



УТВЕРЖДАЮ
Проректор НГУ,
д.ф.-м.н., проф.
Д.В. Чуркин
«26.04.2023»

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Санду Марии Петровны «Катализаторы Pd-Bi в реакции селективного окисления глюкозы в глюконовую кислоту», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Актуальность темы диссертации.

Использование возобновляемых ресурсов в гетерогенных каталитических процессах относится к принципам «зелёной» химии. Одним из типичных примеров «зелёной химии» является окисление глюкозы до глюконовой кислоты с применением твердофазных катализаторов. Глюконовая кислота, используемая в качестве промежуточного продукта в пищевой и фармацевтической промышленности, а также биоразлагаемого хелатирующего агента, производится исключительно путем биохимического окисления глюкозы. Однако недавние разработки показали возможность использования гетерогенных катализаторов для процесса окисления глюкозы кислородом или воздухом. Катализаторы на основе Pd и Pt на носителе показали высокую селективность, но они легко дезактивировались при увеличении конверсии. Исследования показали, что дезактивация может быть вызвана адсорбцией продуктов реакции и кислородным отравлением на поверхности активного металла.

В качестве промотирующих добавок были предложены Bi, Pb, Ru, Cd, Tl и др. для повышения активности и стабильности катализаторов. В частности, добавление висмута к палладию позволило добиться превосходной активности вследствие предотвращения кислородного отравления поверхности катализатора. Однако, предшественники, способ их нанесения, количество вводимого висмута и реакционные параметры оказывают существенное влияние на скорость получения глюконовой кислоты, её выход и селективность. Следовательно, одной из важных проблем в этом направлении является разработка эффективных подходов к синтезу нанесенных палладий-висмутовых катализаторов.

Диссертация Санду Марии Петровны «Катализаторы Pd-Bi в реакции селективного окисления глюкозы в глюконовую кислоту», посвящена разработке подходов к

Вход. № 287.8-23-08/11
02 март 2023

получению активных палладий-висмутовых катализаторов для селективного превращения глюкозы в глюконовую кислоту в виде глюконат-иона. Главной задачей рассматриваемой диссертации является выявление взаимосвязи между составом Pd-Bi катализаторов, их электронным состоянием и каталитической активностью в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту при различных условиях реакции.

Структура диссертации. Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ и изложена на 175 страницах текста, содержит 27 таблиц и 56 рисунков. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы, который включает 215 ссылок на работы различных научно-исследовательских групп.

Основные результаты работы.

Во **введении** автором описана и обоснована актуальность работы, подчеркнута её научная новизна, теоретическая и практическая значимость, на основании которой сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, перечислены основные положения, выносимые на защиту, дано краткое содержание диссертации.

Первая глава посвящена обзору имеющейся современной литературы по способам получения глюконовой кислоты, в частности, биотехнологическим и каталитическим процессам. Показано, что традиционный микробиологический метод является высокоселективным, но длительным и малоэффективным, а также характеризуется большим объёмом сточных вод. Напротив, использование гетерогенных катализаторов позволяет преодолеть недостатки традиционных технологий и приводит к значительному снижению экологических загрязнений, а также увеличению объёмов производства глюконовой кислоты. Рассмотрены методы синтеза палладий-висмутовых катализаторов. Отмечено, что хлорсодержащие предшественники дезактивируют активные частицы, а использование водной среды приводит к гидролизу компонентов и нежелательному появлению окисленных состояний как палладия, так и висмута. Следовательно, использование металлоорганических комплексов является более предпочтительным для синтеза катализаторов. Автором приведены наиболее эффективные методы моделирования биметаллических нанокластеров, а также обоснована необходимость детального исследования влияния реакционных условий на процесс получения глюконовой кислоты, поскольку оптимальные условия окисления глюкозы значительно отличаются для различных типов катализаторов. Обобщение анализа современного состояния исследуемой тематики позволило сформулировать цели и задачи диссертационной работы.

Вторая глава носит методический характер и посвящена детальному описанию материалов и методик синтеза и исследования физико-химических свойств катализаторов, а также рассмотрению аналитической методики определения продуктов окисления и изомеризации глюкозы. Автором приведена подробная методология диссертационного исследования.

В **третьей главе** приведены результаты исследования взаимосвязи между способом синтеза катализаторов, его строением и каталитическими свойствами в реакции окисления глюкозы в глюконат натрия.

