

## ОТЗЫВ

официального оппонента, проф., д.х.н., **Пестрякова Алексея Николаевича**  
на диссертацию **Санду Марии Петровны**

"Катализаторы Pd-Vi в реакции селективного окисления глюкозы в  
глюконовую кислоту", представленной на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

D-глюконовая кислота и ее  $\delta$ -лактон являются продуктами дегидрирования D-глюкозы. Глюконовая кислота и ее соли относятся к важным компонентам, широко используемым в фармацевтической, пищевой, животноводческой, химической, текстильной, кожевенной, полиграфической и строительной промышленности. Развитие областей применения многофункциональной глюконовой кислоты и её производных зависит, главным образом, от коммерческой доступности глюконатов. Существуют различные подходы к производству глюконовой кислоты, а именно, химические, электрохимические, биохимические и биоэлектрохимические. В настоящее время ферментация является одним из основных способов производства глюконовой кислоты. Несмотря на высокие выходы и селективность по целевому продукту, недостатки биотехнологического способа получения глюконовой кислоты преобладают над достоинствами. Так, для микробиологического синтеза характерны следующие особенности: низкая производительность, большой объём сточных вод, невозможность многократного использования отработанных клеток микроорганизмов, необходимость осуществления строгого контроля состава питательной среды. Использование нанесенных гетерогенных катализаторов является более перспективным направлением развития методов получения глюконовой кислоты, поскольку данный метод лишен перечисленных недостатков традиционных технологий. Несомненным достоинством является получение глюконовой кислоты в форме глюконат-иона, поскольку именно глюконаты различных металлов наиболее часто используются в

Получено ИХХТ СО РАН  
02 мая 2023  
Вход № 287.8 - 23-08/10

промышленности. Однако, несмотря на возросший за последние годы интерес к каталитическим способам получения глюконовой кислоты, отсутствуют систематические исследования, связанные с выявлением наиболее эффективного способа получения катализатора, выявления подходящего состава катализатора, а также подбора оптимальных условий для получения глюконовой кислоты с высоким выходом.

Диссертационная работа Санду Марии Петровны посвящена решению проблем, связанных с исследованием влияния способа получения катализаторов Pd-Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, их состава на каталитические свойства в реакции окислительного дегидрирования глюкозы при различных условиях протекания процесса.

Диссертация изложена на 175 страницах и состоит из введения, обзора литературных источников, четырёх глав экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, включающего 215 наименований.

В литературном обзоре (**первая** глава), включающем 6 частей, рассмотрены современные способы получения глюконовой кислоты, среди которых особое внимание уделяется биотехнологическим и каталитическим процессам, приводятся методы синтеза и каталитические свойства Pd-Bi катализаторов в различных реакциях, рассматриваются теоретические методы моделирования биметаллических нанокластеров, а также описываются основные реакционные параметры, влияющие на реакцию каталитического окисления глюкозы и её продукты. На основании анализа литературных данных поставлены цели и задачи диссертационного исследования.

**Вторая** глава дает широкое представление о материалах, используемых в работе, характеристиках выбранных алюмооксидных носителей, способах синтеза палладий-висмутовых катализаторов, физико-химических методах исследования полученных образцов (рентгенофлуоресцентный анализ, газо-адсорбционный анализ, просвечивающая электронная микроскопия,

термопрограммируемое восстановление, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия). Описана аналитическая методика с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения компонентов реакционной смеси и методологии диссертационной работы.

В **третьей** главе рассмотрено влияние способа получения катализатора (совместная и последовательная пропитка носителя предшественниками висмута и палладия) на его структуру, валентное состояние и каталитические особенности протекания процесса окисления глюкозы. Установлено, что совместное нанесение компонентов – ацетилацетоната палладия и ацетата висмута – приводит к образованию более крупных частиц (0,5-16 нм) по сравнению с последовательным способом введения висмута к палладию (частицы размером 2-9 нм). При совместном нанесении компонентов на  $Al_2O_3$  формируются палладий-висмутовые наночастицы с равномерным распределением восстановленного  $Me^0$  и окисленного состояния  $Me^{x+}$ . В частицах катализатора, полученного последовательным нанесением, обнаружено преобладание металлической формы  $Pd^0$  и окисленного состояния висмута  $Bi^{3+}$ , что обусловлено последовательным введением висмута к палладию и высоким сродством висмута к кислороду. Катализатор, полученный совместным нанесением, продемонстрировал стабильность к окислению в процессе превращения глюкозы в глюконат натрия под воздействием кислорода и, как следствие, более высокую конверсию субстрата при мольном соотношении [глюкоза]:[Pd] = 2600-2900. Несмотря на различные значения конверсий, оба катализатора способствовали селективному образованию целевого продукта ( $S_{GluNa} > 97\%$ ).

**Четвёртая** глава посвящена изучению влияния состава палладий-висмутовых катализаторов на его свойства в реакции превращения глюкозы в глюконат натрия, а также теоретическому моделированию Pd-Bi нанокластеров, подтверждающему формирование частиц типа «crown-jewel» и «core-shell», в которых активные центры палладия окружены атомами висмута. В ряду катализаторов  $Pd_3:Bi_1/Al_2O_3 > Pd_5:Bi_2/Al_2O_3 > Pd_2:Bi_1/Al_2O_3$

> Pd1:Bi1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd1:Bi2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выявлено снижение конверсии глюкозы ввиду блокирования активных центров палладия при высоком содержании висмута (более 28 ат. %). Отмечено, что увеличение содержания висмута приводит к смещению электронной плотности от висмута к палладию. В образце Pd1:Bi2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> висмут находится в полностью окисленном состоянии, что приводит к снижению промотирующего действия висмута по отношению к палладию и снижению каталитической активности образца.

