



Санду Мария Петровна

**КАТАЛИЗАТОРЫ Pd-Vi В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ГЛЮКОЗЫ В ГЛЮКОНОВУЮ КИСЛОТУ**

1.4.4 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Научный руководитель: **Курзина Ирина Александровна**
доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Пестряков Алексей Николаевич**
доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий

Долуда Валентин Юрьевич
доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск

Защита состоится «30» мая 2023 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, www.icct.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

Общая характеристика работы

Актуальность исследования.

Глюконовая кислота и её соли широко востребованы в различных областях промышленности. В настоящее время основным способом производства глюконовой кислоты является микробиологический синтез. Однако, несмотря на очевидную перспективность, биотехнологические методы обладают рядом существенных недостатков. Так, большинство биотехнологических процессов характеризуется низкой объемной производительностью, сложностью отделения продуктов процесса от ферментов, сложностью утилизации отходов, невозможностью повторного использования ферментов, а также низкой скоростью биотехнологического процесса. Альтернативным, экологически безопасным методом является окисление глюкозы кислородом воздуха в присутствии гетерогенных катализаторов. В качестве катализаторов окисления углеводов перспективными являются металлы платиновой группы, нанесенные на стабильные в водной среде носители (C, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂). Известно, что палладий и платина склонны к окислению в процессе каталитической реакции. Поэтому для предотвращения окисления поверхности катализатора вводят промотирующие компоненты, имеющие большее сродство к кислороду по сравнению с платиной или палладием. Наибольшей активности и селективности удалось достичь в присутствии висмута в качестве промотирующего агента в палладиевых катализаторах. В настоящее время палладий-висмутовые катализаторы получают методом пропитки носителя подкисленным водным раствором хлоридсодержащих предшественников. Однако, хлор является каталитическим ядом и адсорбируется на поверхности катализатора, блокируя активные центры. Также водная среда приводит к сильному взаимодействию между нанесенными частицами и кислородсодержащим носителем, что негативно сказывается на доступности реакционных центров катализатора по отношению к реагенту. Актуальным вопросом является поиск новых способов синтеза активных и стабильных биметаллических Pd-Vi катализаторов из неводных растворов предшественников, не содержащих хлорид-ионы.

Степень разработанности темы.

Исследования, связанные с палладий-висмутовыми катализаторами для реакции окисления глюкозы, проводятся в ряде ведущих исследовательских центрах. Например, известны результаты групп Besson M. [Journal of catalysis, 1995], Wenkin M. [Applied Catalysis A: General. – 1996; Elsevier, 1997; Studies in Surface Science and Catalysis, 1997; Journal of molecular catalysis A: chemical, 2002], Karski S. [Kinetics and catalysis, 2003; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 2005, 2006, 2010; Applied Catalysis A, 2011], Chen C.–C. [Journal of Power Sources, 2015], Liu C. [ChemSusChem, 2017], Diverchy C. [Topics in Catalysis, 2020]. Besson M. и коллеги установили механизм окислительного дегидрирования глюкозы на палладий-висмутовых катализаторах, нанесенных на углерод. Wenkin M. и со-

трудники выявили промотирующее действие висмута на каталитические свойства палладий-висмутовых систем в реакции получения глюконовой кислоты. Значительный вклад в развитие подходов к синтезу и изучению каталитических свойств палладия, промотированного различными металлами, не участвующими в сорбции водорода (Bi, Tl, Sn, Co), в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту был внесен научно-исследовательским коллективом Karski S. Liu C. и др. установили значения TOFs для Pd-Bi/C катализаторов в реакции окисления глюкозы. Коллектив лаборатории Chen C.–C. выявил высокую активность Pd-Bi катализаторов в процессе электроокисления глюкозы. Diverchy C. и коллеги исследовали влияния способа нанесения предшественников на носитель.

Перспективным представляется получение биметаллических палладий-висмутовых катализаторов из неводных растворов металлоорганических комплексных соединений [Pattamakomsan K., Catalysis today, 2011]. Данный способ направлен на получение каталитических систем, в которых наноразмерные биметаллические частицы равномерно распределены по поверхности носителя. Другим преимуществом использования неводных растворов предшественников является отсутствие хлорид-ионов, отравляющих поверхность катализатора.

Целью работы 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.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Установить влияние способа получения Pd-Bi/Al₂O₃ катализаторов на их морфологию, дисперсность, электронное строение и текстурные характеристики.
2. Выявить взаимосвязь между структурой стабильных Pd-Bi нанокластеров и их реакционной способностью в жидкофазном окислении глюкозы.
3. Установить влияние мольного соотношения палладия и висмута в диапазоне Pd:Bi = 3:1, 5:2, 2:1, 1:1, 1:2 на их морфологию, дисперсность, электронное строение, текстурные характеристики и активность Pd-Bi/Al₂O₃ катализаторов в реакции окисления глюкозы.
4. Выявить влияние параметров (температуры и pH среды) на процесс окисления глюкозы в присутствии катализатора, способствующего наибольшей конверсии глюкозы.
5. Определить устойчивость катализаторов к дезактивации, выявить причины дезактивации и предложить методы регенерации катализаторов и/или предотвращения дезактивации.

Положения, выносимые на защиту:

1. Получение активных и стабильных палладий-висмутовых наночастиц методом совместного нанесения на Al₂O₃ из уксуснокислого раствора предшественников Pd(acac)₂ и Bi(ac)₃.

2. Закономерности формирования палладий-висмутовых наночастиц с различным стехиометрическим соотношением Pd3:Bi1, Pd5:Bi2, Pd2:Bi1, Pd:1Bi1, Pd1:Bi2, приводящие к улучшению каталитических свойств.

3. Зависимость каталитических свойств образца Pd3:Bi1/Al₂O₃ от температуры и pH среды в жидкофазном процессе окислительного дегидрирования глюкозы.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Впервые выявлена взаимосвязь между структурой биметаллических частиц и мольным соотношением Pd:Bi (3:1, 5:2, 2:1, 1:1, 1:2), и установлено, что при соотношении Pd3:Bi1 формируются стабильные частицы палладия, покрытые висмутом.

2. Впервые установлено количественное соотношение Pd:Bi = 3:1, нанесенных на Al₂O₃, при котором проявляется максимальная активность катализаторов в реакции окисления глюкозы. Рассматриваемое явление обусловлено малым размером частиц и оптимальным покрытием палладиевого ядра висмутом в количестве, препятствующем блокированию активных центров.

3. Впервые выявлена закономерность изменения каталитических свойств реакции для катализатора Pd3:Bi1/Al₂O₃, продемонстрировавшего наибольшую конверсию глюкозы, при варьировании pH, температуры, количества загружаемого катализатора, а также установлена причина дезактивации катализатора Pd3:Bi1/Al₂O₃ после четвертого реакционного цикла окисления глюкозы.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что получены новые результаты, которые позволяют углубить и развить физико-химическое представление о закономерностях, протекающих при взаимодействии органических предшественников с носителем в процессе формирования биметаллических частиц, и параметрах, оказывающих влияние на процесс каталитического окисления глюкозы. Полученные данные позволяют определить условия, необходимые для формирования наноразмерных Pd-Bi наночастиц, нанесенных на Al₂O₃, а также предложить на их основе методики приготовления биметаллических катализаторов, обладающих высокой селективностью в реакциях окислительного дегидрирования сахаров.

Синтезированные по разработанным методикам катализаторы могут найти широкое применение в ряде лабораторных и промышленных процессов аэробного дегидрирования сахаров, требующих использования высокоселективных катализаторов.

Методология диссертационного исследования.

Синтез биметаллических палладий-висмутовых катализаторов проводился методами совместного и последовательного нанесения из растворов металлоорганических предшественников согласно разработанным методикам. Элементный состав образцов катализаторов определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФЛА). Морфология и элементный состав получаемых частиц анализировались методом просвечивающей элек-

тронной микроскопии (ПЭМ) с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС). Для определения валентного состояния поверхности образцов катализаторов использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Особенности восстановления порошков катализаторов изучали методом термопрограммируемого восстановления (ТПВ). Квантово-химическое моделирование Pd-Vi нанокластеров, распределение электронной плотности и визуализацию полученных результатов проводили с использованием эволюционного алгоритма «USPEX» и прикладных программ «Multiwfn» и «Vesta». Каталитические свойства были исследованы в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту. Продукт получали в виде натриевой соли глюконовой кислоты. Пробы, отобранные из реакционной среды, анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Степень достоверности исследования обусловлена применением современных методов, воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов с данными других исследований в области синтеза биметаллических палладий-висмутовых катализаторов и их исследования в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту.