При совместном нанесении активных компонентов формируются предпочтительно биметаллические частицы, в то время как при последовательном введении висмута к палладию происходит образование как биметаллических частиц Pd-Bi, так и монометаллических частиц, содержащих только палладий. Образование биметаллических Pd-Bi наночастиц подтверждено методом ТПВ и РФЭС. В профилях ТПВ обнаружены пики восстановления смешанных оксидных форм Pd_xBi_yO при 131 °C ($PdBi/Al_2O_3$) и 154 °C ($Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$), не характерные для монометаллических образцов Pd/Al_2O_3 и Bi/Al_2O_3 , и отсутствием пиков восстановления Bi_2O_3 . Автором приведены данные о смещении сигналов Pd $3d_{5/2}$ и Bi $4f_{7/2}$ в спектрах РФЭС биметаллических катализаторов $PdBi/Al_2O_3$ и $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$, позволяющие сделать заключение об электронном взаимодействии между палладием и висмутом. Впервые установлено, что при совместном нанесении активной фазы на Al_2O_3 формируются PdBi частицы, которые содержат 50% Me^0 и 50% Me^{x+} . Для катализатора $Pd \rightarrow BiAl_2O_3$ характерно преобладание металлической формы палладия и окисленного состояния висмута ($Pd^0 - 73,1\%$, $Pd(II)_{ads} - 26,9\%$; $Bi(III) - 82,9\%$, $Bi^0 - 17,1\%$) в частицах, что обусловлено последовательным введением висмута к палладию и высоким сродством висмута к кислороду. Впервые установлено, что катализатор, полученный последовательным введением висмута, демонстрирует меньшие значения конверсии глюкозы (63,7%) по сравнению с катализатором, полученным совместным нанесением активных компонентов (83,7%) вследствие преобладания состояния $Bi(III)$ в форме Bi_2O_3 на поверхности образца $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$ и, соответственно, снижения промотирующего влияния Bi для $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$. Показано, что совместное нанесение палладия и висмута приводит к формированию более крупных биметаллических частиц катализатора Pd-Bi (0,5-16 нм) по сравнению с последовательным (2-9 нм).

В **четвертой главе** описаны результаты экспериментального и теоретического исследования функциональных свойств катализаторов с различным атомным соотношением Pd:Bi = 3:1, 5:2, 2:1, 1:1, 1:2, нанесенных на Al_2O_3 .

Впервые выявлено влияние количества висмута на формирование структуры Pd-Bi нанокластеров. С применением теоретического моделирования и экспериментального метода РФЭС установлено, что наиболее стабильные частицы формируются с обращенной структурой «crown-jewel», а увеличение мольного содержания висмута в биметаллическом катализаторе приводит к формированию структуры «core-shell» ввиду поверхностной диффузии висмута. Автором приведены данные об увеличении вклада крупных частиц в средний и медианный размер при увеличении содержания висмута вследствие спекания при низкой температуре плавления висмута 271 °С. Также увеличение количества висмута способствует смещению электронной плотности с висмута на палладий $\text{Pd}^{\delta-} \leftarrow \text{Bi}^{\delta+}$. В профиле РФЭС образца с наибольшим содержанием висмута Pd1:Bi2/Al₂O₃ отмечено отсутствие металлического состояния висмута, что приводит к уменьшению промотирующего влияния висмута и снижению активности катализаторов в процессе окисления глюкозы в ряду: Pd3:Bi1/Al₂O₃ > Pd5:Bi2/Al₂O₃ > Pd2:Bi1/Al₂O₃ > Pd1:Bi1/Al₂O₃ > Pd1:Bi2/Al₂O₃. Другой причиной снижения активности может быть блокирование активных центров, вызванное избыточным содержанием висмута (структура «core-shell»). Таким образом, наиболее эффективным катализатором является Pd3:Bi1/Al₂O₃ ввиду малого размера частиц ($d_{\text{cp}} \sim 4,0$ нм), представленных в образце, и оптимального покрытия палладиевого ядра висмутом.

В пятой главе установлено влияние pH и температуры реакционной смеси на выход и селективность глюконата натрия в процессе окисления глюкозы в присутствии катализатора Pd3:Bi1/Al₂O₃, способствующего наибольшей конверсии глюкозы. Определены условия получения глюконовой кислоты в форме глюконат-иона с наибольшей селективностью.

