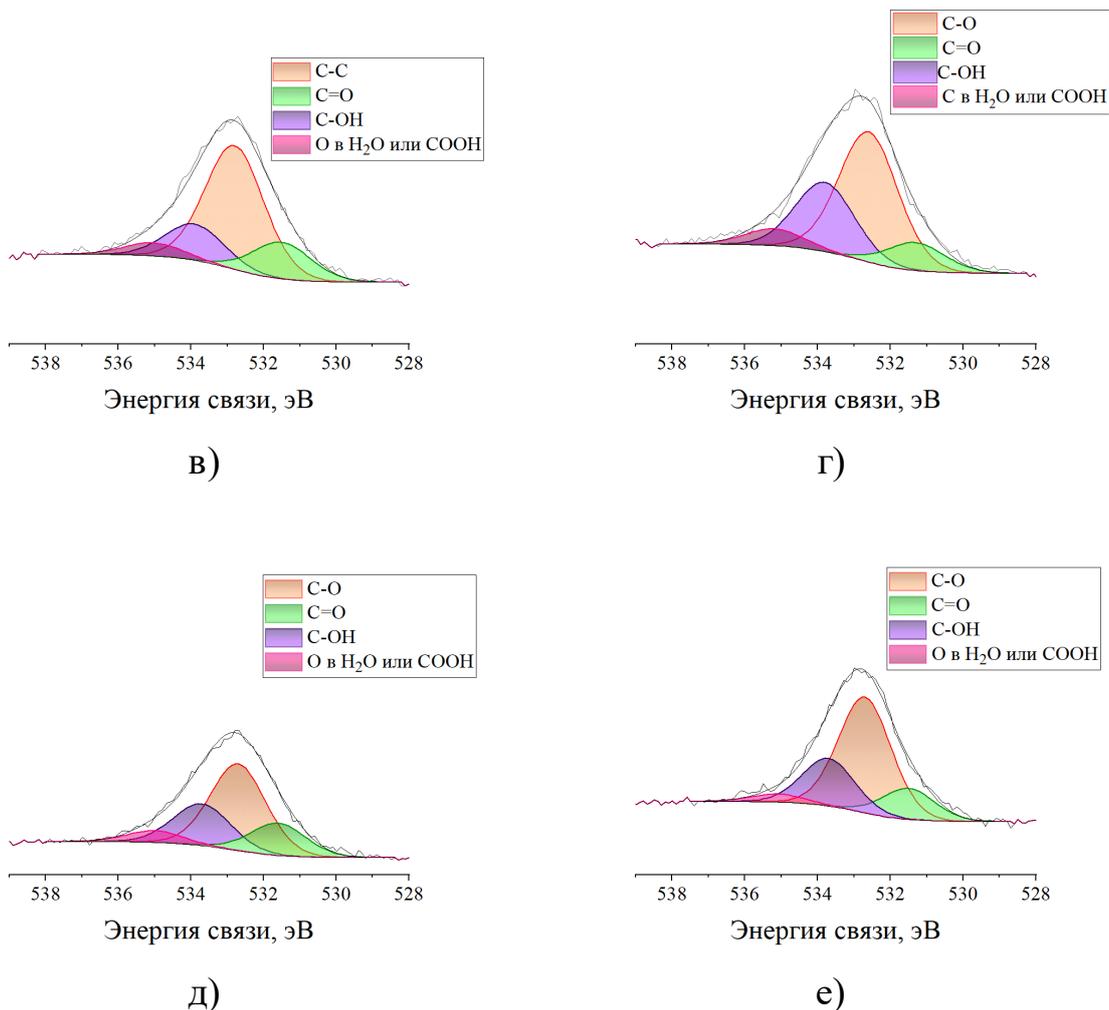


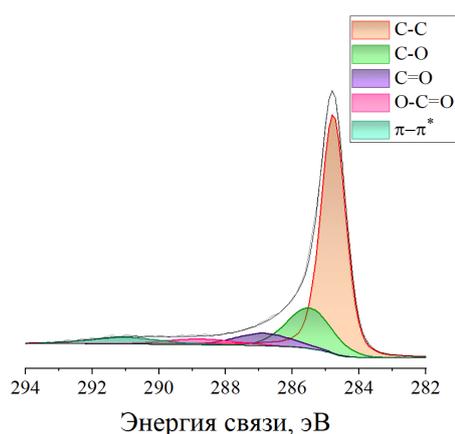
Рисунок 12 O1s РФЭС спектры: а) Pd-Au/C_s, б) Pd-Au/C_c, в) Pd-Au/C_s-HNO₃, г) Pd-Au/C_s-NH₄OH, д) Pd-Au/C_s-COOH и е) Pd-Au/C_s-C₄H₉

Таблица 8 Влияние модификации носителя на вклад различных электронных состояний кислорода, рассчитанных по данным РФЭС

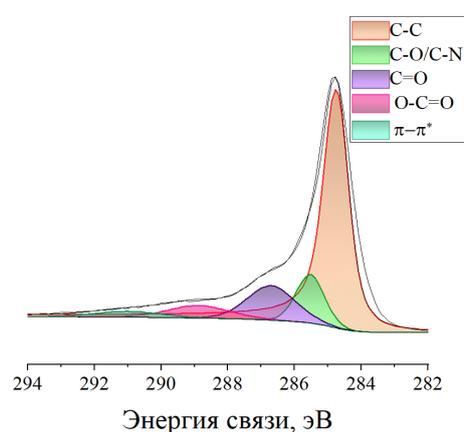
| Катализатор | Относительное содержание кислорода, % | | | |
|--|---------------------------------------|---------------------------|----------------------------|--|
| | C=O (531,5 – 531,6 эВ) | C-O (532,5 – 532,7 эВ) | C-OH (533,7 – 533,9 эВ) | O в H ₂ O или COOH (535,0 – 535,1 эВ) |
| Pd-Au/C _s | 16 | 50 | 28 | 6 |
| Pd-Au/C _c | 19 | 59 | 16 | 6 |
| Pd-Au/C _s - HNO ₃ | 18 | 59 | 17 | 6 |
| Pd-Au/C _s - NH ₄ OH | 11 | 53 | 28 | 8 |

| | | | | |
|--|----|----|----|---|
| Pd-Au/C _s - COOH | 19 | 50 | 25 | 6 |
| Pd-Au/C _s - C ₄ H ₉ | 15 | 57 | 24 | 4 |

Спектры РФЭС C1s региона для исследованных катализаторов показаны на Рисунке 13. Пики C1s были деконволированы на пять компонентов, характеризующих состояния углерода в: C-C (284,8 эВ), C-O (285,5-285,6 эВ), C=O (286,7-286,9 эВ), O-C=O (288,7-288,9 эВ) и π - π^* (291,0–291,2 эВ) [46–50]. В образцах, модифицированных HNO₃ и NH₄OH, состояния углерода в составе O-C=O группы и π - π^* отсутствуют. На основании анализа вкладов различных состояний углерода (Таблица 9) можно сделать следующие выводы: основной вклад вносит C-C, относительное содержание углерода в этом состоянии колеблется от 66 до 78%; содержание углерода в составе кислородсодержащих функциональных групп колеблется в пределах 22-31%, а в π - π^* – 3-5%. В целом модификация поверхности Сибунита слабо повлияла на изменение вклада различных состояний углерода, так же как и на его поверхностную концентрацию, за исключением образца Pd-Au/C_s (Таблица 6).



а)



б)

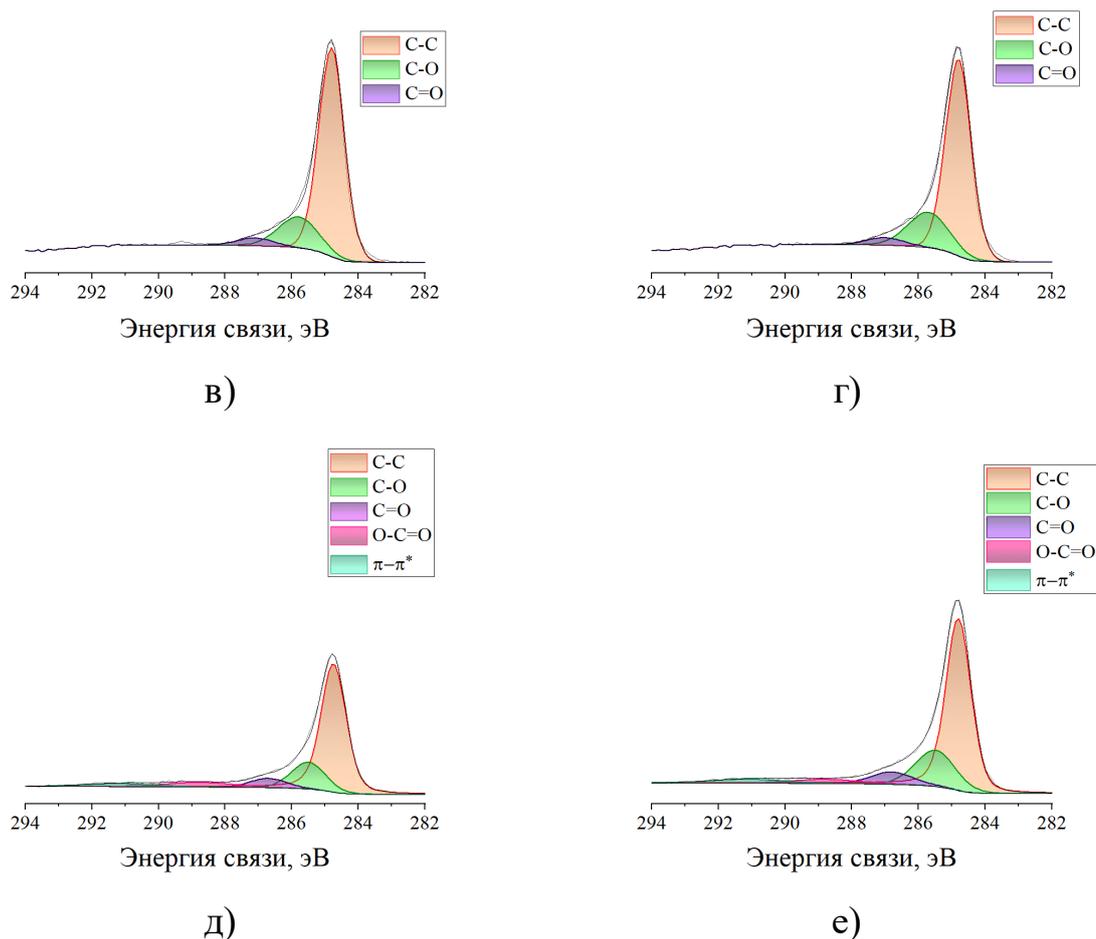


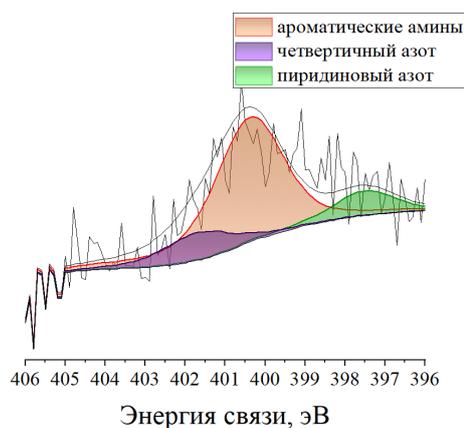
Рисунок 13 C1s РФЭС спектры: а) Pd-Au/C_s б) Pd-Au/C_c в) Pd-Au/C_s-HNO₃, г) Pd-Au/C_s-NH₄OH, д) Pd-Au/C_s-COOH и е) Pd-Au/C_s-C₄H₉

Таблица 9 Влияние модификации носителя на вклад различных электронных состояний углерода, рассчитанных по данным РФЭС

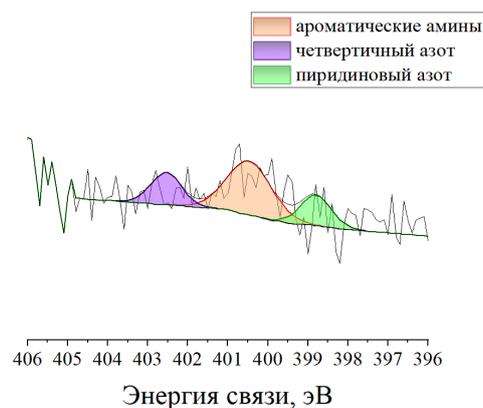
| Катализатор | Относительное содержание углерода, % | | | | |
|--|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | C-C (284,8 эВ) | C-O/C-N (285,5 – 285,6 эВ) | C=O (286,7 – 286,9 эВ) | O-C=O (288,7 – 288,8 эВ) | π-π* (291,0 – 291,2 эВ) |
| Pd-Au/C _s | 66 | 18 | 7 | 4 | 5 |
| Pd-Au/C _c | 69 | 10 | 12 | 6 | 3 |
| Pd-Au/C _s - HNO ₃ | 78 | 18 | 4 | - | - |
| Pd-Au/C _s - NH ₄ OH | 74 | 22 | 4 | - | - |

| | | | | | |
|---|----|----|----|---|---|
| Pd-Au/C _s - COOH | 68 | 17 | 6 | 6 | 3 |
| Pd-Au/C _s - C ₄ H ₉ | 66 | 19 | 7 | 4 | 4 |
| Pd-Au/C _s -NH ₂ | 66 | 13 | 12 | 6 | 3 |

РФЭС спектры N1s региона для исследуемых катализаторов приведены на Рисунке 14. Пики N1s были деконволюированы на следующие составляющие: азот в sp²-гибридном состоянии (пиридиновый азот) с ЭС 397,8–398,4 эВ, азот в форме ароматических аминов –NH₂ и/или иминов C = NH с ЭС 400,5 эВ и в виде четвертичного азота с ЭС 401–402,6 эВ) [51–53]. Из данных представленных в Таблице 10 видно, что в образцах преобладают ароматические амины. Вклад четвертичного и пиридинового азота варьируется в пределах от 16% до 23% и от 13% до 22%, соответственно. При этом для Pd-Au/C_s-C₄H₉ не было выявлено состояние азота, относящегося к пиридиновому азоту. В то же время, поверхностная концентрация азота для исследованных катализаторов увеличивается в ряду: Pd-Au/C_s < Pd-Au/C_s-HNO₃ < Pd-Au/C_s-C₄H₉ < Pd-Au/C_s-NH₄OH и колеблется в пределах 0,06 – 0,26 ат.%, кроме Pd-Au/C_s образца. Для Pd-Au/C_s поверхностная концентрация азота была в несколько раз выше, чем для остальных катализаторов и составила 0,89 ат.%, соответственно (Таблица 6).



а)



б)

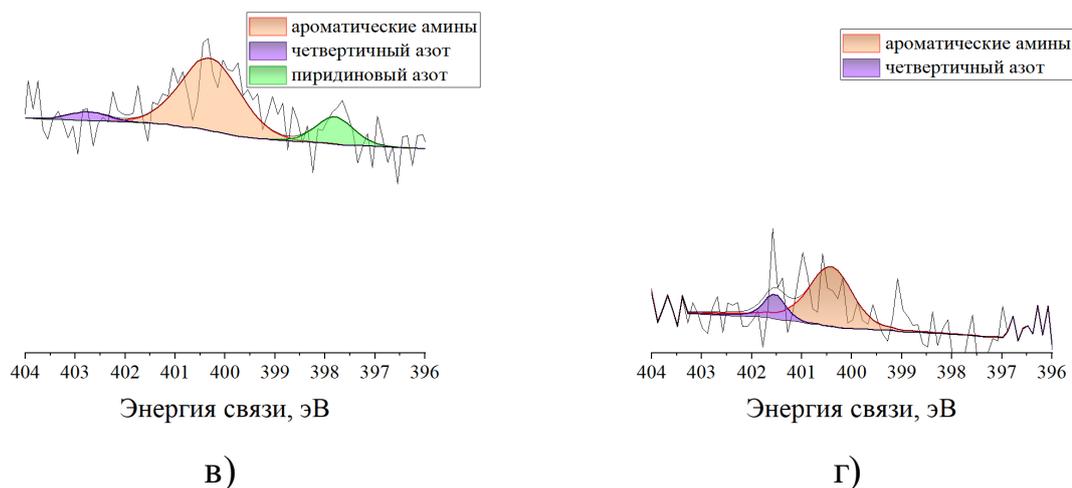


Рисунок 14 N1s РФЭС спектры: а) Pd-Au/C_s, б) Pd-Au/C_s-HNO₃, в) Pd-Au/C_s-NH₄OH и г) Pd-Au/C_s-C₄H₉

Таблица 10 Влияние модификации носителя на вклад различных электронных состояний азота, рассчитанных по данным РФЭС

| Катализатор | Относительное содержание азота, % | | |
|---|--------------------------------------|---|-------------------------------------|
| | Пиридиновый азот (397,8–398,4 эВ) | Ароматические амины (400,3–400,5 эВ) | Четвертичный азот (401–402,6 эВ) |
| Pd-Au/C _s | - | - | - |
| Pd-Au/C _c | 13 | 71 | 16 |
| Pd-Au/C _s -HNO ₃ | 22 | 55 | 23 |
| Pd-Au/C _s -NH ₄ OH | 18 | 76 | 6 |
| Pd-Au/C _s -COOH | - | - | - |
| Pd-Au/C _s -C ₄ H ₉ | - | 83 | 17 |

3.3.6 Сравнение каталитических и физико-химических свойств Pd-Au/C_s(C_c) катализаторов

Для объяснения каталитической активности исследуемых материалов был проведен сравнительный анализ их физико-химических и каталитических свойств.

