

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

Гликолевая кислота (ГК) широко применяется в различных отраслях промышленности (пищевой, нефтегазовой, обрабатывающей, текстильной, в производстве косметических средств и биоразлагаемых полимеров).

Промышленные методы получения ГК характеризуются низкой селективностью по ГК, многостадийностью процессов выделения и очистки целевого продукта, а также трудоемким процессом отделения катализатора. Следовательно, существует необходимость в разработке новых методов получения ГК, 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 и отработки режимов их эффективной работы. Последнее является целью настоящего исследования, а именно, выявление основных кинетических закономерностей окисления ЭГ на 1 % Pd–Au/Cs–HNO₃, полученном иммобилизацией золя на поверхности Сибунита, модифицированного HNO₃.

Для выявления оптимальных условий проведения процесса жидкофазного окисления ЭГ был проведен ряд кинетических исследований:

1. Влияние температуры ($T = 50\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$, Рис. 1а). Начальная скорость реакции увеличивается с повышением температуры. Энергии активации образования гликолевой и муравьиной

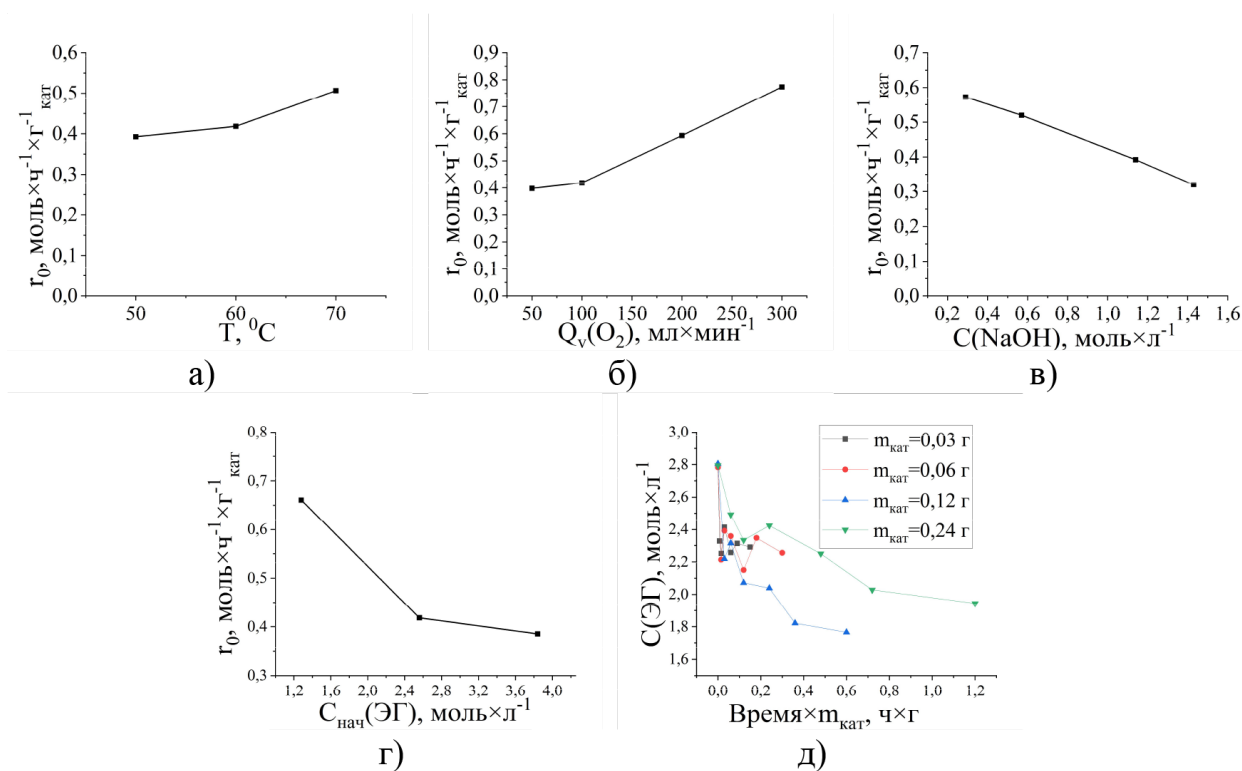


Рис. 1. Жидкофазное окисление ЭГ на 1 % Pd–Au/Cs–HNO₃ катализаторе. Начальные скорости образования продуктов окисления ЭГ в интервале 1–15 мин в зависимости от: (а) температуры, (б) расхода кислорода, (в) концентрации щелочи, (г) начальной концентрации ЭГ, (д) концентрация ЭГ как функция нормированного времени (время, умноженное на массу катализатора)

кислот составили 11 и 15 кДж/моль, соответственно.

