ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

112-

Санду Мария Петровна

КАТАЛИЗАТОРЫ Pd-Bi В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ГЛЮКОНОВУЮ КИСЛОТУ

1.4.4 – Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

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

оглавление

ВВЕДЕНИЕ5
Глава 1. Современное состояние процессов получения глюконовой
кислоты
1.1 Биотехнологические способы получения глюконовой кислоты 15
1.2 Гетерогенные каталитические системы, используемые для получения
глюконовой кислоты 19
1.3 Методы синтеза палладий-висмутовых катализаторов и их активность в
различных реакциях
1.4 Исследование влияния рН и температуры на процесс окисления глюкозы
в глюконовую кислоту в присутствии гетерогенных катализаторов
1.5 Моделирование биметаллических нанокластеров на основе палладия и
предсказание их каталитической активности
1.6 Постановка цели и задач диссертационной работы 56
Глава 2. Материалы, методы и методология исследования 59
2.1 Материалы, использованные в работе 59
2.2 Носители для получения биметаллических палладий-висмутовых систем
2.3 Методика синтеза катализаторов на основе палладия и висмута,
нанесенных на оксид алюминия 61
2.4 Физико-химические методы изучения поверхности катализаторов 62
2.5 Исследование каталитических свойств
2.6 Аналитическая методика определения продуктов окисления и
изомеризации глюкозы в реакционной смеси
2.7 Методология диссертационного исследования

Глава 3. Влияние способа получения и соотношения палладия к висмуту на физико-химические характеристики и стабильность Pd-Bi 3.2 Морфология и локализация биметаллических частиц катализаторов на 3.3 Элементный состав и валентное состояние катализаторов, полученных 3.4 Реакции, протекающие на каждой стадии приготовления катализаторов последовательной совместной И пропитки. Поверхность методами 3.5 Исследования каталитических свойств Pd-Bi катализаторов, полученных Глава 4. Синтез и исследование катализаторов Pdx:Biy/Al₂O₃ различного состава в реакции окисления глюкозы..... 101 4.1 Физико-химические характеристики поверхности катализаторов 4.2 Теоретическое моделирование структуры биметаллических частиц Pdx:Biy различного состава и исследование их в реакции окисления глюкозы 4.3 Посткаталитическое исследование состояния поверхности катализаторов 4.4 Заключение по главе 4 122 Глава 5. Влияние параметров реакции на каталитические свойства и стабильность Pd3:Bi1/Al₂O₃..... 124

5.2	Исследование	влияния	диффузионного	массопереноса	кислорода	на
ско	рость реакции	•••••				132
5.3	Исследование с	табильнос	сти катализатора Н	$Pd3:Bi1/Al_2O_3$		138
5.4 Заключение по главе 5						
	ЗАКЛЮЧЕН	ИЕ				146
	ВЫВОДЫ	•••••				150
СП	ИСОК УСЛОВН	НЫХ ОБО	ЗНАЧЕНИЙ, СИІ	МВОЛОВ, СОКІ	РАЩЕНИЙ	152
СП	ИСОК ЛИТЕРА	ТУРЫ				153

введение

Актуальность исследования. Глюконовая кислота и её соли широко востребованы в различных областях промышленности. В настоящее время основным способом производства глюконовой кислоты является несмотря микробиологический синтез. Однако, на очевидную перспективность, биотехнологические производства обладают рядом существенных недостатков. Так, большинство процессов характеризуется низкой объемной производительностью, сложностью отделения продуктов процесса от ферментов, сложностью утилизации отходов, невозможностью повторного использования ферментов, также низкой скоростью а биотехнологического процесса. Альтернативным экологически безопасным методом является окисление глюкозы кислородом воздуха в присутствии твердых катализаторов. В качестве катализаторов окисления углеводов перспективными могут являться металлы платиновой группы, нанесенные на стабильные в водной среде носители (C, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2). Однако, палладий и платина склонны к окислению в процессе каталитической реакции. Поэтому для предотвращения окисления поверхности катализатора вводят промотирующие компоненты – металлы, не участвующие в сорбции водорода и имеющие большее сродство к кислороду по сравнению с платиной или палладием. В качестве промотора могут использоваться Sn, Bi, Co, Tl, Te, однако наиболее активными оказались каталитические системы на основе палладия, промотированного висмутом. В настоящее время палладийполучают висмутовые катализаторы методом пропитки носителя солянокислым раствором хлоридсодержащих предшественников. Хлор является каталитическим ядом и адсорбируется на поверхности катализатора, блокируя активные центры. Следовательно, актуальным вопросом является поиск способов синтеза активных биметаллических катализаторов из растворов предшественников, не содержащих хлорид-ионы, а также изучение

влияния реакционных условий на активность каталитических систем и выход глюконовой кислоты.

Степень разработанности темы исследования.

В диссертационной работе проанализированы источники, раскрывающие современное состояние исследований в области синтеза, исследования и улучшения свойств гетерогенных катализаторов для получения глюконовой кислоты и её солей, проводимых в ведущих научноисследовательских центрах. Наибольшие успехи достигнуты в синтезе и исследовании каталитических систем на основе палладия и платины.

Основоположником синтеза катализаторов на основе платины и палладия и их систематического исследования в реакции окисления глюкозы считается научная группа Abbadi [Journal of carbohydrate chemistry, 1993; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1995]. Параллельно исследовательские работы по синтезу и изучению монометаллических платиновых катализаторов велись в коллаборации Mallat и коллег [Catalysis Today, 1994]. В 90-ые годы XX века тематика начала более интенсивно развиваться, благодаря исследованиям, посвященным синтезу палладиевых и платиновых катализаторов, промотированных различными компонентами. В 1995 г. Besson и её коллеги установили механизм окислительного палладий-висмутовых дегидрирования глюкозы на катализаторах, нанесенных на углерод [Journal of catalysis, 1995]. Предложенный учеными механизм по-прежнему считается основополагающим для процесса превращения глюкозы в глюконовую кислоту в присутствии гетерогенной Рd-промотор/носитель. Wenkin системы И сотрудники установили промотирующее действие висмута, исследовали влияние различных предшественников на каталитические свойства палладий-висмутовых систем в реакции получения глюконовой кислоты и процессы вымывания висмута в реакционную среду в зависимости от способа получения катализаторов и количества введенного висмута [Applied Catalysis A: General. – 1996; Elsever, 1997; Studies in Surface Science and Catalysis, 1997; Journal of molecular catalysis A: chemical, 2002]. Также научная группа Wenkin установила наиболее каталитически активную фазу интерметаллида Bi₂Pd для процесса получения глюконовой кислоты.

Значительный вклад в развитие подходов к синтезу и изучению каталитических свойств палладия, промотированного различными металлами, не участвующими в сорбции водорода, в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту был внесен научно-исследовательским коллективом Karski. Ученые изучали модифицирующее влияние Bi, Tl, Sn, Со, Ад на активность, выход глюконовой кислоты и селективность по присутствии биметаллических Pdцелевому продукту В систем Металл/носитель [Kinetics and catalysis, 2003; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 2005, 2006, 2010]. Было установлено, что наименьшей селективностью обладает олово, а серебро приводит к ингибирующему эффекту по сравнению с монометаллическим образцом, в то время как висмут увеличивает активность катализатора и направляет реакцию по селективному пути образования глюконовой кислоты.

Перспективным представляется получение биметаллических палладийвисмутовых катализаторов из металлоорганических предшественников палладия и висмута. Данный метод предназначен для синтеза ряда биметаллических систем Pd-Sn, Pt-Co и позволяет получить наноразмерные биметаллические частицы, равномерно распределенные по поверхности носителя [Pattamakomsan, Catalysis today, 2011; Tolek, Catalysis Communications, 2021].

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 значимость диссертации состоит в том, что получены новые результаты, которые позволяют углубить и развить физикохимическое представление о закономерностях, протекающих при синтезе биметаллических катализаторов и параметрах, оказывающих влияние на процесс каталитического окисления глюкозы. Разработаны фундаментальные основы получения палладий-висмутовых катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, проявляющих активность в реакции окисления глюкозы. Выявлена взаимосвязь между составом, строением И реакционной способностью палладий-висмутовых каталитических систем в жидкофазном процессе окисления глюкозы, которая заключается в следующем: введение висмута в небольших количествах (соотношение Pd3:Bi1) способствует проявлению промотирующего действия и повышению активности в реакции окисления глюкозы. Получены новые знания в области квантовохимического моделирования структур палладий-висмутовых нанокластеров и теоретически определены количественные зависимости между стехиометрическим составом компонентов (Pdx:Biy) катализатора и его процессе окисления глюкозы. Выявлены активностью В основные закономерности между реакционными условиями процесса окисления глюкозы, такими как pH и температура, и каталитической активностью биметаллической системы Pd3:Bi1/Al₂O₃. Установлено, что повышение pH до 9 приводит к увеличению каталитической активности без образования побочных продуктов; увеличение рН > 9 способствует некаталитической деструкции глюкозы и продуктов реакции. Каталитическая активность Pd3:Bi1/Al₂O₃ закономерно увеличивается при повышении температуры до 60 °C с сохранением селективности по глюконовой кислоте >99,9%. Дальнейший рост температуры приводит к протеканию побочных процессов. Определены причины поведения катализатора Pd3:Bi1/Al₂O₃ В пяти последовательных реакционных циклах окисления глюкозы, которые связаны с изменением соотношения «активный компонент/промотор». Установленные закономерности физико-химических процессов, происходящих при формировании биметаллических частиц, вносят вклад в развитие знаний о каталитических системах. Выявленные новые знания о процессе получения биметаллических катализаторов на основе палладия и висмута могут быть перенесены на широкий класс каталитических систем, используемых в различных процессах.

Практическая значимость диссертации. Полученные в работе результаты систематического исследования селективного окисления глюкозы позволяют определить состав катализаторов для получения глюконовой кислоты в виде глюконата натрия с высокими значениями выхода и селективности. В работе предложен способ синтеза активных в реакции биметаллических катализаторов $Pd-Bi/Al_2O_3$ окисления ГЛЮКОЗЫ ИЗ металлоорганических предшественников без использования хлоридсодержащих предшественников. Выявлен наиболее эффективный и стабильный катализатор Pd3:Bi1/Al₂O₃, который проявил наибольшую активность в трех последовательных циклах окисления глюкозы в глюконат натрия (выход 57-63%) при pH 9 и температуре 60°C и может быть рекомендован для использования в промышленности.

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.

<u>Степень достоверности исследования</u> 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 и её соли.

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 каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики»

11

(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;

 Программа развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

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 и приложения. Материалы диссертации изложены на 175 страницах и содержат 56 рисунков, 27 таблиц и 215 источников литературы.

Глава 1. Современное состояние процессов получения глюконовой кислоты

Глюконовая кислота является ценным продуктом окисления глюкозы, находящим своё применение во многих сферах человеческой деятельности ввиду низкой токсичности, низкой коррозионной активности и способности к комплексообразованию. Она успешно используется в качестве бытового чистящего средства, очистителя воды, цементной добавки, загустителя, разрыхлителя и стабилизатора в пищевой промышленности, а также в составе медицинских препаратов для лечения дефицита кальция, железа, цинка. В результате различных превращений глюкозы возможно образование широкого спектра различных продуктов, представленных на рисунке 1.1. [1].



Рисунок 1.1 - Возможные пути превращения глюкозы (адаптировано из [1])

Побочные процессы включают как реакции изомеризации и разложения глюкозы, так и реакции дальнейшего превращения продуктов окисления. Следовательно, выбираемый метод синтеза глюконовой кислоты

должен характеризоваться высокой избирательностью и позволять осуществлять реакцию в относительно мягких условиях.

1.1 Биотехнологические способы получения глюконовой кислоты

Широкое распространение получил биологический синтез глюконовой кислоты, осуществляемый ферментацией глюкозы и глюкозосодержащего сырья [2]. Наиболее часто в промышленности применяют два типа микроорганизмов вид плесневелых грибов Aspergillus niger — И уксуснокислые бактерии вида Gluconobacteroxydans [3, 4], поскольку эти микроорганизмы способны напрямую превращать глюкозу в глюконовую кислоту без образования побочных продуктов. А. Niger в отличие от G. бо́льшую Oxydans демонстрируют значительно активность И не способствуют дальнейшему превращению глюконовой кислоты в кетосоединения [5], однако склонны к интенсивной агрегации клеток. затрудняющей отделение целевого продукта, и не могут быть использованы для непрерывной ферментации в хемостатических условиях [6]. Кроме вышеуказанных микроорганизмов в литературе описано применение бактерий рода Azospirillum [7] и вида Klebsiella pneumoniae [8], а также грибов вида *Penicilium puberulum* [9].

Процесс ферментации в присутствии A. niger протекает в соответствии со схемой, представленной на рисунке 1.2 [3]. Глюкоза подвергается глюконо-1,5-лактон действием превращению В под FAD-зависимой глюкозооксидазы, после чего лактон гидролизуется до глюконовой кислоты самопроизвольно или с помощью глюконолактоназы [2]. Две простетические группы FAD глюкозооксидазы отвечают за отщепление атомов водорода глюкозы, которые затем связываются с кислородом, образуя пероксид водорода, расщепляемый впоследствии каталазой [2]. При использовании A. niger процессе ферментации сохраняется температура 30-32°C, уровень рН поддерживается в диапазоне 5,5 – 6,5 добавлением раствора гидроксида натрия с концентрацией 30 – 50%, кислород подаётся в ферментёр со

скоростью 0,1 л/мин на 1 литр реакционной смеси [2]. Максимальная скорость образования глюконовой кислоты составляет в среднем от 20 до 30 ммоль/ч на 1 грамм сухой биомассы [2]. G. oxydans осуществляют превращение глюкозы в гидролизующийся далее глюконо-1,5-лактон с помощью двух энзимов хинопротеиновой И NADP-зависимой глюкозодегидрогеназ [10]. Ферментация В присутствии G. oxydans характеризуется большим сродством к кислороду и требует менее строгого контроля pH среды, что упрощает процесс аэрации и позволяет выделять глюконовую кислоту напрямую из ферментационной смеси [11].



Рисунок 1.2 - Ферментация глюкозы под действием Aspergillus niger (адаптировано из [3])

Перед непосредственным проведением ферментации необходимо создание условий, благоприятных для жизнедеятельности бактериальных культур. Типичной средой для проведения ферментации является смесь неорганических солей - MgSO₄·H₂O, KH₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄ [2], однако её состав может меняться в зависимости от используемой культуры [12]. Смесь солей и ферментируемый субстрат стерилизуют термической обработкой при температуре 80 – 110°C в течение 40 - 45 минут [13] и переносят в реакционный сосуд с pH среды в диапазоне 4,5 – 5,0, в который затем помещают подготовленную культуру. При использовании крахмала или

целлюлозы в качестве источников глюкозы их предварительно подвергают энзиматическому гидролизу в присутствии амилазы и целлюлазы соответственно [14]. По завершении ферментации выделение глюконовой кислоты осуществляют фильтрацией, деколоризацией смеси (обычно с помощью активированного угля или цеолитов) и её нейтрализацией раствором щёлочи с последующей роторной сушкой [15].

Ферментация ГЛЮКОЗЫ микроорганизмами позволяет достигать глюконовой высоких значений кислоты высокой выхода при избирательности процесса. Авторы работы [16] провели синтез глюконовой кислоты в присутствии A. niger из кукурузной соломы в качестве источника глюкозы, достигнув 95%-го выхода целевого продукта. В работе [17] авторы подвергли ферментации тот же субстрат в присутствии G. oxydans, получив глюконат и ксилозат натрия с выходом 97,12% и 90,02% соответственно. Известно также применение в качестве субстратов бумажных отходов, сахарной и свекловичной патоки, банановой и виноградной мякоти, ферментация которых позволяет получать глюконовую кислоту с выходом 85 - 95% [18].

Несмотря на высокую эффективность и возможность применения дешёвого исходного сырья, ферментативный способ получения глюконовой кислоты характеризуется рядом существенных недостатков. Подготовка к эксперименту, включающая выращивание культуры, её консервацию, создание стерильной ферментационной среды и инокуляцию, занимает продолжительное время - в среднем не менее 24 часов [16, 19]. Процесс непосредственной ферментации также отличается значительной длительностью - от 15-20 часов до нескольких дней или недель в зависимости от субстрата [20, 21]. Выделение конечного продукта из реакционной смеси является наиболее трудоёмкой задачей и предполагает отделение биомассы многократным фильтрованием смеси и использование анионного обмена [18, 22]. Кроме того, необходимо строгое соблюдение постоянства условий ферментации, поскольку нежелательное термическое,

17

химическое или механическое воздействие может пагубно отразиться на жизнедеятельности микроорганизмов [23].

Дальнейшим развитием биологической ферментации является синтез глюконовой кислоты при помощи предварительно выделенных ИЗ микроорганизмов ферментов. В качестве фермента используют получаемую niger глюкозооксидазу, применяться Aspergillus которая может ИЗ самостоятельно или в комбинации с другими энзимами, чаще всего гидролазами (глюкоамилаза, целлюлаза, инвертаза) и каталазой [24, 25]. Энзимы могут быть иммобилизованы на поверхности различных материалов, в частности на оксидах кремния [26], циркония [27], графена [25], серебре дендритной структуры [28], а также различных органических полимерах [29,30]. Некоторые работы без описывают применение ферментов иммобилизации в виде пары поперечно-сшитых глюкозооксидазы и каталазы [31–33], "наноцветков" слоистой структуры, образованных глюкозооксидазой и глюкоамилазой [24], или в свободном виде для использования в мембранных биореакторах [34].

Данный метод синтеза лишён многих недостатков ферментации субстрата глюкозосодержащего микроорганизмами. Отсутствует необходимость инкубации бактериальной культуры, создания питательной и стерильной среды для её жизнедеятельности, обеспечения оптимальной аэрации реактора, многократного фильтрования реакционной смеси для выделения глюконовой кислоты. Кроме того, метод характеризуется более высокой скоростью конверсии субстрата в глюконовую кислоту без значительного снижения эффективности процесса. Так, авторы работы [24] получили глюконовую кислоту из крахмала, используя соиммобилизованные глюкозооксидазу и глюкоамилазу, достигнув выхода продукта 92,12% за 80 минут эксперимента. В работе [31] авторами достигнута 100%-ая конверсия глюкозы через 14 часов проведения ферментации. Другим преимуществом данного метода является возможность неоднократного использования энзимов. В рамках работы [29] была исследована активность

18

пары глюкозооксидаза-целлюлаза в шести циклах ферментации целлюлозы из кукурузной соломы. По завершении первого цикла был достигнут 61,41%ный выход глюконовой кислоты. После шестого ферментационного цикла относительная активность снизилась до 52%, что соответствует 32%-му выходу продукта. В работе [27] после десяти актов ферментации глюкозы нанесённой на оксид циркония глюкозооксидазой, относительная активность системы снизилась лишь на 7%. Вышеперечисленные особенности синтеза глюконовой кислоты выделенными энзимами делают его привлекательным для её промышленного получения, однако высокая стоимость ферментов и технологическая сложность процесса их получения затрудняют его широкое использование [23]. Несмотря на повышение стабильности ферментов при их закреплении на носителе, иммобилизация ведёт к снижению активности стерических затруднений, нежелательному изменению ЭНЗИМОВ ввиду реакционной кинетики и ограничениям массопереноса [35]. Кроме того, значительных использование количеств буферных растворов ДЛЯ ферментативной иммобилизации может приводить увеличению К ресурсозатрат [36, 37].

1.2 Гетерогенные каталитические системы, используемые для получения глюконовой кислоты

Альтернативным способом синтеза глюконовой кислоты является окисление глюкозы или её димеров/полимеров в присутствии гетерогенных катализаторов, общий механизм которого представлен на рисунке 1.3 [38]. Описано применение оксидов меди [39], церия, железа, кремния, никеля [40], хрома [41]. В частности, работа [39] описывает применение оксида меди для окисления глюкозы и целлобиозы (150°С, соотношение субстрат: катализатор равно 1:1). Окисление было проведено в анаэробных условиях с помощью кислорода кристаллической решётки СиО на грани (111).



Рисунок 1.3 - Общий механизм окисления глюкозы в глюконовую кислоты на гетерогенных катализаторах (адаптировано из [38])

Энергетический профиль реакции И переходные состояния, определённые с помощью квантово-химических расчётов с применением теории функционала плотности, представлены на рисунке 1.4. Механизм окисления глюкозы включает в себя адсорбцию глюкозы, диссоциацию формильной связи С-Н, образование хемосорбированного глюконата, десорбцию гидрирование глюконата глюконовой кислоты. В И рассматриваемом случае при адсорбции глюкозы карбонильный атом углерода связывается с одним атомом кислорода, в то время как карбонильный кислород образует связь с двумя атомами меди (атомы Си и О решётки имеют КЧ = 3). Энергетический барьер адсорбции составил 91 кДж/моль. Авторами также отмечается сдвиг поверхностного атома кислорода, участвующего в адсорбции, на 0,33 Å вверх относительно своего исходного положения. Далее протекает активация связи С-Н за счёт двух соседних атомов кислорода поверхности (КЧ = 3), характеризующаяся барьером в 87 кДж/моль. После диссоциации С-Н связи адсорбционный атом кислорода смещается ещё на 0,11 Å от поверхности. Образование глюконата понижает общую энергию системы на 18 кДж/моль. Прочная связь глюконата с поверхностью, по мнению авторов, может быть ответственна за выход кислорода из кристаллической решётки оксида меди и образования вакансии. Далее глюконат подвергается гидрированию за счёт переноса атома водорода с соседнего атома кислорода поверхности (КЧ = 3), 97 кДж/моль. энергетический барьер процесса составляет Наконец, происходит десорбция глюконовой кислоты с барьером в 83 кДж/моль. Аналогичный расчёт, проведённый для Си (111), демонстрирует более низкий барьер адсорбции глюкозы (21 кДж/моль), но больший для диссоциации связи С-Н (141 кДж/моль), что является объяснением пониженной селективности медного катализатора в сравнении с CuO. Используя свежеприготовленный катализатор, авторы достигли значений конверсии > 98%, выход глюконовой кислоты составил 86,8% и 65,7% в случае глюкозы и целлобиозы, соответственно. Побочными продуктами многоатомные спирты (этиленгликоль, эритриол) выступили И короткоцепные кислоты - гликолевая, молочная и муравьиная.



Рисунок 1.4 - Энергетический профиль окисления глюкозы в глюконовую кислоту на грани (111) CuO. TS-1 и TS-2 отвечают первому и второму переходному состоянию соответственно; I-1 - интермедиат (адаптировано из [39])

В следующей работе, посвящённой этому катализатору [34], авторы провели окисление целлобиозы с помощью наносфер CuO-CeO₂, а также сравнили их эффективность с Fe₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂ и NiO (160°C, соотношение субстрат : катализатор равно 3:1). Спустя 240 минут эксперимента авторам удалось достичь 73%-ной конверсии целлобиозы при 50%-ном выходе глюконовой кислоты, побочными продуктами выступили муравьиная и гликолевая кислоты. Среди прочих рассмотренных авторами катализаторов к образованию глюконовой кислоты привели NiO и CeO₂, позволившие достичь 7,8%-ного и 2,7%-ного выхода глюконовой кислоты соответственно, в то время как Fe₂O₃, Fe₃O₄ и SiO₂ не привели к образованию целевого продукта.

Также в литературе известно применение фотокатализаторов для получения глюконовой кислоты, однако широкого распространения этот метод синтеза не получил [42–45]. В работе [42] описан фотокатализатор на основе тиопорфиразина железа, модифицированного SnO₂. Авторы достигли 34,2%-ной конверсии глюкозы при селективности к глюконовой кислоте 32,9%. Каталитические свойства катализатора были сравнены с активностью TiO_2 . Его использование привело к росту конверсии (38,3%), однако селективность значительно снизилась (4,1%). Помимо глюконовой кислоты в фотокаталитическом процессе окисления глюкозы характерно образование побочных продуктов, таких как глюкаровая и муравьиная кислоты, представленных на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 – Схема образования продуктов фотокаталитического процесса окисления глюкозы, предложенная Zhang и коллегами [42]

Близкие значения конверсий и селективности были получены в работе [46] при использовании аналогичного катализатора, совмещённого с

цеолитом H-ZSM-5. Известны работы, посвящённые применению TiO_2 в качестве фотокатализатора [43, 47], но в целом их эффективность невелика: средние значения конверсии находятся в диапазоне 38 – 42%, селективность обычно не превышает 12%, причём эти величины обратно пропорциональны друг другу. Однако, они представляют фундаментальный интерес для исследования механизма протекания реакции окисления глюкозы в присутствии катализатора, активирующегося под действием кванта света. Так, Bellardita и сотрудники [43] расширили ранее предполагаемую схему фотокаталитического процесса (рисунок 1.6).



Рисунок 1.6 – Схема фотокаталитического окисления глюкозы и её продуктов, предложенная в рамках исследования группы Bellardita [43]

Большое внимание в литературных источниках уделено окислению глюкозы с помощью кислорода в присутствии металлических катализаторов, нанесённых на различные носители. Они представлены благородными металлами (Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ru), среди которых наиболее подробно описаны образцы на основе золота, поскольку они демонстрируют весьма высокую активность, избирательность и устойчивость к дезактивации [48, 49]. Так, в работе [50] исследована активность частиц золота на мезопористом углероде СМК-3 (110°С, время реакции - 2 часа), в рамках которой авторы достигли 92%-ного выхода глюконовой кислоты при 85%-ной селективности процесса. Авторами был предложен механизм реакции, согласно которому жидкофазное аэробное окисление протекало с пероксида, который в дальнейшем диссоциировал образованием на Образующиеся гидроксильные ИОНЫ гидроксил-ионы. способствовали протеканию побочного процесса – изомериации глюкозы во фруктозу (рисунок 1.7.).



Рисунок 1.7 – Предполагаемый механизм окисления глюкозы на золотых наночастицах [50]

Значительная эффективность золотых катализаторов также отмечена в работе [51], в рамках которой наночастицы металла, нанесенные на

гидроксиапатит, позволили полностью конвертировать глюкозу с выходом глюконовой кислоты в 90,9%. Кроме того, данный образец продемонстрировал высокую стабильность в пяти реакционных актах без потери каталитической активности (рисунок 1.8).



Рисунок 1.8 – Динамика окисления глюкозы в глюконат натрия (а) и повторные эксперименты по окислению глюкозы в глюконат натрия на катализаторе Au/HAP (б) [51]

Кинетика реакции на золотых катализаторах существенно зависит от использования носителя [52]. Для закреплённых на носителе частиц золота характерно протекание процесса по механизму окислительного дегидрирования. Изначально разработанный для реакций жидкофазного окисления спиртов и альдегидов, этот механизм был применён и для глюкозы в глюконовую кислоту [53]. Реакция описания окисления подчиняется кинетике Ленгмюра-Хиншельвуда и включает в себя три ключевые стадии: адсорбцию глюкозы, превращение глюкозы в глюконовую кислоту на поверхности катализатора, десорбцию глюконовой кислоты. Детальный механизм представлен на рисунке 1.9. Окисление поверхностных гидридов диссоциативно сорбированным кислородом должно протекать быстрее дегидрирования глюкозы и не оказывает существенного влияния на общую скорость процесса. По результатам изучения кинетики окисления авторами работы [52] было установлено, что именно реакция на поверхности катализатора является лимитирующей стадией. Скорость окисления глюкозы определяется выражением 1.1.

$$-\frac{d[G]}{dt} = \frac{K_G k_1[G]}{1 + K_G[G] + K_{GS}[GS]} \cdot M_C + k_p[G],$$
(1.1)

где [G] – концентрация глюкозы, [GS] – концентрация глюконовой кислоты, $K_{\rm G}$ – константа скорости адсорбции глюкозы, k_1 – константа скорости реакции дегидрирования на поверхности катализатора, $K_{\rm GS}$ – константа скорости десорбции глюконовой кислоты, $M_{\rm C}$ – концентрация катализатора, $k_{\rm p}$ – эмпирическая константа побочных реакций.



Рисунок 1.9 – Аэробное окисление глюкозы на наночастицах золота [52]

Иная кинетика реакции наблюдается при использовании коллоидных частиц золота. Изучая возможные механизмы, авторы работы [54] установили, что окисление глюкозы в присутствии суспендированных частиц золота подчиняется кинетике Или-Ридиэла, в рамках которого глюкоза в своей гидратированной форме адсорбируется на поверхности золота, после чего протекает реакция с кислородом, находящимся в жидкой фазе. Эти процессы описываются соответственно уравнениями 1.2 и 1.3:

$$G + \sigma \leftrightarrow G \sigma, K_{\rm G};$$
 (1.2)

$$G\sigma + O_2 \rightarrow L + H_2O_2 + \sigma, k_S,$$
 (1.3)

где G - глюкоза, L - глюконовая кислота, σ - свободный активный центр золота, K_G - константа равновесия адсорбции глюкозы, k_S - константа скорости поверхностной реакции.

Этот механизм позволил авторам вывести уравнение скорости реакции окисления (1.4) в соответствии с первым порядком реакции по кислороду и со снижающимся порядком по глюкозе, стремящимся к нулю при высоких концентрациях глюкозы:

$$r = \frac{K_{\rm G}k_{\rm cat}C_{\rm Au}C_{\rm G}C_{\rm O_2}}{1 + K_{\rm G}C_{\rm G}},\tag{1.4}$$

где г – скорость реакции; k_{cat} - кинетический коэффициент лимитирующей стадии; C_{Au} , C_G , C_{O_2} - концентрации золота, глюкозы и кислорода.

Упомянутый выше механизм окислительного дегидрирования подробно описан в работе [55] для металлов платиновой группы. Этот процесс авторы приводят для окисления спиртов, однако он принят и для описания реакции окисления глюкозы. Окислительное дегидрирование спиртов себя следующие включает В стадии: дегидрирование адсорбированного спирта (уравнение 1.5), гидратацию ацетальдегида (1.6), депротонирование продукта и его десорбцию (1.7), адсорбцию кислорода (1.8), окисление адсорбированного водорода (1.9).