В ходе анализа РФА спектров не было выявлено каких-либо изменений в структурных свойствах исследуемых материалов после модифицирования исходного носителя и/или нанесения Pd-Au НЧ.

Как модифицирование поверхности исходного носителя Сибунита, так и осаждение биметаллических Pd-Au НЧ приводит к изменению текстурных свойств исследуемых материалов. При этом основные изменения в текстурных свойствах проявляются в уменьшении или увеличении удельной площади поверхности катализаторов, размер и объем пор практически не изменяются. Для образцов в качестве носителя, в которых выступает немодифицированный и модифицированный Сибунит, $S_{БЭТ}$ варьируется в диапазоне 252 – 327 м²/г. Для Pd-Au/C_s удельная площадь поверхности составляет 481 м²/г. Однако при сопоставлении этих данных с результатами каталитических исследований не было выявлено корреляции между этими свойствами. Также не было выявлено корреляции между каталитическими свойствами и электронным состоянием элементов на поверхности исследуемых образцов. Для образцов в качестве носителя, для которых выступал немодифицированный и модифицированный Сибунит, доля ионных состояний металлов (Pd и Au) варьировалась в пределах 16-20% для Pd и 7-12% для Au, что в целом можно считать незначительными изменениями. Для Pd-Au/C_s доля палладия и золота, находящихся в ионном состоянии составила 5 и 3%, соответственно. Доли различных состояний углерода и кислорода варьировались незначительно для всех исследуемых образцов. Отдельно стоит отметить, что поверхностная концентрация элементов, определенная РФЭС была различна для разных образцов, и варьировалась в достаточно широких пределах. Тем не менее, данные изменения не нашли отражения в каталитическом поведении исследуемых материалов. Сопоставляя данные ПЭМВР с каталитическими результатами, на первый взгляд, не наблюдается корреляции между этими данными, однако, если визуализировать зависимость ТОФ от среднего размера НЧ (Рисунок 15) то, видно, что ТОФ увеличивается с увеличением среднего размера НЧ, то есть окисление ЭГ является структурно-чувствительной реакцией, требующей определенного размера НЧ, в данном случае 4,2 нм. При этом следует отметить, что необходимо провести ряд дополнительных исследований, чтобы

подтвердить выдвинутое предположение, поскольку если реакция структурно-чувствительная, то зависимость TOF от среднего размера НЧ представляет собой вулканообразную кривую, то есть необходимо подготовить образцы, в которых размер НЧ будет больше 4,2 нм и исследовать их каталитические свойства.

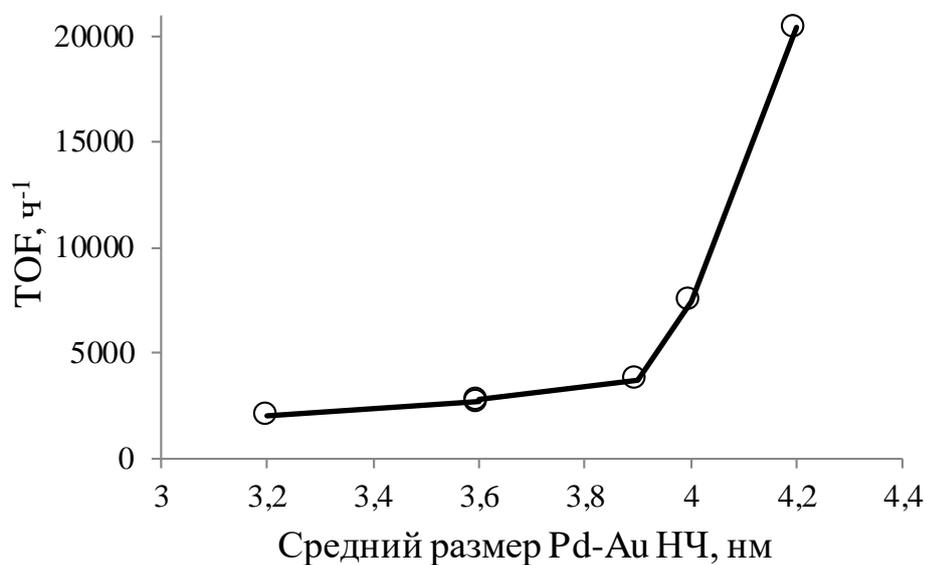


Рисунок 15 – Зависимость TOF от среднего размера Pd-Au НЧ

4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

В данной работе представлены разработка и исследование каталитических систем жидкофазного окисления этиленгликоля. Основным продуктом жидкофазного окисления этиленгликоля является гликолевая кислота.

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Гликолевая кислота широко применяется в различных отраслях промышленности (пищевой, нефтегазовой, обрабатывающей, текстильной, и т.д.), однако главным ее потребителем является производство косметических средств (около 40% мирового рынка гликолевой кислоты). Интерес к гликолевой кислоте в косметологии, прежде всего, вызван ее высокой проникающей способностью, благодаря которой она эффективна в борьбе с различными заболеваниями кожи (гиперкератоз, себорея, ихтиоз, фотостарение, повышенная сухость кожи и т.д.) [1]. Еще одним важным и активно развивающимся направлением использования гликолевой кислоты является производство биоразлагаемых полимерных материалов (регенерация костной ткани, биорезорбируемые шовные материалы, сосудистые стенты и т.д.).

Согласно экономическому исследованию [2], объем мирового рынка гликолевой кислоты в 2019 году составил 468,2 млн долларов США, и, по прогнозам, к 2027 году планируется увеличение рынка до 820,3 млн долларов США, при среднегодовом темпе роста в 7,3% в прогнозируемый период.

В промышленности гликолевую кислоту получают посредством карбонилирования формальдегида, омыления хлоруксусной кислоты, гидролиза циангидрина. В связи с тем, что вышеперечисленные методы

характеризуются низкой селективностью по гликолевой кислоте, трудоемкостью и длительностью выделения и очищения продукта (гликолевая кислота), а также сложностью отделения и регенерации/утилизации катализатора, существует необходимость в разработке альтернативных методов получения ГК. Одним из таких методов может являться жидкофазное окисление этиленгликоля кислородом/воздухом в мягких условиях с использованием гетерогенных катализаторов.

4.1.1 Анализ конкурентных технических решений

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении.

В промышленности существуют следующие методы получения гликолевой кислоты: карбонилирование формальдегида, омыление хлоруксусной кислоты.

Наиболее распространен метод катализируемой реакции формальдегида с синтез-газом (карбонилирование формальдегида) из-за его низкой стоимости. Однако, реакционная смесь содержит побочные продукты: формальдегид, муравьиная и уксусная кислоты, простые и сложные эфиры гликолевой кислоты. Основной недостаток метода – трудоемкость извлечения катализатора (плавиковой или соляной кислот).

Процесс омыления хлоруксусной кислоты проводят, используя двукратный избыток щелочи NaOH или KOH при температуре от 100°C до 160°C и избыточном давлении до 10 атм. После завершения процесса омыления, раствор фильтруют с целью отделения хлорида щелочного металла, далее проводят очистку продукта электролизом. Недостатком данного метода являются потери целевого продукта.

Наша разработка представляет собой каталитический жидкофазный процесс окисления этиленгликоля до конечного продукта – гликолевой

кислоты. Данный метод имеет следующие конкурентные преимущества: высокую селективность по гликолевой кислоте, легкость выделения и очищения продукта, легкость выделения и регенерации/утилизации катализатора, мягкие (зеленые) условия окисления, а именно, температура процесса – 60°C, растворитель – вода.

Данный анализ проводился с помощью оценочной карты, таблица №11. В ней приведены баллы экспертной оценки исследуемого жидкофазного окисления этиленгликоля (Б_ф), и продуктов-конкурентов: карбонилирование формальдегида и омыление хлоруксусной кислоты, соответственно (Б_{к1}) и (Б_{к2}). К_ф, К_{к1}, К_{к2} – конкурентоспособность соответствующих продуктов.

В таблице №11 приведена оценочная карта, включающая конкурентные технические разработки в области производства полимолочной кислоты.

Таблица №11 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

| Критерии оценки | Вес критерия | Баллы | | | Конкурентоспособность | | |
|--|--------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| | | Б _ф | Б _{к1} | Б _{к2} | К _ф | К _{к1} | К _{к2} |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Технические критерии оценки ресурсоэффективности | | | | | | | |
| 1. Выход продукта | 0,2 | 5 | 3 | 3 | 1 | 0,6 | 0,6 |
| 2. Энергоемкость процессов | 0,2 | 5 | 5 | 3 | 1 | 1 | 0,6 |
| 3. Минимальный расход | 0,1 | 5 | 4 | 3 | 0,5 | 0,4 | 0,3 |
| 4. Безопасность процесса | 0,1 | 5 | 3 | 3 | 0,5 | 0,3 | 0,3 |
| Экономические критерии оценки эффективности | | | | | | | |
| 5. Цена | 0,1 | 5 | 5 | 3 | 0,5 | 0,5 | 0,3 |
| 6. Конкурентоспособность продукта | 0,2 | 5 | 4 | 4 | 1 | 0,8 | 0,8 |
| 7. Финансирование научной разработки | 0,1 | 5 | 5 | 5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Итого: | 1 | | | | 5 | 4,1 | 3,4 |

Анализ был проведен сравнительно с двумя основными конкурентами: конкурент 1, конкурент 2.

Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения, приведенные в таблице №11, подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации.

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i, \quad (5)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Выводы:

1) по техническим критериям конкурент 1 и конкурент 2 уступают рассматриваемому продукту;

2) по экономическим критериям конкурент 1 незначительно уступает, и конкурент 2 уступает рассматриваемому продукту.

4.1.2 FAST-анализ

В качестве объекта FAST-анализа выступает процесс каталитического жидкофазного окисления этиленгликоля. Описание главной, основных, и вспомогательных функций представлены в таблице №12.

Таблица № 12 Описание главной, основных, и вспомогательных функций

| Наименование процесса | Количество деталей на узел | Выполняемая функция | Ранги функции | | |
|--|----------------------------|---|---------------|----------|-----------------|
| | | | Главная | Основная | Вспомогательная |
| Проведение каталитического процесса жидкофазного окисления этиленгликоля | - | Основная методика для окисления этиленгликоля | + | | |
| Синтез катализаторов для осуществления жидкофазного процесса окисления этиленгликоля | 1 | Проведение синтеза катализаторов | | + | |
| Проведение жидкофазного окисления этиленгликоля | 2 | Апробация методики жидкофазного окисления этиленгликоля | | + | |
| Стенд для аналитики | 1 | Проведение анализов | | + | |
| Корректировка методики | 1 | Нахождение ошибок и их исправление | | | + |

Для оценки значимости функций будем использовать метод расстановки приоритетов, предложенный Блумбергом В.А. и Глущенко В.Ф. В основу данного метода положено расчетно-экспертное определение значимости каждой функции. Строим матрицу смежности функции по таблице № 13.

Таблица №13 – Матрица смежности функций

| | | | | |
|---|----------------------------------|---|---------------------|------------------------------------|
| | Проведение синтеза катализаторов | Апробация методики жидкофазного окисления этиленгликоля | Проведение анализов | Нахождение ошибок и их исправление |
| Проведение синтеза катализаторов | = | = | > | > |
| Апробация методики жидкофазного окисления этиленгликоля | = | = | > | > |
| Проведение анализов | < | < | = | > |
| Нахождение ошибок и их исправление | < | < | < | = |

Преобразуем матрицу смежности в матрицу количественных соотношений функций.

Таблица № 14 – Матрица количественных соотношений функций

| | | | | | |
|---|----------------------------------|---|---------------------|------------------------------------|-------|
| | Проведение синтеза катализаторов | Апробация методики жидкофазного окисления этиленгликоля | Проведение анализов | Нахождение ошибок и их исправление | Итого |
| Проведение синтеза катализаторов | 1 | 1 | 1,5 | 1,5 | 6,5 |
| Апробация методики жидкофазного окисления этиленгликоля | 1 | 1 | 1,5 | 1,5 | 6,5 |
| Проведение анализов | 0,5 | 0,5 | 1 | 1,5 | 4 |

| | | | | | |
|------------------------------------|-----|-----|-----|---|----|
| Нахождение ошибок и их исправление | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1 | 3 |
| Всего | | | | | 20 |

Таблица № 15 – Определение стоимости функций, выполняемых объектом исследования

| Наименование детали | Количество деталей на узел | Выполняемая функция | Норма расхода, кг | Трудоемкость, нормо-ч | Стоимость материала, руб. | Заработная плата, руб. | Себестоимость, руб. |
|--|----------------------------|---|-------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|---------------------|
| Проведение каталитического процесса жидкофазного окисления этиленгликоля | - | Основная методика для окисления этиленгликоля | - | - | - | - | - |
| Синтез катализаторов для осуществления жидкофазного процесса окисления этиленгликоля | 1 | Проведение синтеза катализаторов | - | 6 | 21 на грамм катализатора | 961 | 982 |
| Проведение жидкофазного окисления этиленгликоля | | Апробация методики жидкофазного окисления этиленгликоля | | 5 | 13 | 800 | 813 |

| | | | | | | | |
|------------------------|---|------------------------------------|---|-----|------|-----|------|
| Стенд для аналитики | 1 | Проведение анализов | - | 1,5 | 2000 | 240 | 2240 |
| Корректировка методики | 1 | Нахождение ошибок и их исправление | - | 1 | 150 | 160 | 310 |
| Всего | | | | | | | 4345 |

Информация об объекте, собранная в рамках предыдущих стадий, обобщается в виде функционально-стоимостной диаграммы (Рисунок 15):

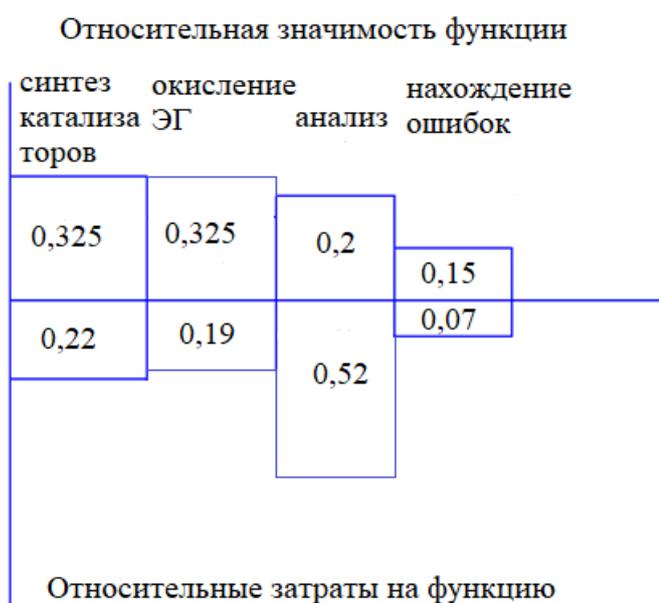


Рисунок 16 – Диаграмма FAST-анализа

Согласно вышеприведенной диаграмме, видно рассогласование по 3 пункту. Для оптимизации функции можно предложить следующие шаги: оптимизации технических параметров и параметров надежности;

В конечном счете результатом проведения FAST-анализа высокотехнологической и ресурсоэффективной разработки должно быть снижение затрат на единицу полезного эффекта, достигаемое путем:

- сокращения затрат при одновременном повышении потребительских свойств объекта;
- повышения качества при сохранении уровня затрат;
- уменьшения затрат при сохранении уровня качества;
- сокращения затрат при обоснованном снижении технических параметров до их функционально необходимого уровня;
- повышения качества при некотором, экономически оправданном увеличении затрат

4.1.3 SWOT-анализ

SWOT– (Strengths – сильные стороны, Weaknesses – слабые стороны, Opportunities – возможности и Threats – угрозы) – это комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице №16.

Таблица №16 – Первый этап SWOT-анализа

| | Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Высокая селективность по продукту реакции (гликолевой кислоте) С2. Легкость выделения/регенерации катализатора С3. Экологически малоопасная реакция | Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Долгий срок поставки и обслуживания оборудования Сл.2 Длительность каждого эксперимента Сл.3. Высокая стоимость и хрупкость оборудования |
|---|--|---|
| Возможности: В1. Меньшее энергопотребление вследствие проведения реакции в мягких условиях В2. Меньшая себестоимость продукта В3. Увеличение степени конверсии этиленгликоля за счет непрерывности процесса | | |
| Угрозы: У1. Малотоннажность производства У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства У3. Развитая конкуренция технологий производства | | |

Второй этап SWOT-анализа состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним

условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-».