Установлено, что при pH 8 – 9 реакция протекает с селективным образованием глюконата натрия ($S_{\text{GluNa}} > 99,0\%$). Повышение pH до 10 – 12 приводит к побочным процессам и снижению селективности по глюконату натрия до 43,9%. В интервале температур 20 – 60 °С реакция протекает селективно ($S_{\text{GluNa}} > 99,0\%$), а энергия активации E_{A} составляет 91,9 кДж/моль. Повышение температуры до 90 °С способствует активации побочных процессов ($S_{\text{GluNa}} = 25,3\%$). Автором впервые предложена схема процесса окисления глюкозы на катализаторе состава Pd3:Bi1/Al₂O₃: 1) молекула глюкозы адсорбируется на активном центре палладия с раскрытием цикла; 2) кислород на поверхности висмута взаимодействует с гидридом палладия (Pd-H) и превращается в воду или перекись. Установлено, что катализатор сохраняет свои свойства в трёх каталитических циклах, а к 3-му и 4-му циклу конверсия глюкозы незначительно падает ввиду окислительной дезактивации. Регенерация окисленной поверхности катализатора в

атмосфере водорода в течение 2 часов при 500°C способствует восстановлению каталитических свойств.

В заключении кратко изложены основные результаты диссертационной работы. Сформулированные выводы соответствуют поставленным в работе задачам и защищаемым положениям.

Диссертационная работа М.П.Санду производит очень благоприятное впечатление, но всё же к работе имеется ряд вопросов и замечаний.

- 1) Все приведённые в диссертации экспериментально измеренные значения величин даны без оценки точности измерений. Некоторые величины даны с точностью, заведомо превышающей систематическую погрешность. Например, дисперсность частиц металла определена по данным электронной микроскопии с широким распределением частиц по размерам, что неизбежно вызывает большую ошибку в оценке среднего значения. Это затрудняет анализ полученных результатов.
- 2) При анализе спектров РФЭС в некоторых случаях некорректно проведено вычитание фона на спектрах, что может привести к неверной оценке количественных соотношений элементного состава поверхности катализаторов.
- 3) Недостаточно подробно описан процесс каталитических испытаний. Реактор какого диаметра использован при проведении жидкофазного окисления? Какова скорость перемешивания? Какие могут возникнуть сложности при масштабировании системы?
- 4) В работе совершенно нет информации о фазовом составе катализатора. Есть ограниченные данные о фазовом составе носителей, но нет экспериментального подтверждения этих данных. Использовалась ли рентгеновская дифракция для диагностики катализаторов?
- 5) В качестве носителей выбраны оксиды алюминия γ - и η -модификаций. Выбор сделан на основании того, что эти оксиды инертны в реакции окисления глюкозы. Но они не могут быть инертны по отношению к металлическому компоненту катализатора. Обычно в таких случаях проявляется сильное взаимодействие «металл-носитель», что приводит к изменению свойств активного компонента. Можно с уверенностью утверждать, что использование других носителей, например, SiO_2 или углерода приведет к изменению свойств катализатора, но этот вопрос в диссертации не рассматривается.

Тем не менее, вышеуказанные замечания ни в коей мере не снижают значимости работы, не ставят под сомнение сделанные автором выводы. Оценивая диссертацию М. П. Санду в целом можно сделать заключение, что проведенная работа является комплексным и завершённым исследованием, в котором решена весьма актуальная задача – выявлена

взаимосвязь физико-химических характеристик палладий-висмутовых катализаторов различного состава и каталитических свойств, определены закономерности формирования палладий-висмутовых катализаторов, полученных различными способами, установлено влияние pH и температуры реакционной смеси на конверсию глюкозы, выход глюконата натрия, а также селективность по целевому продукту.

Надежность экспериментальных данных не вызывает сомнения, так как в работе применен комплекс современных физико-химических методов анализа катализаторов и продуктов окисления глюкозы. Диссертация логически построена, имеет достаточное количество иллюстрированных материалов, содержит значительный объем полезной конкретной информации. В основе диссертации лежат 3 опубликованные статьи, которые индексируются в системе цитирования Scopus и Web of Science и находятся в перечне ВАК РФ. Диссертационная работа М. П. Санду была апробирована в виде докладов на 13-ти международных и всероссийских конференциях.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Санду Марии Петровны «Катализаторы Pd-Bi в реакции селективного окисления глюкозы в глюконовую кислоту», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия по своей актуальности, научной новизне, обоснованности научных положений, выводов, теоретической и практической значимости результатов представляет собой завершённую научно-квалификационную работу и полностью отвечает требованиям ВАК РФ (п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года), а ее автор – Санду Мария Петровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат М.П. Санду обсужден и одобрен на заседании кафедры катализа и адсорбции факультета естественных наук НГУ, протокол заседания №139 от 7 апреля 2023 г.

Отзыв подготовлен доцентом НГУ, д.ф.-м.н. Шмаковым Александром Николаевичем.

/ А. Н. Шмаков

«25» апреля 2023 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», 630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.



Подпись <u>Шмакова АН</u> заверяю
Специалист Управления кадров НГУ
<u>Андреева ЮО</u>
« 02 » 05 20 23