Апробация работы. По результатам диссертационных исследований были сделаны доклады на 11-ти всероссийских и международных конференциях: XV, XVII, XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2018, 2020, 2022 г.); III, IV, V, VI школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы (Красноярск, 2019-2022 г.); VI Международная научная школа-конференции молодых ученых 6th International School-Conference for Young Scientists "Catalysis: from Science to Industry" (Томск, 2020 г.); Школа молодых ученых «Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики» (Томск, 2021 г.); CHEMREACTOR-24 (Милан, 2021 г.); IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021 г.).

По материалам диссертации М.П. Санду опубликованы 16 работ, из них: 3 статьи индексируются в Scopus и Web of Science, 13 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций.

Связь работы с научными программами и темами. Результаты получены, в том числе, при выполнении следующих научных проектов:

– проект № 8.2.10.2018 «Разработка фундаментальных основ получения новых органических и полимерных соединений и материалов», выполненный в рамках программы государственной поддержки ведущих университетов Российской Федерации в целях повышения их конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров;

– проект № 8.2.02.2020 «Научные основы новых производственных технологий получения высокоэффективных высокоэнергетических материалов, легких (сверхлегких) сплавов, содержащих наноразмерные частицы, и исследование их практических приложений», выполненный в рамках программы государственной поддержки ведущих университетов Российской Федерации в целях повышения их конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров;

– проект FSWM-2020-0037 «Создание фундаментальных основ получения наноструктурированных и композиционных оксидных материалов с заданными функциональными свойствами», выполненный в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования;

УМНИК

– Программа развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, запуске и наладке каталитической установки по окислению глюкозы, получении ряда физико-химических данных, подготовке и проведении синтетических работ и каталитических испытаний, интерпретации результатов физико-химических методов анализа, участии в обобщении полученных результатов и формулировке выводов. Санду М.П. участвовала в подготовке статей к публикации, представлении устных докладов на научных конференциях и написании тезисов. Соавторы, принимавшие участие в отдельных направлениях исследований, указаны в списке основных публикаций по теме диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), экспериментальной части, описывающей методики исследования (Глава 2), результатов и их обсуждения (Главы 3-5), заключения, выводов, списка литературы. Материалы диссертации изложены на 175 страницах и содержат 56 рисунков, 27 таблиц и 215 источников литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, описана новизна исследований, характеризуется научная значимость и практическое применение полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава представляет собой анализ современного состояния по теме научного исследования. В первой части литературного обзора приводится характеристика традиционных способов получения глюконовой кислоты из глюкозы в присутствии микроорганизмов и иммобилизованных ферментов и применение гетерогенных катализаторов для получения глюконовой кислоты. Во второй части анализируются различные способы получения палладий-висмутовых катализаторов, рассматриваются достоинства и недостатки различных методов.

Обоснован выбор условий получения и состава каталитических систем на основе палладия и висмута. В третьей части представлен анализ влияния внешних параметров реакции (рН, Т) на выход и селективность по глюконовой кислоте, выбор основных параметров при изучении реакционных взаимодействий. По результатам анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе представлено описание материалов, используемых для синтеза катализаторов (предшественники, растворители, носители, газы), описаны используемые установки и приборы, пробоподготовка образцов и методы исследования. В качестве носителя для синтеза палладий-висмутовых катализаторов был выбран Al_2O_3 , благодаря подходящему сочетанию его текстурных свойств (площадь удельной поверхности, объем пор, распределение пор по размерам), а также его кислотно-основных характеристик, обусловленных химическим и фазовым составом поверхности и локальной микроструктурой. Другим аспектом выбора носителя являлось отсутствие литературных данных о получении Pd-Bi катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 , для реакции окисления глюкозы. Были приготовлены 2 серии катализаторов. Для синтеза образцов катализаторов Pd/ Al_2O_3 , PdBi/ Al_2O_3 и Pd→Bi/ Al_2O_3 был выбран носитель $(\gamma+\eta)-Al_2O_3$. Для катализаторов состава Pd_x:Bi_y/ Al_2O_3 , где x:y = 3:1, 5:2, 2:1, 1:1, 1:2, использовали коммерческий носитель $\gamma-Al_2O_3$, поскольку он является более доступным и дешёвым по сравнению с $(\gamma+\eta)-Al_2O_3$. Текстурные характеристики носителей и катализаторов, а также элементный состав приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристика носителей и катализаторов PdBi/ Al_2O_3 , Pd→Bi/ Al_2O_3 , Pd_x:Bi_y/ Al_2O_3

Образец	$S_{уд.},$ м ² /г	$V_{пор},$ см ³	$D_{пор},$ нм	Pd, масс. % ± 5%	Bi, масс. % ± 5%	Ат. Pd/Bi (теор.)	Ат. Pd/Bi (экспер.)	Ат. Pd/Bi (РФЭС)
$(\gamma+\eta)-Al_2O_3$	258	0,32	3,7	-	-	-	-	-
Pd	239	0,32	4,7	1,3	-	-	-	-
PdBi	239	0,32	4,8	1,8	1,9	2,0	1,9	0,9
Pd→Bi	240	0,32	4,7	1,9	2,0	2,0	1,9	1,0
$\gamma-Al_2O_3$	174	0,35	8,1	-	-	-	-	-
Pd3:Bi1	135	0,26	7,8	3,5	2,4	3,0	2,9	2,1
Pd5:Bi2	137	0,26	7,7	2,8	2,3	2,5	2,4	1,6
Pd2:Bi1	131	0,26	7,8	2,5	2,3	2,0	2,1	0,9
Pd1:Bi1	133	0,27	8,1	2,3	4,3	1,0	1,0	0,5
Pd1:Bi2	129	0,25	7,7	1,1	3,9	0,5	0,6	0,2

Константу скорости и начальную скорость реакции рассчитывали из предположения, что реакция протекает согласно первому порядку. На рисунке приведено изменение концентрации глюкозы во времени в присутствии Pd3:Bi1/ Al_2O_3 в линейных координатах первого порядка.

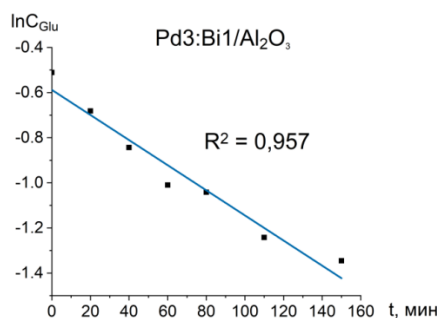


Рисунок 1 – Зависимость натурального логарифма концентрации от времени для процесса окисления глюкозы в присутствии Pd3:Bi1/Al₂O₃

Активность, выраженную в значениях частоты оборотов TOF [1/с], рассчитывали по формуле:

$$\text{TOF} = W(\text{моль}_{\text{ГК}} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}) / (\text{моль}_{\text{Металл}} \cdot \text{л}^{-1} \cdot D_{\text{Металл}})$$

В третьей главе проведено сравнение физико-химических и каталитических свойств катализаторов, полученных двумя методами: совместной (PdBi/Al₂O₃) пропиткой и последовательным введением висмута (Pd→Bi/Al₂O₃) после пропитки носителя раствором предшественника палладия. Палладий был выбран в качестве активного компонента в реакции окисления глюкозы, а висмут являлся промотирующим металлом. Атомное соотношение между активным металлом и металлом-модификатором Pd:Bi составило 2:1. Синтезированы два типа образцов:

(1) Катализаторы PdBi/Al₂O₃, полученные методом совместной пропитки носителя растворами металлоорганических предшественников в избытке растворителя. Pd(асас)₂ и Bi(асас)₃ растворяли в избытке ледяной уксусной кислоты, к раствору добавляли носитель и оставляли перемешиваться в течение 18 часов. Далее избыток кислоты отгоняли с помощью роторного испарителя, просушивали порошок катализатора в вакуумном шкафу (80 °С) и подвергали термообработке в атмосферах аргона (500 °С), кислорода (350 °С) и водорода (500 °С).

(2) Катализаторы Pd→Bi/Al₂O₃, приготовленные путем последовательной пропитки носителя из растворов предшественников различной природы. Pd(асас)₂ растворяли в избытке толуола. Затем к раствору добавляли носитель и оставляли перемешиваться в течение 18 часов. При помощи роторного испарителя толуол отгоняли досуха. Полученный порошок сушили в вакуумном шкафу при температуре 80 °С в течение 24 часов. Bi(NO₃)₃·5H₂O растворяли в растворе азотной кислоты с рН 3 и наносили на порошок пропиткой по влагоемкости; затем оставляли пропитываться в течение ещё 5 часов. Полученный порошок обрабатывали в потоках аргона (500 °С), кислорода (350 °С) и водорода (500 °С). Монометаллический катализатор Pd/Al₂O₃ синтезирован по методике (2), исключая стадию пропитки раствором пятиводного нитрата висмута. Монометаллический катализатор Bi/Al₂O₃ приготовлен методом пропитки по влагоемкости подкисленным раствором пятиводного нитрата висмута.