Интерактивные матрицы проекта представлены в таблице 7

Таблица №17 – Интерактивная матрица проекта

| | | Сильные стороны проекта | | | Слабые стороны проекта | | |
|---------------------|----|-------------------------|----|----|------------------------|-----|-----|
| | | С1 | С2 | С3 | Сл1 | Сл2 | Сл3 |
| Возможности проекта | В1 | - | + | - | + | 0 | - |
| | В2 | + | + | + | + | + | + |
| | В3 | + | + | - | + | - | + |
| Угрозы проекта | У1 | - | - | - | + | + | + |
| | У2 | - | - | + | + | + | + |
| | У3 | + | + | + | + | + | + |

Таким образом, в рамках третьего этапа может быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа, представленная в таблице №18.

Таблица №18 – Итоговая матрица SWOT-анализа

| | Сильные стороны научно-исследовательского проекта: | Слабые стороны научно-исследовательского проекта: |
|---|---|---|
| | С1. Высокая селективность по продукту реакции (гликолевой кислоте) | Сл1. Долгий срок поставки и обслуживания оборудования |
| | С2. Легкость выделения/регенерации катализатора | Сл.2 Высокая продолжительность каждого эксперимента |
| | С3. Экологически малоопасная реакция | Сл.3. Высокая стоимость и хрупкость оборудования |
| Возможности: | | |
| В1. Меньшее энергопотребление вследствие проведения реакции в мягких условиях | С1. Облегченная процедура выделения гликолевой кислоты с меньшими энергозатратами | Сл1. Приобретение необходимого оборудования для проведения опытов |
| В2. Меньшая себестоимость продукта | С2. Облегченная процедура выделения/регенерации катализатора с меньшей итоговой стоимостью продукта | Сл2. Параллельное проведение синтеза и анализа образцов |
| В3. Увеличение степени конверсии этиленгликоля за счет непрерывности процесса | С3. Меньшее количество выбросов в окружающую среду в сравнении с периодическими процессами | Сл.3. Аккуратная работа с реактором |
| Угрозы: | | |
| У1. Малотоннажность производства | С1. Использование полимерных материалов в косметологии и медицине | Сл1. Разработка рекламной компании данного продукта |
| У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства | С2. Снижение зависимости от внешних рынков | Сл2. Изменение платежеспособности населения. Нарботка ценового КП |
| У3. Развитая конкуренция технологий производства | С3. Прибыль на внутреннем рынке | Сл3. Разработка мероприятий по обеспечению финансирования |

4.3 Планирование научно-исследовательских работ

4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в чей состав входят: магистр, научный руководитель, консультант по части социальной ответственности (СО), консультант по экономической части (ЭЧ) и консультант по иностранному языку (ИЯ) выпускной квалификационной работы. Составим перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования и проведем распределение исполнителей по видам работ (таблица №19).

Таблица №19 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

| Основные этапы | ра б | Содержание работ | Должность исполнителя |
|------------------------------------|---------|--|--|
| 1 | | 3 | 4 |
| Разработка технического задания | 1 | Составление и утверждение технического задания | Научный руководитель, консультант ЭЧ, СО, ИЯ, магистр |
| Выбор направления исследований | 2 | Выбор направления исследований | Научный руководитель, магистр |
| | 3 | Подбор и изучение материалов по теме | Научный руководитель, магистр |
| | 4 | Патентный обзор литературы | Магистр |
| | 5 | Календарное планирование работ по теме | Научный руководитель, магистр |
| Теоретические исследования | 6 | Проведение теоретических расчетов и обоснований | Магистр |
| Обобщение и оценка результатов | 7 | Оценка эффективности полученных результатов | Научный руководитель, магистр |
| | 8 | Определение целесообразности проведения ВКР | Научный руководитель, магистр |
| Проведение ВКР | | | |
| Разработка технической | 9 | Синтез и исследование каталитических систем на основе | Магистр, научный руководитель |

| | | | |
|--|----|---|----------------------------|
| документации и проектирование | | биметаллических НЧ Pd-Au, нанесенных на Сибунит, модифицированный и немодифицированный. | |
| | 10 | Оценка эффективности производства и применения разработки | Магистр, консультант по ЭЧ |
| | 11 | Разработка социальной ответственности по теме | Магистр, консультант СО |
| | 12 | Разработка английской части ВКР | Магистр, консультант ИЯ |
| Оформление комплекта документации по ВКР | 13 | Составление пояснительной записки | Магистр |

4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожі}$ используется формула (6):

$$t_{ожі} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5}, \quad (6)$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i – ой работы, чел. – дн.;

t_{mini} – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i – ой работы, чел. – дн.;

t_{maxi} – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i – ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел. – дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i}, \quad (7)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$t_{ож i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел. – дн;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Результаты расчетов занесены в таблице № 20.

Таблица 20 – Временные показатели проведения научного исследования

| № | Название работ | Трудоемкость работ | | | Исполнители | T_p , раб. дн. | T_p , кал. дн. |
|----|---|---------------------|---------------------|--------------------|----------------|------------------|------------------|
| | | t_{min} , чел-дн. | t_{max} , чел-дн. | $t_{ож}$, чел-дн. | | | |
| 1 | Составление технического задания | 0,3 | 1 | 0,6 | Р | 0,15 | 0,2 |
| | | 0,3 | 1 | 0,6 | М | 0,15 | 0,2 |
| | | 0,3 | 1 | 0,6 | К ¹ | 0,15 | 0,2 |
| | | 0,3 | 1 | 0,6 | К ² | 0,15 | 0,2 |
| 2 | Выбор направления исследований | 0,5 | 2 | 1 | Р | 0,5 | 0,6 |
| | | 0,5 | 2 | 1 | М | 0,5 | 0,6 |
| 3 | Подбор и изучение материалов | 6 | 12 | 8,4 | Р | 4,2 | 5 |
| | | 6 | 12 | 8,4 | М | 4,2 | 5 |
| 4 | Литературный обзор | 7 | 10 | 8,2 | М | 8,2 | 9,7 |
| 5 | Календарное планирование работ по теме | 1 | 2 | 1,4 | Р | 0,7 | 0,8 |
| | | 1 | 2 | 1,4 | М | 0,7 | 0,8 |
| 6 | Проведение теоретических расчетов и обоснований | 5 | 10 | 7 | М | 7 | 8,3 |
| 7 | Оценка эффективности результатов | 2 | 3 | 2,4 | Р | 1,2 | 1,4 |
| | | 5 | 7 | 5,8 | М | 2,9 | 3,4 |
| 8 | Определение целесообразности проведения ВКР | 6 | 7 | 6,4 | Р | 3,2 | 3,8 |
| | | 6 | 7 | 6,4 | М | 3,2 | 3,8 |
| 9 | Синтез и исследование каталитических систем на основе биметаллических НЧ Pd-Au, нанесенных на Сибунит, модифицированный и немодифицированный. | 2 | 3 | 2,4 | М | 2,4 | 2,8 |
| 10 | | 7 | 10 | 7,6 | М | 4,1 | 4,8 |

| | | | | | | | |
|----|-----------------------------------|----|----|-----|----------------|-----|------|
| | Оценка эффективности производства | 7 | 10 | 7,6 | К ¹ | 4,1 | 4,8 |
| 11 | Разработка СО | 7 | 10 | 8,2 | М | 4,1 | 4,8 |
| | | 7 | 10 | 8,2 | К ² | 4,1 | 4,8 |
| 12 | Разработка ИЯ | 7 | 10 | 8,2 | М | 4,1 | 4,8 |
| | | 7 | 10 | 8,2 | К ³ | 4,1 | 4,8 |
| 13 | Составление пояснительной записки | 10 | 15 | 12 | М | 12 | 14,2 |

Р – руководитель;

М – магистр;

К¹ – консультант по экономической части;

К² – консультант по социальной ответственности;

К³ – консультант по иностранному языку.

4.3.3 Разработка графика проведения научного исследования

При выполнении дипломных работ студенты становятся участниками сравнительно небольших по объему научных тем, поэтому наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – это горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Данный график строится на основе таблицы № 21.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться формулой (6):

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (8)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i – й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i – й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по формуле (7):

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (9)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Таким образом:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{142}{142 - 18 - 4} = 1,18.$$

Таблица №21 – Календарный план-график проведения НИОКР

| Вид работы | Исполнители | T _{кп} , дней | Продолжительность выполнения работ | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|------------------------|------------------------------------|---|------|---|---|--------|---|---|-----|---|---|---|---|---|
| | | | февраль | | март | | | апрель | | | май | | | | | |
| | | | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | | | |
| Составление технического задания | Руководитель, Магистр, консультант ЭЧ, СО, ИЯ | 0,2 | ■ | ■ | | | | | | | | | | | | |
| Выбор направления исследований | Руководитель, Магистр | 0,6 | | ■ | | | | | | | | | | | | |
| Подбор и изучение материалов | Руководитель, Магистр | 5 | | ■ | ■ | | | | | | | | | | | |
| Патентный обзор литературы | Магистр | 9,7 | | | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | | |
| Календарное планирование работ | Руководитель, Магистр | 0,8 | | | | ■ | ■ | | | | | | | | | |
| Проведение теоретических расчетов и обоснований | Магистр | 8,3 | | | | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | |
| Оценка эффективности полученных результатов | Руководитель, Магистр | 1,4 3,4 | | | | | | ■ | ■ | | | | | | | |
| Определение целесообразности проведения ВКР | Руководитель, Магистр | 3,8 | | | | | | ■ | ■ | ■ | | | | | | |
| Синтез и исследование катализаторов Pd-Au/C _s | Магистр | 2,8 | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | | | | |
| Оценка эффективности производства и применения разработки | Магистр, консультант ЭЧ | 4,8 | | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | |
| Разработка социальной ответственности | Магистр, консультант СО | 4,8 | | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | |
| Разработка главы на иностранном языке | Магистр, консультант ИЯ | 4,8 | | | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ |
| Составление пояснительной записки | Магистр | 14 | | | | | | | | | | | | | ■ | ■ |

■ - Руководитель, ■ - Магистр, ■ - консультант ЭЧ, ■ - консультант СО, ■ - консультант ИЯ

4.3.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на оборудование;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

Материальные затраты НТИ включают стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта, в частности, сырье и материалы, покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты, используемые в качестве объектов исследований (испытаний) и для эксплуатации, технического обслуживания и ремонта изделий – объектов испытаний (исследований). Материальные затраты и затраты на оборудование для данного НТИ представлены в таблицах №22-23.

В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по данной теме. Определение стоимости спецоборудования производили по действующим прейскурантам с учетом НДС. При приобретении спецоборудования учтены затраты по его доставке и монтажу в размере 15 % от его цены. Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, используемого для каждого исполнения темы, сводятся в таблице №22.

Таблица №22 – Материальные затраты на 100 г гликолевой кислоты

| | Ед. измер | Количество | Цена за ед. руб. | Сумма, руб. |
|---|-----------|------------|------------------|-------------|
| Катализатор: | | | | |
| Pd-Au/C _s | г | 2,75 | 20 | 55 |
| Этиленгликоль | л | 0,46 | 500 | 230 |
| Гидроксид натрия | кг | 0,15 | 400 | 60 |
| Сумма | | | | 345 |
| Pd-Au/C _s -HNO ₃ | г | 2,3 | 21 | 48,3 |
| Этиленгликоль | л | 0,38 | 500 | 190 |
| Гидроксид натрия | кг | 0,12 | 400 | 48 |
| Сумма | | | | 286 |
| Pd-Au/C _s -NH ₄ OH | г | 4,14 | 22 | 91,1 |
| Этиленгликоль | л | 0,69 | 500 | 345 |
| Гидроксид натрия | кг | 0,22 | 400 | 88 |
| Сумма | | | | 524,1 |
| Pd-Au/C _s -NH ₂ | г | 3,07 | 30 | 92,1 |
| Этиленгликоль | л | 0,51 | 500 | 255 |
| Гидроксид натрия | кг | 0,16 | 400 | 64 |
| Сумма | | | | 411,1 |
| Pd-Au/C _s -C ₄ H ₉ | г | 2,98 | 30 | 89,4 |
| Этиленгликоль | л | 0,50 | 500 | 250 |
| Гидроксид натрия | кг | 0,16 | 400 | 64 |
| Сумма | | | | 403,4 |
| Pd-Au/C _s -COOH | г | 2,98 | 30 | 89,4 |
| Этиленгликоль | л | 0,50 | 500 | 250 |
| Гидроксид натрия | кг | 0,16 | 400 | 64 |
| Сумма | | | | 403,4 |
| Pd-Au/C _c | г | 1,79 | 20 | 35,8 |

| | | | | |
|---|----|-------|----------------------|----------------------|
| Этиленгликоль | л | 0,30 | 500 | 150 |
| Гидроксид натрия | кг | 0,095 | 400 | 38 |
| Сумма | | | | 223,8 |
| Среднее значение для всех катализаторов | | | | 432,8 |
| Катализатор: 14% HCl | л | 0,05 | 38 | 1,9 |
| Формальдегид | кг | 0,81 | 118 | 95,6 |
| Синтез-газ (CO+H ₂ O) | л | 1 | 5,3·10 ⁻³ | 5,3·10 ⁻³ |
| Сумма | | | | 97,5 |
| Хлоруксусная к-та | кг | 0,1 | 766 | 76,6 |
| NaOH | кг | 0,216 | 400 | 86,4 |
| Сумма | | | | 163 |

Следует также учесть, что условия проведения процессов различны. Следовательно, различны энергетические затраты на процессы. Процесс жидкофазного окисления этиленгликоля осуществляется при наименьших энергетических затратах вследствие проведения процесса при более низких температурах (60°C) и атмосферном давлении. В сравнении, процесс карбонилирования формальдегида осуществляется при температурах 110 – 200°C и давлении 600 – 700 атм, процесс омыления хлоруксусной кислоты – при температурах 100 - 160°C, давлении до 10 атм. В связи с вышесказанным, можно предположить, что цена за 100 г конечного продукта (гликолевой кислоты) будет соотносима для всех трех процессов.

Таблица № 23 – Затраты на оборудование для научно-экспериментальных работ

| №, п/п | Наименование оборудования | Количество единиц оборудования, шт | Цена единицы оборудования, руб. | Общая стоимость оборудования, руб. |
|--------------|--|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1 | ВЭЖХ | 1 | 3000000 | 3000000 |
| 2 | Весы аналитические (класс точности 0,0001 г, Россия) | 1 | 38000 | 38000 |
| Итого | | | | 3038000 |

Для оборудования нужно рассчитать величину годовой амортизации по следующей формуле:

$$A_{\text{год}} = \frac{C_{\text{перв}}}{T_{\text{пи}}}, \quad (10)$$

где $C_{\text{перв}}$ – первоначальная стоимость, руб; $T_{\text{пи}}$ – время полезного использования, год.

Результаты расчетов приведены в таблице №24.

Таблица № 24 - Расчет затрат по статье «Амортизация оборудования»

| Наименование оборудования | Цена оборудования, руб. | Эксплуатация оборудования, количество дней | Амортизация, руб. |
|--|-------------------------|--|-------------------|
| ВЭЖХ | 3000000 | 60 | 600000 |
| Весы аналитические (класс точности 0,0001 г, Россия) | 38000 | 100 | 7600 |
| Итого | | | 607600 |

Статья заработной платы исполнителей темы включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИИ, (включая премии и доплаты) и дополнительную заработную плату. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада:

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (11)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата;

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата (12-20 % от $Z_{\text{осн}}$).

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p, \quad (12)$$

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (13)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб.дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб.дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

В таблице №25 приведен баланс рабочего времени каждого работника НТИ.

Таблица №25 – Баланс рабочего времени

| Показатели рабочего времени | Руководитель | Магистр |
|--|--------------|---------|
| Календарное число дней | 365 | 365 |
| Количество нерабочих дней | | |
| - выходные дни | 118 | 118 |
| - праздничные дни | | |
| Потери рабочего времени | | |
| - отпуск | 24 | - |
| - невыходы по болезни | - | - |
| Действительный годовой фонд рабочего времени | 223 | 247 |

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_d) \cdot k_p \quad (14)$$

где $Z_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от $Z_{\text{тс}}$);

k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 для Томска.

Расчет основной заработной платы приведен в таблице №26.