Дегидрирование адсорбированного спирта:

$$\mathrm{RCH}_{2}\mathrm{OH}_{\mathrm{adc}} \leftrightarrow \mathrm{RCHO}_{\mathrm{adc}} + 2\mathrm{H}_{\mathrm{adc}}$$
(1.5)

$$RCHO_{adc} + H_2O \leftrightarrow RCH(OH)_{2, adc}$$
(1.6)

$$\operatorname{RCH(OH)}_{2, \operatorname{adc}} \leftrightarrow \operatorname{RCOOH}_{\operatorname{adc}} + 2H_{\operatorname{adc}}$$
(1.7)

$$RCOOH_{anc} + OH^{-} \leftrightarrow RCOO^{-} + H_2O$$
(1.8)

$$O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 4OH_{a_{JC}}$$
(1.9)

В отношении первой и, вероятно, ключевой стадии - стадии дегидрирования - существуют различные точки зрения. Эта стадия может быть представлена в виде нескольких элементарных реакционных актов. В работе [56] предположено, что дегидрирование осуществляется посредством отщепления водорода (реакции 1.10, 1.11), за которым следует перенос гидрид-иона от атома углерода к поверхности благородного металла (уравнение 1.12):

$$\mathrm{RCH}_{2}\mathrm{OH}_{\mathrm{adc}} + \mathrm{OH}^{-} \leftrightarrow \mathrm{RCH}_{2}\mathrm{O}_{\mathrm{adc}}^{-} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$$
(1.10)

$$\mathrm{RCH}_2\mathrm{O}^-_{\mathrm{adc}} \to \mathrm{RCHO}_{\mathrm{adc}} + \mathrm{H}^-_{\mathrm{ad}} \tag{1.11}$$

$$H_{a\pi}^{-} + O_{a\pi c} \leftrightarrow 0 H_{a\pi}^{-}$$
(1.12)

Достоверность этого механизма оспаривается, поскольку депротонирование таких слабых кислот, как альдитолов, маловероятно в слабощелочной среде. К тому же в щелочной среде поверхность платины (как и палладия) частично покрыта скорее группами ОН_{адс}, чем О_{адс} [57, 58], как представлено в уравнении 1.13:

$$Pt + OH^{-} \leftrightarrow Pt-(OH)_{auc} + e^{-}.$$
(1.13)

Возможно также, что отщепление водорода от молекулы адсорбированного спирта протекает в две стадии с диссоциацией О-Н связи (уравнения 1.14) и образованием поверхностного алкоксида (уравнение 1.15) [59, 60]:

$$RCH_2OH_{adc} \leftrightarrow RCH_2O_{adc} + H_{adc}$$
(1.14)

$$\text{RCH}_2\text{O}_{\text{agc}} \leftrightarrow \text{RCHO}_{\text{agc}} + \text{H}_{\text{agc}}.$$
 (1.15)

Стоит отметить, что некоторые авторы указывают на активацию связи С-Н, а не кислород-водород [57]. Затем адсорбированный кислород подвергается окислению с образованием воды. Суммарный процесс реакции дегидрирования, как установлено в работе [59] необратим. По результатам кинетики реакции метил-α-D-глюкозида исследования окисления на катализаторе Pt/C было установлено, что процесс протекает в соответствии с механизмом Лэнгмюра-Хиншельвуда, как и в случае нанесённых золотых частиц [61]. В реакции участвуют два активных центра платины. Процессы обратимой диссоциативной хемосорбции кислорода обратимой И хемосорбции реагента конкурируют между собой. Лимитирующей стадией выступает поверхностная реакция между хемосорбированным здесь

кислородом и адсорбированным исходным реагентом при pH \approx 6 (уравнение 1.16) или соответствующим анионом при pH \approx 10 (уравнение 1.17):

$$\mathrm{RCH}_{2}\mathrm{OH}_{\mathrm{adc}} + \mathrm{O}_{\mathrm{adc}} \leftrightarrow \mathrm{RCH}_{2}\mathrm{O}_{\mathrm{adc}} + \mathrm{OH}_{\mathrm{adc}}$$
(1.16)

$$\operatorname{RCH}_2\operatorname{O}_{\operatorname{anc}} + \operatorname{OH}_{\operatorname{anc}} \leftrightarrow \operatorname{RCHO}_{\operatorname{anc}} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}.$$
 (1.17)

С фундаментальной точки зрения интересны ДЛЯ изучения биметаллические катализаторы, поскольку имеются свидетельства повышенной их активности, селективности и стабильности в сравнении с монометаллическими активными компонентами. Так, в работе [62] проведено сравнение катализаторов Pt/C, Au/C, Au-Pt/C и Au-Pt без носителя при температуре 363 К, массовом соотношении Au:Pt = 2:1, мольном соотношении $C_6H_{12}O_6/Au = 3000$. За 2,5 часа проведения эксперимента достигнутые на монометаллических катализаторах конверсии глюкозы составили 10% для Pt/C и 15% для Au/C, в то время как биметаллические катализаторы позволили достичь бо́льших значений – 80% для Au-Pt без носителя и 90% для Au-Pt/C. В работе [63] сообщается о достижении 99,5%-го выхода глюконовой кислоты при 99,7%-ой селективности на катализаторе 5%Pd _ 10%Bi/C. Таким образом, биметаллические гетерогенные перспективными катализаторы являются для синтеза глюконовой кислоты окислением глюкозы.

Наиболее часто прибегают к промотированию металлов платиновой группы. Промотирующий металл способен повышать активность И стабильность каталитической системы различными путями [55]. Один из них проявлении "эффекта ансамбля". При заключается В определённых количествах вводимого промотора возможно геометрическое блокирование доли активных центров (или их разделение в случае одновременного осаждения/восстановления металлов), что подавляет образование и прочную адсорбцию отравляющих компонентов реакционной среды [64, 65]. Общепринятым является мнение, что образование отравляющих интермедиатов (посредством диссоциации связи С-С) требует больших по

площади ансамблей активных центров, чем целевая реакция. Например, в работе [66] авторами предположено, ЧТО отравление катализатора интермедиатом *СОН в процессе окисления метанола занимает три атома платины. Частичное покрытие платины адатомами олова снизило площады ансамблей активных центров, подавило сорбцию отравляющего интермедиата и ускорило основную реакцию. В работе [67] показано, что отравление грани (111) платины в ходе окисления метанола снижается линейно с увеличением её покрытия адатомами висмута, полное самоотравления катализатора ингибирование было достигнуто при блокировании приблизительно 70% центров адсорбции при условии "Эффект расположения адатомов. ансамбля" упорядоченного также предотвращает необратимую адсорбцию высокомолекулярных побочных продуктов, таких как димеры и полимеры [65].

Введение металла-промотора не всегда приводит к проявлению "эффекта ансамбля". Если промотор располагается на поверхности активного металла в виде изолированных адатомов (идеальный случай), то он может эффективно снижать площадь ансамблей активных центров таким образом, чтобы пространственно блокировать образование побочных продуктов или необратимую адсорбцию объёмных интермедиатов, способствуя более полному превращению реагентов по желаемому пути и предотвращая дезактивацию катализатора. Если же промотор формирует крупные агрегаты на благородном металле, то происходит изоляция обширных участков активной поверхности, приводящая лишь к общему снижению числа без адсорбции активных центров предотвращения отравляющих интермедиатов.

При использовании би- или мультикомпонентных металлических катализаторов возможно осуществление бифункционального катализа [68]. Его суть заключается в том, что окисление реагента или отравляющего интермедиата ускоряется за счёт кислорода или ОН-радикалов, адсорбированных на атомах промотора. Такие металлы (олово, свинец, висмут и другие) обычно адсорбируют кислород проще, чем металлы платиновой группы, и выступают новыми активными центрами (уравнение 1.18):

$$Pt-M_{anc} + OH^{-} \rightarrow Pt-M_{anc} - OH + e^{-}.$$
(1.18)

В случае типичной реакции окисления спирта на металле платиновой группы его активный центр адсорбирует на себе реагент, в то время как промотор поставляет кислородсодержащую частицу. Скорость реакции будет пропорционально долям покрытия поверхности адсорбированным спиртом Θ_{pear} и OH-радикалами Θ_{OH} [55], согласно уравнению 1.19:

$$r = k \cdot \Theta_{\text{pear}} \cdot \Theta_{\text{OH}} \tag{1.19}$$

Улучшение каталитических свойств системы возможно также за счёт образования комплексов между ионом промотора и углеводом. В рамках описанного в работе [69] окисления полигидроксикарбоновых кислот до их 2-кето-производных авторы получили бифункциональный катализатор на основе платины и осаждённого на её поверхности фосфата свинца. Поверхностный ион Pb²⁺ формирует комплекс с глюконатом, связываясь с кислородом карбоксильной группы и гидроксильной группой при атоме углерода в α-положении, что облегчает отщепление атома водорода от гидроксильной группы при атоме С2, формирующего впоследствии связь с атомом платины (рисунок 1.10). Одновременно с этим на атомах платины сорбируется кислород, отщепляющий водород при атоме платины с образованием гидроксила, который в свою очередь отщепляет водород у гидроксильной группы при С₂. Этот механизм принят для описания электрокаталитического **D**-глюкозы окисления сахарозы И на модифицированных свинцом платиновых электродах [70].



Рисунок 1.10 - Окисление полигидроксикарбоновых кислот до их 2-кетопроизводных на катализаторе Pt/Pb(NO₃)₂ (адаптировано из [69])

Существует также мнение [68, 71], согласно которому окисление реагента или удаление отравляющих интермедиатов ускоряется за счёт существования промотора в виде окислительно-восстановительной пары. В качестве примера можно выделить пары Mo⁴⁺/Mo³⁺ и Sn(OH)₄/Sn(OH)₂, положительно повлиявшие на окисление метанола на платиновых электродах, описанное в работах. Существование молибдена в такой нетипичной степени окисления было подтверждено с помощью РФЭС, при этом каталитическая активность Mo⁶⁺ была исключена.

Присутствие промотора изменяет адсорбционные свойства платиновых металлов, что приводит к более прочной адсорбции групп ОН. С помощью данного механизма интерпретируется процесс окисления метанола на катализаторе Pt-Sn [66] и окисление 2,3,4,6-диизопропилиден-L-сорбозы в 2,3,4,6-диизопропилиден-L-глюконовую кислоту на Pd/C, модифицированном кобальтом и кадмием [72].

Часто промотирующий эффект вводимого металла объясняют подавлением сорбции водорода на металлах платиновой группы [67]. В реакции парциального электроокисления 1-метокси-2-пропанола было обнаружено, что поверхность платины частично покрыты металламипромоторами, блокирующими адсорбцию водорода на её активных центрах и, таким образом, предотвращающими их дезактивацию. Эти промоторы (Bi, Pb, Sn) характеризуются очень слабой тенденцией к адсорбции водорода, адсорбция же кислородсодержащих групп (в частности, ионов OH⁻) протекает на этих промоторах интенсивней по уравнению 1.20 [64]:

$$Pt-M_{ad} + OH = Pt-M_{ad} - OH + e^{-1}$$
(1.20)

Именно адсорбированные гидроксильные группы отвечают за окисление изучаемого в работе субстрата после его адсорбции на центрах платины Pt⁰ или оксида алюминия.

Многие катализаторы подобного рода представлены частицами золота, модифицированными платиновой металлами группы, однако среди описанных в литературе катализаторов также высокой эффективностью обладают образцы на основе палладия, модифицированного различными металлами (Ag, Co, Tl, Sn, Ru, Bi). Введение серебра к палладию приводило к ингибированию каталитического процесса сравнению ПО с монометаллическим Pd/SiO₂, что, по мнению авторов, было вызвано обогащением поверхности палладия серебром, не проявляющим активность в окисления глюкозы, И внутриатомным реакции переносом заряда, уменьшающим хемосорбцию на поверхности катализатора [73]. В другом исследовании Karski и коллеги получили невысокие конверсии при модифицировании палладия таллием и кобальтом. Допирование палладия оловом способствовало активации побочных процессов, что приводило к значительному снижению селективности по глюконовой кислоте <3% [74]. При введении рутения значительное влияние на выход и селективность по глюконовой кислоте оказывали предшественники, используемые ДЛЯ приготовления каталитической системы, и способы их нанесения [75]. Также селективность процесса оказалась чувствительна к количеству мольного соотношения между субстратом и катализатором Pd-Ru [76].

Среди используемых металлических добавок особенно выделяется висмут, поскольку его промотирующее действие на палладий приводит к

высоким выходам глюконовой кислоты и селективности [74, 77]. Так, в исследованиях [77–79] отмечается выход глюконовой кислоты более 98% и селективность более 97% на катализаторах 5% Pd – 2,5% Bi/C, 4,7% Pd– 1%Bi/C, 5%Pd–3,5%Bi/C соответственно. Было предложено несколько механизмов, объясняющих роль висмута в реакции окисления глюкозы.

Wenkin M. и сотрудники считают, что висмут и палладий образуют сплав или интерметаллид Bi-Pd [80], при этом висмут на поверхности палладия в щелочном растворе глюкозы стабилизируется с образованием комплекса «Ві-углевод» (рисунок 1.11), который в дальнейшем подвергается окислительному дегидрированию. Промотирующая роль висмута в данном случае состоит в препятствии дезактивации палладия в течение первых минут каталитического испытания. Основным механизмом окисления Pd-Bi катализаторах является механизм окислительного глюкозы на дегидрирования глюкозы, предложенный Besson M. [78] и коллегами, который будет более подробно рассмотрен в главах 4 и 5. Согласно данному механизму, субстрат дегидрируется с образованием лактона на палладиевых центрах, а висмут адсорбирует кислород. Таким образом, промотирующее влияние висмута состоит в защите поверхностных центров палладия от окислительного отравления вследствие большего сродства висмута к кислороду по сравнению с палладием [81].



Рисунок 1.11 – Предложенные схемы образования молекулярного комплекса «Ві–глюкоза» на поверхности биметаллического катализатора: серым цветом обозначены частицы Pd, голубым – Ві (адаптировано из [80])

Эффективность катализаторов подобного состава делает возможным его промышленное применение, однако высокая стоимость компонентов и дезактивация в процессе реакции осложняют их эксплуатацию. Тем не менее, эти недостатки возможно устранить подбором оптимального соотношения между активным компонентом и промотором, которое обеспечило бы наибольшую активность при минимальном расходе материалов.

1.3 Методы синтеза палладий-висмутовых катализаторов и их активность в различных реакциях

Помимо окисления глюкозы в глюконовую кислоту палладийвисмутовые катализаторы проявили активность реакциях: В ИНЫХ [82], 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ) гидрирование гексина [83-85] и фурфурола [84, 86, 87], окисление глиоксаля [88], гидродехлорирование органических соединений [89–91] и, в частности, 1,1,2-трихлортрифторэтана [92]. Катализаторы на основе Pd-Bi успешно применяются в окислительных электрохимических процессах [93–95], в том числе в электроокислении этанола [96]. Анализ способов синтеза палладий-висмутовых катализаторов для данных процессов и их эффективность приведены в таблице 1.1.

Способ приготовления катализаторов на основе Pd-Bi и выбор предшественников металлов играют ключевую роль в формировании их свойств и напрямую влияют на их активность. В качестве предшественников металлов часто применяют хлорсодержащие соединения палладия совместно с хлоридом или нитратом висмута [97, 98]. В работе [99] автором изучена активность катализатора Pd-Bi/SiO₂ с различным содержанием висмута в реакции окисления лактозы в лактобионовую кислоту. Катализатор методом последовательной пропитки: приготовлен вначале носитель помещали в водный раствор $PdCl_2$, а затем в водный раствор $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O_2$. По результатам рентгенофазового анализа в образцах с содержанием висмута 2 масс.% и 4 масс.% обнаружена биметаллическая фаза BiPd; образцы, содержащие 5 масс.% и 8 масс.% характеризуются формированием фаз BiPd и Bi₂Pd. Эти данные подтверждаются результатами проведённой автором времяпролётной масс-спектрометрией вторичных ионов, позволившей обнаружить ион BiPd⁺ в спектре образца 5% Pd-5% Bi/SiO₂.

Тем же методом установлено, что палладий и висмут не распределены равномерно по поверхности носителя, а формируют совпадающие друг с другом участки агломерации, что ещё раз подтверждает тенденцию этих металлов к образованию интерметаллических соединений. Одновременно с этим в масс-спектре обнаружены пики хлорсодержащих фаз PdCl⁻, BiCl⁻, PdClO⁻, BiClO⁻, а также смешанной фазы BiPdClO₂⁻. Образование этих фаз, предположительно, должно негативно сказываться активности на приготовленного катализатора, поскольку активные центры палладия в таком случае блокируются атомами хлора и кислорода. Кроме того, нитраты и хлориды висмута способны гидролизоваться в водных средах, что может приводить к образованию золя BiO⁺ и, следовательно, к потерям наносимого висмута. Тем не менее, образец продемонстрировал высокую эффективность в изучаемой реакции и позволил достичь более 95% выхода лактобионовой кислоты и селективности процесса. Использование хлоридсодержащего предшественника также описано в работе [78], в рамках которой авторы получили катализатор 4,7% Pd –1% Bi/C методом ионного обмена. Носитель (активированный уголь) был обработан гипохлоритом натрия для создания карбоксильных групп на его поверхности, после чего был помещён в $Pd(NH_3)_4Cl_2$ аммиачный раствор для проведения ионного обмена.
Реакция	Состав катализатора	Предшественники	Приготовление	Эффективность	Ссылка
Гидрирование гексина-1	1% Pd/Al ₂ O ₃ 5% Pd/Al ₂ O ₃ 1% Pd–0.04% Bi/Al ₂ O ₃ 1% Pd–1.73% Bi/Al ₂ O ₃ 5% Pd–2.36% Bi/Al ₂ O ₃ 5% Pd–5.30% Bi/ Al ₂ O ₃	Pd(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O γ-Al ₂ O ₃	Pd/Al ₂ O ₃ после нанесения прокалён при 300°С в течение 1 ч. Затем к монометаллическому образцу добавили раствор предшественника висмута в 2%-й уксусной кислоте. Содержание висмута варьировали длительностью контакта Pd/Al ₂ O ₃ и раствора висмута (от 5 до 75 мин).	X (гексин-1) = 95% (Pd/Al ₂ O ₃) Y (гексен-1) = 88% (Pd/Al ₂ O ₃) TOF (1% Pd/Al ₂ O ₃) = 6,3 c ⁻¹ TOF (5% Pd/Al ₂ O ₃) = 3,2 c ⁻¹ TOF (Pd-Bi/Al ₂ O ₃) = 6,2 c ⁻¹	[82]
Гидрирование 2- метил-3-бутин-2- ола (МБИ)	5% Pd/SiO ₂ 0,7-4,7% Pd-1,3- 5% Bi/SiO ₂	Pd(Oac) ₂ Bi(NO ₃) ₃ SiO ₂	Оксид кремния пропитали раствором ацетата палладия в толуоле. Приблизительно 700 мг полученного порошка поместили в 20 мл 2%-го раствора уксусной кислоты. Затем в смесь внесли раствор нитрата висмута в 2%-ной уксусной кислоте в заданных количествах.	X (МБИ) >99% Y (2-метил-3- бутен-2-ол) = 91% (Pd/SiO ₂) Y (2-метил-3- бутен-2-ол) = 94% (Pd-Bi/SiO ₂)	[83]
Гидрирование фурфурола	5% Pd/SiO ₂ 4,7% Pd - 1,3% Bi/ SiO ₂	Pd(acac) ₂ Bi(NO ₃) ₃ SiO ₂	Оксид кремния пропитали раствором ацетилацетоната палладия в толуоле. Носитель высушили в роторном испарителе, прокалили при 400°С в течение 2 ч в атмосфере воздуха и при 150°С в течение 1 ч в потоке водорода.	X (фурфурол) = 90% S (фурфуриловый спирт) = 60,1%	[84]

количествах

700 мг порошка поместили в 20 мл 2%-го раствора уксусной кислоты. Затем в смесь внесли раствор нитрата висмута в 2%-ной уксусной кислоте в заданных

Таблица 1.1 – Способы приготовления Pd-Bi катализаторов и их эффективность в различных реакциях.

Продолжение таблицы 1.1

			-		
Электроокисление	Pd-Bi/C	Na_2PdCl_4	Предшественник палладия диспергировали	Активность _{масс} (Pd-	[96]
этанола	(Pd:Bi = 98, 6:1, 4)	$Bi(Ac)_3$	c W(CO) ₆ , Fe(Ac) ₃ и PVP в	Bi/C) =	
			диметилформамиде. После гомогенизации	3494,8 мА·мг _{Рd} ⁻¹	
			смесь высушили при 150°С в течение 3 ч.		
			Полученный продукт диспергировали с	Активность _{масс}	
			Bi(Ac) ₃ , PVP и аскорбиновой кислотой в	(Pd/C) =	
			этиленгликоле. Смесь высушили при	873,7 мА·мг _{Рd} ⁻¹	
			160°С в течение 1 ч.		
Окисление	5% Pd - 5% Bi/C	$Pd_3(OAc)_6$	Рd ₃ (OAc) ₆ диспергировали с	Х (глиоксаль) =	[88]
глиоксаля		BiO(OAc)	активированным углём в гептане при	49%	
		Сакт	ультразвуковом перемешивании. Избыток		
			растворителя выпарили, полученный	Ү (глиоксиловая к-	
			продукт нагревали при 500°С в течение	(Ta) = 15%	
			18 ч. Порошок монометаллического	S (глиоксиловая к-	
			катализатора диспергировали в гептане	(Ta) = 31%	
			при ультразвуковом перемешивании с		
			BiO(OAc). Избыток растворителя		
			выпарили, полученный продукт нагревали		
			при 500°С в течение 18 ч.		
Гидродехлорирова	$2\% \text{ Pd/SiO}_2 (\text{Pd:Bi} = 2,0)$	PdCl ₂	Монометаллический палладиевый	Х (реагент) = 99%	[92]
ние 1,1,2-		BiCl ₃	катализатор приготовили пропиткой	S (трифторэтен) =	_
трихлортрифторэт		SiO ₂	носителя раствором хлорида палладия.	99%	
ана			После удаления избытка растворителя		
			образец проитали раствором BiCl ₃		

После высушивания и термической обработки в потоках азота и приготовленный порошок поместили водорода, В воду и смешали полученную суспензию с солянокислым раствором BiONO₃. В ходе поверхности образца с помощью СПЭМ-ЭДС исследования было установлено формирование биметаллических частиц со средним размером 2 равномерно распределённых по поверхности HM, носителя. Авторы связывают высокую дисперсность металлических частиц С сильным взаимодействием между нанесённым в первую очередь палладием и функциональными группами носителя, созданными в ходе гипохлоритной обработки. Нанесённый после палладия висмут селективно закрепился на продемонстрировал палладиевых частипах И так же равномерное распределение по поверхности. Полученный образец показал высокую каталитическую эффективность: в пяти последовательных реакционных циклах конверсия глюкозы, выход глюконовой кислоты и селективность по ней превысили 99%. Таким образом, нанесение металлов на носитель с помощью ионного обмена позволяет добиться как формирования равномерно распределённых высокодисперсных биметаллических частиц, так и высокой их каталитической активности в нескольких циклах окисления глюкозы.

Вторую группу предшественников палладия и висмута образуют их металлорганические соединения. Они представлены ацетатами, оксоацетатами [80], ацетилацетонатами [75] и другими комплексами этих металлов. В работе [100] образцы катализаторов Pd-Bi были получены при помощи лигандного обмена в органической и водной средах, а также в В различной последовательности нанесения металлов. качестве предшественников использовались диацетат-бис-диэтиламин палладия и висмута. В был выбран трис-дипивалоилметанат роли носителя активированный уголь, обработанный азотной кислотой для создания поверхностных функциональных групп. После проведения обмена полученные образцы были активированы термически при 500 °C в течение 8 часов или химически добавлением формалина и гидроксида натрия до

рН 10. На снимках СЭМ для образцов, полученных совместной пропиткой носителя в толуоле, видно, что проведение лигандного обмена на необработанном азотной кислотой носителе приводит к неравномерному распределению частиц на его поверхности. Отчётливо видны отдельные участки агрегации частиц металлов. При подвергнутом функционализации обладают значительно носителе частицы меньшими размерами И распределяются с высокой степенью гомогенности, что свидетельствует о стабилизирующем действии поверхностных кислородсодержащих групп против спекания. дальнейшая характеристика образца зависела от способа его активации. Термическая активация способствовала получению более крупных частиц диаметров около 20 нм, при этом было с помощью РФА установлено образование биметаллической фазы состава Pd₃Bi. Напротив, химическая активация оказала меньшее влияние на агломерацию частиц, но не вызвала образование биметаллических фаз. Химическая активация также характеризуется меньшими потерями металлов после её проведения: неактивированный образец содержал 3 ат.% палладия, активированный химически - 2,91 ат.%, активированный термически - 1,57 ат.%. Далее авторы провели нанесение металлов последовательным лигандным обменом в водной среде для закрепления палладия и среде толуола для закрепления висмута, варьируя порядок внедрения металлов. Подобное нанесение металлов может быть осуществлено при комнатной температуре и менее всего способствует агрегации частиц. Практически для всех образцов авторы закрепили металлы без потерь за исключением тех случаев, когда носитель не был функционализирован или обработан азотной кислотой малой концентрации (0,2 моль/л) или висмут был нанесён в первую очередь. Примечательно, что атомное содержание металлов на поверхности, определённое с помощью РФЭС, заметно ниже для функционализированных образцов в сравнении с исходным активированным углем, что, вероятно, объясняется большей доступностью пор более гидрофильных носителей. Для полученных образцов повышенное характерно содержание висмута относительно палладия, объясняемое авторами как следствие меньшей поверхностной энергии висмута по сравнению с палладием [101, 102]. В неактивированных образцах без обработки наблюдается преобладание восстановленных форм висмута и палладия, содержание окисленных форм Pd(II) и Bi(III) возрастает у функционализированных образцов. Подвергнутые термической активации образцы демонстрировали возрастание содержания восстановленного палладия и окисленной формы Bi(III). В дополнение к этому наблюдалось уменьшение содержания обоих металлов на поверхности, что привело к соотношению Bi/Pd, равному приблизительно 1. Это свидетельствует о подвижности и реорганизации атомов металлов в ходе высокотемпературного воздействия. Снимки ПЭМ полученных образцов наглядно демонстрируют действие поверхностных функциональных групп носителя. Ha поверхности не обработанного азотной кислотой активированного угля отчётливо наблюдается неравномерное распределение частиц, формирующие крупные агрегаты. Диапазон размеров частиц весьма широк и охватывает диаметры от <4 нм до >13 нм. Функционализированный носитель характеризовался более узким распределением частиц по размерам от 1 нм до 6 нм, средний их диаметр составил 3,5 нм. При этом порядок нанесения металлов не оказал значительного влияния на размер частиц. РФА отношении формирования не позволил получить данных В интерметаллических фаз в процессе термической активации ввиду малого размера образованных частиц. Тем не менее в ходе ЭДС, проведённой на различных участках поверхности, было установлено присутствие как палладия, так и висмута. Кроме того, пик, отвечающий состоянию Pd 3d, смещён с ~336,2 эВ в сторону более высоких значений энергии связи (~ 335,5 *b*B), свидетельствует что наличии 0 возможном интерметаллидов [103].

После характеризации образцов физико-химическими методами авторы провели их испытание в реакции селективного окисления глюкозы. Для образцов, полученных одновременным закреплением палладия и висмута и

наблюдалось активированных термически, снижение каталитической ростом степени функционализации носителя, активности с ЧТО ПО обусловлено предположению авторов отрицательным действием поверхностных групп на каталитический механизм реакции. В дополнение к этому выдвинуто предположение, что малый размер частиц, формирующийся в условиях высокой функционализации поверхности, также ответственен за снижение активности, поскольку возрастает тенденция малых частиц к отравлению кислородом [104].

В отличие от термически активированных образцов катализаторы, прошедшие химическую активацию, не продемонстрировали значительной эффективности. Это может быть объяснено высокой прочностью связи кислород-металл на поверхности носителя, предотвращающей агрегацию атомов металлов и, следовательно, их восстановление и образование наночастиц. Химическая активация же создаёт недостаточно жёсткие условия для противодействия этому эффекту. Низкая активность этих образцов также обусловлена отсутствием формирования интерметаллических фаз, что обычно является признаком синергетического взаимодействия между двумя металлами.

При последовательном закреплении каталитическая активность образцов существенно зависела от порядка нанесения металлов. Наилучшие результаты достигнуты в том случае, когда палладий закрепляется в первую очередь. Действительно, учитывая высокое сродство висмута к кислороду и сильную тенденцию малоразмерных частиц палладия к отравлению им, наиболее выгодная структура наночастиц образуется палладиевым ядром, поверхность которого покрывают атомы висмута. Таким образом, палладий защищён от окисления кислородом за счёт покрытия висмутом, в то время как активные центры свободны для каталитической реакции.

Несмотря на широкое распространение неорганических предшественников Pd и Bi, их применение может негативно сказываться на свойствах получаемых катализаторов. Хлоридсодержащие прекурсоры

42

вызывают формирование хлорид- или оксохлоридсодержащих фаз палладия, что приводит к снижению числа свободных активных центров. Удаление хлора с поверхности катализаторов является энергозатратным процессом, протекающим при очень высоких температурах >700 °C, что приводит к спеканию частиц и формированию крупных агломератов, малоактивных в каталитических процессах. Поскольку хлорсодержащие предшественники водорастворимыми, возможен гидролиз обоих металлов являются образованием кислородсодержащих фаз. Органические комплексы более предпочтительны для синтеза катализаторов подобного рода. Объёмные органические молекулы при адсорбции на носителе создают большие промежутки между металлическими частицами, что обеспечивает высокую их дисперсность и предотвращают интенсивное спекание. Органические предшественники неизбежно ведут к отложению углерода на поверхности катализатора, легко удаляемого, однако, температурной обработкой или газификацией с помощью водорода, кислорода и водяного пара. Поэтому необходимо оптимизировать способ получения катализаторов на основе металлоорганических предшественников, обеспечивающий удаление углеродных отложений в процессе синтеза порошка катализатора.

1.4 Исследование влияния pH и температуры на процесс окисления глюкозы в глюконовую кислоту в присутствии гетерогенных катализаторов

Важным требованием для достижения высоких значений выхода глюконовой кислоты и селективности по целевому процессу является выбор оптимальных реакционных условий - температуры и pH. Abbadi и van Bekkum изучали влияние pH и температуры на окисление глюкозы с использованием катализатора 5% Pt/C в течение 6 часов при температуре 60°C [105]. В этом случае без контроля pH происходила сильная адсорбция продуктов реакции в кислой среде на углероде, являющимся носителем. Кислотность среды достигала pH 2,6, затем происходило ингибирование активности катализатора, и процесс прекращался. Выход глюконовой кислоты составил 14,3% с селективностью 75%. При рН 5 и 7 выходы глюконовой кислоты увеличивались до 22,3% и 35,9% соответственно с селективностью ~80%. Подщелачивание реакционной массы до рН 9 способствовало резкому увеличению выхода глюконовой кислоты (75,4%) с незначительным повышением селективности (89%). Таким образом, каталитическая активность показала сильную зависимость от рН. С другой стороны, изменение кислотности среды реакции окисления не оказало существенного влияния на селективность катализатора и распределение основных продуктов. Происходит некоторое окисление гидроксильной группы при атоме углерода С₆, что определяется присутствием глюкаровой и L-гулуроновой кислот (рисунок 1.12). Также имеет место расщепление связей С-С, способствующее образованию щавелевой и арабиноновой кислот.

Авторы предложили две гипотезы, объясняющие ингибирование активности катализатора при проведении реакции окисления глюкозы без контроля pH:

(i) Отравление катализатора кислородом

Благородный металл покрывается хемосорбированным кислородом, и впоследствии на поверхности металла появляется слой аморфного оксида, что приводит к потере каталитической активности. Это явление обратимо в том смысле, что катализатор может быть реактивирован водородом или другим восстановителем (формальдегид, глюкоза).

(ii) Ингибирование активности катализатора из-за сильного взаимодействия активных центров с продуктами реакции в кислой среде. В этих условиях может образовываться СО, который будет избирательно адсорбироваться на поверхности Pt.



Рисунок 1.12 – Продукты окисления глюкозы в присутствии 5% Pt/C

Введение висмута в качестве промотора подавляло ингибирование активности катализатора вследствие слабой адсорбции продуктов реакции на промотированном висмутом катализаторе и приводило к увеличению селективности по 2-кетоглюконовой кислоте. Это явление было объяснено образованием хелатного комплекса между D-глюконовой кислотой и промотором. Это способствовало активации связи C₂-H для переноса гидрида к поверхности Pt (рисунок 1.13).



Рисунок 1.13 - Образование хелатного комплекса глюконата с висмутом

(адаптировано из [69])

В данном исследовании [105] также было изучено влияние температурного режима реакции окисления глюкозы в присутствии Pt/C. Повышение температуры с 50 °C до 65 °C незначительно повлияло на начальную скорость реакции окисления или селективность катализатора. Распределение побочных продуктов было сопоставимым в обеих реакциях. Однако подавление активности катализатора становилось медленнее при 65 °C, и реакция окисления протекала с большей протяженностью. Авторы предполагают, что эта особенность связана с более слабой адсорбцией при 65 °C отравляющих веществ – глюконовой кислоты и побочных продуктов реакции – на активных центрах благородного металла.

В другой работе Abbadi и van Bekkum [106] исследовали влияние pH на процесс окисления глюкозы на катализаторе Pd/C. Ингибирование каталитической активности в кислой и нейтральной среде было связано с присутствием глюконовой кислоты в ее свободной форме, поскольку во время реакции окисления другие продукты не образовывались. Добавление щелочи приводило к диссоциации глюконовой кислоты и её высвобождению с поверхности катализатора, что приводило к регенерации активной поверхности катализатора. При этом кислотность среды не оказывала влияние на селективность по глюконовой кислоте.

Катализаторы Au менее чувствительны к более низким значениям pH относительно их активности в процессе окисления глюкозы, чем катализаторы на основе металлов группы Pd [107]. Önal et al. достигли увеличения начальной скорости реакции в 3,2 раза при увеличении pH с 7 до 9,5 на катализаторе Au/C при температуре 50°C [53]. Однако при повышении температуры до 60°C при обоих значениях pH происходило снижение селективности по целевому продукту. При температуре >70°C происходило уменьшение растворимости кислорода в водном растворе глюкозы, что приводило к значительному выходу побочных продуктов, таких как

46

фруктоза, манноза, гликолевый альдегид, сорбит и мальтоза, согласно схеме, представленной на рисунке 1.14.