Методом ПЭМ установлено, что на поверхности Pd/Al₂O₃ наблюдается преимущественно локализация частиц сферической или эллиптической формы. Размеры частиц образца

$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ лежат в диапазоне от 1 до 9 нм, медианный диаметр составляет 4,3 нм, а средний – 4,5 нм (рисунок 2).

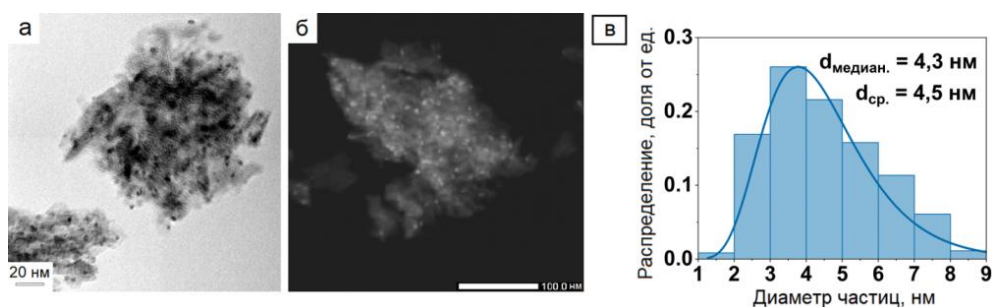


Рисунок 2 – ПЭМ-изображения катализатора $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ а) светлопольные поля; б) темнопольных поля; и в) гистограмма распределения частиц по размерам

Микрофотографии катализатора $\text{PdBi}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного методом совместной пропитки, позволяют заключить, что формируются мелкие частицы (0,5 – 16 нм) с незначительным вкладом частиц более крупного размера (> 35 нм) и медианным диаметром 5,9 нм (рисунок 3).

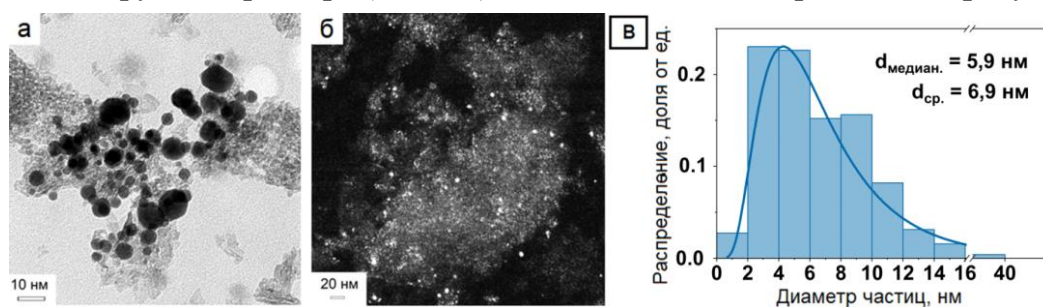


Рисунок 3 – ПЭМ-изображения катализатора $\text{PdBi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ а) светлопольные поля; б) темнопольные поля; и в) гистограмма распределения частиц по размерам

Для образца $\text{Pd} \rightarrow \text{Bi}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного последовательной пропиткой, наблюдается более узкий диапазон распределения частиц по размерам (1 – 9 нм) и средний диаметр частиц (3,9 нм), чем для катализатора, приготовленного методом совместной пропитки (рисунок 4).

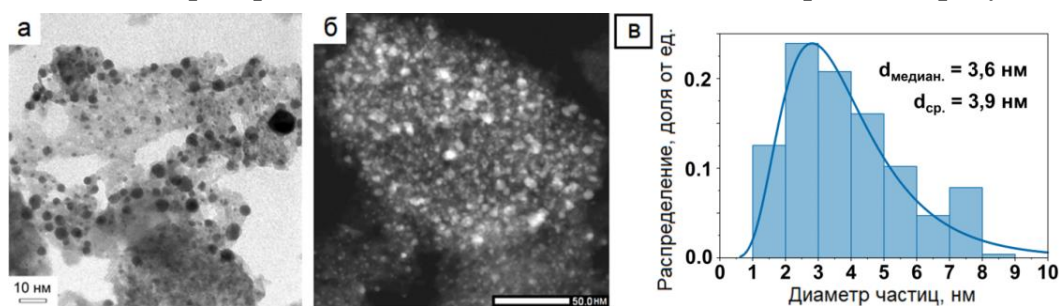


Рисунок 4 – ПЭМ-изображения катализатора $\text{Pd} \rightarrow \text{Bi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ а) светлопольные поля; б) темнопольные поля; и в) гистограмма распределения частиц по размерам

При исследовании материалов методом ЭДС было установлено, что в случае катализатора, полученного совместной пропиткой (рисунок 5), атомы палладия и висмута располагаются на поверхности катализатора в непосредственной близости друг от друга, что позволяет предположить взаимодействие между ними, приводящее к образованию биметаллических частиц.

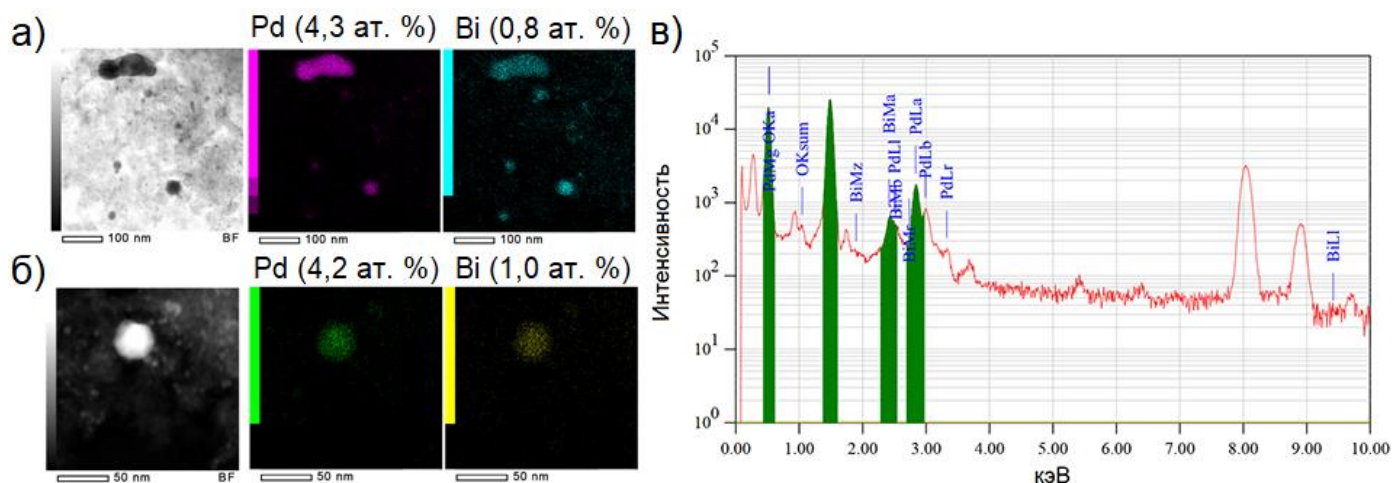


Рисунок 5 – ПЭМ-изображения и элементное картирование поверхности катализатора PdBi/Al₂O₃ на различных участках (а) и (б); (в) энергодисперсионный рентгеновский спектр, снятый на участке (а)

В случае катализатора, приготовленного методом последовательной пропитки, образуются два типа частиц: смешанные биметаллические Pd-Bi частицы (рисунок 6 а) и монометаллические частицы Pd (рисунок 6 б).