Таблица №26 – Расчет основной заработной платы

| Исполнители | $Z_{тс}$, руб | k_p | Z_m , руб | $Z_{дн}$, руб | T_p , раб.дн. | $Z_{осн}$, руб |
|-------------------------|----------------|-------|-------------|----------------|--------------------|-----------------|
| Научный руководитель | 25 730 | 1,3 | 33449 | 3016 | 9,95 | 30009 |
| Магистр | 12300 | 1,3 | 15990 | 673 | 49,45 | 33280 |
| Консультант по ЭЧ | 35120 | 1,3 | 43074 | 1050 | 4,25 | 4460 |
| Консультант СО | 35120 | 1,3 | 43074 | 4460 | 4,25 | 4460 |
| Консультант ИЯ | 35120 | 1,3 | 43074 | 4460 | 4,25 | 4460 |

Общая заработная плата исполнителей работы представлена в таблице №27.

Таблица №27 – Общая заработная плата исполнителей

| Исполнитель | $Z_{осн}$, руб. | $Z_{доп}$, руб. | $Z_{зн}$, руб. |
|----------------|------------------|------------------|-----------------|
| Руководитель | 30009 | 6001,8 | 36002,7 |
| Магистр | 33280 | 1702,4 | 34982,4 |
| Консультант ЭЧ | 4460 | 892 | 5352 |
| Консультант СО | 4460 | 892 | 5352 |
| Консультант ИЯ | 4460 | 892 | 5352 |

В статье расходов – отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления) отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина этих отчислений определяется по следующей формуле:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}), \quad (15)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Тарифы страховых взносов в 2022 году остались на прежнем уровне в соответствии с постановлением Правительства РФ от 26.11.2015 № 1265, т. е. есть общий совокупный тариф все также составляет 30%, в в том числе: 22 процента в ПФ РФ; 2,9 процента в ФСС России; 5,1 процента - в ФФОМС.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице №28.

Таблица №28 – Отчисления во внебюджетные фонды

| Исполнитель | Основная заработная плата, руб. | Дополнительная заработная плата, руб. |
|--|---------------------------------|---------------------------------------|
| Руководитель проекта | 30009 | 6001,8 |
| Магистр | 33280 | 1702,4 |
| Консультант ЭЧ | 4460 | 892 |
| Консультант СО | 4460 | 892 |
| Консультант ИЯ | 4460 | 892 |
| Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды | 0,3 | |
| Итого: | 26114,76 | |

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование графических материалов, оплата услуг связи, электроэнергии, транспортные расходы и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{накл} = (\text{сумма статей } 1 \div 5) \cdot k_{нр}, \quad (16)$$

где $k_{нр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов $k_{нр}$ допускается взять в размере 16%. Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической

Как видно из таблицы №29, основные затраты НИИ для всех вариантов исполнения работы приходится на покупку специального оборудования для проведения НИИ продукции. Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект приведен в таблице №29

Таблица № 29 – Бюджет затрат на научно-исследовательский проект

| Наименование статьи | Сумма, руб. | | | Примечание |
|--|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| | Жидкофазное окисление ЭГ | Карбонилирование формальдегида | Омыление хлоруксусной кислоты | |
| 1. Материальные затраты НИИ | 432,8 | 97,5 | 163 | Табл. 12 |
| 2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ | 3038000 | 3038000 | 3038000 | Табл. 13 |
| 3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы | 63289 | 63289 | 63289 | Табл. 16 |
| 4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы | 13380 | 13380 | 13380 | Табл. 16 |
| 5. Отчисления во внебюджетные фонды | 26114,76 | 26114,76 | 26114,76 | Табл. 17 |
| 6. Затраты на научные и производственные командировки | - | - | - | - |
| 7. Контрагентские расходы | - | - | - | - |
| 8. Накладные расходы | 502594,65 | 502541 | 502551,5 | 16 % от суммы ст. 1-7 |
| 9. Бюджет затрат НИИ | 3643811,21 | 3643422,26 | 3643498,26 | Сумма ст. 1-8 |

4.4 Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (17)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в разгах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разгах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Поскольку максимальная стоимость разработки аналога неизвестна, возьмем этот параметр равным расчетной стоимости разработки $\Phi_{\text{max}a1} = \Phi_{\text{max}a1} = \Phi_{\text{max}p}$. Максимальная стоимость составляет 3643811,21 рублей для разработки, следовательно, в соответствии с формулой (17):

$$I_{\text{финр}}^{\text{ЭГ}} = I_{\text{финр}}^{\Phi} = I_{\text{финр}}^{\text{X}} = 1$$

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом по формуле (16) (таблица 20):

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i ,$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта разработки или аналога;

a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i – бальная оценка i -го варианта разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Таблица № 30 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

| Критерии \ Объект исследования | Весовой коэффициент параметра | Жидкофазное окисление ЭГ | Карбонилирование формальдегида | Омыление хлоруксусной кислоты |
|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 1. Выход продукта | 0,2 | 5 | 3 | 3 |
| 2. Энергоемкость процессов | 0,15 | 5 | 3 | 3 |
| 3. Расход катализатора | 0,1 | 5 | 3 | 5 |
| 4. Продолжительность процесса | 0,1 | 5 | 5 | 5 |
| 5. Безвредность | 0,2 | 5 | 3 | 3 |
| 6. Материалоемкость | 0,15 | 5 | 4 | 3 |
| ИТОГО, I_{pi} | 1 | 5 | 3,35 | 3,4 |

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{спi}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формулам (17), (18), (19):

$$I_{ЭГ} = \frac{I_{рЭГ}}{I_{ЭГ}^{финр}} = \frac{5}{1} = 5, \quad (18)$$

$$I_{Ф} = \frac{I_{рФ}}{I_{Ф}^{финр}} = \frac{3,35}{1} = 3,35, \quad (19)$$

$$I_{X} = \frac{I_{рX}}{I_{X}^{финр}} = \frac{3,4}{1} = 3,4, \quad (20)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность

проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность разработки и аналогов (\mathcal{E}_{cp}) находится по формулам (20), (21):

$$\mathcal{E}_{cp1} = \frac{I_{\text{ЭГ}}}{I_{\text{Ф}}} = \frac{5}{3,35} = 1,49, \quad (21)$$

$$\mathcal{E}_{cp2} = \frac{I_{\text{ЭГ}}}{I_{\text{Х}}} = \frac{5}{3,4} = 1,47, \quad (22)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности аналогов и разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность представлена в таблице 31.

Таблица № 31 - Сравнительная эффективность разработки

| № п/п | Показатели | Жидкофазное окисление ЭГ | Карбонилирование формальдегида | Омыление хлоруксусной кислоты |
|-------|--|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 1 | Интегральный финансовый показатель | 1 | 1 | 1 |
| 2 | Интегральный показатель ресурсоэффективности | 5 | 3,35 | 3,4 |
| 3 | Интегральный показатель эффективности | 5 | 3,35 | 3,4 |
| 4 | Сравнительная эффективность вариантов исполнения | 1 | 1,49 | 1,47 |

Вывод: В результате работы по разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» выявили и сравнили разработку и два аналога научно-исследовательской работы. Бюджет затрат разработки равен 3643811,21 рубля. Произвели сравнительную оценку эффективности разработки и исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее эффективным вариантом решения поставленной в работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является сама разработка, поскольку отрабатываются основные недостатки аналогов.

5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

ВВЕДЕНИЕ

Научная работа проводилась в научно-исследовательской лаборатории Национального Исследовательского Томского политехнического университета, в которой находятся вытяжной шкаф, реактивы ($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Сибунит; углерод, полученный пиролизом кедровых орехов; этиленгликоль; NaNH_4 ; ПВС; органические и неорганические кислоты; щелочи и основания: NH_4OH , NaOH).

Выпускная квалификационная работа связана с синтезом гликолевой кислоты путем окисления этиленгликоля на биметаллических катализаторах типа Pd-Au/C.

Целью данной части ВКР является обеспечение социальной ответственности при выполнении экспериментальной части научно-исследовательской работы, а также и на производстве, заключающееся в создании безопасных, безвредных, благоприятных и комфортных условий труда.

В данной работе было проведено исследование влияния природы катализаторов на процесс жидкофазного окисления этиленгликоля.

Для проведения реакции был использован этиленгликоль, химически чистый, ГОСТ 10164-75, производства «ЭКОС-1» и NaOH , порошок, производства «Каустик», в качестве прекурсоров катализатора - $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ производства «Аурат», $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ производства «Alfa Aesar», Сибунит производства ИППУ СО РАН, г. Омск и углеродный носитель, полученный путем пиролиза скорлупы кедровых орехов – носители в катализаторе, модификация катализатора проводилась азотной кислотой и гидроксидом аммония производства «Компонент-Реактив», также в синтезе катализатора использовались ПВС производства «Компонент» и NaNH_4 производства «Реахим», в качестве калибровочных стандартов на ВЭЖХ использовались

следующие реагенты: этиленгликоль (производитель указан выше), гликолевая кислота и глиоксаль производства «Sigma-Aldrich», метилглиоксаль и ацетальдегид производства «Alfa Aesar», щавелевая кислота, муравьиная кислота, формальдегид и бутанол-1 производства «Компонент-Реактив», в состав элюента для ВЭЖХ входила 96%-ная H_2SO_4 производства «Panreac/Applychem».

Активность катализатора в жидкофазном окислении ЭГ исследовали согласно следующей методике: расход кислорода – 100 мл/мин, реакционная смесь: 140 мл H_2O бидистиллят, 120 мг катализатора, 6,4 гр NaOH, 20 мл этиленгликоля, температура процесса - $60^{\circ}C$, время процесса – 5 ч, перемешивание 600 об/мин. Для контроля за ходом реакции из реакционной среды отбирались пробы через 15 мин, 30 мин, 1 час, 2 часа, 3 часа, 5 часов. Пробы центрифугировали и из каждой отбирали по 800 мкл. Затем этот объем нейтрализовали 800 мкл 0,5 М H_2SO_4 . Из этой пробы перед анализом ВЭЖХ отбирали 800 мкл и доводили до метки деионизированной водой в колбе на 10 мл. Итоговое разбавление пробы составляло 1:25.

Анализ реакционного раствора (этиленгликоль и продукты его окисления) проводили методом ВЭЖХ с использованием жидкофазного хроматографа Agilent 1260 Infinity и 0,01 М раствора серной кислоты в качестве элюента.

5.1 Производственная безопасность

Производственная безопасность — это степень защищенности основных фондов, работников, а также третьих лиц (включая их имущество) и окружающей среды от воздействия негативных факторов, происшествий, вредных и опасных производственных факторов. В производственную безопасность включены: охрана труда, промышленная и пожарная безопасность.

Основные цели при создании производственной безопасности:

1. создание безопасных условий труда, сохранение жизни и здоровья работников;
2. снижение рисков аварий и инцидентов на опасных производственных объектах;
3. обеспечение пожарной безопасности.

В таблице № 31 приведены основные вредные и опасные факторы при ВЭЖХ

Таблица № 31 – Возможные опасные и вредные факторы

| Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015) | Этапы работ | | | Нормативные документы |
|--|-------------|--------------|--------------|--|
| | Разработка | Изготовление | Эксплуатация | |
| 1. Отклонение показателей микроклимата | + | + | + | - СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений - ГОСТ 12.1005 – 88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны |
| 2. Повышенный уровень шума | + | + | + | - ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения); - ГОСТ 12.1.003–83. Шум. Общие требования безопасности. |
| 3. Влияние химических веществ | + | + | + | - ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения) |

| | | | | |
|---------------------|---|---|---|---|
| 4. Электроопасность | + | + | + | ГОСТ 12.1.013-78. Система стандартов безопасности труда. Строительство. Электробезопасность. Общие требования |
| 5. Пожароопасность | + | + | + | 9. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования |

5.1.1 Отклонение показателей микролимата

Микроклимат производственных помещений это совокупность различных физических факторов производственной среды (температура, влажность, подвижность воздуха и тепловое излучение от окружающих поверхностей), оказывающих влияние на теплообмен организма человека. В свою очередь, на производственный микроклимат могут влиять характер технологического процесса, условия воздухообмена в помещении, метеорологические условия внешней атмосферы, периоды года, суток. Производственный микроклимат отличается большой вариативностью составляющих его факторов и различным сочетанием их уровней.

В лабораторных помещениях с целью соблюдения специальных норм микролимата предусмотрены следующие требования: в соответствии с СанПиН 2.2.4.548-96 и ГОСТ 12.1005 – 88 (2000) («Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны»): помещения оснащены, устройством для отопления; используются теплоизоляционные материалы (асбест);

Согласно нормативному документу СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений (1 октября 1996 г. N 21) вышеуказанная научно-исследовательская деятельность принадлежит категории Ia с интенсивностью энергозатрат до 120 ккал/ч (до 139 Вт). В связи с чем в лабораторных помещениях создаются оптимальные

микроклиматические условия для нормального функционального состояния человека, которые приводятся ниже в таблице № 32.

Таблица № 32 – Допустимые нормы микроклимата в рабочей зоне производственных помещений (Категория работ Ia) согласно ГОСТ 12.1005 – 88

| Период года | Температура воздуха, С° | | Относительная влажность воздуха, % | Скорость движения воздуха, м/с |
|-------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| | Нижняя допустимая граница | Верхняя допустимая граница | | |
| Холодный | 15 | 24 | 20-80 | <0.5 |
| Теплый | 22 | 28 | 20-80 | <0.5 |

Для обеспечения нормальных условий труда санитарные нормы СанПиН 2.2.1/2.1.1.1031-01 устанавливают, что на одного рабочего должно приходиться 4,5 м² площади помещения и 20 м³ объема воздуха.

Площадь данного помещения составляет 30 м², объем 100 м³. В данном помещении работают 4 человека, соответственно на одного человека приходится 6,6 м² и 25 м³ воздуха, что соответствует санитарным нормам.

Фактическая температура воздуха в теплый период составляла 23-25°С, в холодный период 22-24°С, что соответствует требуемым нормам.

5.1.2 Повышенный уровень шума

Одним из наиболее распространенных в производстве вредных факторов является шум. Он создается рабочим оборудованием, преобразователями напряжения, рабочими лампами дневного света, а также проникает снаружи. Шум вызывает головную боль, усталость, бессонницу или сонливость, ослабляет внимание, память ухудшается, реакция уменьшается.

Основным источником шума в комнате являются компьютерные охлаждающие вентиляторы. Уровень шума варьируется от 35 до 42 дБА. Согласно СанПиН 2.2.2 / 2.4.1340-03, при выполнении основных работ на ПЭВМ уровень шума на рабочем месте не должен превышать 82 дБА [4].

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть средства индивидуальной защиты(СИЗ) и средства коллективной защиты (СКЗ) от шума.

Средства коллективной защиты:

1. устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования;
2. изоляция источников шума от окружающей среды (применение глушителей, экранов, звукопоглощающих строительных материалов);
3. применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения;

Средства индивидуальной защиты:

1. применение спецодежды и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны.

5.1.3 Влияние химических веществ

При выполнении данной научной работы вредными факторами являлись пары летучих используемых реактивов, а также неорганические кислоты, щелочь. Для защиты от вредных и опасных факторов предусмотрены следующие меры предосторожности: работу ведут под тягой с вентиляцией, согласно СП 60.13330.2016 Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха. Актуализированная редакция СНиП 41-01-2003. Все работники в лаборатории обязаны работать в специальной одежде и должны не реже 1 раза в год проходить инструктаж по требованиям, предъявляемым к нему при работе в указанных помещениях с соответствующей записью в журнале.

Характеристики возможных вредных веществ при жидкофазном окислении этиленгликоля описаны в таблице 33.

Таблица № 33 – Характеристика вредных веществ по ГН 2.1.5.689-98

| Наименования | Физические свойства | Величина ПДК, мг/м ³ | Класс опасности | Токсическое действие |
|--------------------|--|---------------------------------|-----------------|---|
| Этиленгликоль | Прозрачная жидкость с резким, спиртовым запахом. | 5 | 3 | Летальная доза при однократном пероральном употреблении составляет 100–300 мл этиленгликоля (1,5–5 мл/кг массы тела). Низколетучий, пары менее токсичны, об опасности сигнализируют раздражение и кашель. |
| Гликолевая кислота | Бесцветные кристаллы с запахом жжёного сахара. | 5 | 3 | Гликолевая кислота является раздражителем кожи. |
| Гидроксид натрия | Белый порошок. | 0,5 | 2 | Натриевая щелочь может вызвать сильный ожог кожи и слизистых, необратимое повреждение |

| | | | | |
|--------------------|---|-----|---|--|
| | | | | зрения при попадании в глаза. |
| Серная кислота | Тяжёлая маслянистая жидкость без цвета и запаха, с сильноокислым «медным» вкусом. | 0,3 | 2 | Очень едкое вещество, поражающее все ткани организма. |
| Щавелевая кислота | Кристаллическое вещество белого цвета. | 0,5 | 2 | Горючее вещество, в осевшем состоянии пыль щавелевой кислоты пожароопасна. Обладает сильным раздражающим действием на кожу, слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. |
| Муравьиная кислота | Бесцветная жидкость с резким запахом. | 1 | 2 | Концентрация до 10 % обладает раздражающим эффектом, больше 10 % — разъедающим. При контакте с кожей 100%-я жидкая муравьиная кислота может вызывать сильные химические ожоги. |

При работе с едкими химическими реагентами должны использоваться средства индивидуальной защиты (СИЗ): спецодежда, очки, маски, кислотощелочестойкие (КЩС) перчатки.

