

Pd-Au КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ/МОДИФИКАТОРА

С. Н. Кузнецова, Е. Н. Колобова, Д. Ю. Герман, К. Б. Ларионов
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. Н. Пестряков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина 30, snk15@tpu.ru*

Введение

Гликолевая кислота применяется в препаративных синтезах различных веществ, как высокореакционное соединение; в различных отраслях промышленности: пищевой, кожевенной, нефтегазовой, обрабатывающей, текстильной, строительной и т. д. При этом существующие методы ее получения основаны на использовании токсичных реагентов и/или жестких технологических условий. Соответственно существует необходимость в разработке новых методов получения гликолевой кислоты, базирующихся на принципах зеленой химии. И наиболее перспективными, в этом отношении, являются гетерогенно-каталитические методы. При этом реализация этих методов будет не возможна без создания новых высокоэффективных каталитических систем. В связи с этим целью настоящего исследования является разработка и исследование каталитических систем жидкофазного окисления этиленгликоля, в частности каталитических систем на основе Pd-Au биметаллических наночастиц, нанесенных на модифицированные и немодифицированные углеродные материалы.

Катализаторы (номинальная загрузка Au-Pd составляла 1 мас. %) были приготовлены методом иммобилизации золя. Коммерческий углеродный материал Сибунит (C_s), немодифицированный и модифицированный азотной

кислотой, гидроксидом аммония, карбоксифенилбензолдиазония тозилатом (C_s -COOH), 4-бутилфенилбензолдиазония тозилатом (C_s -butil) и углеродный носитель, полученный пиролизом скорлупы кедрового ореха (C_c) были использованы в качестве носителей. Структурные/текстурные и электронные свойства исследуемых катализаторов были изучены с помощью РФА, БЭТ, ИСП-АЭС, ПЭМ ВР и РФЭС.

Каталитические свойства были изучены в процессе жидкофазного окисления этиленгликоля при 60 °С (растворитель – вода, окислитель – кислород, NaOH – дегидрирующий агент). Для контроля за ходом реакции через определенные промежутки времени отбирались аликвоты и анализировались на ВЭЖХ.

В таблице 1 представлены результаты исследования каталитических свойств Pd-Au катализаторов в жидкофазном окислении этиленгликоля.

На основе представленных данных видно, что основным продуктом реакции жидкофазного окисления ЭГ на исследуемых катализаторах является гликолевая кислота. Побочными продуктами являются муравьиная и щавелевая кислоты. Конверсия ЭГ за 5 ч для исследуемых катализаторов составила 17–37 %. По показателям конверсии этиленгликоля, а также селективности по гликолевой кислоте и побочным продуктам реакции самым эффективным

Таблица 1. Влияние природы носителя/модификатора на каталитические свойства Pd-Au катализаторов

Катализатор	Конверсия ЭГ после 5 ч, %	Селективность процесса, %		
		Гликолевая кислота	Щавелевая кислота	Муравьиная кислота
1 % Pd-Au/ C_s -HNO ₃	37	94	2	4
1 % Pd-Au/ C_c	34	94	1	5
1 % Pd-Au/ C_s -COOH	24	91	1	8
1 % Pd-Au/ C_s -NH ₄ OH	20	95	1	4
1 % Pd-Au/ C_s	19	95	1	4
1 % Pd-Au/ C_s -butil	17	94	1	5
Без катализатора	9	33	-	67

катализатором на данный момент являются 1 % Pd-Au/C-HNO₃. Однако, принимая во внимания источник и особенности получения углеродного материала, обозначенного как Сс (отход производства синтез-газа), можно сказать, что он является перспективным носителем для синтеза каталитических систем жидкофазного окисления ЭГ, не уступающих по каталитиче-

ским 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.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМОВ С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ АРОЧНОЙ СТРУКТУРЫ

М. Д. Курочкина

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Н. Лосев

ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, ritajk98@gmail.com

Из-за своих исключительных свойств палладий (Pd) широко используется во многих отраслях промышленности. Однако, прямое определение низких содержаний Pd в геологических и промышленных объектах спектроскопическими методами затруднено из-за сложного состава анализируемой матрицы. Решение данной проблемы достигается путем применения методов разделения и концентрирования, среди которых более действенным является сорбционный метод. Для сорбционного концентрирования, а также отделения от сопутствующих ионов металлов хорошо зарекомендовали себя кремнеземы, модифицированные серосодержащими группами.

Целью работы является исследование концентрирования Pd (II) кремнеземами, химически модифицированными группами ароматической структуры – дисульфидными (DSS) и тетрасульфидными (TSS). Для модифицирования поверхности диоксида кремния использовали 2-аминофенилдисульфид и бис[3-(триэтоксисилил)пропил]-тетрасульфид соответственно.

Установлено, что сорбенты DSS и TSS количественно извлекают Pd (II) в диапазоне кислотности от 1 М HCl до pH 8. Время установления сорбционного равновесия 5 минут. Извлечение других благородных (осмий (IV), родий (IV), иридий (IV), рутений (IV), платина (IV)) и цветных (кобальт (II), никель (II), медь (II), магний (II), кадмий (II)) металлов происходит при pH > 4. Щелочные, а также щелочноземельные металлы данными сорбентами не извлекаются во всем исследованном диапазоне кислотности.

Из всех исследованных элементов в диапазоне 1 М HCl – pH 2 предложенными сорбентами извлекается только золото.

Сорбционная емкость по Pd (II) в результате составила 0,25 ммоль/г и 0,23 ммоль/г для сорбентов TSS и DSS соответственно. Экспериментальные изотермы сорбции Pd (II) сорбентами DSS и TSS проанализированы в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Обе системы соответствуют модели адсорбции Ленгмюра с коэффициентом корреляции $R^2 > 0,99$. Расчетная сорбционная емкость совпадает с экспериментальной.

С поверхности модифицированных кремнеземов DSS и TSS Pd (II) количественно десорбируется 5–10 %-ным раствором тиокарбамида.

Синтезированные сорбенты были применены для разработки методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения Pd в геологических материалах и продуктах их технологического передела.

Методика включает динамическое сорбционное концентрирование палладия из растворов после жидкофазного окислительного разложения палладийсодержащего сырья, десорбцию Pd (II) с поверхности модифицированных кремнеземов раствором тиокарбамида и определение концентрации металла в десорбирующем растворе методом АЭС-ИСП. Результаты определения Pd (II) представлены в таблице 1. Исходя из полученных данных можно прийти к выводу, что с помощью разработанной методики могут быть достигнуты правильные и воспроизводимые результаты.