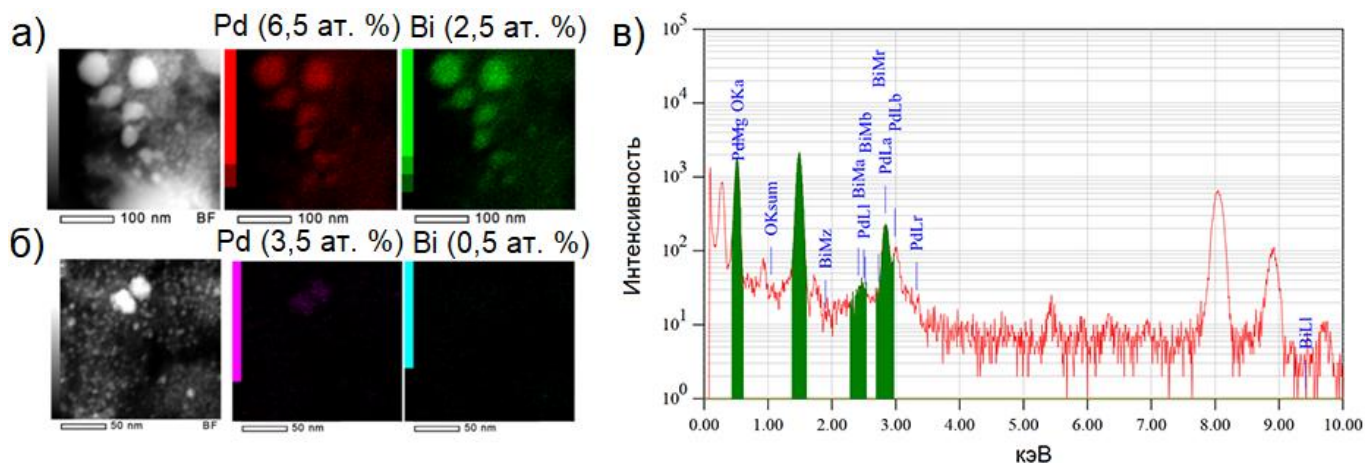


Рисунок 6 – ПЭМ-изображения и элементное картирование поверхности катализатора Pd→Bi/Al₂O₃ на различных участках (а) и (б); (в) энергодисперсионный рентгеновский спектр, снятый на участке (б)

Таким образом, совместное нанесение предшественников способствует относительно равномерному распределению частиц палладия и висмута на поверхности носителя, что приводит к образованию более крупных биметаллических частиц сферической формы вследствие спекания при температуре выше плавления висмута (271 °С). При получении образцов катализаторов методом последовательной пропитки формируются частицы меньшего размера. Однако для них характерно присутствие монометаллических частиц палладия и висмута, закрепленных на носителе. Лишь некоторые из них образуют сплав при спекании, когда палладиевые и висмутовые частицы находятся в непосредственном контакте друг с другом.

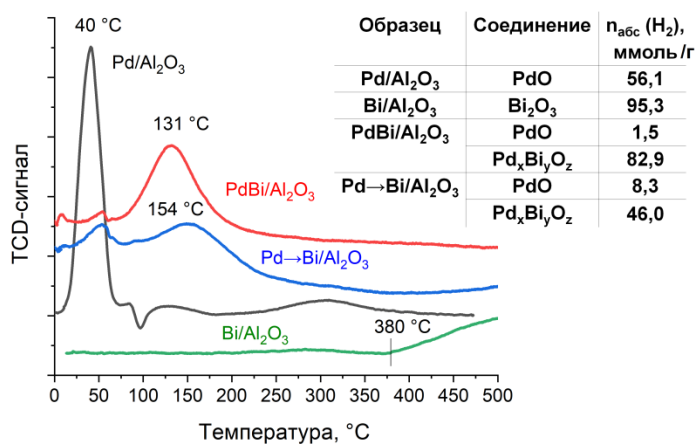


Рисунок 7 – Профили ТПВ всех синтезированных образцов: Bi/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Pd->Bi/Al₂O₃, PdBi/Al₂O₃ (предокисление O₂: t = 10 мин, T = 350 °C, W = 10 °C/мин; восстановление 10% H₂ в Ar: T -50 ÷ 500 °C; W = 10 °C/мин)

Наблюдаемые пики поглощения при 131-154 °C присутствуют только в биметаллических образцах Pd-Bi и могут быть связаны с восстановлением смешанного оксида Pd_xBi_yO_z. Начало восстановления висмута в образце Bi/Al₂O₃ наблюдается при 380 °C, а объемное восстановление происходит приблизительно при 500 °C. Было рассчитано количество поглощенного водорода каждым образцом. Количество поглощенного водорода в диапазоне 131-154 °C для PdBi/Al₂O₃ (82,9 ммоль H₂) было почти вдвое больше, чем для Pd->Bi/Al₂O₃ (46,0 ммоль H₂). Образец PdBi/Al₂O₃ поглощал незначительное количество водорода в области 53 °C (1,5 ммоль H₂), в то время как поглощение водорода образцом Pd->Bi/Al₂O₃ выше в 5,5 раз. Выявленная особенность связана с наличием монометаллических частиц Pd в образце Pd->Bi/Al₂O₃. В случае образца PdBi/Al₂O₃ было восстановлено 82,5% оксидов палладия и висмута суммарно. Для катализатора Pd->Bi/Al₂O₃ доля восстановленных металлических частиц составила 53,1%. Рассматриваемое явление вызвано наличием высокодисперсных мелких частиц размером 1-2 нм различного состава в образце Pd->Bi/Al₂O₃, сильно связанных с носителем, которые имеют протяженные малоинтенсивные пики восстановления в диапазоне 200-500 °C.

Катализаторы Pd/Al₂O₃, PdBi/Al₂O₃, Pd->Bi/Al₂O₃ были испытаны в реакции окисления глюкозы в глюконат натрия. В таблице 2 представлены данные о каталитических свойствах палладий-висмутовых катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, в реакции окисления глюкозы в присутствии палладий-висмутовых катализаторов, полученных разными методами.

Таблица 2 – Каталитические свойства палладиевых катализаторов, нанесенных на Al₂O₃

Образец	[Glu]:[Pd]	X _{Glu} , %	S _{GluNa} , %	Y _{GluNa} , %	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	$W_0 \cdot 10^5, \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$	TOFs, c ⁻¹
Pd	2600	36,7	90,6	33,3	11,2	6,7	0,83
PdBi	2600	83,7	> 99,0	83,6	17,1	10,3	1,51
Pd->Bi	2900	63,7	97,0	61,8	18,5	11,1	0,72

Закономерности восстановления образцов катализаторов Pd/Al₂O₃, Bi/Al₂O₃, PdBi/Al₂O₃ и Pd->Bi/Al₂O₃ (рисунок 7) были изучены с использованием метода ТПВ-H₂. Предварительно порошки катализаторов были окислены при 350 °C в течение 10 минут в атмосфере кислорода. Образец Pd/Al₂O₃ восстанавливался при 40 °C, в то время как для обоих биметаллических образцов наблюдался сдвиг восстановления состояния PdO до 53 °C.

Кинетическая зависимость превращения глюкозы представлена на рисунке 8.

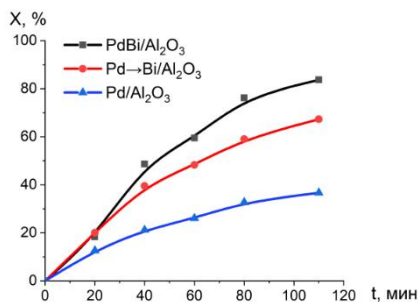


Рисунок 8 – Конверсия глюкозы (X) в присутствии катализаторов Pd/Al₂O₃, PdBi/Al₂O₃ и Pd→Bi/Al₂O₃

Конверсия глюкозы в присутствии Pd/Al₂O₃ составила 36,7%. В случае обоих образцов биметаллических катализаторов конверсия превосходила значения, полученные при исследовании монометаллического катализатора. В присутствии катализатора PdBi/Al₂O₃ достигается более высокая конверсия глюкозы (83,7%) по сравнению с Pd→Bi/Al₂O₃ (67,3%) за 110 минут. Однако, начальные значения конверсии и скорости реакции были близки для PdBi/Al₂O₃ и Pd→Bi/Al₂O₃.

Для исследования причины различной активности катализаторов поверхность образцов после каталитических испытаний была исследована методом РФЭС. В случае катализатора PdBi/Al₂O₃ соотношение металлического и оксидного состояний Pd до и после катализа осталось неизменным. Несмотря на высокую селективность процесса для катализатора Pd→Bi/Al₂O₃ в рентгеновских фотоэлектронных спектрах наблюдается преобладание оксидных состояний PdO и Bi₂O₃ (более 50%). Элементный состав поверхности катализаторов (РФЭС) представлен в таблице 3. При приготовлении катализатора совместной пропиткой образуются биметаллические структуры, в которых меньшая доля висмута находится в окисленном состоянии по сравнению с образцом катализатора Pd→Bi/Al₂O₃. Висмут в биметаллической частице PdBi улучшает свойства катализатора, предотвращая окисление активного компонента и обеспечивая высокие значения выхода целевого продукта и селективности. Значительное снижение доли Pd (от 0,42 ат. % до 0,05 ат. %) и Bi (от 0,43 ат. % до 0,14 ат. %) на поверхности Pd→Bi/Al₂O₃ может свидетельствовать о вымывании частиц Pd и Bi с поверхности катализаторов или их окислении.