Переливание едких веществ проводится под вытяжкой (СКЗ) – токсичные испарения должны быстро и эффективно удаляться из помещения.

При попадании на кожу серной кислоты сначала место ожога промывают 15-20 мин проточной водой. После этого следует еще раз промыть пораженный участок уже мыльной водой или раствором пищевой соды (чайная ложка соды на стакан воды).

При попадании на кожу щелочи, промытые предварительно в течении 15-20 мин водой участки кожи, обработать раствором лимонной или борной кислоты (половина чайной ложки порошка на стакан воды) либо столовым уксусом, наполовину разбавленным водой.

5.1.3 Электроопасность

По действующим правилам устройства электроустановок (ПЭУ) лабораторные помещения с точными приборами относятся к помещению с повышенной опасностью поражения электрическим током, в связи с наличием следующего параметра: возможность одновременного прикосновения человека к имеющим соединения с землей металлоконструкциям зданий, технологическим аппаратам, механизмам с одной стороны и металлическим корпусам электрооборудования – с другой, по ГОСТ Р 12.1.019-2009. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

Безопасными номиналами являются: $I < 0,1 \text{ А}$; $U < (2-36) \text{ В}$; $R_{\text{зазем}} < 4 \text{ Ом}$. В помещении применяются следующие меры защиты от поражения электрическим током: недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения, все токоведущие части изолированы и ограждены. Недоступность токоведущих частей достигается путем их надежной изоляции,

применения защитных ограждений (кожухов, крышек, сеток и т.д.), расположения токоведущих частей на недоступной высоте.

Для защиты от поражения электрическим током используют СИЗ и СКЗ.

Средства коллективной защиты:

1. Заземление источников электрического тока;
2. Использование щитов, барьеров, клеток, ширм, а также заземляющих и шунтирующих штанг, специальных знаков и плакатов.

Средства индивидуальной защиты:

Использование диэлектрических перчаток, изолирующих клещей и штанг, слесарных инструментов с изолированными рукоятками, указатели величины напряжения, калоши, боты, подставки и коврики.

Все розетки должны быть промаркированы для определения ее напряжения. Руководитель химической лаборатории и сотрудник, отвечающий за технику безопасности, регулярно должны проводить инструктажи, проверять состояние оборудования и приборов, не допускать использование неисправных устройств. В данном случае все требования соблюдены.

5.1.3.1 Освещенность рабочего места

В данной лаборатории используют искусственное и естественное освещение, поскольку работа в основном зрительная, то естественного освещения недостаточно, особенно в темное время суток.

Правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное психологическое действие на человека и способствует повышению производительности труда. При выборе типа светильников следует учитывать светотехнические требования, экономические показатели, условия среды. В помещении в качестве источников искусственного освещения используются

люминесцентные лампы типа ОДОР. Лампы ОДОР (открытые двухламповые) предназначены для помещений с хорошим отражением потолка и стен, допускаются при умеренной влажности и запыленности. По нормам освещения ГОСТ Р 55710-2013 Освещение рабочих мест внутри зданий в помещении и СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение рекомендуется 300 - 500 лк для химического производства.

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен. Длина помещения $A = 7,5$ м, ширина $B = 4$ м, высота = 3,5 м. Высота рабочей поверхности над полом $h_p = 1,0$ м. Согласно СНиП 23-05-95 необходимо создать освещенность не ниже 150 лк, в соответствии с разрядом зрительной работы.

Площадь помещения:

$$S = A \cdot B,$$

где A – длина, м;

B – ширина, м.

$$S = 7,5 \cdot 4 = 30 \text{ м}^2$$

Коэффициент отражения свежепобеленных стен с окнами, без штор $\rho_c = 50\%$, свежепобеленного потолка $\rho_p = 70\%$. Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым выделением пыли равен $K_z = 1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z = 1,1$.

Выбираем люминисцентную лампу белой цветности ЛБ-40, световой поток которой равен $\Phi_{лд} = 2800$ Лм.

Выбираем светильники с люминесцентными лампами типа ОДОР-2-40. Этот светильник имеет две лампы мощностью 40 Вт каждая, длина светильника равна 1227 мм, ширина – 265 мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой лежит в диапазоне 1,1–1,3. Принимаем $\lambda=1,1$, расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 0,3$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = h_n - h_p,$$

где h_n – высота светильника над полом, высота подвеса,

h_p – высота рабочей поверхности над полом.

Наименьшая допустимая высота подвеса над полом для двухламповых светильников ОДОР: $h_n = 3,5$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = H - h_p - h_c = 3,5 - 1 - 0,5 = 2,0 \text{ м.}$$

Из формулы $\Phi_{\text{лд}} = (E \cdot S \cdot K_z \cdot Z) / N \cdot \eta$ находим число ламп N :

$$N = \frac{E \cdot S \cdot K_z \cdot Z}{\Phi_{\text{лд}} \cdot \eta},$$

где E_n – нормируемая минимальная освещённость по СНиП 23-05-95, лк; S – площадь освещаемого помещения, м^2 ; K_z – коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника (источника света, светотехнической арматуры, стен и пр., т. е. отражающих поверхностей), наличие в атмосфере цеха дыма, пыли; Z – коэффициент неравномерности освещения, отношение $E_{\text{ср}}/E_{\text{min}}$. Для люминесцентных ламп при расчётах берётся равным 1,1; N – число ламп в помещении; η – коэффициент использования светового потока.

η определяем через индекс помещения по формуле:

$$i = \frac{S}{h \cdot (A + B)} = \frac{7,5 \cdot 4}{2,0 \cdot (7,5 + 4)} = 1,3$$

Коэффициент использования светового потока (η), показывающий какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность, для

светильников типа ОДОР с люминесцентными лампами при $\rho_{\text{п}} = 70 \%$, $\rho_{\text{с}} = 50\%$ и индексе помещения $i = 1,3$ равен 0,45.

Тогда

$$N = \frac{E \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{\Phi_{\text{лд}} \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 30 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{2800 \cdot 0,45} = 11,78 \text{ ламп}$$

Принимаем 12 ламп, при этом получается 6 светильников, т.е. 2 ряда по 3 светильника.

Из условий равномерности освещения определяем расстояния L_1 и $L_1/3$, L_2 и $L_2/3$ по следующим уравнениям:

$$7500 = 2 \cdot L_1 + 2/3 \cdot L_1 + 3 \cdot 265; L_1 = 2514 \text{ мм}; L_1/3 = 838 \text{ мм};$$

$$4000 = 2 \cdot L_2 + 2/3 \cdot L_2 + 2 \cdot 1227; L_2 = 927 \text{ мм}; L_2/3 = 309 \text{ мм};$$

На рисунке изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

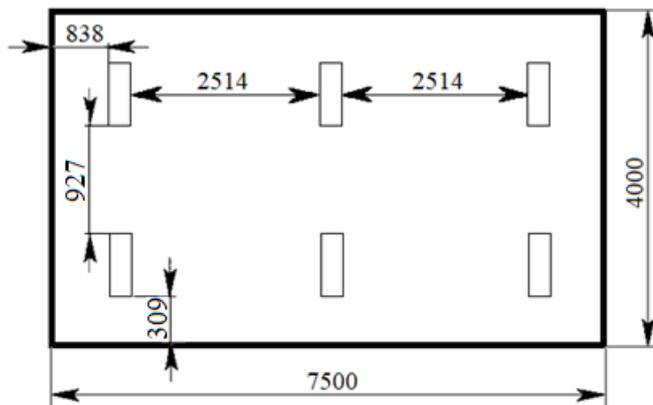


Рисунок 17 – План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами

Потребный световой поток люминесцентной лампы определяется по формуле:

$$\Phi_{\text{п}} = \frac{E \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 30 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{12 \cdot 0,45} = 2750$$

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\text{П}}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100\% \leq 20\%;$$

$$\frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\text{П}}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100\% = \frac{2800 - 2750}{2800} \cdot 100\% = 1,8\%.$$

Таким образом, мы получили, что необходимый световой поток не выходит за пределы требуемого диапазона. Теперь рассчитаем мощность осветительной установки:

$$P = 12 \cdot 40 = 480 \text{ Вт}$$

5.1.4 Противопожарная защита

По взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1-В4, Г и Д.

Согласно НПБ 105-03, лаборатория относится к категории В– горючие и трудно горючие жидкости, твердые горючие и трудно горючие вещества и материалы, вещества и материалы, способные при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом только гореть, при условии, что помещения, в которых находится, не относятся к категории наиболее опасных А или Б.

Таблица № 34 – Легковоспламеняющиеся жидкости, используемые при выполнении ВКР

| Наименование вещества | Температура кипения, °С | Температура вспышки, °С | Температура самовоспламенения, °С |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| Этиленгликоль | 197,3 | 120 | 380 |
| Щавелевая кислота | 100,7 | - | 518 |

По степени огнестойкости данное помещение относится к 1-й степени огнестойкости по СНиП 2.01.02-85 (выполнено из кирпича, которое относится к трудносгораемым материалам).

Возникновение пожара при работе с электронной аппаратурой может быть по причинам как электрического, так и неэлектрического характера.

Причины возникновения пожара неэлектрического характера:

а) халатное неосторожное обращение с огнем (курение, оставленные без присмотра нагревательные приборы, использование открытого огня);

Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т. п.

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды.

Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000В. Для тушения токоведущих частей и электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель, например ОП-5.

В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже должно размещаться не менее двух переносных огнетушителей. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации людей.

Для предупреждения пожара и взрыва необходимо предусмотреть:

1. специальные изолированные помещения для хранения и разлива легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ), оборудованные приточно-вытяжной вентиляцией во взрывобезопасном исполнении - соответствии с ГОСТ 12.4.021-75 и СНиП 2.04.05-86;

2. специальные помещения (для хранения в таре пылеобразной канифоли), изолированные от нагревательных приборов и нагретых частей оборудования;

3. первичные средства пожаротушения на производственных участках (передвижные углекислые огнетушители ГОСТ 9230-77, пенные огнетушители ТУ 22-4720-80, ящики с песком, войлок, кошма или асбестовое полотно);

4. автоматические сигнализаторы (типа СВК-3 М 1) для сигнализации о присутствии в воздухе помещений предвзрывных концентраций горючих паров растворителей и их смесей.

Лаборатория полностью соответствует требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, изображенного на рисунке 2, порошковых огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу.



Рисунок 18 – План эвакуации из лаборатории №223 2 корпуса НИ ТПУ

5.2 Экологическая безопасность

При проведении реакции жидкофазного окисления этиленгликоля возможны некоторые вредные воздействия на воздушную среду: этиленгликоль, щавелевая и муравьиная кислоты, катализатор. Чтобы исключить загрязнения, в таблице №35, приведены природоохранные мероприятия.

Таблица №35 – Вредные воздействия на окружающую среду и природоохранные мероприятия при поликонденсации

| Природные ресурсы и компоненты окружающей среды. | и | Вредные воздействия, источники загрязнения | Природоохранные мероприятия |
|--|-----|--|-----------------------------|
| | НД, | | |

| | | |
|---|--|--|
| регламентирующие экологические показатели | | |
| <p><i>Атмосфера</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ГОСТ Р 14.01-2005 • ФЗ от 10.01.02 № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» • ГН 2.2.5.1313-03 • ГН 2.2.5.2308 – 07 • СанПиН 1.2.3685-21 • ГН 2.1.6.1338 – 03 • ГН 2.2.5.2309 – 07 | <p>Газообразные продукты, образующиеся в ходе химической реакции (этиленгликоль).</p> | <p>✓ Использование герметичного оборудования и шлифов, холодильников, для охлаждения и конденсации паров реакционной смеси внутри реактора.</p> |
| <p><i>Литосфера</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ФЗ от 10.01.02 № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» • ГОСТ 17.4.1.02-83 • ГОСТ 17.4.3.03-85 • ГОСТ 17.4.3.04-85 • ГОСТ Р 14.01-2005 | <p>Химическое загрязнение почвы при неверной утилизации катализатора.</p> | <p>✓ Выделение из прореагировавшей реакционной смеси и регенерация катализатора с последующим его использованием.</p> |
| <p><i>Гидросфера</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ФЗ от 10.01.02 № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» • ГОСТ Р 14.01-2005 • ГОСТ 17.1.3.06-82 • ГОСТ 17.1.3.13-86 • СанПиН 1.2.3685-21 | <p>Попадание в общую систему водоотведения этиленгликоля, щавелевой и муравьиной кислот.</p> | <p>✓ Организация слива неорганических и органических отходов в отдельные емкости;</p> <p>✓ Перегонка прореагировавшей смеси с целью повторного использования этиленгликоля.</p> <p>✓ Пиролиз без доступа воздуха оставшейся после перегонки и отделения катализатора реакционной</p> |

| | | |
|--|--|---|
| | | смеси с целью разложения муравьиной и щавелевой кислот до простейших неорганических соединений. |
|--|--|---|

Таким образом, основными природоохранными мероприятиями является создание логистической системы сбора, хранения, утилизации и регенерации неорганических и органических отходов, образующихся при проведении реакции.

5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Природная чрезвычайная ситуация – обстановка на определенной территории или акватории, сложившейся в результате возникновения источника природной чрезвычайной ситуации, который может повлечь или повлек за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей и (или) окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей.

Производство находится в городе Томске с континентально-циклоническим климатом. Природные явления (землетрясения, наводнения, засухи, ураганы и т. д.), в данном городе отсутствуют.

Возможными ЧС на объекте в данном случае, могут быть сильные морозы и диверсия.

Для Сибири в зимнее время года характерны морозы. Достижение критически низких температур приводит к авариям систем тепло- и водоснабжения, сантехнических коммуникаций и электроснабжения, приостановке работы. В этом случае при подготовке к зиме следует предусмотреть а) газобаллонные калориферы (запасные обогреватели), б) дизель или бензоэлектродгенераторы; в) запасы питьевой и технической воды на складе (не менее 30 л на 1 человека); г) теплый транспорт для доставки работников на работу и с работы домой в случае отказа муниципального

транспорта. Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на производстве не прекратилась.

Для предупреждения вероятности осуществления диверсии предприятие необходимо оборудовать системой видеонаблюдения, круглосуточной охраной, пропускной системой, надежной системой связи, а также исключения распространения информации о системе охраны объекта, расположении помещений и оборудования в помещениях, системах охраны, сигнализаторах, их местах установки и количестве. Должностные лица раз в полгода проводят тренировки по отработке действий на случай экстренной эвакуации.

Перечень нормативно-технической документации

1. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 24.04.2020) [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://docs.cntd.ru>, свободный. Дата обращения: 05.05.2020 г.
2. ГОСТ 12.0.003-2015. Опасные и вредные производственные факторы.
3. Классификация. – М.: Стандартинформ, 2019. – 10 с.
4. СанПиН 2.2.4.548-96. Физические факторы производственной среды. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997. – 20 с.
5. ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. М.: – Издательство стандартов, 1988. – 11 с.
6. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки. М.: – Госкомсанэпиднадзор России, 1996. – 12 с.
7. СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности (с Изменением N 1). – М.: Госкомсанэпиднадзор России, 2009. – 27 с.
8. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности (с

- изменениями на 29 июля 2017 года) [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <http://vsegost.com>, свободный. – Дата обращения: 22.04.2020 г.
9. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования. – М.: Стандартинформ, 1992. – 68 с.
 10. СанПиН 1.2.3685-21. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2019. – 55 с.
 11. СанПиН 118.13330.2016. Общественные здания и сооружения. – М.: – Госкомсанэпиднадзор России, 2016. – 82 с.
 12. ГОСТ 17.1.3.05-82. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами. – М.: Издательство стандартов, 1983. – 3 с.
- ГОСТ Р 22.0.01-2016. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2017. – 6 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам научно-исследовательской работы можно сделать следующие выводы:

1. Исследованы каталитические свойства 1% Pd-Au/C_s(C_c) материалов в реакции жидкофазного окисления этиленгликоля кислородом. По показателям конверсии этиленгликоля, ТОF, а также селективности по гликолевой кислоте и побочным продуктам реакции самым эффективным катализатором на данный момент является 1% Pd-Au/C_s-HNO₃.

2. Не было выявлено значительных изменений в структурных, текстурных и электронных свойствах после модифицирования носителя и/или нанесения Pd-Au наночастиц – не обнаружено корреляции с каталитическими свойствами.

3. Модифицирование носителя в основном повлияло на морфологию, средний размер и распределение Pd-Au наночастиц. Реакция окисления этиленгликоля является структурно-чувствительной реакцией. Наибольшее значение ТОF было достигнуто для частиц со средним размером 4,2 нм, локализованных на поверхности 1% Pd-Au/C_s-HNO₃.