Рисунок 1.14 – Реакционная схема гетерогенно катализируемой реакции окисления D-глюкозы в щелочном растворе при температурах >70°C в присутствии Au/C [53]

Использование взвешенных коллоидных частиц золота, которые были изучены Yin и коллегами [108], позволило авторам достичь 99% селективности по отношению к глюконовой кислоте. В этом случае конверсия глюкозы составила 33% при рН 7 и 78% при рН 9. Повышение температуры с 10 до 50°C приводило к четырехкратному увеличению скорости реакции без образования каких-либо побочных продуктов.

Таким образом, условия реакции, а именно кислотность среды и температура, оказывают существенное влияние на выход глюконовой кислоты, а также побочных продуктов в зависимости от состава гетерогенного катализатора. Поэтому важно исследовать влияние pH и температуры на выход и селективность глюконовой кислоты в присутствии Pd-Bi катализаторов.

1.5 Моделирование биметаллических нанокластеров на основе палладия и предсказание их каталитической активности

Наночастицы нашли широкое применение в гетерогенных каталитических процессах, благодаря их высокой дисперсности и развитой поверхности, содержащей большое количество активных центров [109].

Поскольку каталитические процессы происходят на межфазовой границе, то для повышения эффективности катализатора рациональным будет увеличение поверхности катализатора. Это реализуется путем получения мелкодисперсных порошков металлических катализаторов с нано- и субнанометрового масштаба. Последний частицами случай заслуживает особого внимания, поскольку свойства кластера не подчиняются классическим представлениям – отсутствует периодическая зависимость от количества атомов, что определяется большой долей поверхностных атомов. Высокая адсорбционно-каталитическая активность характерна ЛЛЯ переходных металлов. Повышение каталитической активности переходных металлов обусловлено наличием d-орбиталей с различной степенью заселенности электронами и разным координационным насыщением, а также влиянием внутреннего «кристаллического поля» и поля, образованного дополнительной составляющей кластера (адсорбированными атомами / молекулами). Палладий демонстрирует яркий пример того, как атом приобретает каталитическую активность под действием кристаллического поля. В изолированном атомном состоянии палладий каталитически инертен, потому что он имеет полностью заполненную d-орбиталь (N_d = 10) (рисунок 1.15).



Рисунок 1.15 – Явление «проскока» электрона под действием внутреннего кристаллического поля (адаптировано из [110])

Однако под действием внутреннего кристаллического поля, возникающего в нанокластере, из-за близости энергий d- и s-уровней атома Pd, один из -электронов палладия переходит на более высокий (но близкий по энергии) уровень. В результате d-орбиталь палладия заполняется лишь частично (N_d = 9) [110]. Вследствие ярко выраженной адсорбционной способности палладий проявляет каталитическую активность в различных процессах гидрирования, дегидрирования и окисления: получение этилена из ацетилена [111], восстановление циклогексена до циклогексана [112], получение метанола из углекислого газа [113], тандемное дегидрирование альдольной конденсацией, протекающей спиртов с по различным путям [114], окисление СО в СО₂ [115], синтез альдоновых кислот из сахаров [116, 117]. Зачастую для улучшения каталитических характеристик палладия К нему вводят различные промотирующие компоненты, позволяющие получить биметаллических частицы [118]. Для достижения синергического эффекта необходимо выявить оптимальный стехиометрический состав, структуру нанокластера и пространственную локализацию металлических атомов палладия и промотора. Одна из текущих проблем заключается в получении биметаллических частиц с четко определенными размерами и формой, причем полностью смешанные

наносплавы и полностью сегрегированные нанокомпозиты являются двумя крайними случаями [119].

высокоэффективного необходимо Для создания катализатора исследовать влияние природы и количества вводимых металлов. Чисто эмпирический подход является сложным, долговременным, энерго- и ресурсозатратным. Поэтому наиболее рациональным является использование вычислительных методов поиска и предсказания свойств новых материалов. Так, теоретически рассчитано и экспериментально подтверждено, что легирование палладия медью приводило к увеличению выхода бутилового спирта (целевого продукта) вследствие гидрирования бутиральдегида на кластерных слоях Pd_sCu_5/Pd_3Cu и Pd_tCu_5/Pd_3Cu по террасным ансамблям Pd-Cu (рисунок 1.16), в то время как побочный путь декарбонилирования бутиральдегида характерен для террасных площадок Pd-Pd [114]. Все поверхности представляют собой модели сегрегации Си, построенные как композит из верхнего слоя со стехиометрией PdCu₅ и объемного Pd₃Cu. В моделях $Pd_sCu_5/Pd_3Cu(211)$ и CO+ $Pd_sCu_5/Pd_3Cu(211)$ атомы Pd в верхнем слое расположены на верхнем краю ступенек; в моделях Pd_tCu₅/Pd₃Cu(211) и CO+Pd_tCu₅/Pd₃Cu(211) атомы Pd в верхнем слое расположены на террасе. Модели CO + $Pd_sCu_5/Pd_3Cu(211)$ и CO + $Pd_tCu_5/Pd_3Cu(211)$ учитывают отравление СО открытых участков Pd.



Рисунок 1.16 – Ступенчатые модели из сплава PdCu (Pd – голубые сферы, Cu – зеленые сферы) [114]

Гонзалес и коллеги [120] с помощью компьютерных расчетов нанокластера $Pd_{1-x}Ag_x$ (x = 0,2) подтвердили гипотезу о том, что атомы Ag, расположенные в подповерхностных слоях, благодаря энергетическому выигрышу, в процессе гидрирования непредельных углеводородных соединений (например, ацетилена) подавляют образование водорода в этих слоях и, следовательно, ингибируют полное гидрирование до насыщенных соединений (рисунок 1.17). Результаты полностью подтверждают гипотезу о том, что атомы Ag вследствие энергетического выигрыша локализуются в подповерхностном слое и подавляют образование подповерхностного водорода из-за низкого сродства и, следовательно, ингибируют полный путь гидрирования в реакциях с непредельными углеводородами.

Явление сегрегации поверхностных и подповерхностных слоев атомов в катализаторе, возникающей вследствие адсорбции молекул газа из окружающей среды, является важных для обоснования синергических эффектов модифицирующих добавок к различным металлическим катализаторам.



Рисунок 1.17 – Вид сверху двух верхних слоев четырехслойной пластины из Pd₂₈Ag₈ с поверхностной суперячейкой (3х3), представляющей поверхность (111) материалов Pd_{1-x}Ag_x (х ~ 0,2) с различной локальной стехиометрией [120]

Разложение этанола в присутствии катализатора PdAu было экспериментально исследовано и теоретически обосновано в присутствии

кластеров Pd₁Au₂, Pd₂Au₁ и Pd_{ML} (ML – чередование монометаллических слоев палладия и золота) [121] (рисунок 1.18).



Рисунок 1.18 – Три типа поверхностей PdAu (111), состоящих из трехатомных ансамблей Pd₁Au₂, Pd₂Au₁ и Pd_{ML}. Синие и желтые сферы представляют собой атомы Pd и Au, соответственно [121]

Расчетные кинетические и термодинамические параметры показывают, что на PdAu разрыв связи C-C более благоприятен, чем разрыв связи C-O. На активность разложения этанола, в то время как Pd_1Au_2 и Pd_{ML} менее активны, что можно объяснить балансом между расщеплением C-C связи и ассоциацией H_2 вследствие разложения этанола. Смещение d-полосы в сторону уровня Ферми приводит к более низкому барьеру расщепления C-C связи, но также и более высокому барьеру ассоциации H_2 . Определенное положение центра d-полосы вследствие правильно подобранного состава будет поддерживать как активность расщепления связи C-C, так и десорбцию H_2 .

Neyman и коллеги провели моделирование нанокластеров биметаллической системы Pd-Zn с низкими концентрациями цинка (до 25ат.%), проявляющей активность в реакции адсорбции молекул CO [122]. С помощью компьютерных расчетов было установлено, что атомы цинка преимущественно занимают позиции в поверхностном слое модельных кластеров, а добавление каждого последующего атома цинка приводит к дестабилизации нанокластера на 1 эВ (рисунок 1.19). Образование такого

нанокластера сопровождается небольшой передачей электронной плотности от Zn к атомам Pd.



Рисунок 1.19 - Эскиз кубооктаэдрического модельного нанокластера составаPd₁₁₆Zn₂₄, в котором все атомы цинка находятся в поверхностном и приповерхностном слоях [122]

В исследовании [123] рассчитан механизм формирования каталитической системы Pd-Bi/TiO₂, представляющей особый интерес в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту [80]. Катализатор получали методом последовательного фотоосаждения палладия поверх атомов висмута, осажденных на подложку оксида титана (рисунок 1.20), и испытывали в реакции усиленного низкотемпературного полугидрирования ацетилена.



Рисунок 1.20 - Схематическое изображение процедуры синтеза катализатора Pd-Bi/Al₂O₃ [123]

С помощью теоретических предсказаний и экспериментальных данных показано, что в процессе синтеза формируется, скорее, система

 $Pd/Bi_2O_3/TiO_2$, нежели $Pd-Bi/Al_2O_3$. При этом образуется нанокластер из смешанных оксидов висмута и титана, на поверхности которого осаждены агломераты палладиевых атомов. Однако, формирование частиц такого типа, когда атомы палладия занимают позиции на поверхности атомов висмута, вероятно, обусловлено именно стадийным осаждением компонентов на носителе TiO_2 . Соответственно, процесс синтеза катализаторов может оказывать существенное влияние на структуру получаемой системы.

Однако, до сих пор не выявлены причины такого поведения Pd-Bi катализаторов в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту. Поэтому экспериментальное исследование и теоретическое обоснование катализаторов на основе палладия, промотированного различными металлами, в том числе и висмутом, представляет особый интерес для изучения возможности прогнозирования активности и селективности каталитических процессов на основе палладия.

Каталитические свойства определяются не только составом катализатора, но и в существенной степени – его атомной структурой. Учитывая, что в наномасштабе экспериментальное определение структуры затруднено, большое распространение получили теоретические методы глобальной структурной оптимизации – поиск устойчивой атомной конфигурации с минимальной энергией. Эффективность такого поиска определяется двумя независимыми факторами: методом расчета энергий структур-кандидатов и способом выбора подходящих этих структур. Первому фактору отвечает известная последовательность методов вычисления энергии электрон-ионной системы нанокластера от наиболее простых и грубых классических приближений до более точных квантовомеханических вычислений, учитывающих многоэлектронные эффекты. Второй фактор определяет тот или иной метод глобальной структурной оптимизации.

Наиболее распространенными алгоритмами глобального поиска являются: basin-hopping [124], имитация отжига (simulated annealing) [125],

54

метадинамика [126], эволюционные алгоритмы [127] и роевые методы (particles warm optimization) [128]. Для сложных многих систем по-прежнему используются алгоритмы случайного поиска (random search) структуры с лальнейшим сравнением расчетных свойств экспериментально с полученными данными [129]. Наибольшее распространение получили эволюционные алгоритмы. Основная идея таких методов поиска заимствована из биологического процесса естественного отбора и закона. Эволюционные алгоритмы отличаются от традиционных способов оптимизации тем, что расчет производится из совокупности решений («популяции»), а не из эволюции одной структуры. Благодаря использованию эволюционных алгоритмов, был спрогнозирован и подтвержден ряд новых соединений и материалов, таких как новые модификации бора и графена [130,131], предсказаны особые свойства элементов Al, Ca, Ba [132–134], бинарных соединений Li_mH, CuPd, AuPd [135–137] и др. В большинстве случаев каталитических систем объектами являются структуры с заранее заданным стехиометрическим составом. Однако особый интерес представляет систематическое изучение состава в широком диапазоне, поскольку полученные катализаторы зачастую имеют отличный состав от того, который был заложен на этапе подготовки синтеза. Для поиска структуры-кандидата необходимо проводить последовательные расчеты для каждого отдельного кластера из выбранного состава. На данный момент наиболее эффективным методом одновременного поиска структуры в широких пределах состава является эволюционный алгоритм «USPEX», базирующийся на теории функционала плотности [138]. Суть этого метода заключается в том, что в одном расчете производится эволюционный поиск сразу всех структур кластеров, принадлежащих к рассматриваемому семейству. Подход учитывает тот факт, что близкие по составу кластеры зачастую обладают похожими структурными элементами. Этот алгоритм организует обмен структурной информацией между кластерами семейства, что позволяет намного быстрее выделить область конфигурационного

пространства, где находятся глобальные минимумы энергий кластеров. Данный метод был имплементирован в программный комплекс «USPEX» и показал отличные результаты. Он позволил сократить время расчета семейства кластеров в десятки раз по сравнению с последовательным расчетом всех кластеров, принадлежащих семейству. С его помощью были успешно определены устойчивые структуры семейства кластеров Si_nO_m с параметрами $1 \le n \le 10$ и $1 \le m \le 20$ [139], а также структуры и оптические характеристики кластеров Cd_nSe_m $1 \le n$, $m \le 15$ [140]. Поэтому данный метод представляется перспективным для моделирования Pd-Bi нанокластеров, а также объяснения их стабильности и активности в реакции окисления глюкозы.

1.6 Постановка цели и задач диссертационной работы

Таким образом, использование нанесенных палладий-висмутовых катализаторов в качестве альтернативного способа получения глюконовой кислоты позволяет решить проблемы микробиологической трансформации добиться высоких скоростей селективного образования И ГЛЮКОЗЫ глюконовой кислоты, простоты отделения катализатора от реакционной смеси и уменьшения объема сточных вод. Основным способом получения Pd-Bi нанесенных катализаторов пропитка носителя является хлоридсодержащими солями палладия и висмута из раствора соляной кислоты. Однако, хлор, являясь каталитическим ядом, связывается с поверхностью катализатора и блокирует активные центры. Для устранения этой особенности видится возможность использования уксуснокислых растворов металлоорганических предшественников, таких как ацетилацетонат палладия $Pd(acac)_2$ и ацетат висмута $Bi(ac)_3$, которые не содержат в своем составе хлорид-ионов. Способ нанесения частиц оказывает существенное влияние на формирование биметаллических частиц, активных и стабильных в жидкофазном каталитическом процессе, поэтому важной особенностью является исследование влияния методов совместной и последовательной пропитки носителя растворами предшественников на закономерности формирования биметаллического сплава и его активность в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту.

Важной особенностью для достижения промотирующего эффекта определение необходимого второго компонента является атомного соотношения между компонентом и металлом-модификатором. Однако, чисто эмпирический подход является затруднительным для изучения свойств характеристик частиц нанометрового размера. Поэтому наиболее И рациональным пододом становится использование вычислительных методов поиска и предсказания свойств исследуемого материала для нахождения коррелляции между теоретическими данными и экспериментальными результатами. Использование эволюционного алгоритма, базирующегося на теории функционала плотности и способного проводить одновременные расчеты нанокластеров различного состава, сократит время поиска структур заданного состава. Комбинирование теоретических и экспериментальных методов позволит определить зависимость между составом, строением, стабильностью способностью реакционной палладий-висмутовых И катализаторов.

Поскольку условия реакции значительно влияют на выход И присутствии селективность глюконовой кислоты В различных каталитических систем, то следующей задачей является исследование влияния кислотности среды и температуры на выход глюконовой кислоты и побочных продуктов реакции. Для многократного использования каталитической системы важна её стабильность в нескольких каталитических тестах. Поэтому дальнейшим этапом является проведение испытаний Pd-Bi катализатора, продемонстрировавшего каталитические лучшие характеристики, в пяти каталитических циклах окисления глюкозы.

Такое комплексное исследование каталитических систем палладия, промотированного висмутом, и реакционных параметров позволит получить новые биметаллические катализаторы с необходимым набором

57

функциональных свойств, которые могут быть рекомендованы в качестве материалов для получения многофункциональной и промышленно значимой глюконовой кислоты.

Обобшая сформулирована работы, вышеизложенное, цель заключающаяся изучении закономерностей формирования Pd-Bi В катализаторов, нанесенных на Al₂O₃, и исследование влияния соотношения между активным компонентом и промотором на реакционную способность и стабильность в реакции окисления глюкозы. Для достижения поставленной цели, будут решены следующие задачи: выявить взаимосвязь между физикохимическими свойствами и реакционной способностью биметаллических катализаторов Pd-Bi, нанесенных на Al₂O₃ в зависимости от способа получения образцов, в реакции окисления глюкозы; исследовать влияние мольного соотношения палладия и висмута на атомную структуру, активность дисперсность И $Pd-Bi/Al_2O_3$ катализаторов, полученных совместной пропиткой из растворов ацетилацетоната палладия Pd(acac)₂ и ацетата висмута Bi(ac)₃ в реакции окисления глюкозы; выявить зависимость активности Pd3:Bi1/Al₂O₃ катализатора, полученного совместной пропиткой, в реакции окисления глюкозы от температуры и pH среды реакции.

Глава 2. Материалы, методы и методология исследования

2.1 Материалы, использованные в работе

При выполнении исследовательской работы использовались реактивы с классификацией по степени чистоты «ч.», «х.ч.» и «ос.ч.». Более подробная информация о реактивах, их степени чистоты, соответствиях ГОСТам и назначении в работе приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Перечень использованных р	реактивов и их ма	рки по чистоте
---	-------------------	----------------

Назначение	Название IUPAC	Брутто-	М,	Степень	ГОСТ
		формула	г/моль	чистоты	
Синтез	Ацетилацетонат	$Pd(C_5H_7O_2)_2$	305	х.ч.	14024-61-4
катализаторов	палладия (II)				(CAS)
					Acros Organics
	Ацетат висмута	Bi(CH ₃ COO) ₃	386	х.ч.	22306-37-2
	(III)				(CAS)
					Sigma-Aldrich
	Висмута (III)	Bi(NO ₃) ₃ ·	485	х.ч.	10035-06-0
	нитрат пентагидрат	$5H_2O$			(CAS)
					Sigma-Aldrich
	Этановая кислота	$C_2H_4O_2$	60	Х.Ч.	61-75
	ледяная				
	Метилбензол	C ₇ H ₈	92	ос.ч.	ТУ 2631-065-
					44493179-01
	(ү+η)-Оксид	$(\gamma + \eta)$ -Al ₂ O ₃	102	-	[141, 142]
	алюминия				
	ү-Оксид алюминия	γ -Al ₂ O ₃	102	Ч.	ТУ 6-68-224-
					2008
	Аргон	Ar	40	ос.ч.	ТУ 6-21-12-94
	Кислород	O_2	32	х.ч.	5583-78
Жидкофазное	D-глюкоза	$C_{6}H_{12}O_{6}$	180	Х.Ч.	50-99-7
окисление					(CAS)
глюкозы					Sigma-Aldrich
	Гидроксид натрия	NaOH	40	Х.Ч.	4328-77
Стандарты	D-глюкоза	$C_{6}H_{12}O_{6}$	180	Х.Ч.	50-99-7
для ВЭЖХ					(CAS)
					Sigma-Aldrich
	Натриевая соль D-	C ₆ H ₁₁ NaO ₇	218	Х.Ч.	527-07-1
	глюконовой				(CAS)
	кислоты				Sigma-Aldrich
	D-фруктоза	$C_{6}H_{12}O_{6}$	180	Х.Ч.	57-48-7
					(CAS)
					Sigma-Aldrich
	D-глюкуроновая	$C_{6}H_{10}O_{7}$	194	Х.Ч.	6556-12-3
	кислота				(CAS)
					Sigma-Aldrich

Продолжение таблицы 2.1

Назначение	Название IUPAC	Брутто-формула	М,	Степень	ГОСТ
			г/моль	чистоты	
Стандарты	Тетрагидрат D-	$C_6H_8CaO_8\cdot 4H_2O$	320	Х.Ч.	5793-89-5
для ВЭЖХ	глюкарата				(CAS)
	кальция				Sigma-Aldrich

2.2 Носители для получения биметаллических палладий-висмутовых систем

В качестве носителя для синтеза палладий-висмутовых катализаторов был выбран Al₂O₃, благодаря подходящему сочетанию его текстурных свойств (площадь удельной поверхности, объем пор, распределение пор по размерам), а также его кислотно-основных характеристик, обусловленных химическим составом поверхности, локальной микроструктурой и фазовым составом [143]. Другим аспектом выбора носителя являлось отсутствие литературных данных о получении Pd-Bi катализаторов, нанесенных на Al₂O₃, для реакции окисления глюкозы. В качестве носителя для катализаторов Pd/Al_2O_3 , Bi/Al_2O_3 , $PdBi/Al_2O_3$ и $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$ был выбран $(\gamma + \eta)$ -Al₂O₃, синтезированный авторами работы А. В. Ливановой и др. в качестве адсорбента влаги воздуха [141, 142] по методике, представленной в исследовании В.В. Данилевич и её коллег [144]. Однако, оксид алюминия успешно применяется в качестве носителя для гетерогенных катализаторов [143].

Сначала гидраргиллит подвергали термической активации в центробежном реакторе мгновенного испарения барабанного типа при температуре электронагревателя 700°С, скорости вращения барабана 60 об/мин и расходе гидраргиллита 40 кг/ч. Гидратацию продукта центробежной термической активации (ЦТА) проводили в реакторе; соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1 : 4. Процесс вели при 70–95°С в растворе NaOH в течение 4 часов. Порошок предварительно измельчали в дезинтеграторе DESI15 до размера частиц 15–30 мкм. Формование пластичной массы проводили в лабораторном смесителе-грануляторе «Каскад-1», где она дополнительно перемешивалась, И на выходе получали гранулы цилиндрической формы. Гранулы прокаливались при 500 °C в течение 4 часов в муфельной электропечи ЭКПС 10. Гранулы адсорбента после завершения экструзии и термообработки имели диаметр 3,5÷3,6 мм при длине 5÷6 мм. Для катализаторов состава Pdx:Biy/Al₂O₃, где x:y = 3:1, 5:2, 2:1, 1:1, 1:2, использовали коммерческий носитель у-Al₂O₃, поскольку он является более доступным и дешёвым по сравнению с (γ+η)-Al₂O₃. Для синтеза катализаторов использовали фракцию носителя 125-250 мкм. Каталитические исследования продемострировали близкие результаты выхода глюконовой присутствии палладий-висмутовых кислоты В катализаторов с аналогичными соотношениями между Pd и Bi независимо от типа оксида алюминия.

Удельную поверхность носителей определяли путем физической адсорбции N₂ по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), а метод Барретта-Джойнера-Халенды (БДХ) был использован для определения общего объема и среднего размера пор. Текстурные характеристики поверхности носителей представлены в таблице 2.2.

Носитель	Общая S _{BET} , м ² /г	Общий	Средний	Щёлочность
	(относит. погрешность ±	$V_{\text{пор}}, c M^3 / \Gamma$	размер пор D,	по Na,
	10%)		HM	масс.%
$(\gamma + \eta)$ -Al ₂ O ₃	258	0,32	3,70	0,12
γ -Al ₂ O ₃	174	0,35	8,14	0,30

Таблица 2.2 – Текстурные характеристики носителя

2.3 Методика синтеза катализаторов на основе палладия и висмута, нанесенных на оксид алюминия

Каталитические системы Pd/Al_2O_3 , Bi/Al_2O_3 , $PdBi/Al_2O_3$, $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$, $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$, $Pdx:Biy/Al_2O_3$ готовили методами совместной и последовательной

диффузионной пропитки носителя (γ + η)-Al₂O₃ растворами предшественников Pd(acac)₂, Bi(ac)₃, Bi(NO₃)₃·5H₂O. Катализаторы состава Pd3:Bi1/Al₂O₃, Pd5:Bi2/Al₂O₃, Pd2:Bi1/Al₂O₃, Pd1:Bi1/Al₂O₃, Pd1:Bi2/Al₂O₃ синтезировали методом совместной диффузионной пропитки носителя γ -Al₂O₃ уксуснокислыми растворами предшественников Pd(acac)₂, Bi(ac)₃.

2.4 Физико-химические методы изучения поверхности катализаторов

Определение элементного состава каталитических образцов Pd/Al_2O_3 , Bi/Al_2O_3 , $Pdx:Biy/Al_2O_3$ (Pd:Bi = 3:1; 5:2; 2:1; 1:1; 1:2) проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре Lab Center XRF-1800. Для качественного и количественного анализа использовалась рентгеновская трубка с напряжением 40 кВ, силой тока 95 мА и апертурой 3 мм. Генератор рентгеновского излучения был представлен Rh-анодом мощностью 4кВт. Измерение проводилось при шаге сканирования 8 град/мин.

Удельную поверхность носителей И образцов катализаторов определяли путем физической адсорбции N₂ с помощью автоматизированной газо-адсорбционной системы Micromeritics TriStar 3020. Перед измерениями около 100 мг образцов помещали в цилиндрические реакторы и подвергали термовакуумной обработке на станции дегазации VacPrep 061 (давление 50 – 100 мТорр) при температуре 200 °C с градиент 5 °C/мин в течение 120 минут для удаления остаточных загрязнений с поверхности образцов. Затем реакторы с порошками помещались в анализатор, где автоматически строилась изотерма адсорбции _ десорбции во всем лиапазоне относительных давлений азота P/P₀ от 0,05 до 0,30 и температуре -196°С. Многоточечный (10-12 точек) метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) использовался для оценки удельной поверхности, а объем пор был определен методом Барретта-Джойнера Халенды (БДХ).

Для изучения морфологии и размера частиц полученных образцов, а также их распределения на поверхности носителя использовали методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Снимки частиц были

получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F. Микроскоп был электронной оснащен пушкой с автоэлектронной эмиссией катода, полюсным наконечником высокого разрешения (разрешение точки 0,19 нм) и спектрометром JEOL JED-2300 Analysis Station. Сканирование для получения изображений высокого разрешения выполнено при ускоряющем напряжении 20 кВ. Предварительно образцы суспендировали в этаноле с использованием ультразвуковой ванны, а затем наносили на покрытые полым углеродом медные сетки (диаметр 3,05 мм, размер 300 меш). Размер частиц оценивали из предположения, что они имеют сферическую форму. Средний диаметр частиц (d_{cp}) определяли по методу секущей из выборки 200-500 зёрен по формуле $d_{cp} = \Sigma d_i/N$, где $d_i - D_i$ диаметр каждой отдельной частицы, N – общее число частиц.

Реакционную способность образцов по отношению к водороду изучали путем термопрограммируемого восстановления (ТПВ-H₂). Измерения ТПВ-H₂ проводили с помощью автоматизированной системы хемосорбционного анализатора AutoChem 2950 HP. Для анализа отбирали пробу по 50 мг каждого образца. Перед анализом катализаторы окисляли в потоке O₂ при 350 °C в течение 10 мин при скорости нагрева 10 °C/мин. Далее при повышении температуры от -50 до 500 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин восстанавливали поверхность порошков потоком газа, состоящего из 10% H₂ в Ar.

Исследование химического состава и электронного состояния атомов поверхности образцов катализаторов осуществляли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводились с использованием рентгеновского пучка 100 микрон на приборе PHI 5000 VersaProbe-II, оборудованном аргоновой и электронной пушками, которые использовались для нейтрализации заряда, возникающего в анализе непроводящих образцов (метод двухлучевой нейтрализации заряда). В качестве внутреннего стандарта принята линия Al 2p при 73,6 эВ для катализаторов, полученных на (γ+η)-Al₂O₃, и 74,5 эВ для катализаторов,

нанесенных на γ -Al₂O₃. Точность измерения энергии связи для всех образцов составляла \pm 0,1 эВ. Деконволюция пиков XPS проводилась по смешанному гауссовско-лоренцеву распределению путем одновременного вычитания фона, вызванного вторичными электронами и фотоэлектронами, теряющими энергию, в соответствии с алгоритмом Ширли. Спектры РФЭС обрабатывали с использованием стандартного программного обеспечения CasaXPS (версия 2.3.22PR1.0, 2018).

2.5 Исследование каталитических свойств

Жидкофазное окисление глюкозы проводили при 60 °С, атмосферном давлении и pH 8,8-9,2 в трехгорлом стеклянном реакторе с внешней рубашкой, предназначенной для термостатирования. Схематически реактор представлен на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Схематическое изображение реактора для исследования каталитических свойств: 1 – pH метр; 2 – баллон с кислородом; 3- термостат; 4 – перильстатический насос, подающий NaOH; 5 – реакторный сосуд; 6 – стеклянный электрод; 7 – анализируемый раствор; 8 – магнитная мешалка

Статирование pH осуществляли перистальтическим насосом путем подачи щелочи (3M NaOH), контроль проводили с помощью стеклянного комбинированного электрода ЭСК-10601/7 в течение всего каталитического

процесса. Поддержание температуры осуществляли с помощью циркуляционного термостата Termex BT10-1.

Навеску глюкозы (3,1 г или 0,0172 моль) предварительно растворяли 25 мл дистиллированной воды. Начальная концентрация глюкозы В составляла приблизительно 0,6 моль/л. Затем добавляли рассчитанное количество катализатора, доводили рН до 9 добавлением необходимого количества 3M NaOH, в суспензию подавали кислород со скоростью потока 10 мл/мин. Реакцию проводили в течение 110 – 150 мин при непрерывном перемешивании (1000 об/мин). Образцы для анализа периодически отбирали из реакционной смеси. При оптимизации реакционных условий В катализатора $Pd3:Bi1/Al_2O_3$ варьировали присутствии температуру реакционной смеси от 20 °C до 90 °C, также проводили процесс без рН-статирования и pH ~6-12. Полученный продукт представлял собой натриевую соль глюконовой кислоты.

Количественные параметры реакции после проведения каталитического окисления глюкозы, такие как конверсия глюкозы (Х), селективность по глюконату натрия (S) и выход глюконата натрия (Y) рассчитывали по формулам 2.1-2.4 [49,99]:

$$X(\%) = \frac{[\Gamma люкоза]_0 - [\Gamma люкоза]}{[\Gamma люкоза]_0} \cdot 100\%$$
(2.1)

$$\mathbf{Y(\%)} = \frac{\mathbf{X}}{100\%} \cdot \mathbf{S} \tag{2.2}$$

$$S = \frac{[\Gamma \pi \text{юкон. Na}]}{\Sigma [\text{Все продукты}]} \cdot 100\%$$
(2.3)

В скобках указана концентрация, приведенная к объему реакционной смеси в момент пробоотбора и выраженная в моль вещества. [Глюкоза]₀ – количество вещества глюкозы в начальный момент времени; [Глюкоза] – число моль глюкозы в момент времени t; [Глюкон. Na] – количество вещества глюконата натрия в момент времени t; Σ [Все продукты] – концентрация всех продуктов реакции, выраженная в моль вещества.

Константу скорости и начальную скорость реакции рассчитывали (уравнение 2.5) при первом пробоотборе (20 минут) из предположения, что реакция протекает согласно первому порядку, поскольку растворимость кислорода в воде при 60°С и давлении 1 бар много меньше [145], чем концентрация глюкозы в 25 мл воды: $C(O_2) = 1,78 \cdot 10^{-5}$ моль, C(глюкоза) = 0,01722 моль.

$$k = \frac{1}{t_{20}} \ln \frac{C_0 (\text{глюкоза})}{C_{20} (\text{глюкозa})}, [1/c]$$
(2.5)

где C₀ (глюкоза) – исходная концентрация глюкозы [моль/л]; C₂₀ (глюкоза) – концентрация глюкозы в момент времени t₂₀ = 20 мин.

Начальную скорость реакции за время t₂₀ = 20 мин, выраженную в секундах, рассчитывали по формуле 2.6:

$$W_0 = \frac{C_{20}(глюкоза)}{t_{20}}, [MOЛЬ/(л·c)]$$
(2.6)

Активность, выраженную в значениях частоты оборотов TOF [1/c], рассчитывали по формуле 2.7:

$$TOF = W(MOJIE_{\Gamma K} \cdot \pi^{-1} \cdot c^{-1}) / (MOJIE_{Metajji} \cdot \pi^{-1} \cdot D_{Metajji})$$
(2.8)

Дисперсность металлов (D_{Me}) нанесенных Pd и Bi оценивалась по значению d_{vs} , выраженному в *м*, по следующей формуле 2.9:

$$D_{Me} = \frac{6M_{Me}}{a_{Me}\rho N_A d_{vs}}, \qquad (2.9)$$

где M_{Me} – молярная масса металла (кг/моль); а_{Me} — средняя эффективная площадь атома Me на поверхности подложки; ρ — плотность золота (кг/м³); N_A — постоянная Авогадро; d_{vs} - объемно-поверхностный диаметр, рассчитываемый по формуле 2.10:

$$d_{vs} = \Sigma d_i^{3} / d_i^{2}, \qquad (2.10)$$

где d_i — измеренный диаметр металлической частицы, N — общее количество частиц. Дисперсность металлов (D_{Me}) нанесенных Pd и Bi оценивалась по значению d_{vs} , выраженному в *м*, по следующей формуле:

Эффективную поверхность металлов Pd и Bi рассчитывали по формуле 2.11:

$$\mathbf{a}_{\mathrm{Me}} = \boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{r}^2, \tag{2.11}$$

где r – ковалентный радиус атома металла

Дисперсность биметаллической частицы рассчитывали по формуле 2.12:

$$\mathbf{D}_{(\mathrm{Pd}-\mathrm{Bi})} = \mathbf{x} \cdot \mathbf{D}_{\mathrm{Pd}} + \mathbf{y} \cdot \mathbf{D}_{\mathrm{Bi}},\tag{2.12}$$

где х и у – мольные доли Pd и Bi, соответственно.