Таблица 3 – Элементный состав поверхности катализаторов

Образец	Pd, ат. %	Bi, ат. %	[Pd]:[Bi]	Pd / Pd ²⁺ , %	Bi / Bi ³⁺ , %
PdBi/Al ₂ O ₃ до катализа	0,34	0,39	0,87	53,8 / 46,2	47,1 / 52,9
PdBi/Al ₂ O ₃ после катализа	0,17	0,18	0,94	60,0 / 40,0	57,1 / 42,9
Pd→Bi/Al ₂ O ₃ до катализа	0,42	0,43	0,98	73,1 / 26,9	17,1 / 82,9
Pd→Bi/Al ₂ O ₃ после катализа	0,05	0,14	0,36	40,0 / 60,0	47,8 / 52,2

Таким образом, возможными причинами снижения каталитической активности Pd→Bi/Al₂O₃ по сравнению с Pd→Bi/Al₂O₃ могут быть: окисление и вымывание частиц Pd и Bi.

В четвёртой главе рассмотрены исследования палладий-висмутовых катализаторов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с атомным соотношением Pd:Bi = 3:1, 5:2, 2:1, 1:1, 1:2 в реакции окисления глюкозы, и проведено теоретическое моделирование нанокластеров Pd-Bi.

Образец Pd3:Bi1 демонстрирует относительно равномерное распределение частиц по поверхности носителя, по форме близких к сферической, степень агрегации частиц мала, их диаметр варьируется в основном от 1 до 8 нм, медианный диаметр составляет 4,0 нм. Дальнейшее увеличение содержания Bi приводит к увеличению среднего и медианного диаметра (до 14 нм), неравномерному распределению частиц по поверхности носителя и появлению крупных агрегатов, достигающих 45 нм в случае Pd1:Bi2. Это связано с тем, что температура плавления висмута составляет 271 °С, и добавление значительного количества висмута может приводить к спеканию частиц при высоких температурах (350-500 °С) во время приготовления или предвосстановления образца (рисунок 9). Несмотря на вклад крупных частиц, максимум на гистограммах остается в пределах 15 нм.

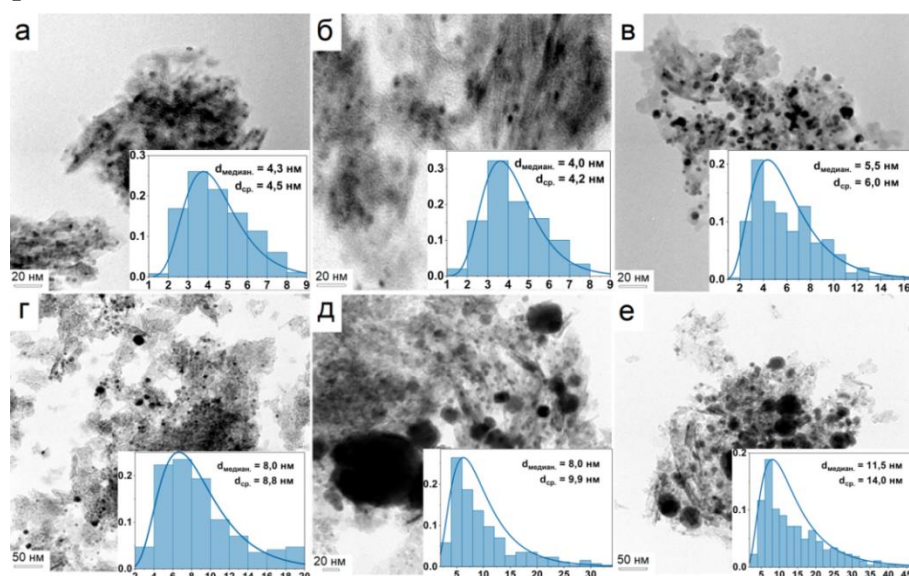


Рисунок 9 – ПЭМ-изображения образцов Pd (а), Pd_x:Bi_y/Al₂O₃, где x:y = 3:1 (б), 5:2 (в), 2:1 (г), 1:1 (д), 1:2 (е)

В РФЭС-профилях Pd-Bi катализаторов обнаруживаются сдвиги пиков Pd⁰ и Pd(II)_{ads} биметаллических катализаторов в сторону меньших энергий связи на 0,6-0,8 эВ и 0,1-0,4 эВ, соответственно, по сравнению с пиками образца Pd/Al₂O₃ (рисунок 10). Также отрицательный сдвиг может быть обусловлен увеличением размера частиц в образцах Pd2:Bi1 и Pd1:Bi1, что приводит к экранирующему эффекту и снижению энергии связи. Энергии связи Bi⁰ и Bi(III)_{ads} имеют положительный сдвиг в образцах Pd1:Bi1 и Pd1:Bi2 на 0,3-0,4 эВ. На поверхности Pd1:Bi2 отсутствует валентное состояние Bi⁰. Смещения положений пиков висмута и палладия связано с переносом электрона от Bi⁰ на Pd⁰. Анализ Байдеровского заряда, выполненный на стабильной структуре нанокластеров Pd-Bi, подтверждает, что электронное взаимодействие приводит к повышению электронной плотности на атомах палладия, создаваемой интерметаллическим переносом заряда (-0,25 элементарный заряд на Pd и +0,41 – на Bi). Следует

отметить, что относительное содержание Pd на поверхности катализаторов во всех случаях ниже, чем теоретически заложенное и определенное с помощью РФЛА (таблица 3), обусловлено тенденцией висмута покрывать поверхность частиц палладия вследствие его более низкой поверхностной энергии по сравнению с палладием: $E_{\text{пов-ая}}(\text{Pd}) = 2,0 \text{ Дж/м}^2$, $E_{\text{пов-ая}}(\text{Bi}) = 0,4 \text{ Дж/м}^2$.

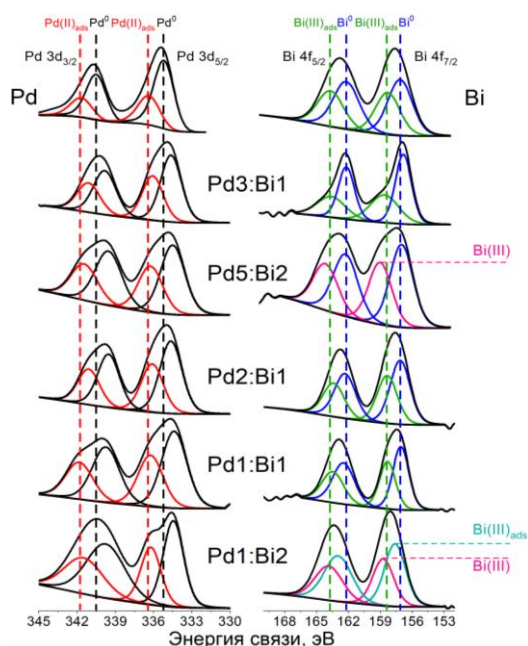


Рисунок 10 – РФЭ-спектры катализаторов $\text{Pd}_x:\text{Bi}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$

Катализаторы испытали в реакции окисления глюкозы в глюконат натрия. В присутствии образца $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ конверсия составила 29% (таблица 4). Низкие значения конверсии глюкозы связаны с тем, что монометаллический палладий дезактивируется при окислении глюкозы за счет проникновения кислорода в верхние слои палладия. Введение висмута предотвращает окисление палладия вследствие более высокого сродства к кислороду. При содержании висмута ниже 25 ат. % от общего содержания металлов (образец $\text{Pd}_3:\text{Bi}_1$) конверсия глюкозы увеличивалась почти вдвое – до 56,6% (рисунок 11). Образец $\text{Pd}_5:\text{Bi}_2$ показал аналогичные результаты по сравнению с образцом $\text{Pd}_3:\text{Bi}_1$ ввиду близкого состава.

Таблица 4 – Кинетические параметры реакции для катализаторов $\text{Pd}_x:\text{Bi}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	X_{Glu} , %	Y_{GluNa} , %	S_{GluNa} , %	$k \cdot 10^5$, с^{-1}	$W_0 \cdot 10^5$, $\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$	TOF, с^{-1}
Pd	29,1	27,1	93,1	8,4	5,0	1,29
$\text{Pd}_3:\text{Bi}_1$	56,6	56,6	> 99,0	14,2	8,6	1,14
$\text{Pd}_5:\text{Bi}_2$	52,2	51,8	> 99,0	13,0	7,8	1,67
$\text{Pd}_2:\text{Bi}_1$	47,5	47,4	> 99,0	13,4	8,0	2,35
$\text{Pd}_1:\text{Bi}_1$	42,1	42,1	> 99,0	8,6	5,2	1,52
$\text{Pd}_1:\text{Bi}_2$	27,8	27,8	> 99,0	8,1	4,9	1,32

Реакционные условия: $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 9$; $[\text{Glu}]:[\text{Pd}] = 5000:1$, $C_{\text{Glu}} = 0,6 \text{ моль/л}$

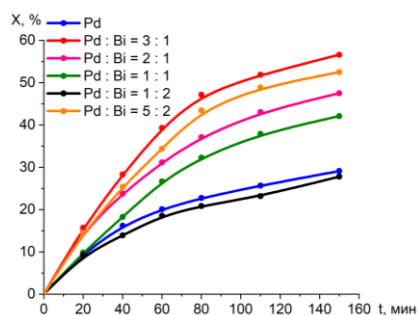


Рисунок 11 – Зависимость конверсии глюкозы от времени в присутствии $\text{Pd}_x:\text{Bi}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$

Несмотря на различную конверсию глюкозы, для каждого образца были отмечены высокие значения селективности по целевому продукту (93 – 100%). Фруктоза была единственным побочным продуктом в присутствии образцов Pd, $\text{Pd}_5:\text{Bi}_2$, $\text{Pd}_2:\text{Bi}_1$. Соответственно, каталитическая активность связана с электронным взаимодействием между Pd и Bi. В случае катализатора $\text{Pd}_1:\text{Bi}_2$ активность в реакции была минимальной из-за отсутствия валентного состояния Bi^0 , предотвращающего окисление палладиевых центров в процессе каталитической реакции. Увеличение доли висмута также может приводить к дезактивирующему блокированию активных центров палладия висмутом.