4. Влияние гетероатомов, входящих в состав модификаторов – открытый вопрос (в частности, азот в качестве модификатора может препятствовать окислению металлов на поверхности катализатора).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СТУДЕНТА

Кузнецова С. Н., Е.Н. Колобова, Д. Ю. Герман, К.Б. Ларионов Pd-Au катализаторы жидкофазного окисления этиленгликоля: Влияние природы носителя/модификатора // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 16-19 Мая 2022. - Томск: ТПУ, 2022 - С. 354-355.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. А.Н. Синельников, П.С. Щербаков и др. Электромембранный синтез гликолевой кислоты//Вестник Томского государственного университета. - 2014. - № 380. – С. 230–236.
2. <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/glycolic-acid-market-101922>
3. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Этиленгликоль>
4. <https://glycols.ru/2022/01/28/kak-proizvodyat-ehilenglikol-iz-rastitelnogo-syrya/>
5. https://translated.turbopages.org/proxy_u/en-ru.ru.90521b89-6253bd29-f6aca879-74722d776562/https/en.wikipedia.org/wiki/Glycolic_acid
6. Ishaq, M., Khan, A. [and other]. Liquid-phase oxidation of ethylene glycol on a Pt/C catalyst. II. Kinetic Studies// Chem.Pharm.Bull. – 1983. - №31(6). – P. – 1827-1832.
7. Prati, L., Rossi, M. Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols// JOURNAL OF CATALYSIS. – 1998. - №176. – P. - 552–560.
8. Prati, L., Martra, G. New Gold Catalysts for Liquid Phase Oxidation// Gold Bulletin. – 1999. - №32(3). – P. – 96-101.
9. Bianchi, C., Porta, F. [and other]. Selective liquid phase oxidation using gold catalysts// Topics in Catalysis. – 2000. - №13(3). – P. - 231-236.
10. Porta, F., Prati, L. [and other]. Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: Reinvestigation of a liquid phase oxidation// Catalysis Today. – 2000. - № 61(1). – P. - 165-172.
11. Porta, F., Prati, L. [and other]. New Au(0) sols as precursors for heterogeneous liquid-phase oxidation catalysts// Journal of Catalysis. – 2002. - № 211(2). – P. 464-469.
12. Porta, F., Rossi, M. Gold nanostructured materials for the selective liquid phase catalytic oxidation// Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2003. -

- №204-205. – P. 553-559.
13. Biella, S., Porta, F. [and other]. Surfactant-protected gold particles: New challenge for gold-on-carbon catalysts// *Catalysis Letters*. – 2003. - № 90(1-2). – P. 23-29.
 14. Berndt, H., Martin, A. [and other]. Partial oxidation of polyvalent oxygen substituted compounds on nano-scale gold catalysts// *Catalysis Today*. – 2004. - №91-92. – P. 191 – 194.
 15. Berndt, H., Pitsch, I. [and other]. Oxygen adsorption on Au/Al₂O₃ catalysts and relation to the catalytic oxidation of ethylene glycol to glycolic acid// *Applied Catalysis A: General*. – 2003. - №244(1). – P. 169-179.
 16. Wohlrab, S., Janz, A. [and other]. Inverse replica of porous glass as catalyst support// *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2010. - №175. – P. 315 – 319.
 17. A. M. Sakharov, P. A. Sakharov [and other]. Catalytic Oxidation of Ethylene Glycol by Dioxygen in Alkaline Medium. The New Example of One-Stage Oxidative Cleavage of C-C Bond// *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2012. - №555(1). – P. 168-176.
 18. Griffin a, Abraham A. Rodriguez [and other]. The selective oxidation of ethylene glycol and 1,2-propanediol on Au, Pd, and Au–Pd bimetallic catalysts// *Journal of Catalysis*. – 2013. - №307. – P. 111–120.
 19. Van Haasterecht, T., Van Deelen, T. W. [and other]. Transformations of polyols to organic acids and hydrogen in aqueous alkaline media// *Catalysis Science & Technology*. – 2014. - №4. – P. - 2353–2366.
 20. X. Fu, P. Kuang [and other]. Controllable synthesis of graphene oxide–silver (gold)nanocomposites and their size-dependences// *RSC Advances*. – 2016. - №00. – P. 1-7.
 21. Shi, H., Yin, X. [and other]. Liquid-Phase Oxidation of Ethylene Glycol on Pt and Pt-Fe Catalysts for the Production of Glycolic Acid: Remarkable Bimetallic Effect and Reaction Mechanism// *American Chemical Society*. – 2019. - №40.

- P. 18561-18568.
22. Zhan, Y., Hou, W. [and other]. Oxidant-Free Transformation of Ethylene Glycol toward Glycolic Acid in Water// Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019.
 23. Wei, X., Barkaoui, S. [and other]. Investigation of Au/Co₃O₄ nanocomposites in glycol oxidation by tailoring Co₃O₄ morphology// Nanoscale Advances. – 2021. - №3. – P. - 1741–1746.
 24. Yan, H., Yao, S. [and other]. Engineering Pt-Mn₂O₃ interface to boost selective oxidation of ethylene glycol to glycolic acid// Applied Catalysis B: Environmental. – 2021. - №284.
 25. O. Guseynikova et al. / Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 516 (2017) 274–285.
 26. Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг, А.А. Карцова, И.Г. Зенкевич, В.И. Калмановский, Ю.А. Каламбен. Прикладная газовая и жидкостная хроматография// СПб: изд-во СПбГУ. 2002 (360 с).
 27. Kaelyn Gras, Jim Luong [and other]. Determination of ethylene glycol in lubricants by derivatization static headspace gas chromatography//The Royal Society of Chemistry. – 2015.
 28. Глава 5. Методы определения этиленгликоля и некоторых его метаболитов в биологических объектах. URL: <https://docplayer.ru/40272068-Glava-v-metody-opredeleniya-etilenglikolya-ego-efirov-i-nekotoryh-ih-metabolitov-v-biologicheskikh-obektah.html> (дата обращения: 21.06.2021).
 29. И.Г. Зенкевич. Эквивалентность хроматографического сорбента Separon ВD и неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фаз. Журнал аналитической химии, 2010, том 65, № 6, с. 642-647
 30. Y. Giesen, C. Friedrich [and other]. Glycols – Method for the determination of diethylene glycol, ethylene glycol and propylene glycol in workplace air using gas chromatography//The MAK Collection for Occupational Health and Safety. – 2018. - №3 – P. 1584 – 1599.
 31. Поваров В.Г., Соколова О.Б. и др. Газохроматографическое определение

этиленгликоля и его ближайших гомологов в водно-спиртовых растворах//Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург. – 2012. – Т. 12. - Вып. 1. – с. 40 – 46.

32. Разработчик: ©АО. «ВНИИСВ». Методика измерений массовых концентраций этиленгликоля и диэтиленгликоля в пробах природных и сточных вод методом газовой хроматографии//МОСКВА – 2016.
33. Taran, O.P.; Descorme, C.; Polyanskaya, E.M.; Ayusheyev, A.B.; Besson, M.; Parmon, V.N. Catalysts based on carbon material «Sibunit» for the deep oxidation of organic toxicants in water solutions. Aerobic oxidation of phenol in the presence of oxidized carbon and Ru/C catalysts. *Katal. Promyshlennosti* 2013, 1, 40–50. (In Russian)
34. Selen, V.; Güler, Ö.; Özer, D.; Evin, E. Synthesized multi-walled carbon nanotubes as a potential adsorbent for the removal of methylene blue dye: Kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Desalination Water Treat.* 2015, 57, 1–13.
35. XPS Handbook
36. A.I. Boronin, E.M. Slavinskaya, I.G. Danilova, R.V. Gulyaev, Y. Amosov, P.A. Kuznetsov, I.A. Polukhina, S.V. Koscheev, V.I. Zaikovskii, A.S. Noskov, Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation, *Catal. Today* 144 (2009) 201–211
37. B. Mirkelamoglu, G. Karakas, *Appl. Catal. A: Gen.* 299 (2006) 84.
38. M.R. Mucalo, R.P. Cooney, J.B. Metson, *Colloids Surf.* 60 (1991) 175.
39. L.S. Kibis, A.I. Titkov, A.I. Stadnichenko, S.V. Koscheev, A.I. Boronin, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9248.
40. Díez, Noel & Moysowicz, Agata & Grylegicz, Stanislaw & Grzyb, Bartosz & Gryglewicz, Grażyna. (2015). Enhanced reduction of graphene oxide by high-pressure hydrothermal treatment. *RSC Advances.* 5. 81831. 10.1039/c5ra14461b.
41. A.S. Ivanova, E. V. Korneeva, E.M. Slavinskaya, D.A. Zyuzin, E.M. Moroz, I.G.

- Danilova, R.V. Gulyaev, A.I. Boronin, O.A. Stonkus, V.I. Zaikovskii, Role of the support in the formation of the properties of a Pd/Al₂O₃ catalyst for the low-temperature oxidation of carbon monoxide, *Kinet. Catal.* 55 (2014) 748–762
42. G.K. Wertheim, *Z. Phys. B. Condens. Matter* 66 (1987) 53.
43. A.I. Boronin, *Condens. Matter Interfaces* 2 (2000) 4, in Russian.
44. Zhou, S.; Hao, G.; Zhou, X.; Jiang, W.; Wang, T.; Zhang, N.; Yu, L. One-Pot Synthesis of Robust Superhydrophobic, Functionalized Graphene/Polyurethane Sponge for Effective Continuous Oil-Water Separation. *Chem. Eng. J.* 2016, 302, 155–162, doi:10.1016/j.cej.2016.05.051.
45. Zhou, J.H.; Sui, Z.J.; Zhu, J.; Li, P.; Chen, D.; Dai, Y.C.; Yuan, W.K. Characterization of Surface Oxygen Complexes on Carbon Nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon* N. Y. 2007, 45, 785–796, doi:10.1016/j.carbon.2006.11.019.
46. Zhu, J.; Xiong, Z.; Zheng, J.; Luo, Z.; Zhu, G.; Xiao, C.; Meng, Z.; Li, Y.; Luo, K. Nitrogen-Doped Graphite Encapsulated Fe/Fe₃C Nanoparticles and Carbon Black for Enhanced Performance towards Oxygen Reduction. *J. Mater. Sci. Technol.* 2019, 35, 2543–2551, doi:10.1016/j.jmst.2019.07.008.
47. Ye, W.; Li, X.; Zhu, H.; Wang, X.; Wang, S.; Wang, H.; Sun, R. Green Fabrication of Cellulose/Graphene Composite in Ionic Liquid and Its Electrochemical and Photothermal Properties. *Chem. Eng. J.* 2016, 299, 45–55, doi:10.1016/j.cej.2016.04.030.
48. Zhang, L.; Li, Y.; Zhang, L.; Li, D.W.; Karpuzov, D.; Long, Y.T. Electrocatalytic Oxidation of NADH on Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Modified Screen-Printed Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011, 6, 819–829.
49. Chen, X.; Wang, X.; Fang, D. A Review on C1s XPS-Spectra for Some Kinds of Carbon Materials. *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* 2020, 0, 1048–1058, doi:10.1080/1536383X.2020.1794851.
50. Bourlier, Y.; Bouttemy, M.; Patard, O.; Gamarra, P.; Piotrowicz, S.; Vigneron,

- J.; Aubry, R.; Delage, S.; Etcheberry, A. Investigation of InAlN Layers Surface Reactivity after Thermal Annealings: A Complete XPS Study for HEMT. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2018, 7, P329–P338, doi:10.1149/2.0181806jss.
51. Jones, C.; Sammann, E. Effect of low power plasmas on carbon fibre surfaces. *Carbon* 1990, 28, 509–514, doi:10.1016/0008-6223(90)90046-2.
52. Mangun, C.L.; Benak, K.R.; Economy, J.; Foster, K.L. Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon* 2001, 39, 1809–1820, doi:10.1016/s0008-6223(00)00319-5.
53. Jansen, R.J.J.; van Bekkum, H. XPS of nitrogen-containing by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and functional groups on activated carbon. *Carbon* 1995, 33, 1021–1027.

Приложение I

Раздел №1

Литературный обзор

Студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|-------------------------------|---------|------------|
| 9ДМ01 | Кузнецова Светлана Николаевна | | 14.03.2022 |

Консультант ИШХБМТ:

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------|----------------|---------------------------|---------|------------|
| Профессор ИШХБМТ | Пестряков А.Н. | д.х.н. | | 14.03.2022 |

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) школы ОИЯ ИШХБМТ

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------|--------------|---------------------------|---------|------------|
| Доцент ОИЯ | Зяблова Н.Н. | к.ф.н. | | 14.03.2022 |

Literature review

1.1 Ethylene glycol

Ethylene glycol (ethanediol-1.2), HOCH₂CH₂OH is an organic compound belonging to the class of polyhydric alcohols - polyols. It is a highly polar organic compound with a high boiling point of 197.3°C, transparent, colorless, odorless oily liquid with a sweetish taste, characterized by the following physical properties: molar mass 62.07 g/mol, density 1.113 g/cm³, melting point -12.9°C.

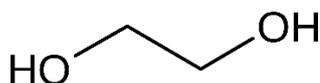


Figure 1 – Structural formula of ethylene glycol

Ethylene glycol is a toxic, explosive and flammable substance. Ingestion of ethylene glycol in large quantities can lead to poisoning [3].

There is a way to obtain ethylene glycol from vegetable raw materials. (sugar cane, sugar beet, sugar molasses (fodder molasses)) according to the following scheme: sugar → ethanol → ethylene → ethylene glycol.

The method of obtaining ethylene glycol (from plant raw materials) corresponds to the principles of green chemistry. The production capacity of "green" ethylene glycol in the world is 175,000 tons per year. The largest producer of ethylene glycol from natural raw materials is India Glycols Ltd [4].

1.2 Glycolic acid

Glycolic acid HOCH₂COOH belongs to the class of α-hydroxycarboxylic acids. It is a white, hygroscopic, odorless, crystalline solid. The main physical and chemical properties of glycolic acid include molar mass 76.05 g/mol, density 1.49 g/cm³, soluble in water up to a concentration of 70%, melting point 75°C; with a further increase in temperature to 100°C. With a further increase in temperature to 100°C, glycolic acid turns into C₄H₆O₅ anhydride, with an increase in temperature to 240°C it turns into C₂H₂O₂ glycolide, which is hardly soluble in water.

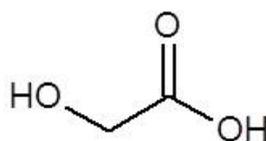


Figure 2 – Structural formula of glycolic acid

Glycolic acid is more acidic than acetic acid due to the electron-withdrawing properties of the terminal hydroxyl group. The carboxylate group can coordinate metal ions to form coordination complexes. Special mention should be made of complexes with Pb^{2+} and Cu^{2+} , which are much stronger than complexes with other carboxylic acids. A possible reason for the formation of these complexes may be the participation of the glycolic acid hydroxyl group with proton elimination.

Industrial processes for the production of glycolic acid include carbonylation of formaldehyde, saponification of chloroacetic acid, hydrogenation of oxalic acid, hydrolysis of cyanohydrin, esterification of ethylene glycol. At the same time, due to its low cost, the method of catalyzed reaction of formaldehyde with synthesis gas (formaldehyde carbonylation) has become most widely used [5]. However, along with glycolic acid, the reaction mixture contains many by-products, such as formaldehyde, formic and acetic acids, glycolic acid ethers and esters. The main disadvantage of this method is the complexity of extracting the catalyst - hydrofluoric or hydrochloric acids.

The conditions for the saponification process of chloroacetic acid are a twofold excess of NaOH or KOH alkali at a temperature from 100°C to 160°C and an overpressure of up to 10 atm. After completion of the saponification process are filtering the solution to separate the alkali metal chloride and then purifying the product by electrolysis. The disadvantages of this method include the loss of the target product, as well as the dilution of glycolic acid due to the processes of water diffusion from the concentration chambers into the chambers with the solution to be purified [1].

There is also a method for obtaining glycolic acid by hydrolysis of cyanohydrin obtained from formaldehyde. However, this method was not widely used due to the high degradation of cyanohydrin at temperatures above 10°C.

Due to its wide distribution in nature (in plants), glycolic acid can be obtained through enzymatic biochemical synthesis from natural sources such as sugar cane, sugar beet, pineapple, melon and unripe grapes [5]. However, the question arises about the selectivity of these methods with respect to glycolic acid.

Because low selectivity for glycolic acid, laboriousness and duration of isolation and purification of the product (glycolic acid), as well as the complexity of separation and regeneration/utilization of the catalyst characterize the above methods, there is a need to develop alternative methods for obtaining glycolic acid. One of such methods can be liquid-phase oxidation of ethylene glycol with oxygen/air under mild conditions using heterogeneous catalysts. Next, we will consider a number of works devoted to the development and study of catalytic systems for the liquid-phase oxidation of ethylene glycol.