2.6 Аналитическая методика определения продуктов окисления и изомеризации глюкозы в реакционной смеси

Для определения концентраций глюкозы, потенциальных продуктов окисления глюкозы (глюконат натрия, глюкуроновая и глюкаровая кислоты) И процесса изомеризации глюкозы (фруктозы) применяли метол высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием образцов. Анализ полиоксикарбоновых кислот стандартных обычно выполняют на ионообменных смолах с разбавленной серной кислотой в качестве подвижной фазы и УФ-детектированием при 210 нм [146, 147]. Однако глюкоза и продукты ее изомеризации характеризуются низким УФпоглощением [148]. В настоящем диссертационном исследовании были разработаны новые хроматографические условия для одновременного определения углеводов и органических кислот на неподвижной фазе аминопропилсиликагеля и смеси ацетонитрил-фосфатного буфера в качестве полвижной фазы. Осуществляли смешанный режим гидрофильного взаимодействия и ионной хроматографии. Действие механизма ионного обмена контролировалось значением рН буферной смеси, тогда как соотношение буфер-ацетонитрил влияло на удерживание глюкозы, фруктозы органических кислот. Оптимальные условия были следующие: И рефрактометрический детектор (детектор, регистрирующий разницу показателя преломления раствора); колонка Zorbax NH2 250 × 4,6 мм, 5 мкм (Agilent, США); температура колонки +55 °С; скорость потока - 3 мл/мин; подвижная фаза - фосфатный буферный раствор (рН 2,5) - ацетонитрил в соотношении 1:4; объем инжекции - 100 мкл.

2.7 Методология диссертационного исследования

На основании поставленной цели, заключающейся в разработке новых нанесенных палладий-висмутовых катализаторов, активных и стабильных в реакции селективного жидкофазного окисления глюкозы в глюконовую кислоту (в виде глюконата натрия) в аэробных условиях, была сформулирована методология работы.

Основной задачей является получение катализаторов различного состава на основе палладия, промотированного висмутом, и нанесенных на инертный носитель (Al₂O₃). Для получения каталитических систем были выбраны два способа – совместная и последовательная пропитка носителя уксуснокислыми растворами металлоорганических предшественников $Pd(acac)_2$ и $Bi(ac)_3$, как наиболее эффективный способ получения биметаллических катализаторов узким распределением С частиц наноразмерного масштаба. Для подробного исследования влияния способа приготовления каталитических образцов на электронное взаимодействие между палладием и висмутом, а также их валентное состояние использовали методы термопрограммируемого восстановления И рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Важной характеристикой материалов, используемых для катализа, является дисперсность наночастиц и их атомный состав. Элементный состав исследуемых образцов в локальных точках и диапазонах поверхности был проанализирован методом просвечивающей электронной микроскопии с энергодисперсионным спектрометром. Объёмное содержание металлов в порошках катализаторов определяли с помощью атомно-электронной спектроскопии с микроволновой плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа. Дисперсность полученных образцов рассчитывали методом секущей по подсчету среднего размера частиц по микрофотографиям ПЭМ. Пористость и удельная поверхность являются важной особенностью катализатора, обеспечивающей взаимодействие субстрата с активными центрами. Пористость была определена методом БДХ, а удельная поверхность – низкотемпературной адсорбцией азота по БЭТ. Каталитические свойства образцов изучали в трехгорлом статическом реакторе, а продукты анализировали с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Второй задачей диссертационного исследования являлось изучение влияния атомного состава палладий-висмутовых катализаторов на их активность и стабильность в реакционной среде. В диссертационной работе проведена серия экспериментов ПО получению катализаторов при варьировании количества вводимого висмута. Для объяснения поведения катализаторов в процессе окисления глюкозы проводили теоретические расчеты с помошью эволюционного алгоритма, реализованного В программном обеспечении «USPEX» с использованием пакетов прикладных программ «VESTA» для визуализации палладий-висмутовых нанокластеров различного состава и «Multiwfn» – для определения бейдеровских зарядов. Для того, чтобы выявить способность к выщелачиванию металлических частиц в раствор, образцы после каталитического испытания извлекали из реакционной массы, промывали дистиллированной водой, просушивали при комнатных условиях и исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Подбор оптимальных условий реакции позволит достичь максимальных выходов соли глюконовой кислоты с сохранением высоких значений селективности по целевому продукту. Поэтому для катализатора, продемонстрировавшего наиболее высокую активность и стабильность в реакции окисления глюкозы, были исследованы процессы диффузионного массопереноса кислорода при различных мольных соотношениях [Glu]:[Pd] с достижения кинетической зоны реакции. После определения целью кинетической области протекания гетерогенного процесса важной особенностью для получения солей глюконовой кислоты с высоким выходом и селективностью является исследование влияния внешних параметров реакции, таких как pH среды и температура. С целью нахождения оптимальных условий, благоприятствующих выходу глюконовой кислоты без образования побочных продуктов, процесс окисления глюкозы проводили при варьировании pH от 3,4 до 12 и температуры – от комнатной до 90°С.

Важным критерием использования катализатора является его стабильность в нескольких каталитических тестах. Поэтому поведение катализатора было исследовано в пяти последовательных каталитических циклах окисления глюкозы. После каждого реакционного цикла катализатор извлекали из смеси, промывали, просушивали и подвергали исследованию поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для изучения валентных особенностей, возникающих в процессе каталитических испытаний.

Полученные экспериментальные данные по совокупности современных методов позволили выявить зависимости между электронным, валентным состоянием, физико-химическими поверхностными характеристиками каталитических систем на основе палладия и висмута и их активностью, и стабильностью в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту.

Глава 3. Влияние способа получения и соотношения палладия к висмуту на физико-химические характеристики и стабильность Pd-Bi катализаторов

Процесс формирования биметаллических наночастиц, их средний размер и локализация частиц на поверхности подложки зависят от способа нанесения и используемых предшественников. Поэтому в данной главе рассмотрено влияние методов нанесения частиц (совместная и последовательная пропитка) из растворов предшественников Pd(acac)₂, Bi(ac)₃ и Bi(NO₃)₃ на состав, валентное состояние, диаметр, распределение

частиц на поверхности Al₂O₃ и каталитические характеристики катализаторов.

3.1 Синтез Pd-Bi катализаторов

Измельченные гранулы носителя сушили в вакуумном шкафу при 120 °С в течение 24 ч. Затем его просеивали и отбирали фракцию 125-250 мкм для синтеза катализаторов. Синтез катализаторов состава PdBi и Pd→Bi, нанесенных на Al₂O₃, осуществляли двумя способами. Катализатор $PdBi/Al_2O_3$ получен совместной пропиткой носителя растворами $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$ предшественников, катализатор получен путем последовательной пропитки носителя растворами предшественников.

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. Схема установки для синтеза катализаторов представлена на рисунке 3.1.

 $PdBi/Al_2O_3$ 1. Катализаторы получены совместной методом диффузионной пропитки носителя уксуснокислыми растворами металлоорганических предшественников. Pd(acac)₂ растворяли в избытке ледяной уксусной кислоты. Затем к раствору добавляли носитель и оставляли перемешиваться в течение 18 часов. При помощи роторного испарителя на водяной бане (55°C, 60-80 об./мин.) отгоняли уксусную кислоту досуха. Полученный порошок сушили в вакуумном шкафу при температуре 80 °C в течение 24 часов и затем загружали в кварцевый реактор с мембраной. Реактор с порошком помещали в трубчатую термопрограммируемую печь и проводили последовательную трехстадийную обработку, согласно методике:

а) печь нагревали в потоке аргона (60 мл/мин) до 500 °С со скоростью 1 °С/мин, выдерживали в течение 2 часов, затем охлаждали до комнатной температуры;

б) печь нагревали в атмосфере кислорода (60 мл/мин) до 350 °C со скоростью 1 °C/мин, выдерживали в течение 2 часов, затем охлаждали до комнатной температуры;

в) печь нагревали в потоке водорода (60 мл/мин) до 500 °С со скоростью 1 °С/мин, выдерживали в течение 2 часов, затем охлаждали до комнатной температуры.



Рисунок 3.1 – Схема установки для приготовления катализаторов: 1 – реактор с образцом; 2 – термопрограммируемая трубчатая печь; 3 – блок подготовки газов; 4 – баллон с аргоном; 5 – баллон с кислородом; 6 – генератор водорода; 7 – ловушка для газов

2. Катализаторы $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$, были приготовлены путем последовательной пропитки носителя из растворов предшественников различной природы. Pd(acac)₂ растворяли в избытке толуола. Затем к раствору добавляли носитель и оставляли перемешиваться в течение 18 часов (диффузионная пропитка). При помощи роторного испарителя на водяной бане (50 °C, 60-80 об/мин.) отгоняли толуол досуха. Полученный порошок сушили в вакуумном шкафу при температуре 80 °C в течение 24 часов. $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ растворяли в растворе азотной кислоты с pH 3 и наносили на порошок носителя, на котором закреплены палладиевые частицы, пропиткой по влагоемкости; затем оставляли пропитываться в течение ещё 5 часов. Порошок катализатора помещали в вакуумный сушильный шкаф при
температуре 80 °C в течение 24 часов. Высушенный порошок загружали в кварцевый реактор с мембраной. Реактор с образцом помещали в трубчатую термопрограммируемую печь. Затем следовали три этапа термообработки аргоном, кислородом и водородом, как при способе приготовления катализатора методом совместной пропитки.

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.

В таблице 3.1 представлены массовые загрузки Pd и Bi в полученных каталитических системах, а также атомные соотношения Pd/Bi.

Таблица 3.1 – Содержание Pd и Bi в серии полученных образцов катализаторов

Образец	Pd, масс.%	Ві, масс.%	Σ Ме, масс.%	Атомное Pd/Bi
Pd/Al ₂ O ₃	$1,3 \pm 0,1$	-	1,3	-
Bi/Al ₂ O ₃	-	$2,0 \pm 0,2$	2,0	-
PdBi/Al ₂ O ₃	$1,8 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$	3,7	1,9
Pd→Bi/Al ₂ O ₃	$1,9 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$	3,9	1,9

3.2 Морфология и локализация биметаллических частиц катализаторов на носителе

Содержание Pd на поверхности монометаллического катализатора, определеннное методом РФлА, составило 1,3 масс.%. Суммарное содержание нанесенных компонентов (Pd + Bi) на поверхности биметаллических было равным 3,7 масс.% (PdBi/Al₂O₃) и 3,9 масс.% (Pd→Bi/Al₂O₃), соответственно.

Исследования поверхности образцов катализаторов Pd/Al_2O_3 , PdBi/Al_2O_3, Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3 методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволяет выявить дисперсию металла и установить распределение частиц по размерам. ПЭМ-изображения, иллюстрирующие морфологию образцов, нанесенных на Al_2O_3 после последней стадии приготовления (восстановление при 500 °C в течение 2 часов), а также гистограммы распределения частиц по размерам для каждого образца показаны на рисунках 3.2, 3.3 и 3.4.

74



Рисунок 3.2 – ПЭМ-изображения катализатора Pd/Al₂O₃ а) светопольные поля; б) темнопольных поля; и в) гистограмма распределения частиц по

размерам

Морфология поверхности порошка представлена преимущественно частицами, близкими по форме к сферической или эллиптической. Для монометаллического катализатора Pd/Al₂O₃ наблюдается более узкое распределение размерам по сравнению образцами частиш по с биметаллических катализаторов. Размеры частиц образца Pd/Al₂O₃ лежат в диапазоне 2 – 9 нм, при этом медианный диаметр составляет 4,3 нм, а средний – 4,5 нм. ПЭМ-изображения катализатора, полученного методом совместной пропитки, PdBi/Al₂O₃ позволяют заключить, что формируются мелкие частицы (0,5 – 16 нм) с незначительным вкладом (> 35 нм) частиц более крупного размера и и медианным диаметром 5,9 нм (рисунок 3.3).



Рисунок 3.3 – ПЭМ-изображения катализатора PdBi/Al₂O₃ а) светопольные поля; б) темнопольные поля; и в) гистограмма распределения частиц по

размерам

Для образца $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$, приготовленного последовательной пропиткой, наблюдается меньший диапазон распределения частиц по размерам (1 - 9 нм) и средний диаметр частиц (3,9 нм), чем для катализатора, приготовленного методом совместной пропитки (рисунок 3.4). Эффект агломерации частиц при совместном приготовлении катализатора связан с одновременным введением палладия И висмута, которое позволяет разнородным частицам находиться в тесном контакте друг с другом вблизи одного активного центра, на котором происходит закрепление металлических частиц [100]. Кроме того, сплавы Pd–Bi или интерметаллиды, образующиеся на поверхности, могут быть термодинамически более стабильными, чем ассоциация оксидов или субоксидов Pd и Bi [80]. Термическая активация катализатора в различных средах (Ar, O₂, H₂) приводит к спеканию частиц изза низкой температуры плавления висмута 271°C [149]. При последовательном введении палладий прочно связывается с поверхностью носителя. Поскольку палладий добавляется в небольших количествах по отношению к носителю, то на его поверхности остается много свободных центров, и висмут при последовательной пропитке может занимать любой активный центр, не занятый монометаллическими Pd⁰ или оксидными PdO формами. Это приводит к тому, что висмут и палладий не всегда находятся на близком расстоянии друг от друга, и при термической обработке не происходит отсутствия сплавления из-за контакта между двумя металлическими фазами. Частицы палладия, как и висмута, имеют сильное взаимодействие с поверхностью носителя. Это способствует стабилизации и защите от спекания привитых к поверхности носителя металлических частиц во время термической активации.



Рисунок 3.4 – ПЭМ-изображения катализатора Pd→Bi/Al₂O₃ а) светопольные поля; б) темнопольные поля; и в) гистограмма распределения частиц по размерам

Таким образом, при совместной пропитке носителя образуются более крупные частицы по форме, близкой к сферической, которые, вероятно, соответствуют сплавленным биметаллическим структурам. При получении порошков катализаторов методом совместной пропитки формируются частицы меньшего размера. Однако, для них характерно присутствие монометаллических преимущественно частиц палладия И висмута, закрепленных на носителе. Лишь некоторые из них образуют сплав при И висмутовые спекании, когда палладиевые частицы находятся В непосредственном контакте друг с другом. Формирование очень маленьких частиц (< 2 нм) может быть невыгодно в реакциях окисления различных соединений, поскольку быстрее органических такие частицы дезактивируются молекулярным кислородом, поступающим в реакционную смесь, из-за их высокого сродства к кислороду [104, 150].

Принято считать, что окисление глюкозы протекает по механизму окислительного дегидрирования, согласно которому на первоначальном этапе происходит отрыв атомов водорода от полуацетальной группы субстрата и их адсорбция на поверхности частиц активного металла [81]. Следовательно, для адсорбции углевода требуются доступные участки поверхности, а чрезмерное покрытие кислородом приводит к их блокировке. Известно, что присутствие электроотрицательных атомов, таких как кислород, снижает силу адсорбции атомов водорода [151].

Эффект блокировки поверхностных центров для водорода объясняется как стерическими, так и дальнодействующими электронными эффектами. Вследствие этого мельчайшие частицы, полностью покрытые атомами кислорода, менее активны. Образование слишком крупных частиц и агломератов (>10 нм) также неблагоприятно сказывается на жидкофазном каталитическом процессе. В ходе реакции частицы фрагментируются и удаляются с поверхности носителя в реакционную массу за счет того, что энергия связей Pd-Pd и Pd-Bi в крупных частицах выше, чем энергия взаимодействия «металл – носитель» [151]. Также на крупных частицах поверхность активная металлическая значительно увеличивается, следовательно, это приводит к уменьшению количества центров адсорбции для молекул сахара, где он мог бы трансформироваться в целевой продукт. Очень большие частицы не способны прочно связывать молекулы глюкозы или, что более важно, осуществлять дегидрирование Н-расщепления, которое, является этапом, определяющим как полагают, скорость реакции [152]. Следовательно, формирование слишком крупных частиц приводит к значительному снижению каталитической активности [153]. Следовательно, диаметры полученных биметаллических частиц должны находиться в оптимальном диапазоне размеров, не превышающем 10 нм.

3.3 Элементный состав и валентное состояние катализаторов, полученных различными методами

При исследовании материалов методом ПЭМ-ЭДС было установлено, что в случае катализатора, полученного совместной пропиткой (рисунок 3.5), Pd и Bi располагаются на поверхности катализатора в непосредственной близости друг от друга, что позволяет предположить взаимодействие между атомами палладия и висмута, приводящее к образованию биметаллических частиц.



Рисунок 3.5 – 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 3.6 а) и монометаллические частицы Pd. (рисунок 3.6 б).



Рисунок 3.6 – ПЭМ-изображения и элементное картирование поверхности катализатора Pd→Bi/Al₂O₃ на различных участках (а) и (б); (в) энергодисперсионный рентгеновский спектр, снятый на участке (б)

Точечное сканирование поверхности образца катализатора PdBi/Al₂O₃ выявило образование частиц с различным атомным соотношением Pd/Bi (рисунок 3.7).



Рисунок 3.7 – Точечное сканирование поверхности образца катализатора PdBi/Al₂O₃ методом ЭДС на различных участках (а) и (б)

При анализе поверхности катализатора Pd→Bi/Al₂O₃ также было установлено образование биметаллических частиц PdBi с различным атомным содержанием и монометаллических частиц Pd (рисунок 3.8). Также следует отметить, что на поверхности некоторых монометаллических частицы Pd были преимущественно с примесным содержанием висмута Bi 1,0-5,0 ат.%. Атомное соотношение металлов в различных точках сканирования для образцов PdBi и Pd→Bi представлено в таблице 3.2.



Рисунок 3.8 – Точечное сканирование поверхности катализатора Рd→Bi/Al₂O₃ методом ЭДС на различных участках (а) и (б)

Таблица 3.2 – Атомное соотношение Pd/Bi в точках сканирования поверхности образцов катализаторов PdBi/Al₂O₃ и Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃, представленных на рисунок 3.7 и 3.8.

Pd→Bi/Al ₂ O ₃	Ат. (Pd)/Ат. (Bi)	PdBi/Al ₂ O ₃	Ат. (Pd)/Ат. (Bi)
№ точки		№ точки	
007	11.9	019	3,4
008	Монометаллический Pd	020	3,5
009	Монометаллический Pd	021	11,1
010	Отсутствие Pd и Bi	023	5,9
011	Монометаллический Pd	024	1,5
012	Отсутствие Pd и Bi	030	2,4
013	Монометаллический Pd	031	2,0
016	2,5	032	1,6
017	5,8	033	1,1
018	6,0	034	3,4

Для определения фазового состояния и относительного атомного содержания металлов катализаторов на поверхности были получены спектры РФЭС образцов Pd/Al₂O₃, Bi/Al₂O₃, PdBi/Al₂O₃, Pd→Bi/Al₂O₃.

Спектры РФЭС для остовных уровней Pd 3d и Bi 4f всех образцов синтезированных катализаторов после восстановления при 500 °C в атмосфере водорода в течение 2 ч показаны на рисунке 3.9. В таблице 3.5 исследования поверхности представлены параметры катализаторов. Различные химические состояния фаз Pd могут быть проанализированы путем обработки 3d-спектров Pd. В РФЭ-профиле образца Pd/Al₂O₃ 3dспектра палладиевого ядра были обнаружены два асимметричных пика с разницей в 5,3 3B, отнесенные к уровням Pd $3d_{5/2}$ и Pd $3d_{3/2}$ (рисунок 3.9a). Сигналы Pd 3d_{5/2} можно деконволюировать на два пика: один с центром при 335,2 эВ, относящийся к металлической форме Pd⁰ [154–157], и второй пик с центром при 336,4 эВ, связанный с присутствием адсорбированной окисленной формы Pd(II)_{ads} [156, 158–160]. Для образцов биметаллических катализаторов энергия связи Pd 3d_{5/2} находится в диапазоне 334,7–335,0 эВ. Положения этих пиков указывают на сдвиг энергии связи Pd 3d_{5/2} в меньшую сторону для образца Pd→Bi на 0,2 эВ и 0,5 эВ для образца PdBi соответственно, что обусловлено электронным взаимодействием палладия с висмутом [161]. Для энергии связи оксидных форм палладия Pd $3d_{3/2}$ в случае биметаллических катализаторов смещения пиков относительно монометаллического образца Pd не наблюдаются. Образование Pd(II)_{ads} можно объяснить адсорбцией предшественника металла Pd(acac)₂ на поверхности носителя γ -Al₂O₃, вызванной сильным взаимодействием между кислородными группами носителя и металлом [93].



Рисунок 3.9 – Профили рентгеновских фотоэлектронных спектров поверхности образцов катализаторов (а) Pd 3d, (б) Bi 4f

РФЭ-спектр монометаллического катализатора Bi/Al_2O_3 состоит из сигналов $4f_{5/2}$ и $4f_{7/2}$. Деконволюция пика остовного уровня Bi $4f_{7/2}$ привела к разделению на две составляющие: пик с энергией связи 156,8 эВ, отнесенный к нуль-валентному состоянию металла Bi^0 , и другой пик с центром при 158,0

эВ, связанный с присутствием окисленной формы Bi(III)_{ads}. Окисленная форма наночастиц висмута, как и палладиевых частиц, связана с сильным взаимодействием «металл-носитель», вызванным прочным взаимодействием висмута с кислородными группами Al₂O₃. Энергии связи в области 161,8 и 163,3 эВ связаны с восстановленной и окисленной формой висмута Bi 4f_{5/2} [162]. Спектры РФЭС деконволюции Bi $4f_{5/2}$ и $4f_{7/2}$ остовного уровня для Bi, PdBi и Pd→Bi показаны на рисунке 3.9 б. Оба биметаллических образца демонстрируют два схожих валентных состояния висмута. В спектрах для биметаллических образцов PdBi и Pd→Bi в диапазоне 154,0-170,0 эВ на рисунке 3.9 б присутствуют два дублета от уровней Bi $4f_{7/2}$ и Bi $4f_{5/2}$. Пики в области 157,0-157,3 и 162,7 эВ соответствуют нуль-валентному состоянию Bi⁰ [154, 163]. Однако имеются сдвиги в сторону более высокой энергии связи (0,2–0,5 эВ) по сравнению со значениями монометаллического катализатора Ві, что подтверждает наличие взаимодействия между палладием и висмутом. Энергии связи в области 159,0 эВ и 164,6 эВ, относящиеся к окисленной фазе висмута Bi(III) [163-165], также имеют смещения относительно эталонных значений (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Положение пиков Pd 3d_{5/2} и Bi 4f_{7/2} и доля металлических и оксидных фаз в образцах катализаторов

Образец	E (Pd 3d _{5/2}), <i>э</i> B	Содержание Pd,	Е (Bi 4f _{7/2}), эВ	Содержание Ві,
		at.% ($\Delta = \pm 10\%$)		at.% ($\Delta = \pm 10\%$)
Pd/Al ₂ O ₃	Pd ⁰ 335,2	68,8	-	-
	Pd(II) _{ads} 336,4	31,2		
Bi/Al ₂ O ₃	-	-	Bi ⁰ 156,8	57,0
			Bi(III) _{ads} 158,0	43,0
PdBi/Al ₂ O ₃	Pd ⁰ 334,7	53,8	Bi ⁰ 157,3	47,1
	Pd(II) 336,4	46,2	Bi(III) 159,0	52,9
$Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$	Pd ⁰ 335,0	73,1	Bi ⁰ 157,0	17,1
	Pd(II) 336,4	26,9	Bi(III) 159,0	82,9

Присутствие окисленной фазы Ві может быть связано с частично оставшимся оксидом висмута, несмотря на то, что катализаторы

восстанавливались в потоке водорода при 500 °С в течение 2 часов. Рассматриваемый процесс зачастую происходит из-за высокой склонности Pd и Ві к окислению во время хранения [93, 162]. Однако, смещение пика окисленной формы Pd(II) в биметаллических системах относительно монометаллического образца Bi/Al_2O_3 более вероятно относится К формированию сплава между палладием и висмутом. Долю каждой металлической фазы на поверхности исследуемых образцов определяли по соотношению площадей пиков восстановленной и окисленной форм Pd и Bi (таблица 3.3). Для образца Pd — Ві доля окисленной формы Ві была выше (82,9%) по сравнению с долей окисленной формы в образцу PdBi (52,9%). С другой стороны, доля окисленной формы палладия для образца Pd → Bi (26,9%) была меньше, чем для образца PdBi (46,2%). Это связано с тем, что в случае получения катализатора Pd — Ві последовательной пропиткой висмут вводится после стадии пропитки предшественником Pd(acac)₂. В этом случае поверхность частиц палладия покрывается слоем атомов висмута. Таким образом, сначала окисляется висмут, защищая поверхность палладия от воздействия кислорода. Приготовление катализаторов совместной пропиткой способствует равномерному распределению частиц палладия и висмута по поверхности носителя. Это приводит к одновременному окислению поверхности палладия и висмута. В таблице 3.4 представлено относительное атомное содержание элементов на поверхности катализаторов, оцененное с помощью метода РФЭС.

Таблица 3.4 – Относительное содержание элементов на поверхности каталитических систем

Образец	Рd, ат.%	Ві, ат.%	[Pd] : [Bi]	С, ат.%	Al, ат.%	О, ат.%
Pd/Al ₂ O ₃	0,28	-	-	20,89	36,54	42,30
Bi/Al ₂ O ₃	-	0,26	-	9,87	40,63	49,24
PdBi/Al ₂ O ₃	0,34	0,39	0,87	9,25	44,51	45,51
$Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$	0,42	0,43	0,98	20,75	36,40	42,00

Для исследования валентного состояния поверхности и изучения процессов, протекающих в ходе синтеза катализаторов, рентгеновские

фотоэлектронные спектры поверхности биметаллических катализаторов $PdBi/Al_2O_3$ и $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$ снимали после каждой стадии приготовления. Значения энергии связи линий Pd 3d, Bi 4f и соотношения фазовых состояний металлов в катализаторах $PdBi/Al_2O_3$ и $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$ представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Энергия связи (эВ), атомный процент Pd, Bi и соотношение
нуль-валентных и окисленных фаз после каждой стадии предобработки

Образец	Е (Pd 3d _{5/2}), эВ	Доля фаз Pd,%	Е (Bi 4f _{7/2}), эВ	Доля фаз Ві,%
PdBi/Al ₂ O ₃	Pd ⁰ 334,8	40,0	Bi(III) _{compl} 158,4	42,9
(без	Pd(II) _{compl} 336.7	60.0	Bi ₂ O ₃ 159,1	57.1
предобработок)	1	00,0		57,1
PdBi/Al ₂ O ₃	Pd^{0} 334,6	60,0	Bi ⁰ 157,1	57,1
(в атмосфере Ar)	Pd(II) _{ads} 336,4	40,0	Bi(III) 159,0	42,9
PdBi/Al ₂ O ₃	Pd ⁰ 334,8	23,7	Bi ⁰ 157,2	41,2
(в атмосфере О2)	Pd(II) _{ads} 336,3	76,3	Bi(III) 159,0	58,8
Pd→Bi/Al ₂ O ₃	Pd ⁰ 335,2	40,0	Bi0 157,0	42,9
(без	Pd(II)ads 336,6	60.0	Bi(III) _s 158,3	57 1
предобработок)		00,0		57,1
Pd→Bi/Al ₂ O ₃	Pd^{0} 334,9	60,0	Bi ⁰ 157,0	57,1
(в атмосфере Ar)	Pd(II) 336,5	40,0	Bi(III) 158,7	42,9
Pd→Bi/Al ₂ O ₃	$Pd^{0} 335,0$	40,0	Bi ⁰ 157,2	42,9
(в атмосфере О2)	Pd(II) 336,5	60,0	Bi(III) 159,1	57,1

На стадии просушивания порошков обоих катализаторов PdBi/Al₂O₃ и Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃ в вакуумной печи после перемешивания в уксуснокислом растворе в течение суток формируется пик монометаллического палладия Pd⁰ в диапазоне энергий связи 334,8–335,2 эВ и Pd(II), который присутствует в виде комплексного соединения (336,6–336,7) Pd(acac)₂ [166]. Образование монометаллического палладия происходит при частичном разложении комплекса путем испарения растворителя в роторном испарителе под давлением или при просушивании порошка катализатора в вакуумной печи в течение 24 часов при 80 °C. Для висмута в случае PdBi/Al₂O₃ наблюдается иная картина. В профилях РФЭС формируется сигнал с центром пика 158,4 эВ, соответствующий линии висмута. В этом случае Bi(ac)₃ частично

разлагается с образованием оксидной формы Bi(III) (159,1 эВ) [163–165]. В случае катализатора, полученного последовательной пропиткой носителя $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$, пик монометаллического висмута (157,0 эВ) и Bi(III) формируется в виде Bi(ac)₃ (158,3 эВ). Спектры линий Pd 3d и Bi 4f показаны на рисунках 3.10 и 3.11, соответственно.



Рисунок 3.10 – РФЭ-спектры линии Pd 3d поверхности катализатора после каждой стадии приготовления (а) PdBi/Al₂O₃, (б) Pd→Bi/Al₂O₃

Термолиз обоих катализаторов в атмосфере аргона при 500 °C приводил к полному разложению солей $Pd(acac)_2$ и $Bi(ac)_3$ на поверхности каталитических систем с образованием монометаллических состояний (Pd^0 334,6–334,9 эB, Bi^0 158,7–159,0 эB) и окисленных фаз $Pd(II)_{ads}$ (336,4 эB) и Bi(III) (159,0 эB) [154, 163, 165, 167]. При этом доля палладия металлического Pd^0 (60%) превышала долю окисленной фазы Pd(II) (40%) в профилях обоих образцов катализаторов.



Рисунок 3.11 – РФЭ-спектры линии Bi 4f поверхности катализатора после каждой стадии приготовления (а) PdBi/Al₂O₃, (б) Pd→Bi/Al₂O₃

На стадии обработки порошка катализатора в среде кислорода происходило окисление остаточных органических соединений с выделением продуктов реакции – воды и диоксида углерода. Помимо этого процесса параллельно протекала сорбция кислорода на поверхности палладиевых частиц и висмутовых частиц, что приводило к повышению интенсивности сигнала окисленной фазы, вероятно, соответствующей оксидным состояниям Pd(II)_{ads} и Bi(III). Положения пиков оксидов палладия и висмута наблюдались в диапазоне 336,3-336,5 эВ и 159,0-159,1 эВ, соответственно [163, 167]. При этом около 60% палладия и висмута находились в окисленном состоянии, а металлической форме в нуль-валентном состоянии соответствовало ~ 40% от общей доли металла.

На последнем этапе приготовления, который представлял собой обработку поверхности катализаторов в потоке водорода при 500 °C,

86

восстановление оксидов до металлического состояния полностью не происходит (рисунок 3.9). По-видимому, в случае катализатора, полученного совместной пропиткой PdBi/Al₂O₃, образование взаимодействия палладия и висмута начинается на стадии смешения металлоорганических прекурсоров и сушки в вакуумной печи. Для катализатора Pd — Bi/Al₂O₃ взаимодействие палладия и висмута происходит на стадии восстановления частиц в потоке водорода. Однако сдвиг энергии связи пиков Pd 3d и Bi 4f готового катализатора $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$ по сравнению с монометаллическим катализатором Pd/Al₂O₃ меньше, чем для PdBi/Al₂O₃. Это может означать различные типы взаимодействия между палладием и висмутом. Для катализатора PdBi/Al₂O₃ характерно образование биметаллических частиц, в время как в катализаторе Pd→Bi/Al₂O₃ биметаллические то формы присутствуют совместно с примесью монометаллических частиц. В таблице 3.7 показано относительное атомное содержание элементов, полученное путём анализа интенсивностей пиков в спектре РФЭС.