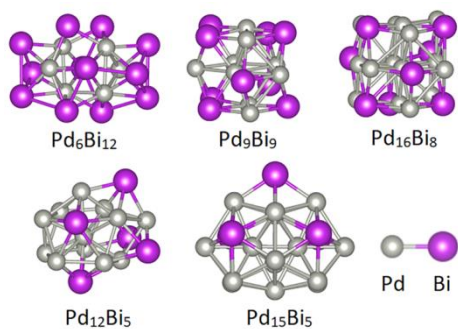


Рисунок 12 – Структуры стабильных нанокластеров

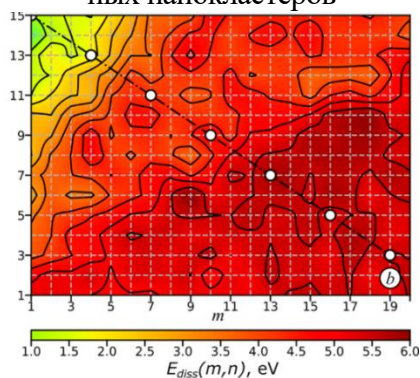


Рисунок 13 – Карта стабильности Pd_mBi_n нанокластеров

С помощью программного обеспечения «USPEX» и пакета прикладных программ для визуализации «VESTA» были смоделированы стабильные структуры нанокластеров, согласно которым висмут покрывает поверхность палладиевой частицы (рисунок 12). Полученные теоретические результаты подтверждают экспериментальные данные. Исходя из значений энергии фрагментации нанокластеров, более стабильными являются структуры с наименьшим содержанием висмута. Увеличение доли висмута приводит к снижению энергии диссоциации с 5,5 эВ для $Pd_{19}Bi_3$ до 1,0 эВ для Pd_1Bi_{15} . Энергию стабильности можно расположить в ряд: $E_{Pd-Pd} > E_{Pd-Bi} > E_{Bi-Bi}$ (рисунок 13). Таким образом, наиболее активным оказался катализатор $Pd_3:Bi_1$, который характеризуется оптимальным покрытием палладиевого центра висмутом, обеспечивающим промотирующее действие и стабильность каталитической системы.

В частности, избыточная электронная плотность на палладиевом центре может способствовать адсорбции глюкозы через водород полуацетальной группы, поскольку он обладает частичным положительным зарядом. Механизм окислительного дегидрирования глюкозы, предложенный М. Besson и её коллегами на Pd-Bi катализаторах представлен на рисунке 14.

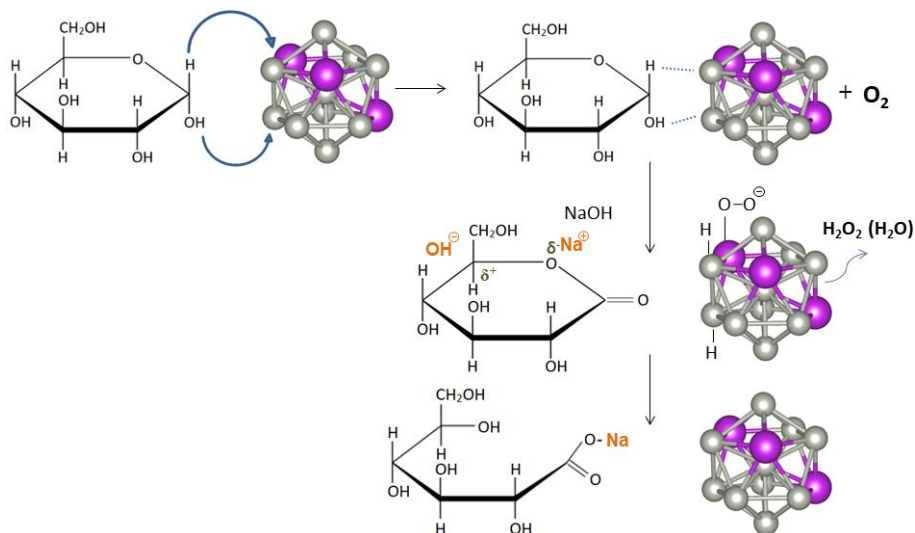


Рисунок 14 – Адаптированный механизм окислительного дегидрирования глюкозы

В пятой главе исследовано влияние реакционных условий (pH и T) на процесс окисления глюкозы в кинетическом режиме при мольном соотношении $[Glu]:[Pd] = 5000$, а также проведена оценка стабильности катализатора в пяти последовательных каталитических циклах. Без рН-статирования реакция протекала непродолжительное время до достижения pH 3,4 с образованием глюконовой кислоты (менее 1%), а затем происходило полное ингибирование процесса.

При pH 6 – 7 конверсия глюкозы незначительно возрастала и достигала значений 3,6% и 17,1%, соответственно (таблица 5).

Таблица 5 – Влияние pH на параметры реакции окисления глюкозы в присутствии Pd3:Bi1

pH	X _{Glu} , %	Y _{GluNa} , %	S _{GluNa} , %	S _{Fru} , %	S _{других пр.} , %	k · 10 ⁵ , с ⁻¹	W ₀ · 10 ⁵ , моль/(л · с)	TOF, с ⁻¹
6	3,6	3,6	> 99,0	< 1,0	—	1,0	0,6	0,09
7	17,1	17,1	> 99,0	< 1,0	—	3,0	1,8	0,26
8	51,0	51,0	> 99,0	< 1,0	—	12,8	7,7	1,04
9	56,6	56,6	> 99,0	< 1,0	—	14,2	8,6	1,14
10	72,9	68,7	94,0	6,7	—	14,7	8,8	1,17
11	78,3	63,3	80,8	19,2	—	—	—	— ^[a]
12	88,1	38,1	43,2	12,9	43,9	—	—	— ^[a]

Реакционные условия: T = 60 °C, [Glu] : [Pd] = 5000:1, C_{Glu} = 0,6 моль/л

^[a] протекает процесс изомеризации глюкозы и диспропорционирования продуктов окисления

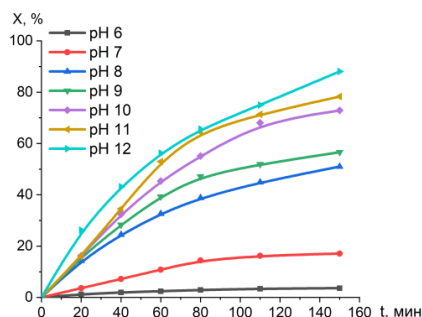


Рисунок 15 – Изменение конверсии глюкозы при pH 6÷12 в присутствии Pd3:Bi1/Al₂O₃ и T = 60 °C

Повышение pH до 8 – 9 приводило к значительному увеличению конверсии глюкозы до 51,0% и 56,6% с сохранением селективности по целевому продукту > 99,0%. Рост каталитической активности в слабощелочной среде может быть связан с тем, что активная поверхность катализатора регенерируется за счет диссоциации комплексов глюконовой кислоты с образованием глюконат-иона. При повышении pH до 10 – 11 конверсия глюкозы продолжала расти, однако, помимо глюконата натрия в качестве побочного продукта была обнаружена фруктоза.