2. Влияние расхода кислорода ($Q_v(O_2) = 50\text{--}300$ мл·мин⁻¹, Рис. 1б). Начальная скорость реакции возрастает с увеличением расхода кислорода, что обусловлено увеличением степени покрытия поверхности катализатора молекулами кислорода, вследствие этого увеличивается число элементарных актов между кислородом и ЭГ.

3. Влияние концентрации щелочи ($C(\text{NaOH}) = 0,29\text{--}1,43$ моль·л⁻¹, Рис. 1в). Скорость реакции снижается с увеличением концентрации NaOH, вследствие конкурентной адсорбции OH-групп из основания с OH-группами из ЭГ.

4. Влияние начальной концентрации ЭГ ($C(\text{ЭГ}) = 1,28\text{--}3,84$ моль·л⁻¹, Рис. 1г). Скорость окисления ЭГ непрерывно снижается с увеличением исходной концентрации ЭГ, что свидетельствует о более сильной адсорбции ЭГ на поверхности катализатора по сравнению с кислородом (Рис. 1б).

5. Влияние загрузки катализатора ($m_{\text{cat}} = 0,03\text{--}0,24$ г, Рис. 1д). На основании представленных на Рис. 1д данных, можно выдвинуть предположение, что в исследуемых условиях практически не происходит дезактивации катализатора вследствие отсутствия доступной площади поверхности на количество ЭГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 22-13-20032.

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ТОНКОГО СЛОЯ ДЛЯ ЛА-ИСП-МС АНАЛИЗА ОКСИДА ГЕРМАНИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

В. Д. Курбатова^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н. Н. С. Медведев²

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, v.kurbatova1@g.nsu.ru

Введение. В настоящее время масс-спектрометрия с индукционной плазмой (ИСП-МС) – это широко используемый метод количественного химического анализа различных объектов. Метод ИСП-МС позволяет контролировать количественное содержание большого числа определяемых элементов, обеспечивая их низкие пределы обнаружения (ПО). Дополнительно снизить ПО аналитов можно с помощью предварительного концентрирования примесей. Стандартным методом ввода проб для ИСП-МС является пневматическое распыление растворов. Основным ограничением данного метода анализа концентратов микроэлементов является необходимость их значительного разбавления. Это приводит к снижению аналитического сигнала, увеличению вклада контрольного опыта и ухудшению ПО аналитов. По этой причине актуально развитие альтернативных способов пробоподготовки и введения проб в ИСП.

Теоретическая часть. В работах [1–3] были предложены методики анализа веществ высокой чистоты (кадмий, теллур, ртуть и т. д.) с предварительным концентрированием примесей с ис-

пользованием метода тонкого слоя при искровой масс-спектрометрии (ИМС). Метод тонкого слоя заключается в выпаривании раствора концентрата примесей на твердой подложке высокой чистоты и дальнейшем анализе сухого остатка пробы. Метод ИМС труднодоступен и наиболее подходящим методом для анализа концентратов примесей методом тонкого слоя является ИСП-МС с лазерной абляцией (ЛА). Обычно ЛА используют при анализе твердых проб, например геологических, биологических, керамики, металлов и т. д.

Методика эксперимента. Навески образца диоксида германия массой ~250 мг растворяли в 3 мл специально очищенной соляной кислоты, в термостате при температуре 80 °С. Отгонку основы пробы (германия) проводили в виде тетрахлорида германия выпариванием раствора досуха при 60 °С. После выпаривания сухой остаток концентрата примесей переводили в 0,01 мл раствора 0,5 М азотной кислоты с внутренним стандартом. Полученный раствор переносили на предварительно очищенную подложку из кремния марки КДБ чистотой 99,9999 % и проводили