Образец	Pd,	Bi. ar.%	[Pd] : [Bi]	С. ат.%	А1. ат.%	О. ат.%
	ат.%	21, uii/0		0, 1170	1 II , uI , 0	0, 41.70
РdBi (без п/о)	0,66	0,33	2	18,38	33,47	47,16
PdBi (Ar)	0,43	0,50	0,86	11,14	39,92	48,01
PdBi (O ₂)	0,49	0,57	0,86	7,98	41,69	49,27
Рd→Bi (без п/о)	0,56	0,14	4	16,25	34,70	48,35
Pd→Bi (Ar)	0,23	0,35	0,66	17,57	36,89	44,96
Pd→Bi (O ₂)	0,28	0,43	0,65	7,39	45,00	46,90

Таблица 3.7 – Относительное атомное содержание элементов (РФЭС)

Соотношение между палладием и висмутом на поверхности катализатора PdBi до термообработок было равно двум, что соответствует теоретически заложенному значению. Для катализатора Pd→Bi в отсутствии предобработок данное соотношение равнялось четырем. При дальнейших термических обработках в атмосферах Ar, O₂ (таблица 3.8), H₂ (таблица 3.6) в случае обоих катализаторов соотношение Pd/Bi было ниже теоретически заложенного или измеренного с помощью метода PФлА. Это может быть

связано с частичным покрытием палладия висмутом, что объясняется диффузией металлического висмута к внешней поверхности активной фазы вследствие его меньшей поверхностной энергии по сравнению с палладием. Поверхностная энергия для палладия составляет 2.0, а для висмута – 0,4 Дж/м² [102, 168]. В случае образца PdBi без предварительных обработок (без п/о) теоретическое соотношение Pd/Bi на поверхности катализатора РФЭС, совпадает С данными что может подтверждать частичное взаимодействие между палладием и висмутом ещё до предобработок – на стадии смешения прекурсоров и вакуумировании в шкафу при 80°С. Отношение Pd/Bi на поверхности образца Pd→Bi без предварительных (Pd→Bi без загрузки, обработок п/о) выше теоретической что свидетельствует о неравномерном распределении металлов и отсутствии взаимодействия между палладием и висмутом без предшествующих стадий термических обработок в атмосферах газов.

Для изучения поведения образцов Pd/Al₂O₃, Bi/Al₂O₃ PdBi/Al₂O₃ и $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$ в восстановительной среде использовали метод ТПВ. Образец монометаллического катализатора Pd/Al₂O₃ демонстрировал профиль ТПВ с одним основным пиком восстановления, который можно отнести к восстановлению PdO до металлического состояния Pd⁰ [169]. Образец Pd/Al₂O₃ был восстановлен при 40 °C, в то время как пик восстановления для обоих биметаллических образцов немного сдвигался до 53 °C. Однако, по сравнению с пиком монометаллического образца, наблюдаемый сигнал имеет гораздо меньшую интенсивность. Предполагается, что небольшое количество Pd обоих образцах биметаллических частиц мелкого размера В катализаторов, полученных из предшественников Pd(acac)₂ и Bi(ac)₃ в уксусной кислоте, способствовало более сильному взаимодействию палладиевых частиц с поверхностными кислородными группами носителя γ-Al₂O₃. Отрицательный пик при 97 °C для образца монометаллического Pd/Al_2O_3 катализатора можно объяснить разложением фазы β -PdH, что согласуется с литературными данными [170, 171]. Этот отрицательный пик разложения β-PdH указывает на то, что некоторые частицы Pd образовывали β-гидрид на начальных стадиях восстановления при низких температурах. Полученные профили TПB показаны на рисунке 3.12.



Рисунок 3.12 – Профили ТПВ всех синтезированных образцов: Bi/Al_2O_3 , Pd/Al_2O_3 , $Pd\rightarrow Bi/Al_2O_3$, $PdBi/Al_2O_3$

Необходимо отметить, что образец Pd/Al₂O₃ показал протяженные пики восстановления низкой интенсивности в диапазоне температур 250-350 °C, что может быть связано с восстановлением мелких наночастиц палладия, прочно связанных с поверхностью носителя. Напротив, в профилях ТПВ обоих биметаллических образцов отсутствуют пики разложения β-PdH, что присутствие Bi ограничивает образование означает, что данной водородсодержащей фазы Pd [172, 173]. Аналогичные закономерности были катализаторов, промотированных получены для нанесенных Sn, Ag [73, 174, 175]. Вместо этого пика наблюдался положительный сигнал при 131–154 °С, который присутствовал в профилях ТПВ как образца PdBi/Al₂O₃, так и Pd→Bi/Al₂O₃, но без пика разложения β-PdH. Эта особенность

отсутствует в профиле ТПВ образца Pd и, безусловно, связана с введением Bi в каталитическую систему.

В случае обоих биметаллических образцов Pd-Bi интенсивность сигнала детектора по теплопроводности (сигнал TCD) восстановления оксидной фазы PdO значительно снизилась вместе с увеличением содержания Bi (или уменьшением содержания Pd). Появление интенсивного пика в области 131–154 °C, вероятно, связано с восстановлением фазы соединения Pd_xBi_yO. Эти наблюдения позволяют предположить, что эта уникальная особенность ТПВ при 131-154 °C, присутствующая только в биметаллических образцах Pd-Bi, может быть связана со различными разновидностями частиц биметалла Pd-Bi, предположительно с фазой сплава Pd-Bi. Это может означать, что присутствие Bi ингибирует образование β-PdH или что Pd присутствует в другой форме, такой как сплав Pd-Bi, что предотвращает образование β-гидрида палладия [172,173]. Более того, интенсивность сигнала восстановления для предполагаемой составной фазы Pd_xBi_vO в случае катализатора PdBi, полученного методом совместной пропитки, намного выше, чем для Pd→Bi. Полученные результаты указывают на то, что способ приготовления катализаторов влияет на образование частиц Pd и частиц сплавленной фазы соединения Pd-Bi.

Начало восстановления висмута наблюдается при 380 °C, а объемное восстановление происходит примерно при 500 °C [173]. Для профилей ТПВ биметаллических катализаторов характерно отсутствие этого пика. Эта особенность связана с образованием электронного взаимодействия между палладием и висмутом, которое приводит к подавлению восстановления оксидной формы висмута – Bi_2O_3 и появлению сигнала восстановления смешанной кислородсодержащей фазы биметаллической системы Pd_xBi_yO при 131–154 °C. Особенностью профиля ТПВ образца $Pd \rightarrow Bi$, полученного последовательной пропиткой, является пологий протяженный пик восстановления Bi выше 300 °C. Линии в профиле ТПВ, присутствующие в

температурном интервале 300-450 °C, были приписаны восстановлению мелких поверхностных нанесенных частиц Bi.

Было рассчитано количество поглощенного водорода каждого образца. Количество поглощенного водорода в диапазоне 131-154 °C для PdBi/Al₂O₃ (82,9 ммоль H_2) почти вдвое больше, чем для $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$ (46,0 ммоль H_2). Образец PdBi/Al₂O₃ поглощает незначительное количество водорода в области 53 °C (1,5 ммоль H_2) 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 то же время катализатор PdBi/Al₂O₃ содержит малое количество частиц Pd. В случае образца PdBi/Al₂O₃ было восстановлено 82,5% оксидов металлов суммарно. Для катализатора Pd—Bi/Al₂O₃ доля восстановленных металлических частиц составила 53,1%. Рассматриваемое явление вызвано наличием высокодисперсных мелких частиц различного состава, сильно связанных с протяженные носителем, которые имеют малоинтенсивные полосы восстановления в диапазоне 200-500 °С [176]. Данная картина особенно характерна для профиля ТПВ образца Pd→Bi/Al₂O₃, в котором содержится значительная доля частиц размером 1-2 нм.

3.4 Реакции, протекающие на каждой стадии приготовления катализаторов методами совместной и последовательной пропитки. Поверхность биметаллических катализаторов

На основании данных физико-химических методов анализа, были предложены реакции, которые протекают в процессе синтеза катализаторов на каждой стадии приготовления. В процессе получения катализатора PdBi на стадии совместной пропитки носителя γ-Al₂O₃ уксуснокислым раствором предшественников Pd(acac)₂ и Bi(ac)₃ происходило 2 механизма адсорбции. Помимо неспецифической физической адсорбции наблюдалась хемосорбция ацетилацетоната за счет реакции с координационно ненасыщенными площадками носителя по механизму [177], приводящему к образованию

поверхностных соединений ацетилацетона с алюминием типа $[Al(acac)_x]_s^{(x-3)+}$ и поверхностно адсорбированного палладия с зарядом Pd^{2+} (уравнение 3.1).

$$Pd(acac)_2 + (Al^{3+})_s \rightarrow [Al(acac)_2]^+_s + (Pd^{2+})_s.$$
 (3.1)

Также гидроксильные группы носителя γ -Al₂O₃, являясь основными центрами, участвуют в распаде поверхностных ацетилацетонатных групп – *асас* посредством обмена двух атомов водорода от адсорбированных на поверхности носителя гидроксильных анионов на металлоорганическую молекулу, в результате чего образуется ацетилацетон, согласно уравнению 3.2 [177, 178].

$$2(OH)_{s} + Pd(acac)_{2} \rightarrow (O_{s})_{2}Pd + 2Hacac.$$
(3.2)

Эти механизмы были предложены для реакции взаимодействия раствора предшественника $Pd(acac)_2$ с поверхностью носителя γ - Al_2O_3 . Взаимодействие раствора ацетата висмута с поверхностью γ - Al_2O_3 протекало по схожему механизму с образованием поверхностно адсорбированного ацетата алюминия и висмута по уравнению 3.3:

$$Bi(ac)_{3} + (Al^{3+})_{s} → [Al(ac)_{3}]_{s} + (Bi^{3+})_{s}.$$
(3.3)

При термической обработке катализатора в потоке аргона (500°С) происходило разложение адсорбированного поверхностью носителя комплекса с образованием ацетата, ацетона и хемосорбированного кислорода на поверхности алюминия [Al-O]_s, согласно реакциям 3.4-3.6 [177, 178]:

$$[\operatorname{Al}(\operatorname{acac})_2]^+_{s} \to [\operatorname{Al}(\operatorname{Oac})_2]^+_{s} + 2\operatorname{CH}_3 \operatorname{-CO-CH}_3, \qquad (3.4)$$

$$[\operatorname{Al}(\operatorname{Oac})_2]^+_{s} \to \operatorname{CH}_3 \operatorname{-CO-CH}_3 + \operatorname{CO}_2 + [\operatorname{Al-O}]_s, \tag{3.5}$$

$$[Al(acac)_3]_s \rightarrow CH_3 - CO - CH_3 + CO_2 + [Al - O]_s.$$
(3.6)

На втором этапе отжига катализатора в потоке кислорода (350°С) происходило окисление ацетона и поверхности металлов с образованием и хемосорбированных частиц оксидов металлов (PdO)_s и (Bi₂O₃)_s, двуокиси углерода и воды (уравнения 3.7-3.9):

$$(\mathrm{Pd}^{2+})_{\mathrm{s}} + \mathrm{O}_2 \to (\mathrm{PdO})_{\mathrm{s}},\tag{3.7}$$

$$(\text{Bi}^{3+})_{s} + \text{O}_{2} \rightarrow (\text{Bi}_{2}\text{O}_{3})_{s},$$
 (3.8)

$$CH_3-CO-CH_3 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O.$$
(3.9)

На третьем этапе термообработки катализатора в потоке водорода протекала реакция восстановления окисленных оксидов PdO и Bi_2O_3 , адсорбированных на поверхности носителя, до Pd⁰ и Bi^0 , согласно реакциям 3.10, 3.11:

$$(PdO)_{s} + H_{2} \rightarrow (Pd^{0})_{s} + H_{2}O,$$
 (3.10)

$$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{\text{s}} + \text{H}_2 \rightarrow (\text{Bi}^0)_{\text{s}} + \text{H}_2\text{O}.$$
 (3.11)

В процессе приготовления катализатора Pd→Bi на стадии пропитки носителя раствором предшественника Pd(acac)₂ протекали те же реакции, что и для катализатора PdBi (уравнения 1, 4, 5). Для стадии пропитки носителя подкисленным раствором Bi(NO₃)₃ был предложен механизм взаимодействия, при котором происходило образование поверхностного соединения нитрата с алюминием и висмута:

Далее на стадии отжига катализатора (500 °C) в потоке аргона происходило разложение поверхностного ацетилацетонатного комплекса (уравнения 3.3 и 3.4) и нитрата алюминия согласно уравнению 3.13:

$$[Al(NO_3)_3]_s \rightarrow [Al-O]_s + NO_2 + O_2. \tag{3.13}$$

При дальнейших окислительно-восстановительных температурных обработках катализатора протекали реакции по уравнениям 3.7, 3.8, 3.10, 3.11. Схематично процессы взаимодействия предшественников с поверхностью носителя, а также образования частиц на каждой стадии термической обработки порошков катализаторов представлены на рисунке 3.15.

На основании данных элементного картирования и исследования поверхности катализаторов PdBi/Al₂O₃, Pd→Bi/Al₂O₃ методами РФЭС и TПВ был предложен механизм формирования частиц Pd и PdBi на поверхности носителя (рисунок 3.13).



Рисунок 3.13 – Механизм формирования частиц на поверхности носителя: (a) PdBi/Al₂O₃, (б) Pd→Bi/Al₂O₃

В процессе приготовления катализатора методом совместной пропитки образуются мелкие частицы палладия, висмута, а также более крупные частицы PdBi, находящиеся во взаимодействии (рисунок 3.12 а). Приготовление катализатора путем последовательной пропитки (рисунок 3.12 б) сначала предшественником палладия, а затем предшественником висмута приводит к формированию частиц Pd, покрытых адатомами и слоями висмута. Также образуется некоторое количество монометаллических частиц Pd и Bi.

3.5 Исследования каталитических свойств Pd-Bi катализаторов, полученных методами совместной и последовательной пропитки

Катализаторы PdBi/Al₂O₃, Pd→Bi/Al₂O₃ были испытаны в реакции глюконат при окисления глюкозы В натрия различных мольных соотношениях «глюкоза: палладий». Отношения n(глюкоза)/n(Pd) ДЛЯ катализатора PdBi/Al₂O₃ составляли 1:284, 1:900, 1:1800, 1:2600. Для катализатора $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$ были выбраны следующие отношения n (глюкоза) / n (Pd): 1:286, 1:800, 1:1700, 1:2900. В таблице 3.8 представлены данные о конверсии глюкозы (X), селективности по глюконату натрия (S), выходе глюконата натрия (Y), константах скоростей (k) и начальных скоростях реакции (W_0) в времени реакции (110 течение всего минут) на синтезированных катализаторах при различных соотношениях

94

n(глюкоза)/n(Pd). Монометаллический образец Pd/Al₂O₃ был испытан в реакции окисления глюкозы при [Glu]:[Pd] = 2600 в качестве образца сравнения.

Таблица 3.8 – Результаты каталитического эксперимента окисления глюкозы в глюконат натрия в присутствии Pd/Al₂O₃, PdBi/Al₂O₃ и Pd→Bi/Al₂O₃

Образец	n(Glu)/n(Pd)	X _{Glu} ,%	S _{GluNa} ,%	Y _{GluNa} ,%	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	$W_0 \cdot 10^5$,
	(РФлА)					моль/(л·с)
Pd	2600:1	36,7	90,6	33,3	11,2	6,7
PdBi	284:1	100	83,0	83,0	17,8	10,7
	900:1	100	95,5	95,5	6,8	4,1
	1800:1	95,2	81,1	77,2	22,3	13,4
	2600:1	83,7	> 99,0	83,6	17,1	10,3
Pd→Bi	286:1	100	65,0	65,0	22,3	13,4
	800:1	100	84,2	84,2	23,0	13,8
	1700:1	100	84,1	84,1	23,2	13,9
	2900:1	63,7	97,0	61,8	18,5	11,1

Реакционные условия: T = 60 °C, pH 9, $C_{Glu} = 0.6$ моль/л

Кинетическая зависимость превращения глюкозы во времени в присутствии катализаторов показана на рисунке 3.14.



Рисунок 3.14 –Зависимость конверсии глюкозы (X) от времени (t) в присутствии катализатора (a) PdBi/Al₂O₃ и (б) Pd→Bi/Al₂O₃ при различных атомных соотношениях

Во время каталитического окисления, помимо глюкозы и натриевой соли глюконовой кислоты, были идентифицированы такие соединения, как фруктоза и глюкаровая кислота. Наибольшие значения выхода целевого продукта и селективности по глюконату натрия были достигнуты в

присутствии катализатора, приготовленного комбинированной пропиткой PdBi/Al₂O₃, при молярном соотношении «глюкоза: катализатор» = 5000:1. При заданном молярном соотношении в присутствии катализатора PdBi/Al₂O₃ достигается более высокая конверсия глюкозы (83,7%) по сравнению с Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃ (67,3%). При неполном превращении глюкозы единственным побочным продуктом является фруктоза. Монометаллический образец Pd/Al₂O₃ демонстрирует самую низкую конверсию (36,7%) по сравнению со всеми образцами. Селективность по целевому продукту составляет 90,6%.

После каталитических испытаний поверхность катализаторов была исследована с помощью метода РФЭС. Можно отметить, что энергии связи в РФЭ-спектрах поверхности катализатора не изменились (таблица 3.9).

Образец	E (Pd 3d _{5/2}), <i>э</i> B	Доля фаз Pd,%	Е (Bi 4f _{7/2}), эВ	Доля фаз Ві,%
PdBi	Pd ⁰ 334,7	60	Bi ⁰ 156,9	57,1
	Pd(II) _{ads} 336,5	40	Bi ₂ O ₃ 159,0	42,9
Pd→Bi	Pd ⁰ 334,6	40	Bi ⁰ 156,9	47,8
	Pd(II) _{ads} 335,8	60	Bi ₂ O ₃ 158,8	52,2

Таблица 3.9 – Данные РФЭС после каталитических испытаний

В случае катализатора PdBi/Al₂O₃ соотношение металлической Pd⁰ и адсорбированной оксидной Pd(II)_{ads} фаз сохранялось. Однако, несмотря на высокую селективность процесса для катализатора Pd→Bi/Al₂O₃ при мольном соотношении 1:5000, в рентгеновских фотоэлектронных спектрах наблюдается преобладание оксидных фаз Pd(II) и Bi(III) (более 50%). Это связано с тем, что при приготовлении катализатора совместной пропиткой образуются биметаллические структуры, в которых висмут менее окислен по $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$. сравнению образцом катализатора Висмут c В биметаллической частице PdBi улучшает свойства катализатора, предотвращая окисление активного компонента и обеспечивая высокие значения выхода целевого продукта и селективности. В случае катализатора Pd→Bi/Al₂O₃ висмут вводится последовательно к палладию, при этом формирование биметаллической частицы затруднительно, и взаимодействие между частицами палладия и висмута является слабым (рисунок 3.15). Частицы висмута, полностью располагаясь на поверхности катализатора, окисляются, прежде чем будут испытаны в каталитическом процессе. Такая способность висмута образовывать оксидные формы связана с его более высоким сродством к кислороду по сравнению с палладием [80]. Таким образом, в образце Pd—Bi/Al₂O₃ окисленные висмутовые частицы не защищают поверхность палладиевых частиц от окислительного отравления и приводят к формированию фазы оксида палладия Pd(II).



Рисунок 3.15 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности образцов катализаторов после каталитических испытаний (a) PdBi/Al₂O₃, (б) PdBi/Al₂O₃

Степень зауглероженности и элементный состав поверхности катализаторов, исследованные методом РФЭС, представлены в таблице 3.10.

Образец	Рd, ат.%	Ві, ат.%	[Pd] : [Bi]	С, ат.%	Аl, ат.%	О, ат.%
PdBi	0.34	0.30	0.87	0.25	44.51	45.51
до катализа	0,34	0,39	0,87	9,25	44,51	45,51
PdBi	0.17	0.18	0.04	11.22	28 77	40.65
после катализа	0,17	0,18	0,94	11,23	36,77	49,03
Pd→Bi	0.42	0.43	0.08	20.75	26.40	42.00
до катализа	0,42	0,43	0,98	20,75	30,40	42,00
Pd→Bi	0.05	0.14	0.36	41.53	23.06	34 31
после катализа	0,05	0,14	0,50	41,55	25,90	54,51

Таблица 3.10 – Относительное элементное содержание поверхности катализаторов PdBi/Al₂O₃ и Pd→Bi/Al₂O₃ до и после катализа

Соотношение Pd/Bi для катализатора PdBi/Al₂O₃ до и после катализа остается приблизительно равным ~0,9, в то время как для образца Pd→Bi/Al₂O₃ после каталитического испытания наблюдается снижение соотношения Pd/Bi с 0,98 до 0,36, то есть почти в три раза, что может свидетельствовать о потерях металлов в ходе каталитического процесса вследствие слабого взаимодействия между частицами палладия и висмута. С другой стороны, в случае катализатора, полученного методом совместной пропитки, PdBi/Al₂O₃ в процессе жидкофазного окисления не происходит значительного зауглероживания активной a образец поверхности, $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$ демонстрирует повышение содержания углерода на каталитической поверхности в 2 раза. Вероятно, это связано с тем, что образование структуры сплава в частицах катализатора PdBi/Al₂O₃ защищает поверхность от зауглероживания. Слабое взаимодействие между частицами палладия и висмута в случае катализатора Pd→Bi/Al₂O₃ приводит к разрыву связи «висмут-палладий» и «металл-носитель» и дальнейшему вымыванию металлов с поверхности образца с последующей адсорбцией углерода. Следовательно, катализатор PdBi/Al₂O₃ является более стабильным в реакции окисления глюкозы по сравнению с Pd->Bi/Al₂O₃, и метод совместной уксуснокислого раствора металлорганических пропитки носителя ИЗ предшественников можно рекомендовать для получения биметаллических катализаторов.

3.6. Заключение по главе 3

1.Синтезированы палладий-висмутовые катализаторы из растворов металлоорганических предшественников $Pd(acac)_2$ и $Bi(ac)_3$ методами совместной (PdBi/Al₂O₃) или последовательной (Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃) пропитки с последующей трехстадийной термической обработкой в атмосферах аргона, кислорода и водорода. Установлено формирование 3 типов активных биметаллических частиц: 1) биметаллические, с различным соотношением Pd/Bi со структурой сплава (для катализаторов PdBi/Al₂O₃ и Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃); 2) монометаллические частицы палладия (для катализаторов Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃, PdBi/Al₂O₃); 3) частицы палладия, покрытые атомами висмута (для катализатора Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃)

2. Выявлено влияние способа получения катализаторов на размер, элементный состав, соотношение Me^{0}/Me^{x+} в частицах и локализацию биметаллических частиц на поверхности носителя. Показано, что совместное нанесение активного компонента на Al_2O_3 приводит к формированию более крупных биметаллических частиц катализатора Pd-Bi (0,5-16 нм) по сравнению с катализатором (2-9 нм), полученным последовательным нанесением.

3. Исследованы процессы формирования частиц и предложена схема процессов, протекающих на стадии синтеза катализаторов: 1) обменное взаимодействие между предшественниками Pd(acac)₂, Bi(ac)₃, Bi(NO₃)₃ и оксидом алюминия с образованием поверхностного ацетилацетоната [Al(acac)_x]_s^{(x-3)+}, [Al(ac)₃]_s и [Al(NO₃)₃]_s. 2) диссоциация комплексного соединения [Al(acac)_x]_s^{(x-3)+} с образованием ацетатного комплекса алюминия [Al(Oac)₂]⁺_s, который разлагается до оксида алюминия [Al-O]_s и ацетона с последующим удалением в виде CO₂ на стадии обработки кислородом (350 °C); 3) разложение соединений [Al(ac)₃]_s и [Al(NO₃)₃]_s с образованием [Al-O]_s и газообразных продуктов. 4) формирование оксидных состояний палладия и висмута, образованные в окислительной атмосфере; 5) восстановление оксидных состояний до металлических форм Pd⁰ и Bi⁰ в присутствии водородсодержащей среды (500 °C).

4. При совместном нанесении активной фазы на Al_2O_3 формируются PdBi частицы, которые содержат 50% Me⁰ и 50% Me^{x+}. Для катализатора Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃ характерно преобладание металлической формы палладия и окисленного состояния висмута (Pd⁰ – 73,1%, Pd(II)_{ads} – 26,9%; Bi(III) – 82,9%, Bi⁰ – 17,1%) в частицах, что обусловлено последовательным введением висмута к палладию и высоким сродством висмута к кислороду.

5. Сдвиг линий Pd $3d_{5/2}$ в область меньших энергий связи и Bi $4f_{7/2}$ – в сторону более высоких энергий связи в спектрах PФЭС биметаллических катализаторов PdBi/Al₂O₃ и Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃ позволяет сделать заключение об электронном взаимодействии между палладием и висмутом.

6. Формирование сплавов в обоих биметаллических катализаторах подтверждается появлением в профилях ТПВ пиков восстановления смешанных оксидных форм Pd_xBi_yO при 131 °C (PdBi/Al₂O₃) и 154 °C (Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃), не характерных для монометаллических образцов Pd/Al₂O₃ и Bi/Al₂O₃, и отсутствием пиков восстановления Bi₂O₃.

7. Образцы PdBi/Al₂O₃ и Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃ были испытаны в жидкофазном процессе окисления глюкозы. Катализатор PdBi/Al₂O₃ продемонстрировал более высокие значения конверсии глюкозы (83,7%) по сравнению с Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃ (63,7%) при сохранении высокой селективности по глюконату натрия > 97,0% вследствие преобладания состояния Bi(III) в форме Bi₂O₃ на поверхности образца Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃ и, соответственно, снижения промотирующего действия Bi для Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃.

8. Соотношение фаз Me^0/Me_xO_y для палладия и висмута на поверхности катализатора $PdBi/Al_2O_3$ после каталитических тестов остается постоянным и не происходит зауглероживание поверхности более 2 ат. %. Поверхность $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$ после катализа характеризуется преобладанием окисленных состояний палладия (60% PdO и 40% Pd⁰) и висмута (52,2% Bi₂O₃ и 47,8%

Bi⁰), значительным зауглероживанием (41,5 ат. % от общего элементного состава поверхности).

9. Анализ всех данных позволил сделать заключение, что из двух рассмотренных методов предпочтительным способом синтеза катализаторов является совместное нанесение металлов на поверхности оксида алюминия из уксуснокислых растворов предшественников Pd(acac)₂ и Bi(ac)₃.

Глава 4. Синтез и исследование катализаторов Pdx:Biy/Al₂O₃ различного состава в реакции окисления глюкозы

Каталитическая активность И стабильность катализаторов в жидкофазных процессах имеют зависимость от состава биметаллического катализатора. В данной главе рассмотрено влияние количества вводимого модификатора (висмута) на морфологию частиц состава Pd3:Bi1/Al₂O₃, $Pd5:Bi2/Al_2O_3$, $Pd2:Bi1/Al_2O_3$, $Pd1:Bi1/Al_2O_3$ $Pd1:Bi2/Al_2O_3$, их каталитическую активность и стабильность в реакции окисления глюкозы. Для изучения процесса формирования биметаллических Pd-Bi нанокластеров были привлечены на атомарном уровне теоретические расчеты, базирующиеся на теории функционала плотности и реализованные в эволюционном алгоритеме «USPEX».

4.1 Физико-химические характеристики поверхности катализаторов Pdx:Biy/Al₂O₃

 $Pd3:Bi1/Al_2O_3$, $Pd5:Bi2/Al_2O_3$. Образцы катализаторов состава Pd2:Bi1/Al₂O₃, Pd1:Bi1/Al₂O₃, Pd1:Bi2/Al₂O₃ готовили методом совместной диффузионной пропитки по оригинальной методике, представленной в главе 3. Для свежеприготовленных катализаторов удельная поверхность уменьшилась на 34 – 47 м²/г по сравнению с исходной удельной поверхностью носителя. Наблюдалось снижение общего объема пор для всех образцов катализаторов на 0.08 - 0.10 см³/г. Текстурные характеристики приготовленных образцов практически идентичны. Самая низкая площады удельной поверхности, объем пор и размер пор относятся к образцу с наиболее высоким содержанием висмута Pd1:Bi2/Al₂O₃. В таблице 4.1 приведены точные значения параметров текстуры поверхности каталитических систем.

Таблица 4.1 – Текстурные характеристики полученных образцов катализаторов Pdx:Biy/Al₂O₃

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный	Средний размер
		объем пор,	пор, нм
		см ³ /г	
Al ₂ O ₃	174	0,35	8,1
Pd3:Bi1	135	0,26	7,8
Pd5:Bi2	137	0,26	7,7
Pd2:Bi1	131	0,26	7,8
Pd1:Bi1	133	0,27	8,1
Pd1:Bi2	129	0,25	7,7

В таблице 4.2 представлено процентное содержание Pd и Bi для всех подготовленных образцов, измеренных с помощью PФлA. Значения атомного отношения Pd:Bi, полученные по данным PФлA, для Pd3:Bi1/Al₂O₃ и Pd5:Bi2/Al₂O₃ немного ниже необходимого значения, но в целом фактические атомные отношения близки к теоретически заложенным в ходе синтеза.

Таблица 4.2 – Содержание палладия и висмута в полученных образцах катализаторов Pdx:Biy/Al₂O₃

Образец	Содержание Pd,	Содержание Ві,	Атомное соотношение Pd/Bi
	масс.%	масс.%	
Pd/Al ₂ O ₃	1,3	-	-
Bi/Al ₂ O ₃	-	2,0	-
Pd3:Bi1/Al ₂ O ₃	3,5	2,4	2,9
Pd5:Bi2/Al ₂ O ₃	2,8	2,3	2,4
Pd2:Bi1/Al ₂ O ₃	2,5	2,3	2,1
Pd1:Bi1/Al ₂ O ₃	2,3	4,3	1,0
Pd1:Bi2/Al ₂ O ₃	1,1	3,9	0,6

Поверхность катализаторов исследовали с помощью ПЭМ. Микрофотографии ПЭМ представлены на рисунках 4.1, 4.2; гистограммы распределения частиц по размерам показаны на рисунке 4.3. Образец Pd/Al₂O₃, описанный в главе 3, демонстрирует относительно равномерное распределение металлических частиц, по форме близких к сферическим, на поверхности носителя, степень агрегации частиц мала и их размер в интервале от 1 до 8 нм (рисунок 4.1a) со средним и варьировался медианным диаметром приблизительно 4 нм. Аналогичные характеристики получены для образца с наиболее высоким содержанием палладия Pd3:Bi1 (рисунок 4.16). Дальнейшее увеличение содержания Ві в биметаллических катализаторах приводит к возрастанию медианного и среднего диаметра (до 11 и 14 нм, соответственно), неравномерному распределению частиц по поверхности носителя И увеличению вклада крупных агрегатов, достигающих 45 нм в случае Pd1:Bi1 и Pd1:Bi2 (рисунки 4.1д, 4.1е). Рассматриваемое явление связано с тем, что температура плавления висмута составляет 271 °C [149], и добавление значительного количества висмута может приводить к спеканию частиц при высоких температурах (350 – 500) °С) во время термической обработки образца в различных газовых средах.



Рисунок 4.1 – ПЭМ-изображения образцов Pd/Al₂O₃ (a), Pd3:Bi1/Al₂O₃ (б), Pd5:Bi2/Al₂O₃ (в), Pd2:Bi1/Al₂O₃ (г), Pd1:Bi1/Al₂O₃ (д), Pd1:Bi2/Al₂O₃ (е)

ПЭМ-изображения для монометаллического Bi/Al₂O₃ демонстрируют агломераты крупных частиц размером 170-450 нм (рисунок 4.2).



Рисунок 4.2 - ПЭМ-изображение крупных частиц висмута в образце Bi/Al₂O₃

Отличительной особенностью морфологии частиц размером 30 – 45 нм является то, что их форма отличается от сферической и напоминает кубооктаэдры. Такая форма наночастиц свидетельствует об их образовании из мельчайших частиц при спекании расплавленного висмута с палладием при условии, что скорости кристаллизации и роста зародышей сопоставимы. Несмотря на вклад этих крупных частиц, максимум на гистограмме распределения остается ниже 10 нм (рисунок 4.3) [179].