1.3 Catalysts of ethylene glycol liquid phase oxidation

In one of the first studies [6] devoted to the liquid-phase oxidation of ethylene glycol, researchers used a Pt/C material as a catalyst. The ethylene glycol conversion for this catalyst reached 60% in 4 hours, and glycolic acid was the main reaction product. However, the catalyst was deactivated during the reaction. The deactivation of the catalyst, according to the authors, was due to a change in the electronic state of platinum, i.e. the formation of its oxidized forms and/or strong adsorption of by-products on the catalyst surface. We have been able to partially restore the activity by treating the used catalyst in a sequential redox atmosphere or in formalin. The authors also carried out kinetic studies (the reaction orders with respect to EG, alkali, and oxygen were determined).

In a series of works [7, 8, 10, 11–13], the influence of the gold precursor, the nature of the support, the method of preparation, the nature of the reducing agent

and stabilizer on the physicochemical parameters was studied in detail and catalytic properties in the reaction of liquid-phase oxidation of ethylene glycol. The researchers found that the method of controlled deposition, which is effective in case of deposition of gold on oxide substrates, is not suitable for the deposition of gold on the surface of carbon materials. The authors proposed a method that involves, at the first stage, obtaining nanoparticles sol and then immobilizing it on the support surface. The method of sol immobilization, with the proper choice of reducing agent and nanoparticles stabilizer, is the most suitable for obtaining active catalysts based on gold nanoparticles deposited on carbon materials. NaBH_4 is the most effective reducing agent, since it helps to reduce the size of the deposited Au nanoparticles due to an increase in the adsorption rate of the Au sol on the carbon support. The role of the stabilizer was to prevent coagulation of the sol particles due to electrostatic and/or steric repulsion, while the best results were obtained when N-dodecyl-N,N-dimethyl-3-amino-1-propanesulfonate was used as a stabilizer. In addition, the authors suggested that if the activity of gold nanoparticles is not limited by screening effects (stabilizer, support structure), then the activity of Au/C in the liquid-phase oxidation of ethylene glycol should increase with a decrease in the size of Au nanoparticles, as in the case of Au/oxide. Therefore, the reaction of liquid-phase oxidation of ethylene glycol to Au/C is structure-sensitive. The reason for the promoting effect of alkaline solutions was the following: keto-enol equilibria and Cannizzaro dismutation. The authors also carried out comparative studies showing that Au/C catalysts are more active, selective, and stable in the liquid-phase oxidation of polyols than Pt/C and Pd/C catalysts.

In studies [14, 15], issues related to the influence of the nature of the support and the precipitating agent, as well as the gold loading on the physicochemical and catalytic properties of Au/ Al_2O_3 in the reaction of liquid-phase oxidation of ethylene glycol were studied. The researchers found that the most complete deposition of gold on the surface of the support occurs with the help of urea as a precipitating agent. At the same time, in all cases, the activity of the catalysts increased with an increase in

the gold loading. The authors also showed that the deposition of gold on the surface of a support with a more developed surface leads to an increase in the gold surface available for reagents and, accordingly, to an increase in the activity of catalysts. In addition, the activity of the studied catalysts slightly decreases after seven times use in the reaction of liquid-phase oxidation of ethylene glycol. The main reaction product in all cases was glycolic acid.

The authors of [16] used porous glass as an exotemplate to obtain porous cerium oxide. The resulting material served as a substrate for gold nanoparticles. Also, the substrate was porous glass, as a comparative experiment. The authors evaluated the catalytic activity of the obtained materials in the reaction of liquid-phase oxidation of EG. Au nanoparticles on porous glass turned out to be inactive in the reaction under study. At the same time, the conversion of ethylene glycol to Au/CeO₂ reached 59% per hour, and glycolic acid was the main reaction product. The authors suggested that the catalytic activity of Au/CeO₂ is due to the acid–base properties of cerium oxide.

The authors of [17] studied the catalytic activity of bivalent copper salts in the reaction of liquid-phase oxidation of ethylene glycol. At room temperature and in anhydrous solutions, the oxidation reaction of ethylene glycol proceeds predominantly to formic acid. At the same time, at higher temperatures (77 - 87°C), glycolic acid is formed due to a decrease in the stability of the chelate complexes of Cu²⁺ ions with the dianionic form of ethylene glycol (-OCH₂CH₂O-).

The main topic of research [18] was the kinetics of the process of liquid-phase oxidation of ethylene glycol on Pd/C and Au/C catalysts and their bimetallic analogs. The limiting stage of this reaction was the stage of breaking the C-H bond of the ethylene glycol molecule. The basis of this conclusion is the observation of the primary kinetic isotope effect for d₄-ethylene glycol (HOCD₂CD₂OH, deuterated reagent). The increase in the reaction rate on bimetallic catalysts (Au-Pd/C) in comparison with monometallic (Pd/C) is due to a decrease in the degree of coverage with strongly bound adsorbates, and in the case of Au/C, to a decrease in the energy

barrier for breaking the C–H bond. Base of this conclusion is the density functional theory (DFT).

The authors of [19] demonstrated that copper and nickel nanoparticles supported on carbon nanofibers are active and selective catalysts for the anaerobic oxidation of ethylene glycol in aqueous solutions. The highest yield of glycolic acid (selectivity 96% at a conversion of 82%) was with catalysts based on Cu nanoparticles. The reaction conditions were alkaline conditions at relatively moderate temperatures (150 - 180°C) with the formation of H₂ as a by-product. At the same time, the selectivity with respect to glycolic acid did not depend on temperature. The activity of the Ni catalysts was almost the same as the activity of Cu, but they turned out to be less selective with respect to glycolic acid (31%).

Researchers [20] proposed a method for obtaining Au(Ag) metal composites on graphene oxide, and also evaluated their catalytic activity in the reaction of liquid-phase oxidation of ethylene glycol. The conversion of ethylene glycol to Au/graphene oxide was 100%, and the main reaction product was glyoxal (yield up to 47%). The authors revealed a relationship between the catalytic activity and the average size of gold nanoparticles, namely, the smaller the size of gold nanoparticles deposited on graphene oxide, the higher the activity of the catalyst in the reaction of liquid-phase oxidation of ethylene glycol.

The authors of [21] studied the liquid-phase oxidation of ethylene glycol on monometallic and bimetallic catalysts (Pt(Pt-Fe)/CeO₂). On the surface of the Pt-Fe/CeO₂ catalyst, efficient electron transfer from Pt to Fe takes place, leading to an increase in the degree of dissociative adsorption of O₂. The justification for this statement was the order of dissociative adsorption of O₂. The authors suggested that the phenomenon of dissociative adsorption of O₂ is responsible for the increase in the conversion of ethylene glycol (100%) and the yield of glycolic acid (62%) on Pt-Fe/CeO₂ compared to Pt/CeO₂.

In [22], by means of cascade dehydrogenation and the Cannizzaro reaction in an alkaline aqueous solution without any external oxidizing agent, almost

complete conversion of ethylene glycol (90%) into glycolic acid (yield up to 82%) occurred with concomitant hydrogen evolution. The authors proposed the following metal complexes as homogeneous catalysts: [(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienide)rhodium(2,2'-bipyrimidine)]Cl₂, iridium(2,2'-bipyrimidine)]Cl₂ and [(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienide)iridium(α,α' -bipyridonate)]OH⁻. In addition, the proposed catalytic systems demonstrate high efficiency and stability during long-term continuous conversion of ethylene glycol.

The authors of [23] considered the effect of the geometric configuration of the interfacial perimeter between gold and Co₃O₄ nanoparticles on the activity of Au/Co₃O₄ catalysts. The highest catalytic activity in the reaction of liquid-phase oxidation of ethylene glycol was demonstrated by the Au/Co₃O₄-P catalyst (with the configuration Au(111) and the configuration Co₃O₄(111)). The ethylene glycol conversion for this catalyst was 69%, with methyl glycolate, dimethyl oxalate, and hydroxyethyl formate selectivities of 87%, 6%, and 7%, respectively. The reason for the high catalytic activity of Au/Co₃O₄, based on X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy data, is surface oxygen vacancies and intrinsic Co₃O₄(111) defects at the interface between Co₃O₄ and gold(111) nanoparticles.

Researchers [24] synthesized a PtMn/MCM-41 catalyst with a Pt-Mn₂O₃ interface, by pre-distributing Mn₂O₃ inside the MCM-41 support. According to the authors, the more pronounced electronic interaction between Pt and Mn₂O₃ in PtMn/MCM-41 compared to the Pt-MnO_x solid solution is responsible for the high catalytic activity and selectivity of these materials with respect to glycolic acid. Interfacial Pt-Mn₂O₃ active site of C-H activation vibration and enhanced C-C bond cleavage resulting in EG conversion and glycolic acid selectivity (based on density functional theory data). The authors also revealed a volcano-like dependence of the initial reaction rate on the Pt/Mn ratio. That is, the Pt-Mn interface exists only at a certain Mn content in the catalyst.

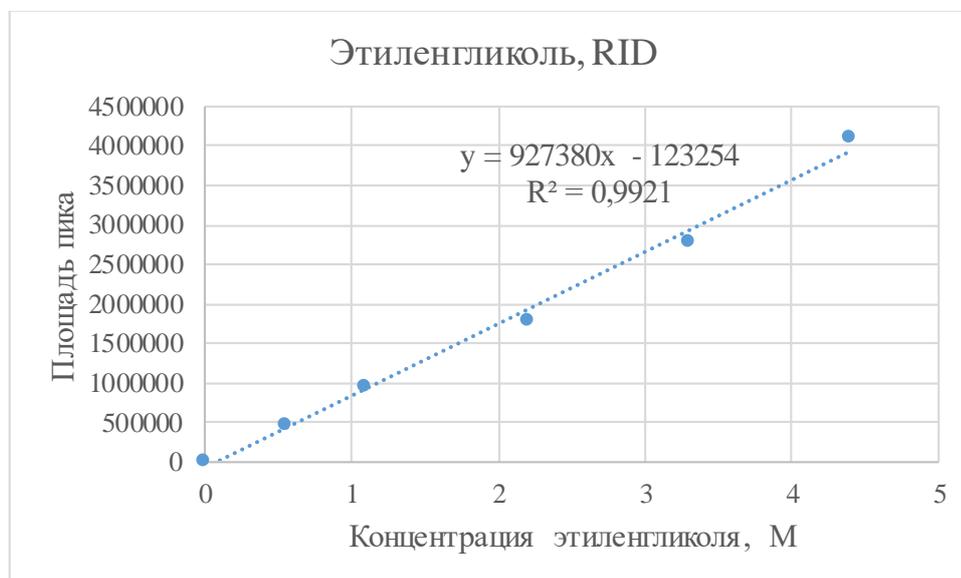
During the analysis of the literature review, promising catalytic systems for the liquid-phase oxidation of ethylene glycol were identified. Such systems are

bimetallic catalysts deposited on various carbon supports. At the same time, a fairly wide range of issues related to the understanding of the catalytic action of these systems, including the relationship between structure and catalytic properties, remains open. In this regard, in continuation of our scientific work, it is planned to develop and study catalytic systems based on bimetallic nanoparticles deposited on modified and unmodified carbon material. In this case, the modification of carbon supports will be a tool that allows one to vary the physicochemical properties of catalysts (structural, textural, and electronic).

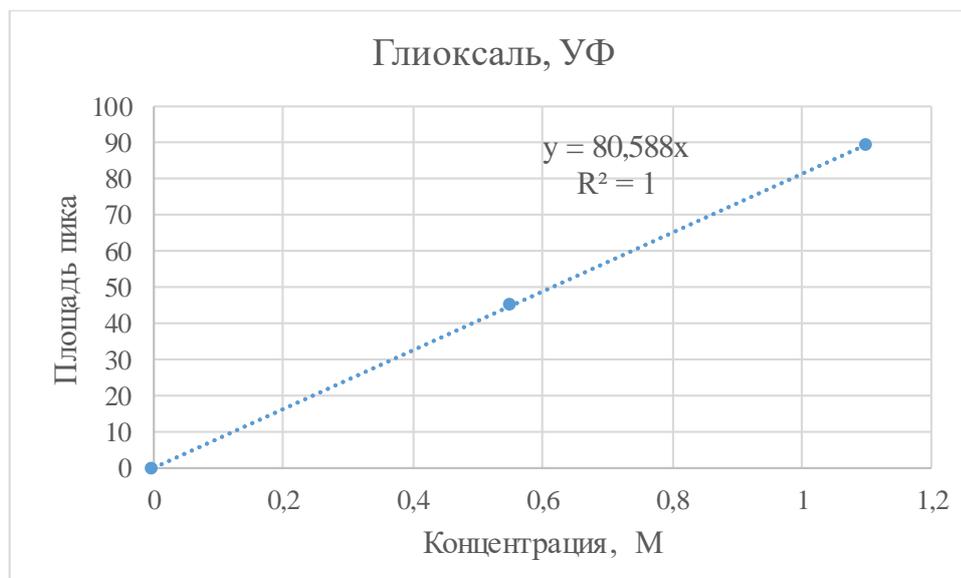
Приложение II

Ниже представлены калибровочные кривые, полученные на ВЭЖХ Agilent Infinity 1260 II с использованием УФ и рефрактометрического детекторов, для следующих веществ:

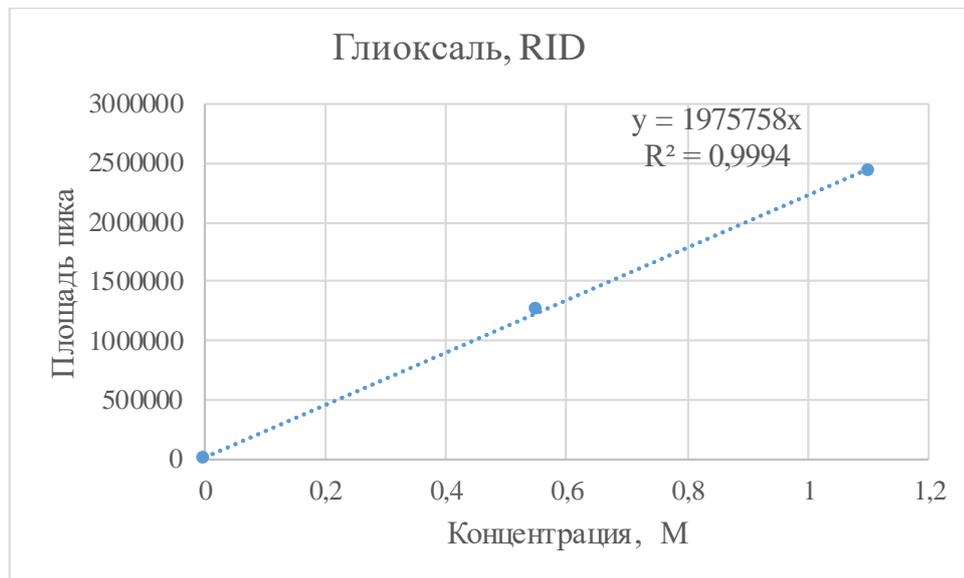
1 Этиленгликоль (рефрактометр)



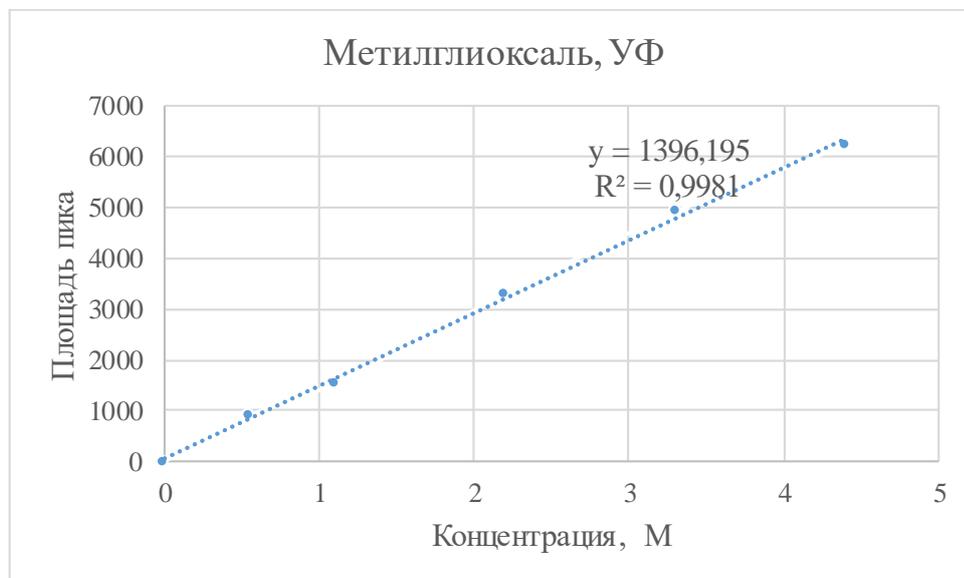
2 Глиоксаль (УФ-детектор)