В **пятой** главе приведены закономерности изменения выхода продуктов окисления глюкозы и селективности по глюконату натрия в присутствии катализатора Pd3:Bi1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, продемонстрировавшего наибольшую эффективность, при различной кислотности среды (pH 3-12) и температуре реакционной смеси (20-90 °C), а также изучена стабильность к дезактивации в течение 5-ти каталитических циклов. Установлено, что при pH 8 – 9 реакция протекает с селективным образованием глюконата натрия ( $S_{\text{GluNa}} > 99,0\%$ ). Повышение щелочности среды приводит к катализируемому основаниями диспропорционированию глюкозы и продуктов реакции с уменьшением селективности по глюконату натрия ( $S_{\text{GluNa}} = 43,9\%$ ). В интервале температур 20 – 60 °C реакция протекала селективно ( $S_{\text{GluNa}} > 99,0\%$ ). Энергия активации  $E_A$  для данного диапазона составила 91,9 кДж/моль. Повышение температуры до 70-90 °C приводило к активации побочных процессов и снижению селективности по целевому продукту ( $S_{\text{GluNa}} = 25,3\%$ ). Установлено, что катализатор Pd3:Bi1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сохраняет стабильность в трех каталитических реакциях без регенерации между циклами. Автором предложена регенерация образца Pd3:Bi1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в атмосфере водорода в течение 2 часов при 500 °C, способствующая восстановлению каталитической активности.

В выводах отражены основные результаты и закономерности, полученные в ходе исследования, подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рекомендованных ВАК РФ

изданиях и приравненных к ним. Результаты работы были представлены на 13 конференциях всероссийского и международного уровня.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения, поскольку подтверждена данными современных физико-химических методов исследования поверхности катализаторов и анализа состава продуктов реакции и сравнением результатами других научно-исследовательских групп.

По содержанию диссертации и автореферата имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Автором выявлены зависимости между составом катализаторов, его физико-химическими характеристиками и каталитическими свойствами. Возможно ли на основании установленных закономерностей предсказать активность катализаторов иного состава?

2. При проведении каталитических тестов автором была выбрана скорость перемешивания реакционной смеси 1000 об./мин. Проводились ли дополнительные эксперименты по исследованию влияния скорости перемешивания на процесс окисления глюкозы для снятия диффузионных ограничений?

3. В работе упоминается, что продуктом каталитического окисления глюкозы в щелочной среде является глюконат натрия. Можно ли глюконат-ион перевести в глюконовую кислоту?

4. Несмотря на то, что автор детально поясняет причину выбора катализаторов состава  $\text{Pd}_3\text{:Bi}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}_5\text{:Bi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}_2\text{:Bi}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}_1\text{:Bi}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}_1\text{:Bi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , в тексте диссертации на стр. 111 отсутствует ссылка на литературный источник.

5. Теоретические модели палладий-висмутовых нанокластеров не учитывают влияние носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на формирование структуры Pd-Bi катализаторов.

В тексте диссертации и автореферата присутствует ряд стилистических ошибок и несогласованных фраз. Приведенные вопросы и замечания не умаляют общего положительного впечатления от многогранной и большой по объёму выполненной теоретических и экспериментальных исследований диссертационной работы.

Автореферат соответствует содержанию диссертации, хорошо иллюстрирован и содержит большой фактический материал.

Оценивая диссертационную работу Санду Марии Петровны, стоит отметить, что диссертантом проведено качественное и актуальное исследование, подтверждающее квалификацию соискателя. Проведенная соискателем работа открывает новые возможности для лабораторного и промышленного синтеза палладий-висмутовых катализаторов селективного получения глюконовой кислоты, позволяющего обеспечить экологичность и безопасность процесса. Исследование имеет важное значение для развития фундаментальных представлений физической химии и каталитических методов получения глюконовой кислоты. Представленная к защите работа по актуальности, научной новизне, практической значимости и уровню исполнения является законченной научно-квалификационной работой и полностью соответствует требованиям ВАК РФ п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия по п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.», по п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции». В ходе выполнения диссертационной работы на основании выполненных исследований автором решена важная научная задача по систематическому изучению закономерностей протекания физико-

химических процессов при получении биметаллических катализаторов и их влиянию на особенности протекания превращения глюкозы в глюконат натрия. Таким образом, диссертант Санду Мария Петровна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент, профессор  
Исследовательской школы химических и  
биомедицинских технологий федерального  
государственного автономного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Национальный  
исследовательский Томский  
политехнический университет», д.х.н.,  
специальность 02.00.04 – «Физическая  
химия», e-mail: [pestryakov@tpu.ru](mailto:pestryakov@tpu.ru),  
[rector@tpu.ru](mailto:rector@tpu.ru), тел: +7 (3822) 606-117



Алексей Николаевич  
Пестряков

29 апреля 2023

634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», тел: +7 (3822) 60-63-33, +7(3822) 56-32-35, <http://www.tpu.ru>, [rector@tpu.ru](mailto:rector@tpu.ru)

Подпись Пестрякова Алексея Николаевича заверяю, Ученый секретарь Ученого Совета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

29 апреля 2023

к.т.н. Е.А.Кулинич