При pH 11 селективность в отношении глюконат-иона снизилась до 80,8%. В сильнощелочной среде (pH 12) глюкоза и продукты реакции подвергались катализируемому основаниями диспропорционированию глюкозы и продуктов, а селективность по глюконату натрия составила 43,2% вследствие интенсивного образования таких побочных продуктов, как муравьиная, щавелевая, глиоксалеваая кислоты, а также этиленгликоль. Были проведены каталитические тесты катализатора Pd3:Bi1 при температурах 20 – 90 °C в реакции окисления глюкозы. При температуре 20 °C конверсия глюкозы в конечный момент времени составляла 1,7% (таблица 6). Повышение температуры до 30 °C приводило к увеличению начальной скорости реакции в 4 раза по сравнению с реакцией, проводимой при комнатной температуре. При этом конверсия достигала 6,9% (рисунок 15). При 40 °C скорость реакции увеличилась еще в 2,5 раза. В диапазоне температур 20 – 60 °C реакция протекала селективно. Энергия активации для данного диапазона температур составила 91,9 кДж/моль. Повышение температуры до 70°C и 80°C способствовало изомерному превращению глюкозы во фруктозу. При 90 °C расходование глюкозы по побочным процессам являлось значительным и приводило к образованию муравьиной, щавелевой и глиоксалеваой кислот, а также этиленгликоля.

Таблица 6 – Влияние температуры на каталитические свойства Pd3:Bi1/Al₂O₃ в реакции окисления глюкозы

T, °C	X _{Glu} , %	Y _{GluNa} , %	S _{GluNa} , %	S _{Fru} , %	S _{других пр.} , %	k·10 ⁵ , c ⁻¹	W ₀ ·10 ⁵ , моль/(л·с)	TOF, c ⁻¹
20	1,7	1,7	> 99,0	< 1,0	—	0,2	0,1	0,02
30	6,9	6,9	> 99,0	< 1,0	—	0,6	0,3	0,05
40	17,6	17,6	> 99,0	< 1,0	—	4,8	2,9	0,41
50	25,0	25,0	> 99,0	< 1,0	—	6,7	4,0	0,57
60	56,6	56,6	> 99,0	< 1,0	—	14,2	8,6	1,14
70	47,4	36,9	78,0	22,0	—	— ^[b]	— ^[b]	-
80	55,2	33,2	59,9	40,1	—	— ^[b]	— ^[b]	-
90	65,2	16,5	25,3	33,9	40,8	— ^[b]	— ^[b]	-

Реакционные условия: pH 9, [Glu]:[Pd] = 5000:1, C_{Glu} = 0,6 моль/л

^[b] расходование глюкозы и продуктов окисления по иным процессам.

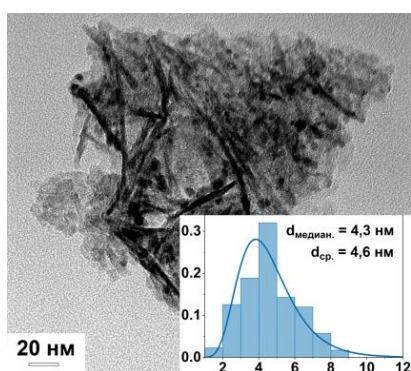


Рисунок 16 – ПЭМ-изображение образца Pd3:Bi1/Al₂O₃ после 5-ти каталитических циклов

Была проведена оценка стабильности катализатора Pd3:Bi1/Al₂O₃ к дезактивации в пяти каталитических циклах. Каталитическая активность сохранялась на протяжении 3 каталитических циклов. При этом конверсии глюкозы достигали значений 56 – 63% (таблица 7), а побочные продукты не были обнаружены. В четвертом и пятом цикле конверсии глюкозы уменьшились до 47% и 44%, соответственно.

Селективность по глюконату натрия незначительно снизилась в четвертом (97,0%) и пятом (94,3%) каталитических циклах ввиду образования фруктозы. Отмечено, что снижение конверсии глюкозы после 5-го каталитического цикла не связано с агрегацией частиц катализатора (рисунок 16). Конверсии глюкозы в 5-ти реакционных циклах представлены на рисунке 17.

Таблица 7 – Каталитические свойства Pd3:Bi1/Al₂O₃ в пяти реакционных циклах реакции окисления глюкозы

№ цикла	X _{Glu} , %	Y _{GluNa} , %	S _{GluNa} , %	k·10 ⁵ , c ⁻¹	W ₀ ·10 ⁵ , моль/(л·с)	TOF, c ⁻¹
1	56,6	56,6	> 99,0	14,2	8,6	1,14
2	62,8	62,8	> 99,0	17,7	10,6	1,40
3	57,3	57,3	> 99,0	19,9	11,9	1,54
4	47,3	45,9	97,0	11,7	7,0	0,96
5	43,7	41,2	94,3	13,4	8,0	1,08

Реакционные условия: T = 60 °C, pH 9, [Glu]:[Pd] = 5000:1, C_{Glu} = 0,6 моль/л

Увеличение конверсии глюкозы, наблюдаемое во время второго каталитического цикла, связано с валентным состоянием поверхности образца после первого каталитического испытания. Промотирующий эффект при добавлении висмута достигается только при введении его в определенном соотношении, которое создает интенсивное интерметал-

лическое взаимодействие без значительной блокировки активных центров. Фактическое соотношение Pd:Bi перед первым каталитическим экспериментом равнялось 2,12, тогда как перед вторым циклом это соотношение составило 3,06 (таблица 8).

Таблица 8 – Энергии связи Pd 3d_{5/2} и Bi 4f_{7/2} содержание элементов в образце Pd3:Bi1 до и после каталитического испытания

Образец	До катализа		После 1-го цикла
Pd 3d _{5/2} , эВ	Pd ⁰ 334,6 Pd(II) _{адс} 336,0		Pd ⁰ 334,6 Pd(II) _{адс} 336,0 Pd ²⁺ 337,8
Bi 4f _{7/2} , эВ	Bi ⁰ 156,5 Bi(III) _{адс} 158,2		Bi ⁰ 156,8 Bi(III) _{адс} 158,0 BiO ⁺ 158,6
Содержание элементов, ат. %	Pd	1,23	0,46
	Bi	0,58	0,15

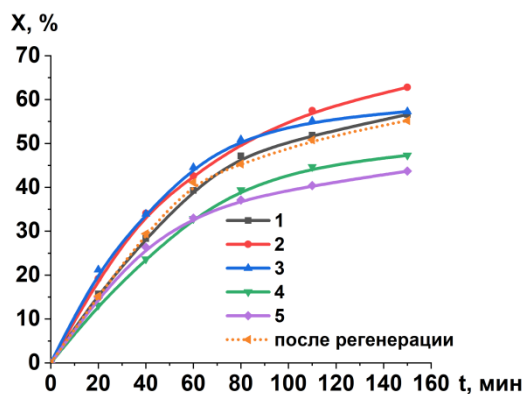


Рисунок 17 – Исследование стабильности Pd3:Bi1/Al₂O₃ к дезактивации в 5-ти циклах

Предположительно, происходит перегруппировка атомов на поверхности с изменением соотношения активного компонента и промотора (3:1), что приводит к росту каталитической активности во втором каталитическом тесте. Регенерация катализатора в атмосфере водорода при 500 °С в течение двух часов приводила к восстановлению окисленной поверхности катализатора и конверсии глюкозы 55,2 % (рисунок 17) с селективностью по глюконату натрия, равной 96,3%.

Таблица 9 – Каталитические свойства Pd3:Bi1/Al₂O₃ в реакции окисления глюкозы при [Glu]:[Pd] = 1250

[Glu]:[Pd]	X _{Glu} , %	Y _{GluNa} , %	S _{GluNa} , %	k · 10 ⁵ , с ⁻¹	W ₀ · 10 ⁵ , моль/(л · с)	TOF, с ⁻¹
1250	100,0	95,5	95,5	39,2	5,4	2,73

Реакционные условия: T = 60 °С, pH 9, C_{Glu} = 0,6 моль/л

Несмотря на то, что при мольном соотношении [Glu]:[Pd] = 5000 наступает адсорбционно-десорбционное равновесие субстрата на активной поверхности катализаторов и конверсия глюкозы не является полной, при увеличении массовой загрузки катализатора, например, при мольном соотношении [Glu]:[Pd] = 1250 конверсия глюкозы достигает 100% за 150 мин реакции с сохранением селективности по глюконату натрия 95,5% (таблица 9).

ВЫВОДЫ

1. Впервые выявлено, что совместное нанесение активного компонента на Al₂O₃ приводит к формированию более крупных биметаллических частиц катализатора PdBi/Al₂O₃ (0,5-16 нм) по сравнению с образцом Pd→Bi/Al₂O₃ (2-9 нм), полученным последовательным нанесени-

ем. Наночастицы в катализаторе PdBi/Al₂O₃ сохраняют стабильность в реакционном цикле окисления глюкозы, в то время как образец Pd→Bi/Al₂O₃ склонен к окислению в каталитическом процессе.

2. Методом квантово-химических расчетов установлено, что наиболее стабильные частицы формируются при покрывании палладиевого центра висмутом. Соотношение Pd:Bi на поверхности частицы снижается по мере увеличения содержания висмута в катализаторах Pd_x:Bi_y/Al₂O₃.