Рисунок 4.3 – Гистограммы распределения частиц по размерам для образцов Pd/Al₂O₃ (a), Pd3:Bi1/Al₂O₃ (б), Pd5:Bi2/Al₂O₃ (в), Pd2:Bi1/Al₂O₃ (г), Pd1:Bi1/Al₂O₃ (д), Pd1:Bi2/Al₂O₃ (е)

Для исследования физико-химических характеристик поверхности моно- и биметаллических образцов использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) (рисунок 4.4). Деконволюция пиков была выполнена для интерпретации РФЭС-профилей. РФЭС-диаграммы для Pd/Al₂O₃ состоят из двух пиков, относящихся к состояниям Pd 3d_{3/2} и Pd 3d_{5/2} с энергией связи 340,7 и 335,2 эВ, соответственно.



Рисунок 4.4 - Рентгеновские фотоэлектронные спектры моно- и биметаллических катализаторов для уровней Pd 3d (a) и Bi 4f (б)

В профиле РФЭС для уровня электронов Pd $3d_{5/2}$ обнаруживаются линии при 335,5 эВ и 336,4 эВ, отвечающие состоянию Pd⁰ и Pd(II)_{ads}, соответственно (таблица 4.3) [180, 181]. РФЭ-спектр монометаллического образца Bi/Al₂O₃ для остовного уровня Bi $4f_{7/2}$ состоит из двух пиков, относящихся к состояниям Bi⁰ и Bi(III)_{ads} с энергиями связи 156,8 и 158,0 эВ, соответственно [182, 183]. Присутствие окисленных фаз связано с сильной адсорбцией палладия и висмута поверхностью оксида алюминия во время синтеза [184].

Таблица 4.3 – Энергии связи для остовных уровней Pd3d_{5/2} и Bi 4f_{7/2} для образцов катализаторов Pdx:Biy/Al₂O₃

Образец	Положение пика остовного		Положение пика остовного уровня Ві		
	уровня Pd 3d _{5/2} , эВ		4t _{7/2} , эB		
	Pd^0	Pd(II) _{ads}	${ m Bi}^0$	Bi(III) _{ads}	Bi(III)
Pd	335,2	336,4		-	
Bi	-		156,8	158,0	-
Pd3:Bi1	334,6	336,0	156,5	158,2	-
Pd5:Bi2	334,5	336,3	156,6	-	158,7
Pd2:Bi1	334,6	336,1	157,1	158,4	-
Pd1:Bi1	334,4	336,2	157,1	158,3	-
Pd1:Bi2	334,4	336,2	-	157,6	158,7

РФЭ-спектр для Pd5:Bi2 демонстрирует сдвиги пиков для уровней Pd $3d_{5/2}$ и Bi $4f_{7/2}$. Пики, ранее приписываемые валентным состояниям Pd⁰ и Pd(II)_{ads}, имеют энергию связи 334,5 эВ и 336,3 эВ, соответственно. Пики, связанные с валентными состояниями Bi⁰ и Bi(III)_{ads}, расположены при 156,6 эВ и 158,7 эВ соответственно. Пик для состояний Pd(II) и Bi⁰ изменяет свое положение незначительно (0,1 и 0,2 эВ, соответственно), в то время как сдвиг положения для пиков Pd⁰ и Bi(III)_{ads} значительно больше (0,7 эВ). Можно предположить, что имеет место перенос электрона на Pd⁰ от висмута или палладия, связанного с адсорбированным кислородом от оксида алюминия [162]. Этот перенос, вероятно, связан с сильным взаимодействием между металлами, возникающим на стадии термообработки [99, 172]. Возможно, что в этом случае Bi_{ads}(III) с адсорбированным кислородом подвергается

полному окислению с образованием фазы Bi(III). В РФЭС-профиле образца Pd3:Bi1 не наблюдается заметных сдвигов положения пиков для остовного уровня Bi $4f_{7/2}$. Однако, на состояние палладия может оказывать влияние присутствие висмута, что приводит к смещению пиков Pd⁰ и Pd(II)_{ads} на 0,6 и 0,4 эB, соответственно, но содержания висмута недостаточно для смещения пика с энергией связи, характерной для Bi⁰.

Для образца Pd1:Bi2 значительное смещение пика отмечено для состояний Pd⁰, Bi⁰ и Bi(III). Как и в случае образца Pd5:Bi2, пик, приписываемый адсорбированной форме висмута Bi(III)_{ads}, смещается относительно эталона в сторону большей энергии связи, соответствующей 158,7 эВ, что, вероятно, указывает на образование полностью окисленной фазы Bi (III). Также происходит сдвиг положения пика, связанного с нульвалентным состоянием висмута Bi^0 . Таким образом, $Bi(III)_{ads}$ и Bi^0 ответствены за перенос электрона на Pd⁰. В РФЭС-паттерне образца Pd1:Bi2 присутствует существенный сдвиг (0,4 эВ) как положения пика Bi(III)_{ads}, так и максимума Bi⁰ образца относительно эталонного значения Bi/Al₂O₃. Более высокое сродство висмута к кислороду и его формирование вокруг палладиевого ядра создают подходящие условия для адсорбции висмутом большинства атомов кислорода. Предположительно, Bi⁰ не окисляется до Bi(III) полностью, но имеет промежуточную степень окисления, характерную для сплавов. Такая же тенденция наблюдается для образцов Pd2:Bi1 и Pd1:Bi1, нанесенных на Al_2O_3 .

В то же время наблюдается отрицательный сдвиг пиков среди образцов Pdx:Biy/Al₂O₃ с увеличением размера частиц - 334,6 эВ, 334,5 эВ и 334,4 эВ для образцов катализаторов Pd3:Bi1, Pd5:Bi2 и Pd1:Bi2, соответственно). Частицы более крупного размера содержат значительно большее количество атомов и, следовательно, будут обладать более сильным экранирующим эффектом и, соответственно, более низкой энергией связи [185]. Аналогичная тенденция наблюдалась для систем на основе Pd-Pt, нанесенных на пемзу, и для пленок Pd, нанесенных на Au [186, 187].

4.2 Теоретическое моделирование структуры биметаллических частиц Pdx:Biy различного состава и исследование их в реакции окисления глюкозы

Экспериментальные информацию методы дают ценную 0 каталитических характеристиках наночастиц, но мало информации об их структуре. Такие знания важны для понимания химии каталитических процессов на атомистическом уровне и могут предсказать поведение катализаторов Pdx:Biy/Al₂O₃ различного стехиометрического состава в реакции окисления глюкозы. С другой стороны, отсутствуют и теоретические исследования по этой теме. Одним из наиболее перспективных методов теоретического предсказания каталитически активных нанокристаллических структур является эволюционный алгоритм, осуществленный в программной системе USPEX [138, 188, 189]. В его основе заложено сходство с процессом являющимся движущей естественного отбора, силой биологической эволюнии. Рабочая алгоритма схема состоит ИЗ следующих последовательных действий:

1. Сначала генерируется первое поколение случайных структур. Для каждой из структур наблюдается релаксация атомов к наиболее близкому положению равновесия.

2. Термодинамически неустойчивые обладающие структуры, наибольшей энергией, исключаются из дальнейшего анализа, а остальные В образовании дальнейшего участвуют поколения структур. Это осуществляется с помощью различных эволюционных операторов случайной генерации структур, наследования, атомных перестановок, мутаций

3. Для полученных структур производится релаксация атомов к ближайшим положениям равновесия.

4. Операция циклически повторяется до тех пор, пока не будет образована структура с наименьшей энергией, которая останется неизменной в определенном количестве поколений.


Блок-схема процесса генерации наноструктур представлена на рисунке 4.5.

Рисунок 4.5 – Блок-схема рабочего процесса эволюционного алгоритма USPEX

Этот вариант алгоритма хорошо работает в случае образования отдельных или простых нанокластеров. Однако в реальных условиях лабораторного или промышленного получения каталитических систем наблюдается более сложная картина. При синтезе происходит формирование не одной частицы, а целого ансамбля наночастиц, различающихся по структурной морфологии, элементному составу и размерам кластера. Чтобы моделировать свойства большой совокупности частиц, необходимо проанализировать структуру и свойства целого ряда родственных кластеров с различным размером и химическим составом. Последовательный расчет

структур кластеров различных ДЛЯ составов является долгим И ресурсозатратным процессом. Поэтому В данном диссертационном исследовании будет использован метод расчета, разработанный Лепёшкиным и его коллегами [139, 140].

Сущность данного подхода состоит в том, что один расчет объединяет эволюционный поиск сразу всех структур с заданным диапазоном составов. То есть осуществляется поиск наименьшего энергетического состояния для структур рассматриваемого семейства. Метод учитывает возможность формирования структурных мотивов в качестве ядра для кластеров с близким Поскольку обеспечивает обмен составом. алгоритм структурной информацией между кластерами родственного ряда, то это позволяет значительно быстрее обнаружить область конфигурационного пространства, где присутствуют глобальные минимумы энергий кластеров. Данный способ поиска структур с энергетическим минимумом, внедренный в программный комплекс USPEX, позволяет сократить время расчета семейства кластеров в десятки раз по сравнению с последовательным расчетом всех родственных кластеров [139].

Стоит отметить, что большинство исследований используют упрощения или заведомо известные предположения о структуре, а также модельные потенциалы с дальнейшей оптимизацией лучших рассчитанных структур с помощью первопринципных методов. В данном исследовании все расчеты полной энергии кластерной системы и сил, действующих на атомы, в процессе действия эволюционного алгоритма произведены в рамках теории функционала плотности, что существенно повышает надежность получаемых результатов.

При исследовании структур наночастиц Pd_mBi_n были взяты составы со стехиометрическим составом m ≤ 20 , n ≤ 15 . Максимальное количество атомов определялось с учетом имеющихся ограничений во временных ресурсах. Вся область из 335 составов была разбита на «шахматные» диапазоны 5x5, что позволило провести расчет на нескольких

были суперкомпьютерах. Вычислительные узлы выделены на суперкомпьютерах «Arkuda» и «Oleg» Сколковского института науки и технологий, а также «Cyberia» Национального исследовательского Томского государственного университета. В первом поколении каждого расчета имелось 100 – 400 структур в зависимости от состава кластера, в дальнейших поколениях количество структур было в 1,5 раза меньше. Отбор лучших структур осуществлялся при условии сохранения глобального минимума на протяжении хотя бы 30 поколений. Для расчета энергии структур-кандидатов проводилась локальная структурная оптимизация (релаксация) в рамках подхода PAW-PBE теории функционала плотности, выполненного в пакете прикладных программ VASP [190, 191]. Базис определялся из условия энергии обрезания набора плоских волн в 450 эВ, расстояния между периодическими изображениями кластеров составляли не менее 12 Å, при этом взаимодействием между репликами можно пренебречь из-за его крайне малого влияния.

Одним из центральных вопросов, рассматриваемых в настоящем исследовании, является влияние соотношения Pd:Bi в наночастицах Pd_mBi_n на их структуру и, как следствие, каталитические свойства. Для этого был выбран диапазон, который с одной стороны определяется объективными ограничениями в доступных вычислительных ресурсах, а с другой включает в себя соотношения из фазовой диаграммы Pd-Bi. Рисунок 4.6 демонстрирует структуры, в которых соотношения Pd:Bi точно или приблизительно соответствуют устойчивым составам на фазовой диаграмме системы Pd—Bi. В первую очередь видно, что представленные конфигурации не имеют ничего общего С соответствующими объемными кристаллическими структурами. Две из них (Pd₉Bi₉ и Pd₁₆Bi₈) представляют собой искаженные фрагменты объемно- и гранецентрированных решеток. Другие две структуры (Pd₁₂Bi₅ и Pd₁₅Bi₅) основаны на икосаэдрах Pd_{13-x}Bi_x. Именно эти два структурных мотива лежат в основе большинства стабильных структур. Кроме того, наблюдается важная для катализа структурная особенность – при увеличении доли висмута, структура частиц сначала имеет морфологию «crown-jewel», т. е. атомы висмута занимают «выступающие» позиции на поверхности, образуя связи только с палладием, затем переходят к морфологии «ядро-оболочка» [192].



Рисунок 4.6 – Стабильные структуры кластеров Pd_mBi_n с соотношениями Pd:Bi, соответствующими стабильным составам на фазовой диаграмме (1:2, 1:1, 2:1, 5:2, 3:1)

Поскольку наночастицы всегда термодинамически нестабильны и склонны к агрегации, то могут применяться различные критерии относительной или локальной стабильности. Наиболее широко используются положительные значения минимальной конечной разности второго порядка, которые определяются по уравнению 4.1:

$$\Delta_{\min}^2(m,n) = \min\{\Delta_{\mathrm{Pd}}^2(m,n), \Delta_{\mathrm{Bi}}^2(m,n)\}, \, \mathsf{гдe}$$
(4.1)

$$\Delta_{\mathrm{Pd}}^2(m,n) = E(\mathrm{Pd}_{m+1}\mathrm{Bi}_n) + E(\mathrm{Pd}_{m-1}\mathrm{Bi}_n) - 2E(\mathrm{Pd}_m\mathrm{Bi}_n), \qquad (4.2)$$

и то же самое для $\Delta_{\text{Bi}}^2(m,n)$. Таким образом, кластер считается стабильным или «магическим», если $\Delta_{\min}^2(m,n) > 0$. Другой важный критерий основан на минимальной энергии диссоциации. Для данного кластера Pd_nBi_m

рассматриваются все возможные диссоциации, и минимальная энергия диссоциации $E_{diss}(m,n)$ используется в качестве степени стабильности. Эти два показателя устойчивости были рассчитаны для всех составов и нанесены на карту в координатах m – n на рисунке 4.7.



Рисунок 4.7 – Карты стабильности в кластерах Pd_mBi_n в соответствии с двумя критериями: (a) Δ²_{min}(m,n) (в эВ) как функция m и n, показывающая сопротивление переносу атома Pd или Bi между двумя идентичными кластерами; (б) энергия диссоциации $E_{diss}(m,n)$, демонстрирующая устойчивость к диссоциации на фрагменты. Кругами отмечены кластеры с постепенно изменяющимся соотношением Pd:Bi.

Диапазоны, закрашенные голубым цветом, отвечают области нестабильности. Отмечены отношения Pd:Bi ИЗ объемной фазовой диаграммы (1:2 - круги, 1:1 - треугольники, 5:2 - звезды и 3:1 - квадраты). В отличие от других систем, изученных ранее этой методикой [139, 140] на карте нету ярко выраженных трендов стабильности. На карте $\Delta^2_{\min}(m,n)$ на (рисунок 4.7 а) присутствует несколько групп «островов стабильности». Примером является область Pd_{9+x}Bi_{2+x} с х от нуля до примерно 7. либо Соответствующие структуры построены с мотивом объемноцентрированной кубической решетки (рисунок 4.8 а), либо из икосаэдра (рисунок 4.8 б). Интересно, что большинство стабильных нанокластеров имеют четное количество атомов Ві, что делает количество электронов во всем кластере четным (если бы количество электронов было нечетным, у нас был бы магнитный кластер с электронной структурой с открытой оболочкой). Во всех случаях атомы Ві всегда находятся на поверхности кластеров и имеют тенденцию образовывать связь с Pd, а не с Ві.



Рисунок 4.8 – Структуры с магических кластеров в районе линии Pd_{9+x}Bi_{2+x} *a*) основанные на кристаллическом мотиве; б) основанные на икосаэдре Pd_xBi_{13-x}; в) структуры, показывающие, что уменьшение количества атомов Bi в палладий-висмутовых нанокластерах имеет тенденцию занимать позиции «jewel», изменяя структуру «core-shell»

Более информативным для исследуемых систем оказался другой критерий стабильности, основанный на минимальной энергии диссоциации. Однако в отличие от других исследований ионно-ковалентных систем видно, что отсутствует корреляция между стабильностью кристаллического и [162, 184]. Для Pd_nBi_m , кластерного составов заданного кластера, рассматриваются все возможные распады на два фрагмента и вычисляются соответствующие энергии реакции. Степень стабильности определяется минимальной из этих энергий, $E_{diss}(m, n)$. Данная величина изображена в виде карты на рисунке 4.7 б. Остановимся более подробно на исследовании зависимости структуры от соотношения Pd:Bi. Чтобы изучить влияние соотношения Pd:Bi на структуру и стабильность, была рассмотрена линия $Pd_{1+3x}Bi_{15-2x}$, проходящую через всю карту энергии диссоциации $E_{diss}(m,n)$ (рисунок 4.7 б). Соответствующие структуры представлены на рисунке 4.4 в. Pd₄Bi₁₃ обозначает переход от кластеров с атомами Bi, не имеющими соседей Pd (PdBi₁₅), к кластерам, в которых все атомы Bi связаны с атомами Pd (Pd₇Bi₁₁). Этот переход сопровождается ростом энергии диссоциации на 3 эВ. В Pd₁₀Bi₉ кластеры превращаются из структуры «ядро-оболочка» в геометрию «crown-jewel», что означает, что все атомы Bi связаны только с поверхностными атомами Pd. При этом кластеры становятся еще более устойчивыми, попадая в область E_{diss} ≈ 6 эВ. Эти наблюдения позволяют сделать ряд выводов. Во-первых, висмут имеет тенденцию образовывать оболочку, что соответствует его более низкой поверхностной энергии по сравнению с палладием и, как правило, более низким координационным числам атомов висмута. Это также можно объяснить наличием неподеленных электронных пар в Bi(III), обращенных наружу. Во-вторых, низкие энергии диссоциации кластеров с высоким содержанием Ві объясняют более высокое выщелачивание металлов в реакционную среду. И, что наиболее важно, промотирование палладия висмутом в меньших атомных количествах по отношению к палладию больше всего способствует реакции, поскольку при более высоком количестве он имеет тенденцию образовывать оболочку, которая блокирует активные палладиевые центры.

Частичные Байдеровские зайряды на атомах палладия и висмута рассчитывались с помощью программы Multiwfn. Анализ частичного заряда Байдера, выполненный на стабильной структуре нанокластеров Pd₁₅Bi₉, показывает, что интерметаллическое взаимодействие приводит к избытку электронной плотности на атомах палладия, создаваемому интерметаллическим переносом электронов, гле палладий имеет элементарный заряд q(Pd) = -0.25, a q(Bi) = +0.41 (рисунок 4.9). Эти расчеты согласуются с данными из анализа РФЭС для остовного уровня Pd 3d_{5/2} в

случае всех образцов катализаторов. Избыток отрицательного заряда должен значительно улучшить каталитические характеристики промотированных висмутом образцов по сравнению с монометаллическим катализатором Pd/Al₂O₃.



Рисунок 4.9 – Стабильный нанокластер Pd₁₅Bi₉ с распределением частичных Байдеровских зарядов (красным цветом обозначены атомы Bi, синим - атомы

Pd, имеющие связь Pd-Bi, сиреневым – атомы Pd со связью Pd-Pd)

В частности, избыточная электронная плотность на палладии должна способствовать адсорбции глюкозы через водород, поскольку он характеризуется частичным положительным зарядом, индуцированным кислородом глюкозы. Адаптированная схема окислительного дегидрирования глюкозы [78] на нанокластерах Pd-Bi представлена на рисунке 4.10.



Рисунок 4.10 – Механизм окислительного дегидрирования глюкозы (адаптировано из [78] для нанокластера состава Pd₁₀Bi₃)

Катализаторы состава Pdx:Biy/Al₂O₃ были исследованы в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту при мольном соотношении [Glu]:[Pd] = 5000:1, pH 9 и температуре 60°C. Продукт получали в виде глюконата натрия. В присутствии образца монометаллического Pd/Al₂O₃ конверсия составляет 29% (таблица 4.4). Низкие значения конверсии глюкозы, вероятно, связаны с тем, что монометаллический палладий дезактивируется при окислении глюкозы за счет проникновения кислорода в верхние слои палладия, что снижает количество активных центров [193]. При содержании висмута 25% от общего атомного содержания металлов (образец Pd3:Bi1/Al₂O₃) конверсия глюкозы увеличивалась почти вдвое - до 56,6%. Возможное объяснение этому было предложено Бессон и коллегами [78]. В ходе реакции висмут принимает избыток кислорода, поступающего в реакционную смесь, образуя оксидную форму Bi_2O_3 , таким образом защищая палладий от окисления. Между тем палладий адсорбирует водород из глюкозы, который затем взаимодействует с кислородом Bi₂O₃, образуя H₂O. После десорбции H₂O активные центры катализатора возвращаются в исходное состояние.

Таблица 4.4 – Каталитические свойства образцов Pdx:Biy/Al₂O₃ в реакции окисления глюкозы.

Образец	X _{Glu} ,%	Y _{GluNa,%}	S _{GluNa,%}	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	W ₀ ·10 ⁵ , моль/(л·с)	TOF, c^{-1}
Pd	29,1	27,1	93,1	8,4	5,0	1,29
Pd3:Bi1	56,6	56,6	> 99,0	14,2	8,6	1,14
Pd5:Bi2	52,2	51,8	> 99,0	13,0	7,8	1,67
Pd2:Bi1	47,5	47,4	99,0	13,4	8,0	2,35
Pd1:Bi1	42,1	42,1	> 99,0	8,6	5,2	1,52
Pd1:Bi2	27,8	27,8	> 99,0	8,1	4,9	1,32

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

Образец Pd5:Bi2 показал аналогичные преобразования по сравнению с образцом Pd3:Bi1. Вероятно, это связано с тем, что атомный состав довольно близок. Дальнейшее увеличение содержания висмута (образцы Pd2:Bi1, Pd1:Bi1 и Pd1:Bi2) приводит к снижению конверсии по сравнению с

образцами Pd3:Bi1 и Pd5:Bi2 (47,5%, 42,1% и 27,8% соответственно). На рисунке 4.11 показан график зависимости превращения глюкозы от времени. Несмотря на различную конверсию глюкозы, для каждого образца были отмечены высокие значения селективности для желаемого продукта (93-99.0%). Единственным побочным продуктом оказалась фруктоза в присутствии образцов Pd, Pd5:Bi2, Pd2:Bi1, который является структурным изомером глюкозы. Соответственно, можно предположить, что именно размер частиц изменяет каталитическую активность. Таким образом, наиболее активными являются частицы диаметром от 4 до 10 нм. Наночастицы такого диаметра присутствуют в образцах Pd3:Bi1, Pd5:Bi2 и Pd2:Bi1, которые продемонстрировали самые высокие значения конверсии глюкозы и выхода глюконата натрия. Наименьшие значения конверсии глюкозы были достигнуты в присутствии образцов Pd1:Bi1 и Pd1:Bi2, порошки которых содержат значительное количество крупных частиц, образовавшихся палладия В результате висмутом спекания с при термообработке (350-500 °C), когда количество загруженного висмута было больше более 50% от общей атомной загрузки металла [99].



Рисунок 4.11 – Конверсия глюкозы в зависимости от времени в присутствии катализаторов различного состава Pdx:Biy/Al₂O₃

Константа скорости, начальная скорость реакции и активность так же закономерно изменяются в зависимости от состава биметаллического катализатора, как и конверсии. Самые высокие значения константы скорости и начальной скорости реакции - $14,2\cdot10^{-5}$ с⁻¹ и 8,6 моль/(л·с), соответственно, наблюдаются для катализатора с меньшим содержанием висмута Pd3:Bi1. Катализатор с наибольшим количеством вводимого висмута продемонстрировал самые низкие значения константы скорости реакции и начальной сторости реакции - $8,1\cdot10^{-5}$ с⁻¹ и $4,9\cdot10^{-5}$ моль/(л·с), сопоставимые с монометаллическим образцом Pd/Al_2O_3 (8,4·10⁻⁵ с⁻¹ и 5,0·10⁻⁵ моль/(л·с)). Таким образом, самой эффективной оказалась биметаллическая система с меньшей загрузкой висмута Pd3:Bi вследствие малого размера частиц, входящих в состав порошка катализатора (4 нм) с узкодисперсным распределением, и оптимального покрытия палладиевого ядра висмутом (предполагаемая морфология – «crown-jewel»), обеспечивающим наличие свободных активных центров в достаточном количестве для адсорбции интермедиата на поверхности катализатора с дальнейшим образованием глюконата натрия.

4.3 Посткаталитическое исследование состояния поверхности катализаторов Px:Biy/Al₂O₃

После каталитических испытаний образцы были исследованы с помощью методов РФлА и РФЭС. Образцы катализатора были выделены из реакционной смеси после каталитических испытаний, промыты дистиллированной водой и высушены при комнатных условиях. Поскольку с помощью РФлА определяют относительное содержание элементов во всей массе кластеров, а методом РФЭС измеряют процентное содержание элементов только в поверхностном слое частицы, то может присутствовать значительная разница в данных, полученных с помощью этих двух методов.

Образец	Содержание Pd,	Содержание Pd, Потери Pd,%		Потери Ві,%
	масс.% ± 5%	$\pm 5\%$	масс.% ± 5%	$\pm 5\%$
Pd3:Bi1	3,3	5,7	2,3	4,2
Pd5:Bi2	2,2	12,0	2,2	4,3
Pd2:Bi1	2,0	28,6	1,6	30,4
Pd1:Bi1	0,6	45,5	2,3	41,0
Pd1:Bi2	0,8	65,2	2,2	48,8

Таблица 4.5 - Содержание палладия и висмута в образцах катализатора Pdx:Biy/Al₂O₃ после каталитических испытаний

Результаты РФл-анализа (таблица 4.5) показали, что образцы с небольшими размерами частиц, типичными для катализаторов с низким содержанием висмута (≤ 25% от общей загрузки металлов в каталитических системах), менее подвержены вымыванию в реакционную среду [194]. Для образца Pd3:Bi1 наблюдается снижение содержания палладия и висмута на ~ 6% и ~ 4%, соответственно. Однако, точность анализа составляет ± 5%, поэтому полученные результаты могут быть связаны с погрешностью прибора. Частицы с относительно большим содержанием висмута (≥ 50%) демонстрируют значительное вымывание (до 65% палладия и 49% висмута). Это различие вызвано более слабым связыванием частиц с высоким содержанием Bi с поверхностью носителя из-за большего размера и их меньшей стабильности [195]. О таких высоких потерях висмута при увеличении процентного содержания висмута сообщалось в работе Wenkin Pdx:Biy/C [80].

Метод РФЭС использовали для измерения относительного содержания элементов в образцах до и после каталитических испытаний (таблица 4.6). Образец Pd5:Bi2 демонстрировал самую высокую степень выщелачивания висмута, что приводило к значительному изменению соотношения между Pd и Bi на поверхности на 4,2 ед. Уменьшение содержания висмута на поверхности в основном способствует изменению соотношения Pd:Bi, за исключением образца Pd3:Bi1, где соотношение после каталитического цикла становилось равным теоретически рассчитанному и соответствовало полученным значениям с помощью метода РФлА для свежеприготовленного образца катализатора.

Образец		О, ат.%	Al, ат.%	Рd, ат.%	Ві, ат.%	Pd/Bi
Pd3:Bi1	До	53,10	44,75	1,46	0,69	2,11
	После	46,58	52,71	0,54	0,18	3,00
Pd5:Bi2	До	47,31	51,87	0,50	0,32	1,56
	После	48,66	50,79	0,47	0,09	5,05
Pd2:Bi1	До	53,49	45,73	0,38	0,41	0,93
	После	51,43	48,09	0,29	0,21	1,38
Pd1:Bi1	До	51,34	47,59	0,37	0,70	0,53
	После	52,59	46,96	0,27	0,17	1,59
Pd1:Bi2	До	50,94	47,56	0,30	1,20	0,25
	После	45,89	50,88	0,28	0,25	1,12

Таблица 4.6 – Элементное содержание на поверхности полученных образцов Pdx:Biy/Al₂O₃ до и после каталитических испытаний.

Фактические соотношения Pd/Bi на поверхности до катализа в 1,5 – 2,0 раза ниже заложенных в процессе синтеза и измеренных с помощью РФланализа. Это различие вызвано тем фактом, что атомы висмута частично покрывают атомы палладий, что препятствует его обнаружению с помощью РФЭС [195, 196]. Это явление подтверждается тем фактом, что висмут обладает более низкой поверхностной энергией по сравнению с палладием [101, 102]. Более высокая поверхностная энергия приводит к тому, что атомы палладия начинают агрегироваться более интенсивно, чем атомы висмута. способствует образованию Данное явление кластеров палладия с последующим осаждением висмута на его поверхности. Это также подтверждается предсказанием кластерной структуры Pd-Bi, выполненным в данной работе и обсуждаемым выше.

4.4 Заключение по главе 4

1. Методом совместного нанесения предшественников $Pd(acac)_2$ и $Bi(ac)_3$ получены биметаллические палладий-висмутовые катализаторы, нанесенные на Al_2O_3 , с различным мольным соотношением Pd:Bi = 3:1, 5:2, 2:1, 1:1, 1:2

2. На основании теоретических расчетов, выполненных С помощью эволюционного кода «USPEX», установлено, что наиболее стабильные частицы формируются с обращенной структурой «crownjewel», а увеличение мольного содержания висмута в биметаллическом приводит к формированию катализаторе структуры «core-shell». Pd:Bi Наблюдается уменьшение соотношения на поверхности катализатора с ростом содержания висмута.

3. Для Pd1:Bi1/Al₂O₃ и Pd1:Bi2/Al₂O₃ катализаторов установлено, что содержание висмута в частицах более чем 50 ат. % приводит к спеканию частиц, имеющих слабую связь с носителем и формированию крупных агрегатов > 45 нм.

4. В профилях РФЭ-спектров синтезированных катализаторов обнаружено смещение энергии связи пиков Pd 3d_{5/2} в меньшую сторону (0,6-0,8 эВ) и сдвиг пиков Bi 4f_{7/2} (0,3-0,7 эВ) в сторону более высоких обусловленное переносом заряда с энергий связи, Bi на Pd. Теоретические расчеты байдеровских зарядов стабильном на нанокластере $Pd_{15}Bi_9$ С помощью пакета программ «Multiwfn» подтвердили избыточную электронную плотность на атомах палладия и положительный заряд – на атомах висмута: q(Pd) = -0,25, а q(Bi) = +0.41.

5. В ряду катализаторов Pd3:Bi1/Al₂O₃ > Pd5:Bi2/Al₂O₃ > Pd2:Bi1/Al₂O₃ > Pd1:Bi1/Al₂O₃ > Pd1:Bi2/Al₂O₃, испытанных в реакции окисления глюкозы было выявлено, что наиболее высокие начальные скорости реакции ($W_0 = 8,6 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с)) наблюдаются в присутствии

Pd3:Bi1/Al₂O₃ ввиду малого размера частиц (d_{cp} ~ 4,0 нм), представленных в образце, и оптимального покрытия палладиевого ядра висмутом.

6. Показано. что увеличение содержания висмута В биметаллических частицах приводит к снижению каталитической активности вследствие укрупнения частиц и вымывания их в реакционную среду ($W_0(Pd1:Bi1) = 5,2\cdot 10^{-5}$ моль/($\pi\cdot c$); $W_0(Pd1:Bi2) =$ $4.9 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с)). Теоретические расчеты подтвердили, что увеличение содержания висмута способствует снижению энергии диссоциации Pd-Bi нанокластера на отдельные фрагменты с 6 эВ до 1 эВ. Энергия диссоциации частиц уменьшается в ряду: Е _{Pd-Pd} > E _{Pd-Bi} > E Bi-Bi•

4. Установлено снижение каталитической активности в ряду $Pd3:Bi1/Al_2O_3 > Pd5:Bi2/Al_2O_3 > Pd2:Bi1/Al_2O_3 > Pd1:Bi1/Al_2O_3 > Pd1:Bi2/Al_2O_3$ в результате избыточного содержания висмута при формировании структуры «core-shell» вследствие блокировки центров палладия атомами висмута.

5. Показано, что блокировка активных центров способствует увеличению количества вводимого висмута приводит к передаче электронной плотности с Ві на Рd. При соотношении Pd1:Bi2 было обнаружено отсутствие валентного состояния Bi^0 и преобладание Bi^{3+} и Pd⁸⁻. Наличие только окисленных форм висмута приводит к снижению промотирующего эффекта Bi, заключающегося в защите поверхности частиц палладия от окисления в соответствии с механизмом Besson.

Глава 5. Влияние параметров реакции на каталитические свойства и стабильность Pd3:Bi1/Al₂O₃

Катализатор $Pd3:Bi1/Al_2O_3$, продемонстрировавший состава наибольшую каталитическую активность и стабильность из представленных систем в реакции жидкофазного окисления глюкозы в глюконат натрия, был исследован при различных реакционных условиях, таких как значение рН, температура процесса, мольное соотношение между субстратом И катализатором для исследования влияния диффузионного массопереноса на скорость реакции.