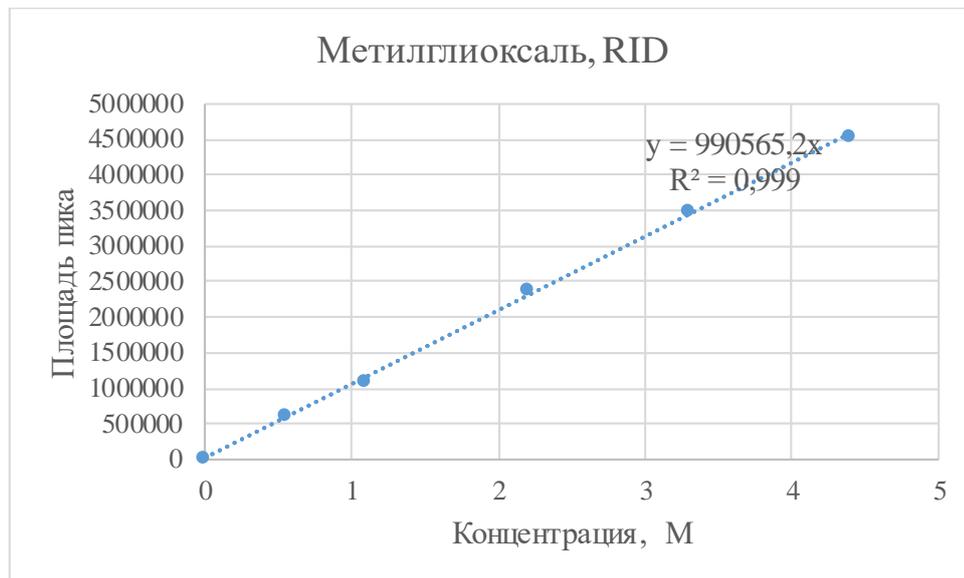
2.1 Глиоксаль (рефрактометр)



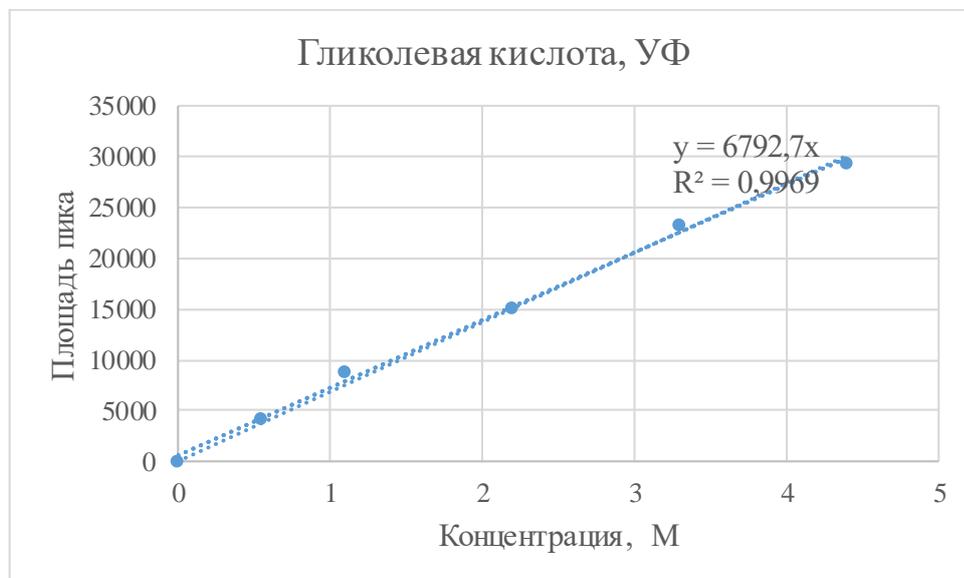
3 Метилглиоксаль (УФ-детектор)



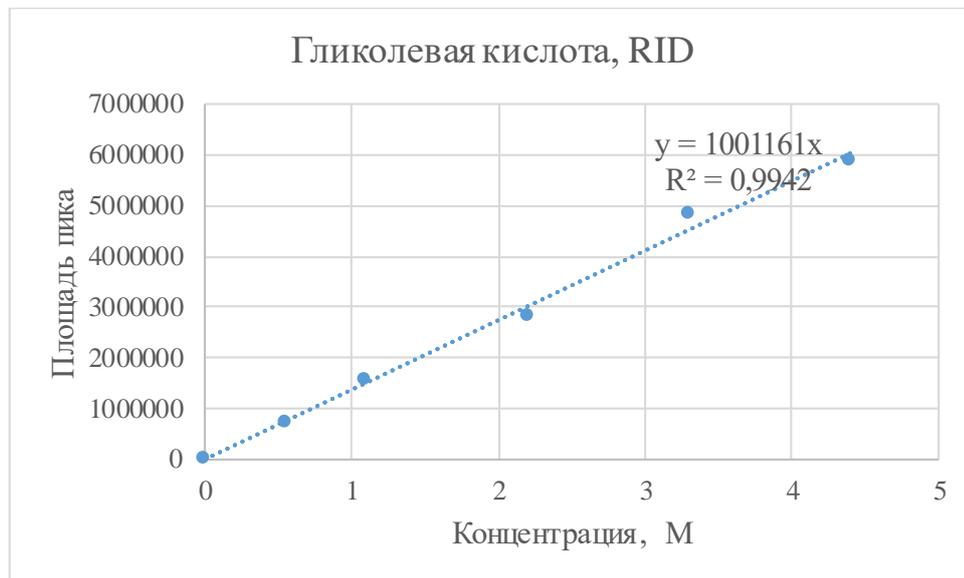
3.1 Метилглиоксаль (рефрактометр)



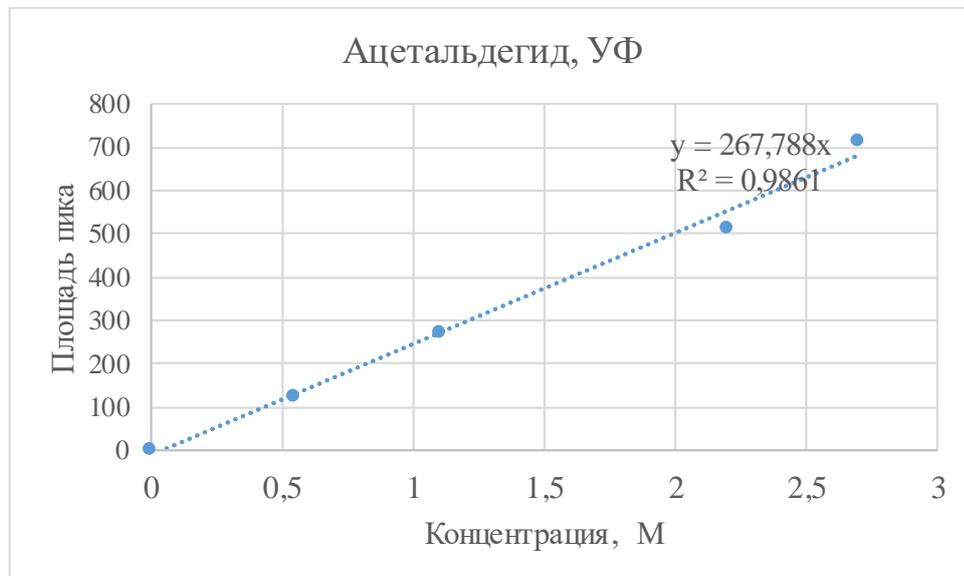
4 Гликолевая кислота (УФ-детектор)



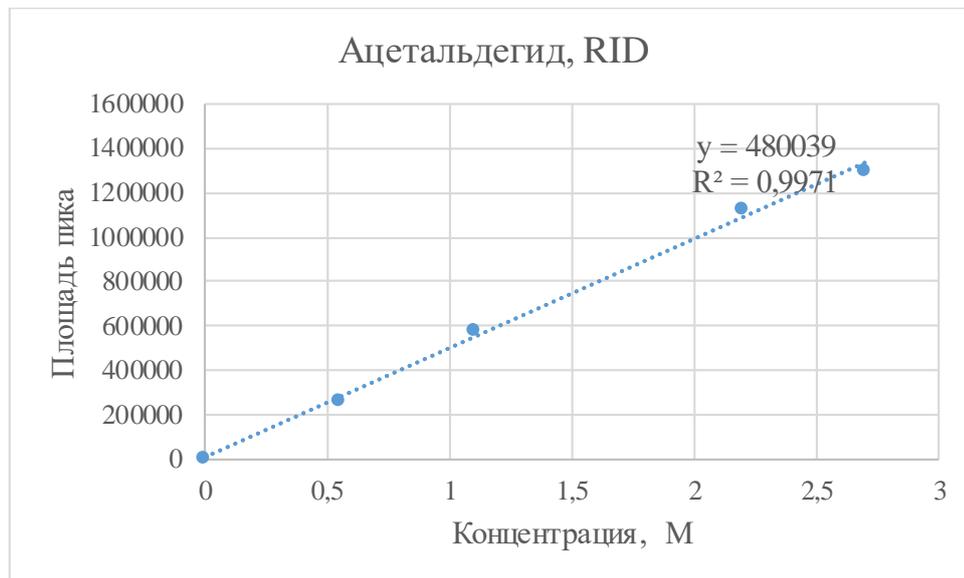
4.1 Гликолевая кислота (рефрактометр)



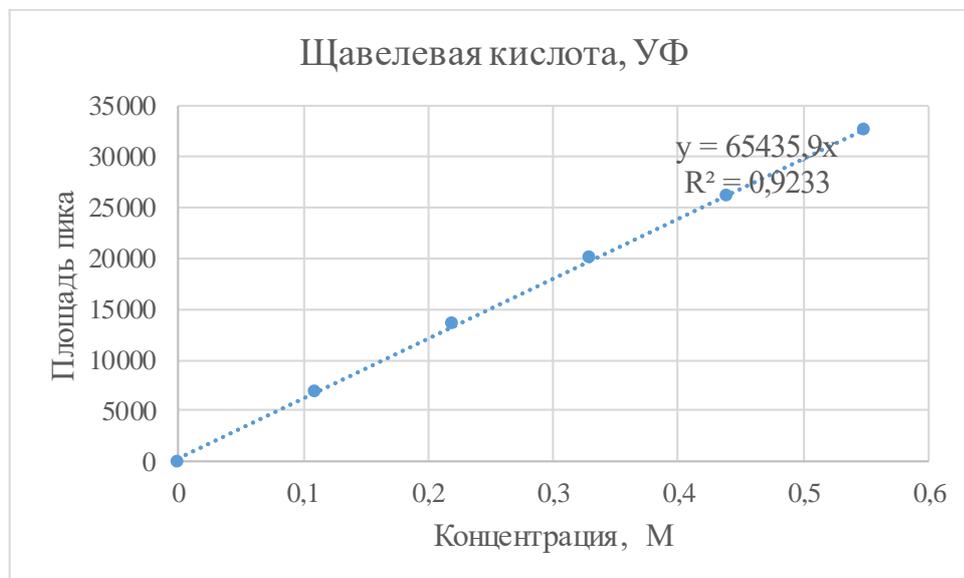
5 Ацетальдегид (УФ-детектор)



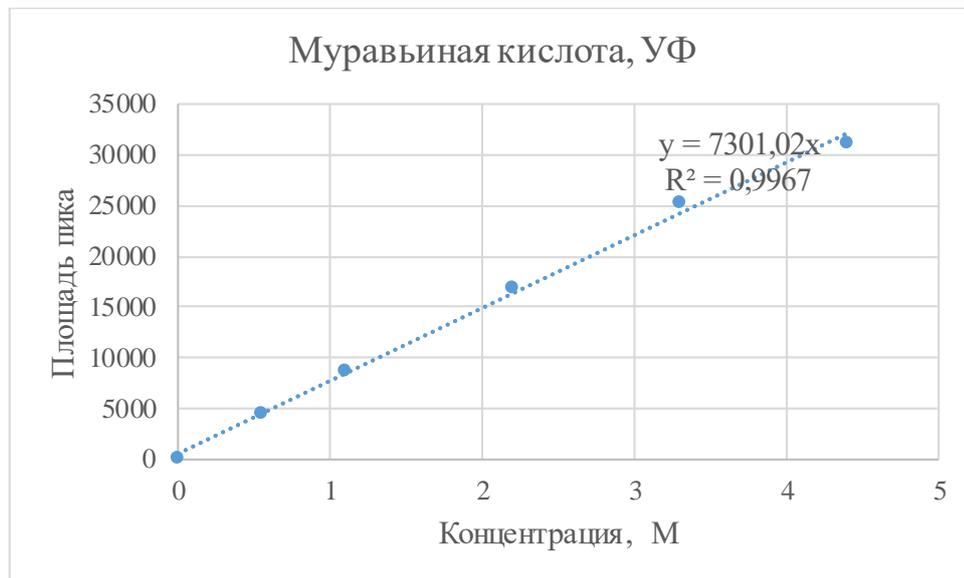
5.1 Ацетальдегид (рефрактометр)



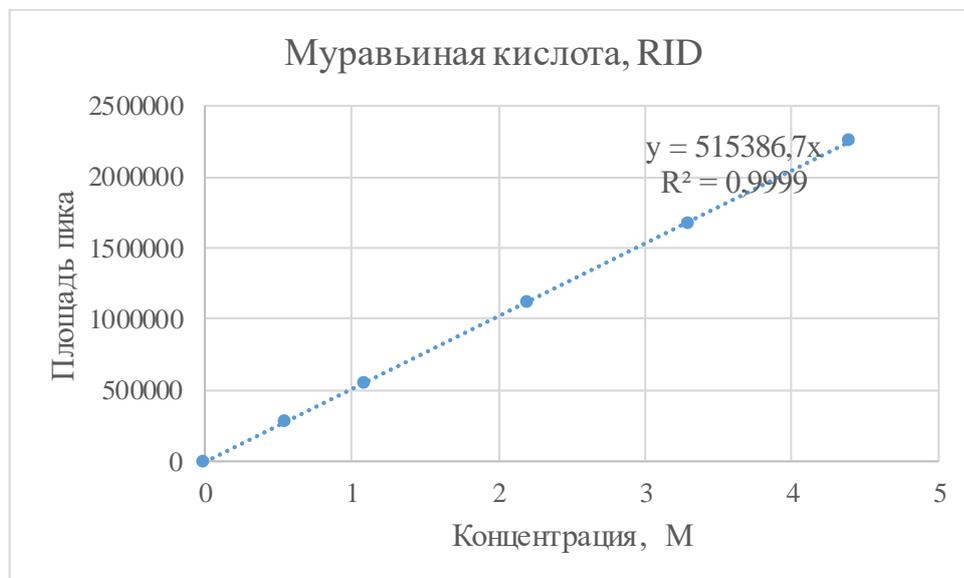
6 Щавелевая кислота (УФ-детектор)



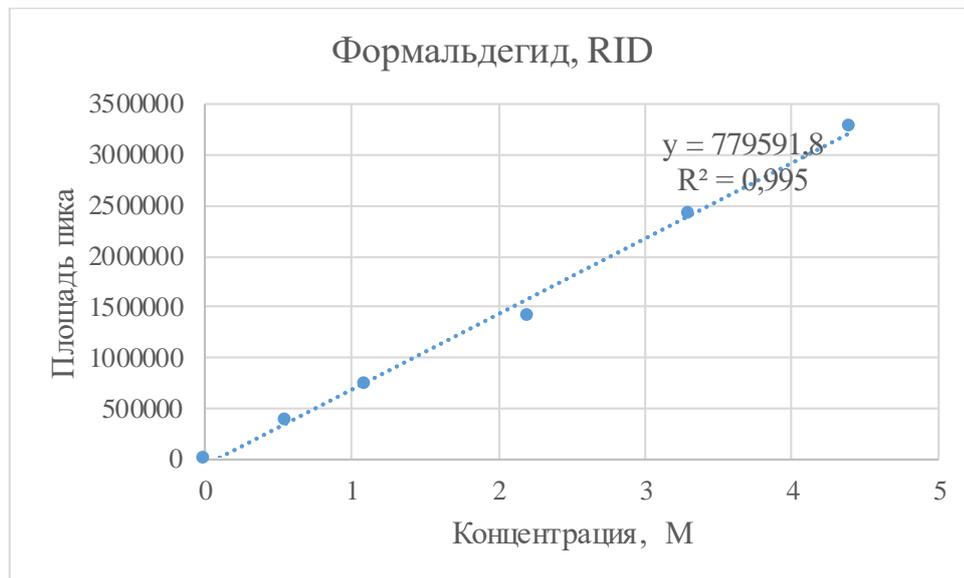
7 Муравьиная кислота (УФ-детектор)



7.1 Муравьиная кислота (рефрактометр)



8 Формальдегид (рефрактометр)



9 Бутанол-1 (рефрактометр)