3. Обнаружено укрупнение частиц с увеличением количества вводимого висмута в биметаллических частицах катализаторов Pd1:Bi1/Al₂O₃ и Pd1:Bi2/Al₂O₃, обусловленное низкой температурой плавления висмута (271 °C). В ряду катализаторов Pd3:Bi1/Al₂O₃ > Pd5:Bi2/Al₂O₃ > Pd2:Bi1/Al₂O₃ > Pd1:Bi1/Al₂O₃ > Pd1:Bi2/Al₂O₃ наиболее высокие начальные скорости реакции окисления глюкозы ($W_0 = 8,6 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с)) наблюдаются в присутствии Pd3:Bi1/Al₂O₃ с оптимальным покрытием палладиевого ядра висмутом и наличием электронного взаимодействия между Pd и Bi с переносом электронной плотности $\text{Pd}^{\delta-} \leftarrow \text{Bi}^{\delta+}$.

4. Впервые установлено, что значения pH реакционной среды в диапазоне 8 – 9 способствуют селективному образованию глюконату натрия ($S > 99,0\%$). Повышение pH до 10 – 11 приводит к побочному процессу изомеризации глюкозы во фруктозу (S_{GluNa} (pH 10) = 94,3%; S_{GluNa} (pH 11) = 80,8%), а увеличение щелочности среды до pH 12 способствует катализируемому основаниями диспропорционированию глюкозы и продуктов реакции с уменьшением селективности по глюконату натрия до 43,9%. В интервале температур 20 – 60 °C при селективном протекании реакции ($S_{\text{GluNa}} > 99,0\%$) энергия активации E_A составила 91,9 кДж/моль. Нагревание реакционной смеси до 70 – 90 °C способствовало активации побочных процессов образования фруктозы и деструкции как глюкозы, так и продуктов реакции (S_{GluNa} (70 °C) = 78,0%; S_{GluNa} (80 °C) = 59,9%; S_{GluNa} (90 °C) = 25,3%).

5. Выявлено, что катализатор Pd3:Bi1/Al₂O₃ сохраняет свою активность и стабильность в трех каталитических испытаниях в реакции окисления глюкозы ($X_{\text{Glu}} = 57\text{-}63\%$, $S_{\text{GluNa}} > 99,0\%$). Регенерация в атмосфере водорода в течение 2 ч при 500 °C приводит к восстановлению окисленной поверхности катализатора.

6. Впервые установлено, что катализатор Pd3:Bi1/Al₂O₃ сохраняет высокую активность, обеспечивая полную конверсию субстрата при высокой селективности по глюконату натрия при мольном соотношении [Glu]:[Pd] = 1250 ($X_{\text{Glu}} = 100\%$, $S_{\text{GluNa}} = 95,5\%$).

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Sandu M. P., Sidelnikov V. S., Geraskin A. A., Chernyavskii A. V., Kurzina I. A. Influence of the Method of Preparation of the Pd-Bi/Al₂O₃ Catalyst on Catalytic Properties in the Reaction of Liquid-Phase Oxidation of Glucose into Gluconic Acid // Catalysts. – 2020. – Vol. 10. – P. 271-291.

2. Sandu M. P., Kovtunov M. A., Baturin V. S., Oganov A. R., Kurzina I. A. Influence of Pd: Bi ratio on Pd-Bi/Al₂O₃ catalysts: structure, surface and activity in glucose oxidation // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23. – P. 14889-14897.

3. Sandu M. P., Kovtunov M. A., Gromov N. V., Kurzina I. A. Effect of external parameters and mass-transfer on the glucose oxidation process catalyzed by Pd-Bi/Al₂O₃ // New Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 45. – P. 22289-22298.

Тезисы докладов:

4. Санду М. П., Громов Н. В., Бондарчук И. С. Каталитическое жидкофазное окисление глюкозы в глюконовую кислоту в присутствии катализаторов Pd-Sn/Al₂O₃ // ПРФН: сборник научных трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, апрель 24–27, 2018. – С. 288-290.

5. Санду М. П., Зуза Д. А., Курзина И. А., Громов Н. В. Исследование катализаторов Pd₂Bi/Al₂O₃ в реакции селективного жидкофазного окисления глюкозы // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. III школа молодых учёных : сборник тезисов докладов, Красноярск, октябрь 1-4, 2019. – С. 51.

6. Санду М. П. Исследование влияния содержания промотирующего компонента Bi в катализаторах Pd-Bi/Al₂O₃ для процесса окисления глюкозы в глюконовую кислоту // ПРФН: сборник научных трудов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, апрель 21-24, 2020. – С. 161-163.

7. Sandu M. P., Kurzina I. A. Investigation of catalysts of various compositions of Pd-Bi/Al₂O₃ in the reaction of glucose oxidation into gluconic acid // Catalysis: from science to industry: proceedings of VI International scientific school for young scientists, Tomsk, october 6-10, 2020. – P. 96.

8. Санду М. П., Ковтунов М. А., Курзина И. А. Исследование катализаторов Pd-Bi/Al₂O₃ различного состава в реакции окисления глюкозы // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. IV школа молодых учёных : сборник тезисов докладов, Красноярск, ноябрь 9-12, 2020. – С. 36.

9. Ковтунов М. А., Санду М. П., Курзина И. А. Влияние параметров реакции на выход и селективность глюконовой кислоты в реакции окисления глюкозы в присутствии Pd₃Bi/Al₂O₃ // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. IV школа молодых учёных : сборник тезисов докладов, Красноярск, ноябрь 9-12, 2020. – С. 55.

10. Sandu M. P., Kovtunov M. A., Baturin V. S., Kurzina I. A. Modeling Pd_x:Bi_y nanoclusters and predicting their catalytic activity in the glucose oxidation reaction into gluconic acid // Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики : сборник тезисов докладов научной школы молодых ученых, Томск, сентябрь 9-10, 2021. – С. 23.

11. Kovtunov M. A., Sandu M. P., Kurzina I. A. Influence of the temperature and pH on selective glucose oxidation process with Pd₃:Bi₁/Al₂O₃ catalyst // Новые катализаторы и каталитические

процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики : сборник тезисов докладов научной школы молодых ученых, Томск, сентябрь 9-10, 2021 – С. 21.

12. Санду М. П., Ковтунов М. А., Курзина И. А. Синтез и исследование стабильности катализатора Pd₃:Bi₁/Al₂O₃ в реакции селективного жидкофазного окисления глюкозы в глюконовую кислоту // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. V школа молодых учёных : сборник тезисов докладов, Красноярск, 29 сентября – 2 октября, 2021. – С. 37-38.

13. Санду М. П., Ковтунов М. А., Батурин В. С., Курзина И. А. Влияние атомного соотношения Pd:Bi в катализаторах Pd_x:Bi_y/Al₂O₃, используемых в реакции окисления глюкозы, и моделирование нанокластеров Pd-Bi // IV Российский конгресс по катализу "Роскатализ": сборник тезисов, Казань, сентябрь 20-25, 2021. – С. 309-310.

14. Sandu M. P., Kurzina I. A. Investigation of Pd-Bi/Al₂O₃ catalysts in the reaction of liquid-phase glucose oxidation // XXIV International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-24) : Abstracts, 2021. – P. 414-415.

15. Sandu M. P., Zuza D. A. Regularities of the formation of Pd-Bi nanoparticles obtained by support of organometallic precursors on Al₂O₃ // ПРФН: сборник трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, апрель 26-29, 2022. – С. 197-199.

16. Санду М. П., Курзина И. А. Закономерности изменения валентного состояния при формировании частиц нанесенных Pd-Bi катализаторов // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. VI школа молодых учёных: сборник тезисов докладов, Красноярск, сентябрь 6–11, 2022. – С. 49-50.

Благодарности

Выражаю искреннюю благодарность профессору Курзиной И. А. за научное руководство, ценные советы, полученные знания и навыки. Автор благодарен руководителю Лаборатории химических технологий Сачкову В. И. за предоставление рабочего помещения для выполнения научных исследований. Автор признателен товарищам и коллегам Амеличкину И., Медведеву Р. О., Орлову В. В. за участие в организации пусконаладочных работ, моральную поддержку, тёплую рабочую атмосферу и позитивный настрой. Автор благодарен профессору Оганову А. Р. и научному сотруднику Батурину В. С. за погружение в мир квантово-химических расчетов и теоретического моделирования, а также за содействие в интерпретации полученных результатов. Автор выражает благодарность Чернявскому А. В. за помощь в проведении РФЭС исследований. Автор безмерно благодарен научному сотруднику Громову Н. В. за участие в обсуждении результатов, консультирование и полезные советы, а также всему коллективу Кафедры физической и коллоидной химии НИ ТГУ за стремление оказать поддержку, интересные идеи в области каталитических исследований и искреннее беспокойство за автора.