В работе [198] мы исследовали катализатор Pd3:Bi1 в реакции окисления глюкозы в течение 150 мин при pH от 6 до 12 и температуре 60 °C. Реакцию также проводили без контроля pH. При неконтролируемом pH-процессе реакция быстро достигала значения pH 3,4 и после этого практически прекращалась. Выход глюконата натрия был менее 1%. При кислотности реакционной среды pH 6 – 7 конверсия глюкозы незначительно увеличилась до 3,6% и 17,1% соответственно (таблица 5.1). Кинетическая зависимость конверсии глюкозы от времени при различных значениях pH представлена на рисунке 5.1.

pН	X _{Glu} ,%	Y _{GluNa} ,%	S _{GluNa} ,%	S _{Fru} ,%	S _{других пр.} ,%	$1 \times 10^5 \mathrm{e}^{-1}$	$W_0 \cdot 10^5$,	TOF, c^{-1}
						K 10, C	моль/(л·с)	
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]
[a] т	۰					<u>v</u>		

Таблица 5.1 – Каталитические свойства Pd3:Bi1/Al₂O₃ в реакции окисления глюкозы, протекающей при различных значениях pH в присутствии

^[a] Трудно оценить, поскольку глюкоза в сильнощелочной среде расходуется по нескольким параллельным процессам. Условия реакции: T = 60 °C, скорость перемешивания = 1000 об/мин, C (глюкозы) = 0,017 моль, m (катализатор) = 0,0108 г, скорость подачи кислорода = 10 мл/мин.

Предполагается, что в кислой и нейтральной среде низкая активность катализатора связана с отравлением поверхности кислородом, что приводит к образованию неактивного слоя оксида палладия и/или полученного продукта на поверхности палладиевых центров. Такое отравление поверхности катализатора глюконовой кислотой описано Abbadi и сотрудниками при исследовании катализатора Pt/C окисления глюкозы при pH ≤ 7 [105].



Рисунок 5.1 - Конверсия глюкозы в зависимости от времени при различных уровнях рН

Для того, чтобы объяснить поведение катализатора в кислой среде, образец извлекали из реакционной среды после каталитического цикла при pH 3,4 без добавления щелочи, промывали дистиллированной водой, сушили при комнатных условиях, и исследовали валентное состояние электронного уровня Pd 3d методом РФЭС. Палладий был выбран как компонент, на поверхности которого адсорбируется субстрат. Преобладание окисленного состояния Pd (II)_{адс} (336,7 эВ) и промежуточной карбидной фазы PdC (335,5 эВ) наблюдались на рентгенограмме, представленной на рисунке 5.2 [180, 181, 197].



Рисунок 5.2 – Валентное состояние палладия после каталитических испытаний в кислой среде

Палладий в состоянии нулевой валентности был обнаружен в незначительном количестве (18,8 ат.%). В этом случае количество активных центров становилось недостаточным для адсорбции глюкозы и десорбции продуктов реакции. Таким образом, подтверждается предположение о том, что в процессе катализа при pH<7 происходит отравление активной поверхности палладия за счет адсорбции промежуточного продукта (зауглероживание) и окислительной дезактивации. Положения пиков и их соотношения приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты анализа РФЭС после эксперимента при рН 3,4

Фаза	Энергия связи, эВ	Соотношения между фазами,%
Pd^0	334,6	18,8
PdC	335,5	38,3
Pd(II) _{ads}	336,6	42,9

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 объяснен тем, что активная поверхность катализатора регенерируется за счет диссоциации комплексов глюконовой кислоты с образованием глюконат-иона [106]. При повышении рН до 10 – 11 конверсия глюкозы продолжала расти, однако, помимо глюконата натрия в качестве побочного продукта была обнаружена фруктоза, которая является продуктом процесса изомеризации глюкозы в щелочной среде [200]. При рН 11 селективность в отношении глюконат-иона снизилась до 80,8%. В сильнощелочной среде (рН 12) глюкоза и продукты реакции подвергались каталитизируемому основаниями диспропорционированию глюкозы И продуктов, а селективность по глюконату натрия составила 43,2% вследствие интенсивного образования таких побочных продуктов как муравьиная, щавелевая, глиоксалевая кислоты, а также этиленгликоль. Таким образом, оптимальным значением рН для образования глюконат-иона является 9, поскольку оно обеспечивает высокий выход глюконата натрия без образования каких-либо побочных продуктов. Снижение селективности, вызванное изомеризацией и образованием побочных продуктов, было описано Önal и др. для катализатора Au/C при высоком уровне pH [53]. Наибольшая активность была достигнута авторами при рН 9 – 10 и составила $0.7 \,\mathrm{c}^{-1}$.

Каталитические испытания образца Pd3:Bi1 проводились в диапазоне температур от 20 до 90 °C, при уровне pH 9 и соотношении [Glu]:[Pd] = 5000:1. При температуре 20 °C (комнатная температура) реакция практически не протекала, и к конечному моменту времени конверсия глюкозы достигла 1,7%, а единственным продуктом реакции являлся глюконат натрия (таблица 5.3).

T, ℃	X _{Glu} , %	Y _{GluNa} ,	S _{GluNa} ,	S _{Fru} , %	S _{других}	k·10 ⁵ ,c ⁻¹	$W_0 \cdot 10^5$,	TOF, c^{-1}
		%	%		пр., %		моль/(л·с)	
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]	[b]
80	55,2	33,2	59,9	40,1		[b]	[b]	[b]
90	65,2	16,5	25,3	33,9	40,8	[b]	[b]	[b]

Таблица 5.3 – Каталитические свойства Pd3:Bi1/Al₂O₃ в реакции окисления глюкозы, протекающей при различных значениях температурах

^[b] сложно оценить, поскольку при T ≥ 70 глюкоза расходуется по нескольким параллельным процессам. Условия реакции: pH 9, скорость перемешивания = 1000 об/мин, C (глюкоза) = 0,017 моль, m (катализатор) = 0,0108 г, скорость подачи кислорода = 10 мл/мин.

Повышение температуры до 30 °С приводило к увеличению скорости реакции в 4 раза по сравнению с реакцией, проводимой при комнатной температуре. При этом конверсия достигла 6,9%. При 40 °С скорость реакции увеличилась еще в 2,5 раза. Повышение температуры до 60 °C привело к значению конверсии глюкозы 56,6%. В диапазоне температур 20 - 60 °C реакция протекала селективно без образования побочных продуктов или их концентрации были ниже предела обнаружения. Для 70°С и 80 °С наблюдали образование фруктозы в качестве побочного продукта. При 90 °С расходование глюкозы по побочным процессам являлось значительным и приводило к образованию муравьиной, щавелевой и глиоксалевой кислот, а также этиленгликоля. Энергию активации рассчитывали графическим методом с использованием уравнения Аррениуса для температурного диапазона 20 – 60 °C, когда образование глюконата натрия протекало селективно без образования побочных продуктов. Энергия активации составила 91,9 кДж/моль. График Аррениуса для энергии активации показан на рисунке 5.3.



Рисунок 5.3– График Аррениуса для определения энергии активации процесса окисления глюкозы в глюконат натрия в присутствии катализатора Pd3:Bi1/Al₂O₃

Энергия активации для системы Pd-Bi/C была ранее определена Fan и коллегами для процесса окисления моносахарида близкого состава – рибозы. Рассчитанная авторами энергия активации процесса образования рибонатиона составила 71,3 кДж/моль и являлась более низкой по сравнению с результатами, полученными в настоящем исследовании [201]. Реакция глюкозы в глюконовую кислоту при высоком давлении кислорода, катализируемая золотом на оксиде алюминия Au/Al₂O₃, была изучена Prüße и коллегами и характеризовалась более низким энергетическим барьером в 54 кДж/моль [202].

Снижение конверсии глюкозы при 70 °C связано с ингибированием процесса образования глюконат-иона и активацией параллельного пути протекания реакции – изомерного превращения глюкозы во фруктозу. Однако при 80 °C и 90 °C происходит увеличение конверсии глюкозы, поскольку повышение температуры способствует более высокому выходу побочных продуктов. Подобное снижение конверсии глюкозы при 70 °C наблюдали Önal и сотрудники при изучении катализаторов состава Au/C в окислительной реакции глюкозы [53]. Однако золотые катализаторы

129

на углеродной основе приводят к образованию других побочных продуктов при повышении температуры выше 60 °C, таких как манноза, гликолевый альдегид, сорбит и мальтоза.

5.1 Схема протекания процесса окисления глюкозы

Besson И коллеги предложили окислительного механизм дегидрирования глюкозы на основании данных калориметрического метода по теплотам адсорбции кислорода на частицах Pd и Bi. Согласно рассматриваемому механизму, два атома водорода, находящиеся при аномерном атоме углерода и у полуацетальной гидроксильной группы, хемосорбируются активными центрами палладия, что приводит К образованию лактона (рисунок 5.4) [78].



Рисунок 5.4 - Механизм окислительного дегидрирования, предложенный Besson и др [78]

Гидроксогруппы, присутствующие в щелочной среде, способствуют дециклизации лактона с образованием глюконат-иона. В то же время висмут хемосорбирует кислород, защищая палладия от окисления. Затем хемосорбированные атомы водорода и кислорода образуют воду (или перекись водорода) и покидают поверхность катализатора, что возвращает активные центры в свободное состояние.

Учитывая, что реакция не идет при низком значении pH, был предложен иной путь для этого процесса. Во время реакции, особенно при более высоких температурах, цикл глюкозы может открываться. Затем молекула глюкозы адсорбируется на активных центрах палладия через водород альдегидной группы (рисунок 5.5). Гидроксогруппы, присутствующие в среде, связываются с атомом углерода альдегидной группы, что приводит к десорбции глюконат-иона. Затем хемосорбированные водород и кислород образуют молекулу воды или перекиси водорода и покидают поверхность катализатора, как описано выше.



Рисунок 5.5 - Предлагаемая схема окисления глюкозы для каталитической системы Pd-Bi

5.2 Исследование влияния диффузионного массопереноса кислорода на скорость реакции

Чтобы оценить влияние процессов массопереноса на кинетику окисления глюкозы в присутствии катализатора Pd3:Bi1, необходимо оценить скорости межфазного переноса кислорода на границах «газжидкость» и «жидкость-твердое тело» в условиях реакции и сравнить их. данные со скоростями реакции, оцененными из экспериментальных параметров [201, 202]. Однако следует отметить, что поскольку численный расчет параметров межфазного массопереноса для полидисперсных систем является достаточно сложным, задача нашего исследования состоит в оценке порядка их величины.

1) Максимальная скорость растворения кислорода в воде (I) и скорость диффузии кислорода из объема жидкости к внешней поверхности катализатора (J) определялись по формулам 5.1 и 5.2 [205]:

$$\mathbf{I} = \mathbf{k}_{\mathrm{GL}} \mathbf{F} \mathbf{c}_{\mathrm{eq}},\tag{5.1}$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{k}_{\mathrm{LS}} \mathbf{A}_{\mathrm{cat}} \mathbf{c}_{\mathrm{eq}},\tag{5.2}$$

где $k_{GL \ \mu} k_{LS}$ – коэффициенты переноса газ-жидкость и жидкость-твердое тело (м·c⁻¹);

F – площадь поверхности раздела между газовой и жидкой фазами (м²); A_{cat} – площадь внешней поверхности катализатора (м²);

 c_{eq} – это равновесная концентрация кислорода в воде при 60 °C и давлении 1 бар (0,71 моль м⁻³) [145].

2) Коэффициенты массопереноса k_{GL} и k_{LS} рассчитывались по формулам (3) и (4), выведенным из установленных корреляций безразмерных чисел Рейнольдса, Шервуда и Шмидта для суспензионных реакторов (уравнения 5.3 и 5.4) [206]:

$$k_{GL} = \left(\frac{ED_{O_2 - H_2O}^4 \rho}{\eta d_{bu}^2}\right)^{\frac{1}{6}}$$
(5.3)

$$k_{LS} = \left(\frac{ED_{O_2 - H_2O}^4 \rho}{\eta d_g^2}\right)^{\frac{1}{6}},$$
(5.4)

где E – средняя энергия рассеяния при перемешивании, приведенная к массе реакционной смеси (Вт·кг⁻¹);

 $D_{O_2-H_2O}$ – коэффициент диффузии кислорода в воде (м²·c⁻¹);

ρ – плотность 11%-ного водного раствора глюкозы, равная 1041,6 кг·м⁻³[207];

 η – вязкость (4,67 × 10⁻⁴ кг·м⁻¹·с⁻¹ при 60 °C) [208];

 $d_{\rm g}$ – средний диаметр зерен катализатора, определенный с помощью оптической микроскопии ($d_{\rm g} = 0.5 \times 10^{-5}$ мкм).

Диаметр пузырька кислорода d_{bu} составляет 3,8×10⁻³ м, что оценивалось по формуле 5.5 [209]:

$$d_{bu} = \left(\frac{4d_0\sigma}{\Delta\rho g}\right)^{1/3}$$
(5.5)

Здесь d₀ - диаметр отверстия барботера (4 × 10⁻⁴ м); σ - поверхностное натяжение воды, равное 0,0662 H·м⁻¹ при 60 °C; $\Delta \rho$ - разница между плотностями воды и кислорода при 60 °C (982 кг·м⁻³); g - ускорение свободного падения (9,8 м/с²).

6) Максимальная энергия рассеяния E_{max} определяется мощностью мешалки P, приведенной к массе реакционной смеси (уравнение 5.6) [203]:

$$E_{\text{max}} = P/M \approx 20.0,833/0,02795 = 596 \text{ Bt} \cdot \text{Kr}^{-1}$$
(5.6)

 Уравнение Уилки-Чанга (5.7) использовалось для расчета коэффициента диффузии кислорода в воде ^D_{O2-H2O} [210]:

$$D_{O_2-H_2O} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} (\psi_{H_2O} M_{H_2O})^{0.5} T}{\eta V_{O_2}^{0.6}} = 4.8 \cdot 10^{-9} \,\text{m}^2 \,\text{c}^{-1}$$
(5.7)

где Ψ_{H_2O} – здесь обозначает безразмерный коэффициент ассоциации, равный 2,26 для воды

 M_{H_2O} – молярная масса воды (г·моль⁻¹);

Т – температура (333 К);

η – вязкость воды, выраженная в сантипуазах (0,467 сП
 при 333 К) [208];

V₀₂ - молярный объем растворенного кислорода при нормальных условиях, который составляет 25,6 см³·моль⁻¹ [211].

Коэффициент межфазного массопереноса кислород газ-жидкость k_{GL} , рассчитанный с использованием выражения (3), составляет 6.0×10^{-4} м/с. Коэффициент переноса жидкого кислорода k_{LS} составляет 5.5×10^{-3} м/с для катализатора Pd-Bi/Al₂O₃ согласно формуле (4).

8) Площадь границы раздела «газ-жидкость» F оценивалась следующим образом (уравнение 5.8) [205]:

$$\mathbf{F} = 6\Phi_{\rm G} \mathbf{V}/\mathbf{d}_{\rm bu} + \mathbf{A},\tag{5.8}$$

где $\Phi_{\rm G}$ – объемная доля газовой фазы в водной суспензии, которая всегда составляет 0,01 [205];

V – объем реакционной смеси $(2,74 \times 10^{-5} \text{ м}^3)$;

А – область образования завихрения при перемешивании реакционной смеси (2,35×10⁻³ м²) [203].

Диаметр пузыря $d_{bu} = 3,8 \times 10^{-3}$ м оценивался по формуле 5.9. Полученное таким образом значение F составляет около 2,46×10⁻³ м².

9) Площадь внешней поверхности образца катализатора, загруженного в реакционный сосуд (A_{cat}), рассчитывалась по данным оптической микроскопии по формуле, которая была получена в предположении, что все зерна катализатора имеют сферическую форму с одинаковыми диаметрами (уравнение 5.9):

$$A_{cat} = \frac{6m_{cat}}{\rho_g d_g},$$
(5.9)

где m_{cat} – масса образца катализатора (кг);

 ρ_g – плотность зерен катализатора (1670 кг·м⁻³);

 d_g – средний диаметр зерен катализатора ($d_g = 0.5 \times 10^{-5}$ м)

10) Значения ρ_g рассчитывались по формуле 5.10:

$$\rho_{\rm g} = \rho_{\rm m} / \left(1 + V_{\Sigma} \cdot \rho_{\rm m} \right), \tag{5.10}$$

где V_{Σ} - удельный объем пор, оцененный по данным низкотемпературной адсорбции $N_2 (V_{\Sigma} = 0.263 \times 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1});$

 ho_m - плотность материала носителя ($ho_m = 3450~{
m kr}\cdot{
m m}^3$ для γ -оксида алюминия).

Было найдено, что для γ-Al₂O₃ плотность зёрен катализатора ρ_g составляет 1809 кг·м⁻³. Расчетные данные по скорости реакции и массопереносу кислорода представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 - Начальные скорости реакции (W), выявленные в присутствии образца Pd3:Bi1/Al₂O₃, рассчитанные скорости растворения кислорода (I) и внешней диффузии (J).

Соотношение	$W \times 10^{6}$,	$W \cdot V \times 10^6$,	$I \times 10^6$ Norm /a	1×10^6 NOT $1/2$
[Glu]:[Pd]	моль/(л·с)	моль/с	1~10, моль/с	J^10, моль/с
15000	14,3	0,4		10,8
7500	35,1	1,0		21,6
5000	72,1	2,0	1.2	32,4
2500	97,4	2,7	1,2	64,8
1250	146,9	4,1		129,5
500	163,3	4,5		323,8

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что скорости диффузии кислорода из жидкости в твердое тело на один-два порядка выше, чем скорости реакции, и не влияют на кинетику реакции. Скорости реакции и растворения кислорода сравнимы по порядку величины, но в некоторых случаях соотношений [Glu]:[Pd] = 500 – 2500 скорость реакции в 2-4 раза больше. Это явление можно объяснить тем, что кислород поступает не только из раствора, но и в нерастворенной молекулярной форме из воздуха, что, возможно, связано с высокой скоростью перемешивания. Другим объяснением может быть высвобождение кислорода из состояния Pd-O, в котором кислород прочно связан с палладием вследствие неполной свободной регенерации поверхности палладия процессе В высокотемпературного восстановления атмосфере водорода В перед каталитическим циклом.

При мольном соотношении [Glu]:[Pd], равном 2500, 5000 и 7500 полное превращение глюкозы не было достигнуто, однако образования побочных продуктов не наблюдалось (таблица 5.5). При мольном соотношении 15000 происходит образование фруктозы, что связано с изомеризацией глюкозы. Наивысшая активность ~2,73-3,24 с⁻¹ была достигнута при мольном соотношении [Glu]:[Pd] 1250 – 500. Для сравнения каталитической активности с данными, представленными в других исследованиях, были рассчитаны средние скорости реакции. Wenkin и сотрудники протестировали катализатор Pd3:Bi1/C при мольном соотношении [Glu]:[Pd] = 16000 и достигли средней скорости реакции 0,062 моль глюконовой кислоты /(г Pd)·мин) с выходом глюконовой кислоты 10% после 4 ч эксперимента [212]. В настоящем исследовании средняя скорость реакции при мольном соотношении [Glu]:[Pd] = 15000 была в 2,3 раза выше и соответствовала 0,146 моль глюконата натрия/(г (Pd)·мин). При ЭТОМ наблюдаемое превращение глюкозы в глюконат натрия за 2,5 часа реакции составило 17,4%. Конверсии представлены на рисунке 5.6. Таким образом, соотношения [Glu]:[Pd] = 2500 – 15000 позволяют проводить реакцию окисления глюкозы в глюконовую кислоту в кинетическом режиме, когда скорость реакции определяется скоростью самого процесса, а не скоростью диффузии субстрата к поверхности зерна.



Рисунок 5.6 – Зависимость конверсии глюкозы от времени при различных соотношениях [Glu]:[Pd] в присутствии катализатора Pd3:Bi1/Al₂O₃

Однако, самые высокие скорости окислительного процесса были достигнуты при мольном соотношении глюкозы к палладию, соответствующем 5000 – 7500, и равнялись приблизительно 0,170 моль глюконата натрия/(г Pd)·мин).

Таблица 5.5 – Каталитические свойства Pd3:Bi1/Al₂O₃ в реакции окисления глюкозы при различном мольном соотношении [Glu]:[Pd]

[Glu]·[Pd]	X ₂₁ %	Y _{GluNa} ,	S _{GluNa} ,	$k \cdot 10^{5}, c^{-1}$	$W_0 \cdot 10^6$,	W _{ycp} , моль (Glu)/	TOF, c^{-1}
	$\Lambda_{Glu}, 70$	%	%		моль/с	(г (Pd) • мин)	
15000	17,4	16,0	92,0	2,4	0,4	0,146	0,21
7500	37,6	37,6	> 99,0	6,3	1,0	0,171	0,53
5000	56,6	56,6	> 99,0	14,3	2,3	0,172	1,14
2500	92,8	92,8	> 99,0	20,9	3,2	0,141	1,61
1250	100,0	95,5	95,5	39,2	5,4	0,072	2,73
500	100,0	86,2	86,2	49,0	6,4	0,026	3,24

Условия реакции: T = 60 °C, pH 9, скорость перемешивания = 1000 об/мин, C (глюкоза) = 0,017 моль, скорость подачи кислорода = 10 мл/мин.

Несмотря на то, что при мольном соотношении [Glu]:[Pd] = 5000 – 15000 наступает адсорбционно-десорбционное равновесие субстрата на

активной поверхности катализаторов и конверсия глюкозы не является полной, в присутствии большей массы катализатора, например, при мольном соотношении [Glu]:[Pd] = 1250 конверсия глюкозы достигает 100% за 150 мин реакции с сохранением селективности по глюконату натрия 95,5%

5.3 Исследование стабильности катализатора Pd3:Bi1/Al₂O₃

Оценку стабильности в пяти каталитических циклах для Pd3:Bi1 проводили при мольном соотношении [Glu]:[Pd] = 5000:1, температуре 60°С и pH 9 (таблица 5.6). Каталитическая активность за первые три каталитических цикла изменилась незначительно.

Таблица 5.6 – Каталитические свойства Pd3:Bi1/Al₂O₃ в пяти реакционных циклах окисления глюкозы

N⁰	X _{Glu} ,%	Y _{GluNa} ,%	S _{GluNa} ,%	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	W ₀ ·10 ⁵ , моль/(л·с)	TOF, c^{-1}
цикла						
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

Условия реакции: T = 60 °C, pH 9, скорость перемешивания = 1000 об/мин, C (глюкоза) = 0,017 моль, m (катализатор) = 0,0108 г, скорость подачи кислорода = 10 мл/мин.

Значения, достигнутые во время второго и третьего катализа, превышают значения для первого реакционного цикла. В этом случае конверсия глюкозы достигала 56 – 63% без образования каких-либо побочных продуктов (рисунок 5.7).



Рисунок 5.7 – Зависимость конверсии глюкозы от времени в пяти каталитических тестах в присутствии Pd3:Bi1/Al₂O₃

В четвертом и пятом циклах конверсия глюкозы снижалась до 47% и 44%, соответственно. Селективность по глюконату натрия к пятому каталитическому 94,3%. циклу, уменьшалась незначительно ДО Единственным побочным продуктом, обнаруженным после двух последних серий окисления, являлся структурный изомер глюкозы – фруктоза. Регенерация катализатора в атмосфере водорода при 500 °С в течение двух часов приводила к восстановлению окисленной поверхности катализатора и конверсии глюкозы до 55,2 % (рисунок 5.7) за 150 минут реакции (S = 96,3%). Отмечено, снижение конверсии ЧТО глюкозы после 5-го каталитического цикла не связано с агрегацией частиц катализатора (рисунок 5.8).



Рисунок 5.8 – ПЭМ-изображение образца Pd3:Bi1/Al₂O₃ после 5-ти каталитических циклов

Остаточное количество металлов на поверхности катализатора исследовали методом РФА. Содержание Рd и Bi составляло 3,4 масс.% и 2,3 масс.%, соответственно. Незначительное уменьшение доли металлов в порошке катализатора может быть связано с ошибкой измерения прибора или выщелачиванием палладия и висмута в реакционную смесь. Для того, чтобы объяснить изменение каталитической активности образца во время второго, четвертого и пятого циклов, было исследовано валентное состояние поверхности Pd3:Bi1/Al₂O₃ методом РФЭС.

На рисунке 5.9 продемонстрированы рентгенограммы поверхности $Pd3:Bi1/Al_2O_3$ для энергий связи Pd 3d и Bi 4f. Было обнаружено, что оксид палладия (II)_{адс} может подвергаться дальнейшему окислению с образованием оксида палладия (IV), который представлен небольшим пиком при 337,8 эB. Это происходит в соответствии со следующим уравнением (5.11) [161, 211, 212]:

$$PdO + H_2O \leftrightarrows PdO_2 + 2H^+ + 2e^-$$
(5.11)

В водных растворах ионы Bi³⁺ подвергаются гидролизу с образованием гидроксокомплексов и их последующей полимеризацией. Эти процессы

зависят от уровня pH раствора. Гидролиз висмута также можно описать с точки зрения образования иона BiO^+ . Например, образующийся при гидролизе $Bi(OH)_3$ может потерять одну молекулу H_2O , согласно реакции 5.12:

$$Bi(OH)_3 \rightarrow BiOOH + H_2O$$
 (5.12)

В слабощелочной среде помимо иона ${\rm BiO}^+$ может присутствовать компонент ${\rm Bi(H_2O)_3(OH)_3}$. Также возможно, что существуют не только мономерные ионы и комплексы, но и полимерные частицы. Гексамерный октаэдрический комплекс $[{\rm Bi}_6({\rm OH})_{12}]^{6+}$ был предложен в качестве гидролитической полимерной формы иона ${\rm BiO}^+$, его равновесная реакция показана ниже (5.13) [215]:

$$nBi^{3+} + nH_2O \leftrightarrows (BiO)_n^{n+} + 2nH^+$$
(5.13)

На спектрах РФЭС присутствие BiO⁺ представлено пиком с энергией связи 158,6 эВ [161]. В таблице 5.7 представлены атомные проценты каждого элемента, рассчитанные из значений площади пиков, наблюдаемых в профилях РФЭС.

Увеличение конверсии глюкозы, наблюдаемое во время второго каталитического цикла, можно объяснить с использованием данных РФЭС. Промотирующий эффект при добавлении висмута достигается только при введении его в определенном количестве, которое создавало бы интенсивное интерметаллическое 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. Предположительно, такая перегруппировка атомов, отвечающая соотношению Pd:Bi = 3, когда некоторые атомы палладию перемещаются на поверхность частицы, отвечает за рост каталитической активности во втором каталитическом тесте. Помимо упомянутого выше электронного взаимодействия между двумя металлами, также может играть роль эффект ансамбля: уменьшение содержания висмута на поверхности количества активных

центров, на которых адсорбируются молекулы глюкозы с последующим образованием интермедиата [55].

Таблица 5.7 - Энергии связи Pd 3d_{5/2} и Bi 4f_{7/2} и атомный процент элементов в образце Pd3:Bi1 до и после каталитического испытания.

Образец		До катализа	После 1-го цикла	После 4-го цикла
Pd 3d _{5/2} , 3B		Pd ⁰ 334,6	Pd ⁰ 334,6	Pd ⁰ 334,5
		Pd(II) _{адс} 336,0	Pd(II) _{адс} 336,0	Pd(II) _{адс} 336,0
			Pd ²⁺ 337,8	Pd ⁴⁺ 337,9
Bi 4f _{7/2} , эВ		Bi ⁰ 156,5	Bi ⁰ 156,8	Bi(III) _{адс} 158,0
		Bi(III) _{адс} 158,2	Bi(III) _{адс} 158,0	BiO ⁺ 158,8
			BiO ⁺ 158,6	Bi ³⁺ 159,8
				Bi ⁵⁺ 160,7
Содержание	Pd	1,23	0,46	0,31
элементов, ат.%	Bi	0,58	0,15	0,04

РФЭС-профиль для состояния Pd $3d_{5/2}$ после 4-го каталитического цикла имеет пики при 334,5, 336,0 и 337,9 эВ, соответствующие фазам Pd⁰, Pd(II)_{адс} и Pd²⁺ соответственно, что идентично фазовому составу катализатора после первого каталитического действия. Снижение активности образца во время четвертого цикла может быть связано, во-первых, с уменьшением содержания палладия на поверхности (с 1,23 ат.% до 0,31 ат.%), что приводит к снижению количества активных центров и, во-вторых, с увеличением процентного содержания неактивной фазы Pd²⁺.

Для состояния Bi $4f_{7/2}$ после 4-го каталитического цикла наблюдалось состояние фаз Bi³⁺ и Bi⁵⁺; они соответствуют максимумам пиков при 159,8 и 160,7 эВ. Как и после первого каталитического воздействия, присутствуют фазы Bi (III)_{адс} и BiO⁺ (158,0 и 158,8 эВ соответственно). Однако, фаза нульвалентного состояния Bi⁰ отсутствует. Несмотря на значительные потери висмута (от 0,58 ат.% до 0,04 ат.%), активность биметаллического образца остается выше, чем у монометаллического Pd/Al₂O₃ (47,3% конверсии глюкозы для биметаллического образца после четвертого цикла против 29,1% для исследованного монометаллического образца).



Рисунок 5.9 – РФЭС-профили для электронных уровней Pd 3d и Bi 4f для поверхности образцов Pd3:Bi1 после первого (а) и четвертого (б) каталитических циклов

Соотношение Pd:Bi после 4-го реакционного цикла окисления глюкозы уменьшается до 7,75. При таком небольшом количестве висмута увеличение активности палладия вследствие его защиты от переокисления маловероятно. Предположительно, именно электронное взаимодействие между палладием и висмутом приводит к повышенной активности.

143

5.4 Заключение по главе 5

Процесс окисления глюкозы был исследован при различных pH и температурах среды в присутствии катализатора Pd3:Bi1/Al₂O₃, продемонстрировавшего наиболее высокую начальную скорость в реакции окисления глюкозы (W₀(Pd3:Bi1) = $8,6\cdot10^{-5}$ моль/(л·с). Определены условия получения глюконовой кислоты в форме глюконат-иона с наибольшей селективностью. Для катализатора Pd3:Bi1/Al₂O₃ исследовано влияние диффузионного массопереноса, определяющее диапазон соотношений между глюкозой и палладием, позволяющих проводить реакцию окисления глюкозы в кинетическом режиме ([Glu]:[Pd] = 2500 - 15000).

1. Установлены зависимости, детально описывающие влияние кислотности среды на селективность и выход глюконата натрия в присутствии катализатора Pd3:Bi1/Al₂O₃ в диапазоне pH от 3,4 до 12. При pH 3,4 активные центры катализатора блокируются промежуточными продуктами реакции с образованием карбидной фазы Pd-C, и наблюдается окислительное отравление каталитической системы.

2. Показано, что при pH 8 – 9 реакция протекает с селективным образованием глюконата 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 каталитизируемому основаниями диспропорционированию глюкозы и продуктов реакции с уменьшением селективности по глюконату натрия до 43,9%.

3. Исследовано влияние температуры на каталитические свойства Pd3:Bi1/Al₂O₃ в процессе окисления глюкозы в диапазоне 20 – 90 °C. В интервале температур 20 – 60 °C в условиях селективного протекания реакции ($S_{GluNa} > 99,0\%$) энергия активации E_A составляет 91,9 кДж/моль. Нагревание реакционной смеси до 70 – 80 °C приводит к образованию фруктозы (S_{GluNa} (70 °C) = 78,0%; S_{GluNa} (80 °C) = 59,9%). Повышение

144
температуры до 90 °C способствует активации побочных процессов ($S_{GluNa} = 25,3\%$).

4. 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 удаляется в щелочной среде в виде молекул воды или перекиси с восстановлением активной поверхности катализатора.

5. Изучена стабильность катализатора Pd3:Bi1/Al₂O₃ В пяти последовательных реакционных циклах и установлено, что образец сохраняет свою активность и стабильность в трех каталитических испытаниях в реакции окисления глюкозы ($X_{Glu} = 57-63\%$, $S_{GluNa} > 99,0\%$) с незначительным снижением конверсии глюкозы и селективности по глюконату натрия к четвертому и пятому циклу ($X_{Glu} = 41,2\%$, $S_{GluNa} = 94,3\%$). Увеличение активности катализатора ко второму каталитическому циклу связано с перегруппировкой атомов палладия и висмута на поверхности катализатора, приводящей к изменению соотношения Pd/Bi от 2,12 до 3,06, которое является благоприятным для получения глюконовой кислоты. Снижение активности во время четвертого и пятого каталитических тестов вызвано увеличением соотношения Pd/Bi (от 2,12 до 7,75) на поверхности катализатора и появлением новых окисленных состояний: Pd⁴⁺, BiO⁺, Bi³, Bi^{>+}, связанных с воздействием окислительной атмосферы и гидролизом ионов висмута.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе настоящей диссертационной разработаны новые каталитические системы на основе палладия, промотированного висмутом, и нанесенные на Al₂O₃. Было исследовано влияние метода приготовления катализатора на его активность и стабильность в реакции окисления глюкозы. Установлено, что при последовательной пропитке формируются более крупные частицы катализатора $PdBi/Al_2O_3$ (0,5 – 16 нм) (0,5 – 16 нм) по сравнению с катализатором, полученным методом последовательной пропитки $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3(2-9 \text{ нм})$. При совместном нанесении металлических частиц из растворов предшественников частицы Pd и Bi находятся в непосредственной близости одного активного центра на носителе, что приводит к образованию сплава при температурных обработках в процессе синтеза ввиду низкой температуры плавления висмута (271°С). Получение биметаллических частиц путем последовательного введения висмута к палладию является затруднительным, поскольку палладий и висмут имеют высокое сродство к кислороду и будут занимать предпочтительно различные свободные центры кислородсодержащего носителя. При совместном приготовлении катализатора PdBi/Al₂O₃ палладий и висмут в нуль-валентном состоянии на поверхности катализатора имеют приблизительно одинаковое соотношение (Pd⁰ – 53,8%, Pd(II)_{ads} – 46,2%, Bi⁰ – 47,1%, Bi(III) – 52,9%). Для катализатора Pd->Bi/Al₂O₃ характерно преобладание восстановленной фазы палладия и окисленного состояния висмута ($Pd^0 - 73,1\%$, $Pd(II)_{ads} - 26,9\%$, Bi^0 - 17,1%, Bi(III) - 82,9%). Высокая доля предокисленного состояния Bi(III) в $Pd \rightarrow Bi/Al_2O_3$ случае катализатора приводит нейтрализации к промотирующего влияния висмута, что является причиной снижения каталитической активности. После каталитических испытаний соотношение валентных состояний Me⁰/Me_xO_y на поверхности катализатора PdBi/Al₂O₃ остается постоянным, в то время как на поверхности Pd→Bi/Al₂O₃ наблюдается преобладание окисленных фаз Pd(II) и Bi(III) и значительное зауглероживание поверхности ввиду слабого взаимодействия между частицами палладия, что приводит к вымыванию частиц с поверхности катализатора с последующим отложением углерода. Следовательно, способ получения палладий-висмутовых катализаторов влияет на их активность и стабильность в реакции окисления глюкозы. Таким образом, совместное нанесение металлов на поверхности оксида алюминия из уксуснокислых растворов предшественников Pd(acac)₂ и Bi(ac)₃ позволяет получить биметаллические частицы, активные и стабильные в реакции окисления глюкозы.

Методом совместной пропитки были получены биметаллические Pd3:Bi1/Al₂O₃, состава $Pd5:Bi2/Al_2O_3$, $Pd2:Bi1/Al_2O_3$, катализаторы Pd1:Bi1/Al₂O₃, Pd1:Bi2/Al₂O₃. Установлено, что активность катализаторов в реакции окисления глюкозы зависит от содержания промотирующего компонента. Введение висмута до 40 ат.% способствует формированию структуры «crown-jewel». Дальнейшее увеличение содержания висмута приводит к полному покрытию палладиевого ядра висмутом вследствие более низкой поверхностной энергии висмута по сравнению с палладием и формированию морфологии «core-shell», что способствует снижению каталитической активности образцов из-за блокирования активных центров промотором. Второй причиной снижения каталитической активности является укрупнение частиц до 45 нм при введении висмута более 50 ат.% вследствие спекания палладия и висмута при высоких температурных обработках в потоках газов (Ar, O₂, H₂). Таким образом, система с меньшим $Pd3:Bi/Al_2O_3$ продемонстрировала наибольшую содержанием висмута каталитическую активность (Y_{GluNa} = 56,6%). Катализатор с меньшим содержанием висмута $Pd1:Bi2/Al_2O_3$ ($Y_{GluNa} = 27,8\%$) проявил самую низкую активность по сравнению со всеми рассматриваемыми каталитическими системами, в том числе и с монометаллическим образцом Pd/Al₂O₃ (Y_{GluNa} = 27,8%).

Исследование влияния соотношения глюкозы палладию К В присутствии образца Pd3:Bi1/Al₂O₃ позволило определить кинетическую область проведения процесса, когда скорость реакции лимитируется скоростью самого процесса окисления глюкозы, а не скоростью диффузии субстрата к зерну катализатора. Таким образом, соотношение [Glu]:[Pd] = 2500 – 15000 определяет кинетическую зону проведения реакции. Варьирование кислотности среды и температурного режима оказало существенное влияние на протекание процесса окисления глюкозы в присутствии катализатора Pd3:Bi1/Al₂O₃. В кислой и нейтральной среде (при pH<7) наблюдалось зауглероживание поверхности образца катализатора, а также окислительное отравление вследствие адсорбции интермедиата и кислорода на активных центрах. Повышение рН среды до 9 способствовало селективной десорбции глюконовой кислоты с поверхности катализатора в виде глюконат-иона и выходу глюконата натрия 56,6% с сохранением > 99,0%. Дальнейшее целевому продукту S_{GluNa} селективности по среды (рН 10 – 12) приводило к подщелачивание реакционной некаталитической изомеризации глюкозы во фруктозу, а также деструкции участников реакции с уменьшением селективности по глюконату натрия до 43,9%. В температурном диапазоне от 20 до 60°С реакция протекала селективно (S_{GluNa} > 99,0%) с энергией активации E_A = 91,9 кДж/моль. Нагревание реакционной смеси до 70-80°С приводило к изомерному превращению глюкозы во фруктозу, в то время как повышение температуры до 90°С способствовало активации побочных процессов некаталитического разложения как глюкозы, так и продуктов реакции, что стало причиной снижения селективности по глюконату натрия до 25,3%. Экспериментальным определены наиболее подходящие условия путем были получения глюконовой кислоты: температура 60°С и рН среды 9. Исследование стабильности каталитической системы $Pd3:Bi1/Al_2O_3$ В пяти последовательных каталитических циклах окисления глюкозы показало, что катализатор сохраняет активность в трех циклах ($Y_{GluNa} = 57 - 63\%$, $S_{GluNa} >$

99,0%), а затем активность падает к четвертому и пятому циклу ($Y_{GluNa} = 41,2\%$, $S_{GluNa} = 94,3\%$) вследствие снижения доли палладия и висмута на поверхности образца.

Таким образом, проведено комплексное исследование структуры, фазового состава и функциональных свойств синтезированных образцов палладий-висмутовых катализаторов Pdx:Biy/Al₂O₃ в зависимости от способа получения и стехиометрического состава биметаллических катализаторов. Разработанные методики синтеза каталитических систем могут быть в дальнейшем рекомендованы для реализации промышленного получения глюконовой кислоты и её солей. Дальнейшие исследования могут быть направлены на изучение активности и стабильности палладий-висмутовых каталитических систем в других реакциях, что позволит расширить область применения катализаторов в различных областях для получения ценных продуктов.

выводы

На основании проведенных исследований сформулированы следующие выводы:

1. Впервые выявлено, что совместное нанесение активного компонента на Al_2O_3 приводит к формированию более крупных биметаллических частиц катализатора PdBi/Al₂O₃ (0,5-16 нм) по сравнению с образцом Pd \rightarrow Bi/Al₂O₃ (2-9 нм), полученным последовательным нанесением. Наночастицы в катализаторе PdBi/Al₂O₃ сохраняют стабильность в реакционном цикле окисления глюкозы, в то время как образец Pd \rightarrow 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 Pdx:Biy/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 (W₀ = $8,6\cdot10^{-5}$ 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 Pd^{δ-}←Bi^{δ+}.

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 каталитизируемому основаниями диспропорционированию глюкозы и

продуктов реакции с уменьшением селективности по глюконату натрия до 43,9%. В интервале температур 20 – 60 °С при селективном протекании реакции ($S_{GluNa} > 99,0\%$) энергия активации E_A составила 91,9 кДж/моль. Нагревание реакционной смеси до 70 – 90 °С 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 ($X_{Glu} = 57-63\%$, $S_{GluNa} > 99,0\%$). Регенерация в атмосфере водорода в течение 2 ч при 500 °C приводит к восстановлению окисленной поверхности катализатора.

6. Впервые установлено, что катализатор $Pd3:Bi1/Al_2O_3$ сохраняет высокую активность, обеспечивая полную конверсию субстрата при высокой селективности по глюконату натрия при мольном соотношении [Glu]:[Pd] = 1250 (X_{Glu} = 100%, S_{GluNa} = 95,5%).

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, СОКРАЩЕНИЙ

- БДХ метод Баррета-Джойнера-Халенды
- БЭТ метод Брунауэра-Эммета-Теллера
- ВЭЖХ высокоэффективная жидкостная хроматография
- ПЭМ просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМ-ЭДС – просвечивающий электронный микроскоп с энергодисперсионным спектрометром

- РФлА рентгеновский флуоресцентный анализ
- РФА рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

- Сигнал ТСО сигнал детектора теплопроводности (катарометра)
- СПЭМ сканирующая просвечивающая электронная спектроскопия
- СЭМ сканирующая электронная микроскопия
- ТПВ термопрограммируемое восстановление
- ЦТА центробежная термическая активация
- ЭДС энергодисперсионная спектрометрия
- рН водородный показатель
- VASP Vienna Ab initio Simulation Package
- VESTA Visualisation for Electronic Structural Analysis
- USPEX Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography
- Х конверсия реагента
- Ү выход продукта
- S селективность по продукту
- $\mathbf{S}_{\text{уд}}$ площадь удельной поверхности

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Amaniampong P.N. Catalytic oxidation of cellobiose over TiO2 supported gold-based bimetallic nanoparticles / P.N. [et al.] // Catal. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 5, № 4. – P. 2393-2405.
- Hustede H. Gluconic acid / H. Hustede, H. Haberstroh, E. Schinzig // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – New York, 2000. – P. 37-43.
- Lu F. Enhancing gluconic acid production by controlling the morphology of Aspergillus niger in submerged fermentation / F. Lu [et al.] // Process Biochem. – 2015. Vol. 50, № 9. – P. 1342-1348.
- Oosterhuis N.M.G. Scale-down and optimization studies of the gluconic acid fermentation by Gluconobacter oxydans / N.W.F. Oosterhuis // Biotechnol. Bioeng. – 1985. – Vol. 27, № 5. – P. 711-720.
- Träger M. Comparison of direct glucose oxidation by Gluconobacter oxydans subsp. suboxydans and Aspergillus niger in a pilot scale airlift reactor / M. Träger [et al.] // J. Ferment. Bioeng. – 1992. – Vol. 74, № 5. – P. 274–281.
- Banerjee S. Fermentative production of gluconic acid: A membraneintegrated Green process / S. Banerjee, R. Kumar, P. Pal // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. – 2018. Vol. 84. – P. 76-84.
- Rodriguez H. Gluconic acid production and phosphate solubilization by the plant growth-promoting bacterium Azospirillum spp. / H. Rodriguez // Naturwissenschaften. – 2004. – Vol. 91, № 11. – P. 552-555.
- 8. Wang D. Gluconic acid production by gad mutant of Klebsiella pneumoniae /
 D. Wang // World J. Microbiol. Biotechnol. 2016. Vol. 32, № 8. P. 132.
- Ahmed A.S. Production of gluconic acid by using some irradiated microorganisms / A.S. Ahmed // J. Radiat. Res. Appl. Sci. – 2015. – Vol. 8, № 3. – P. 374-380.
- Olijve W., Kok J.J. Analysis of growth of Gluconobacter oxydans in glucose containing media / W. Olijve, J.J. Kok // Arch. Microbiol. – 1979. – Vol.

121, № 3. – P. 283-290.

- Meiberg J.B.M. Microbial production of gluconic acid and gluconates / J.B.M. Meiberg, H.A. Spa // Antonie Van Leeuwenhoek. – 1983. – Vol. 49, № 1. – P. 89–90.
- Kováč J. New modification of cultivation medium for isolation and growth of intestinal sulfate-reducing bacteria / J. Kováč, I. Kushkevych // Proceeding of international PhD students conference MendelNet 2017. – P. 702–707.
- Pal P. Purification and concentration of gluconic acid from an integrated fermentation and membrane process using response surface optimized conditions / P. Pal, R. Kumar, S. Banerjee // Front. Chem. Sci. Eng. 2019. Vol. 13, № 1. P. 152-163.
- Jiang Y. Gluconic Acid Production from Potato Waste by Gluconobacter oxidans Using Sequential Hydrolysis and Fermentation / Y. Jiang // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2017. – Vol. 5, № 7. – P. 6116–6123.
- Rehr B. Production of sorbitol and gluconic acid by permeabilized cells of Zymomonas mobilis / B. Rehr, C. Wilhelm, H. Sahm // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 1991. – Vol. 35, № 2. – P. 144-148.
- Zhang H. High titer gluconic acid fermentation by Aspergillus niger from dry dilute acid pretreated corn stover without detoxification / H. Zhang, J. Zhang, J. Bao // Bioresour. Technol. 2016. Vol. 203. P. 211-219.
- Zhang H. Fermentative production of high titer gluconic and xylonic acids from corn stover feedstock by Gluconobacter oxydans and techno-economic analysis / Zhang H [et al.] // Bioresour. Technol. – 2016. – Vol. 219. – P. 123-131.
- Singh O.V. Biotechnological production of gluconic acid: Future implications / O.V. Singh, R. Kumar // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2007. – Vol. 75, № 4. – P. 713-722.
- Liu J.Z. A mathematical model for gluconic acid fermentation by Aspergillus niger / J.Z. Liu [et al.] // Biochem. Eng. J. 2003. Vol. 14, № 2. P. 137-141.

- 20. Sankpal N.V. Optimization of fermentation conditions for gluconic acid production using Aspergillus niger immobilized on cellulose microfibrils / N.V. Sankpal, B.D. Kulkarni // Process Biochem. 2002. Vol. 37, № 12. P. 1343-1350.
- Sharma A. Solid-state fermentation for gluconic acid production from sugarcane molasses by Aspergillus niger ARNU-4 employing tea waste as the novel solid support / A. Sharma, V. Vivekanand, R.P. Singh // Bioresour. Technol. 2008. Vol. 99, № 9. P. 3444–3450.
- Ong K.L. Co-fermentation of glucose and xylose from sugarcane bagasse into succinic acid by Yarrowia lipolytica / K.L. Ong [et al.] // Biochem. Eng. J. – 2019. – Vol. 148. – P. 108–115.
- 23. Harvey L.M. Liquid Fermentation Systems and Product Recovery of Aspergillus / L.M. Harvey, B. McNeil // Aspergillus. 1994. P. 141–176.
- 24. Han J. Construction of a Multienzymatic Cascade Reaction System of Coimmobilized Hybrid Nanoflowers for Efficient Conversion of Starch into Gluconic Acid / J. Han [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. Vol. 12, № 13. P. 15023-15033.
- 25. Zhang H. Co-immobilization of cellulase and glucose oxidase on graphene oxide by covalent bonds: a biocatalytic system for one-pot conversion of gluconic acid from carboxymethyl cellulose / H. Zhang, S.F. Hua, L. Zhang // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2020. Vol. 95, № 4. P. 1116-1125.
- 26. Karagoz P. Purification and immobilization of engineered glucose dehydrogenase: A new approach to producing gluconic acid from breadwaste / P. Karagoz [et al.] // Biotechnol. Biofuels. 2020. Vol. 13, № 1. P. 1–16.
- Haskell A.K. Glucose Oxidase Immobilized on Magnetic Zirconia: Controlling Catalytic Performance and Stability / A.K. Haskell [et al.] // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5, № 21. – P. 12329-12338.
- 28. Rezaei S. Development of a novel bi-enzymatic silver dendritic hierarchical nanostructure cascade catalytic system for efficient conversion of starch into

gluconic acid / S. Rezaei [et al.] // Chem. Eng. J. – 2019. – Vol. 356. – P. 423-435.

- Yu X. Co-immobilization of multi-enzyme on reversibly soluble polymers in cascade catalysis for the one-pot conversion of gluconic acid from corn straw / Yu X. et al. // Bioresour. Technol. 2021. Vol. 321. P. 124509.
- 30. Godjevargova T. Gluconic acid production in bioreactor with immobilized glucose oxidase plus catalase on polymer membrane adjacent to anion-exchange membrane / T. Godjevargova, R. Dayal, S. Turmanova // Macromol. Biosci. 2004. Vol. 4, № 10. P. 950-956.
- 31. Cui C. Genipin Cross-Linked Glucose Oxidase and Catalase Multi-enzyme for Gluconic Acid Synthesis / C. Cui C. [et al.] // Appl. Biochem. Biotechnol. 2017. Vol. 181, № 2. P. 526-535.
- 32. Mafra A.C.O. Combi-CLEAs of glucose oxidase and catalase for conversion of glucose to gluconic acid eliminating the hydrogen peroxide to maintain enzyme activity in a bubble column reactor / A.C.O. Mafra [et al.] // Catalysts. 2019. Vol. 9, № 8. P. 657.
- 33. Zhuang W. Co-localization of glucose oxidase and catalase enabled by a self-assembly approach: Matching between molecular dimensions and hierarchical pore sizes / W. Zhuang [et al.] // Food Chem. 2019. Vol. 275. P. 197-205.
- Neves L.C.M.D. Continuous production of gluconic acid and fructose using membrane bioreactor / L.C.M.D. Neves, M. Vitolo // World J. Pharm. Pharm. Sci. – 2020. – Vol. 9, № 10. – P. 423-440.
- 35. DiCosimo R. Industrial use of immobilized enzymes / R. DiCosimo [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42, № 15. – P. 6437-6474.
- 36. Morhardt C. Direct quantification of immobilized enzymes by means of FTIR ATR spectroscopy - A process analytics tool for biotransformations applying non-porous magnetic enzyme carriers / C. Morhardt [et al.] // J. Mol. Catal. B Enzym. – 2014. – Vol. 107. – P. 55-63.
- 37. Bayramoğlu G. Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme

reactor: Horseradish peroxidase immobilized on magnetic beads / G. Bayramoğlu, M.Y. Arica // J. Hazard. Mater. – 2008. – Vol. 156, № 1–3. – P. 148-155

- Amaniampong P.N. High-temperature reduction improves the activity of rutile TiO2 nanowires-supported gold-copper bimetallic nanoparticles for cellobiose to gluconic acid conversion / P.N. Amaniampong [et al.] // Appl. Catal. A Gen. – 2015. – Vol. 505. – P. 16-27.
- 39. Amaniampong P.N. Biomass Oxidation: Formyl C-H Bond Activation by the Surface Lattice Oxygen of Regenerative CuO Nanoleaves / P.N. Amaniampong [et al.] // Angew. Chemie Int. Ed. 2015. Vol. 54, № 31. P. 9056-9061.
- Amaniampong P.N. Porous structured CuO-CeO2 nanospheres for the direct oxidation of cellobiose and glucose to gluconic acid / P.N. Amaniampong [et al.] // Catal. Today. 2018. Vol. 306. P. 172-182.
- 41. Brijesh P. Synthesis of sodium gluconate by Cr2O3/Al2O3 catalyst in a three-phase stirred slurry reactor / P. Brijesh, R. Sadasivan // Nanotechnol. Environ. Eng. 2018. Vol. 3, № 1. P. 1-6.
- 42. Zhang Q. Enhanced photocatalytic performance for oxidation of glucose to value-added organic acids in water using iron thioporphyrazine modified SnO2 / Q. Zhang [et al.] // Green Chem. 2019. Vol. 21, № 18. P. 5019-5029.
- 43. Bellardita M. Photocatalytic conversion of glucose in aqueous suspensions of heteropolyacid-TiO2 composites / Bellardita M. [et al.] // RSC Adv. 2015. Vol. 5, № 73. P. 59037-59047.
- 44. Yin J. Highly selective oxidation of glucose to gluconic acid and glucaric acid in water catalyzed by an efficient synergistic photocatalytic system / J. Yin [et al.] // Catal. Sci. Technol. 2020. Vol. 10, № 7. P. 2231-2241.
- 45. Payormhorm J. Xylitol and gluconic acid productions via photocatalyticglucose conversion using TiO2 fabricated by surfactant-assisted techniques: Effects of structural and textural properties / J. Payormhorm [et al.] // Mater.

Chem. Phys. - 2017. - Vol. 196. - P. 29-36.

- Chen R. Visible-light-driven selective oxidation of glucose in water with H-ZSM-5 zeolite supported biomimetic photocatalyst / R. Chen [et al.] // J. Catal. – 2019. – Vol. 374. – P. 297-305.
- 47. Da Vià L. Visible light selective photocatalytic conversion of glucose by TiO2 / L. Da Vià [et al.] // Appl. Catal. B Environ. 2017. Vol. 202. P. 281-288.
- 48. Comotti M. Aerobic oxidation of glucose with gold catalyst: Hydrogen peroxide as intermediate and reagent / M. Comotti [et al.] // Adv. Synth. Catal. 2006. Vol. 348, № 3. P. 313-316.
- 49. Megías-Sayago C. Gold catalysts screening in base-free aerobic oxidation of glucose to gluconic acid / C. Megías-Sayago [et al.] // Catal. Today. 2017. Vol. 279. P. 148-154.
- 50. Qi P. Catalysis and Reactivation of Ordered Mesoporous Carbon-Supported Gold Nanoparticles for the Base-Free Oxidation of Glucose to Gluconic Acid / P. Qi [et al.] // ACS Catal. 2015. – Vol. 5, № 4. – P. 2659-2670.
- 51. Liu X. Efficient Oxidation of Glucose into Sodium Gluconate Catalyzed by Hydroxyapatite Supported Au Catalyst / X. Liu [et al.] // Catal. Letters. – 2017. – Vol. 147, № 2. – P. 383–390.
- 52. Della Pina C. Selective oxidation using gold / C. Della Pina [et al.] // Chem.
 Soc. Rev. 2008. Vol. 37, № 9. P. 2077-2095.
- 53. Önal Y. Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts / Y. Önal, S. Schimpf, P. Claus // J. Catal. 2004. Vol. 223, № 1. P. 122-133.
- 54. Beltrame P. Aerobic oxidation of glucose: II. Catalysis by colloidal gold / P. Beltrame // Appl. Catal. A Gen. 2006. Vol. 297, № 1. P. 1-7.
- 55. Mallat T. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions / T. Mallat, A. Baiker // Catal. Today. 1994.
 Vol. 19, № 2. P. 247-283.
- 56. Dijkgraaf P.J.M. Deactivation of platinum catalysts by oxygen. 1. Kinetics of

the catalyst deactivation / P.J.M. Dijkgraaf [et al.] // J. Catal. 1988. – Vol. 112, № 2. – P. 329-336.

- 57. Angerstein-Kozlowska H. The role of ion adsorption in surface oxide formation and reduction at noble metals: General features of the surface process / H. Angerstein-Kozlowska [et al.] // J. Electroanal. Chem. 1979. Vol. 100, № 1–2. P. 417-446.
- Beden B. Electrocatalytic oxidation of oxygenated aliphatic organic compounds at noble metal electrodes / B. Beden, J.M. Léger, C. Lamy // Modern aspects of electrochemistry. Boston : Springer, 1992. 551 p.
- 59. DiCosimo R. Oxidation of 2-propanol to acetone by dioxygen on a platinized electrode under open-circuit conditions / R. DiCosimo, G.M. Whitesides // J. Phys. Chem. 1989. Vol. 93, № 2. P. 768-775.
- 60. New developments in selective oxidation by heterogeneous catalysis / ed. P.
 Ruiz, B. Delmon. Amsterdam London New Yoyk Tokyo: Elsevier Science Publishers B.V., 1992. 476 p.
- 61. Schuurman Y. Selective oxidation of methyl α-d-glucoside on carbon supported platinum. III. Catalyst deactivation / Y. Schuurman [et al.] // Appl. Catal. A, Gen. 1992. Vol. 89, № 1. P. 47–68.
- 62. Liu C. Efficient Aerobic Oxidation of Glucose to Gluconic Acid over Activated Carbon-Supported Gold Clusters / C. Liu [et al.] // ChemSusChem. - 2017. - Vol. 10, № 9. - P. 1976-1980.
- Khawaji M. Composition dependent selectivity of bimetallic Au-Pd NPs immobilised on titanate nanotubes in catalytic oxidation of glucose / M. Khawaji [et al.] // Appl. Catal. B Environ. 2019. Vol. 256. P. 117799.
- 64. Mallat T. Preparation of promoted platinum catalysts of designed geometry and the role of promoters in the liquid-phase oxidation of 1-methoxy-2propanol / T. Mallat [et al.] // J. Catal. – 1993. – Vol. 142, № 1. – P. 237-253.
- 65. Mallat T. Liquid phase oxidation of 1-methoxy-2-propanol with air. II. Structure and chemical properties of lead-promoted palladium catalysts / T. Mallat, A. Baiker // Appl. Catal. A, Gen. 1991. Vol. 79, № 1. P. 59-75.

- 66. Wilhelm S. COH and CO as adsorbed intermediates during methanol oxidation on platinum / S. Wilhelm, T. Iwasita, W. Vielstich // J. Electroanal. Chem. 1987. Vol. 238, № 1–2. P. 383-391.
- 67. Herrero E. et al. Poison formation reaction from formic acid and methanol on Pt(111) electrodes modified by irreversibly adsorbed Bi and As / E. Herrero [et al.] // J. Electroanal. Chem. 1993. Vol. 350, № 1–2. P. 73-88.
- Parsons R. The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research / R. Parsons, T. VanderNoot // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1988. Vol. 257, № 1–2. P. 9-45.
- 69. Smits P.C.C. Lead modified platinum on carbon catalyst for the selective oxidation of (2-) hydroxycarbonic acids, and especially polyhydroxycarbonic acids to their 2-keto derivatives / P.C.C. Smits [et al.] // Appl. Catal. 1987. Vol. 33, № 1. P. 83-96.
- 70. Kokoh K.B. "On line" chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of d-glucose on pure and adatoms modified Pt and Au electrodes-Part II. Alkaline medium / K.B. Kokoh [et al.] // Electrochim. Acta. 1992. Vol. 37, № 11. P. 1909-1918.
- 71. Kita H. Catalysis of the electrochemical oxidation of CH3OH by molybdenum-modified platinum / H. Kita, H. Nakajima, K. Shimazu // J. Electroanal. Chem. – 1988. – Vol. 248, № 1. – P. 181-191.
- 72. Hronec M. Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons and Alcohols Catalyzed by Heterogeneous Palladium and Platinum Catalysts / M. Hronec [et al.] // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1990. – Vol. 55, № C. – P. 169-176.
- 73. Karski S. Interaction between Pd and Ag on the surface of silica / S. Karski [et al.] // J. Mol. Catal. A Chem. 2005. Vol. 240, № 1–2. P. 155-163.
- 74. Karski S. Selective Oxidation of Glucose to Gluconic Acid over Bimetallic Pd-Me Catalysts (Me = Bi, Tl, Sn, Co) / S. Karski, T. Paryjczak, I. Witoñska // Kinetics and Catalysis. 2003. Vol. 44, № 5. P. 618-622.
- 75. Hermans S. On the role of ruthenium associated with Pd and/or Bi in carbonsupported catalysts for the partial oxidation of glucose / S. Hermans, M.

Devillers // Appl. Catal. A Gen. – 2002. – Vol. 235, № 1–2. – P. 253-264.

- 76. Sulman E. Catalytic properties of Ru nanoparticles introduced in a matrix of hypercrosslinked polystyrene toward the low-temperature oxidation of dglucose / E. Sulman [et al.] // J. Mol. Catal. A Chem. – 2007. – Vol. 278, № 1–2. – P. 112-119.
- 77. Wenkin M. Influence of metallic precursors on the properties of carbon-supported bismuth-promoted palladium catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconic acid / M. Wenkin [et al.] // Appl. Catal. A Gen. 1996. Vol. 148, № 1. P. 181-199.
- 78. Besson M. Catalytic oxidation of glucose on bismuth-promoted palladium catalysts / M. Besson [et al.] // J. Catal. 1995. Vol. 152, № 1. P. 116-121.
- Pat. EP0233816B, C 07 C 59/105,. Process for the oxidation of aldoses and a catalyst therefor / P. Fuertes, G. Fleche; European Patent Office. № 87400202.5; filed 29.01.87; date of patent 26.08.87. 9 p.
- Wenkin M. The role of bismuth as promoter in Pd-Bi catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconate / M. Wenkin [et al.] // J. Mol. Catal. A Chem. 2002. Vol. 180, № 1–2. P. 141-159.
- 81. Gallezot P. Selective oxidation with air on metal catalysts / P. Gallezot // Catal. Today. 1997. Vol. 37, № 4. P. 405-418.
- Anderson J.A. Pd catalysed hexyne hydrogenation modified by Bi and by Pb / J.A. Anderson, J. Mellor, R.P.K. Wells // J. Catal. 2009. Vol. 261, № 2. P. 208-216.
- Cherkasov N. Palladium-bismuth intermetallic and surface-poisoned catalysts for the semi-hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol / N. Cherkasov [et al.] // Appl. Catal. A Gen. 2015. Vol. 497. P. 22-30.
- Lindlar H. A new catalyst for selective hydrogenation / H. Lindlar // Helv. Chim. Acta. – 1952. – Vol. 35. – P. 446-450.
- Mei D. First-principles-based kinetic Monte Carlo simulation of the selective hydrogenation of acetylene over Pd(111) / D. Mei [et al.] // J. Catal. – 2006.

– Vol. 242, № 1. – P. 1-15.

- Cherkasov N. Active site isolation in bismuth-poisoned Pd/SiO2 catalysts for selective hydrogenation of furfural / N. Cherkasov [et al.] // Appl. Catal. A Gen. – 2019. – Vol. 570. – P. 183-191.
- López N. Promoters in the hydrogenation of alkynes in mixtures: Insights from density functional theory / N. López, C. Vargas-Fuentes // Chem. Commun. – 2012. – Vol. 48, № 10. – P. 1379-1391.
- 88. Alardin F. Stability of bimetallic Bi-Pd and Pb-Pd carbon-supported catalysts during their use in glyoxal oxidation / F. Alardin [et al.] // Catal. Today. 2000. Vol. 61, № 1. P. 255-262.
- Yang J. Complete dechlorination of lindane over N-doped porous carbon supported Pd catalyst at room temperature and atmospheric pressure / J. Yang [et al.] // Sci. Total Environ. – 2020. – Vol. 719. – P. 137534.
- 90. Ma X. New insights into the effect of base on the dechlorination of DDT in isopropanol-water over Pd/C catalyst under mild conditions / X. Ma [et al.] // Chem. Eng. J. – 2018. – Vol. 351. – P. 756-765.
- Bellabarba R.M. Catalysts for modern fluorinated refrigerants / R.M. Bellabarba // Journal of Fluorine Chemistry. – 2021. – Vol. 244. – P. 109741.
- 92. Ohnishi R. Bi–Pd Catalyst for Selective Hydrodechlorination of 1,1,2-Trichlorotrifluoroethane to Trifluoroethene, a Key Intermediate to 1,1,1,2-Tetrafluoroethane as a CFC Replacement for Refrigeration / R. Ohnishi, I. Suzuki, M. Ichikawa // Chem. Lett. – 1991. – Vol. 20, № 5. – P. 841-844.
- 93. Cai J. Bi-modified Pd/C catalyst via irreversible adsorption and its catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium / J. Cai, Y. Huang, Y. Guo // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 99. P. 22-29.
- 94. Xu H. Ultra-uniform PdBi nanodots with high activity towards formic acid oxidation / H. Xu [et al.] // J. Power Sources. – 2017. – Vol. 356. – P. 27-35.
- 95. Xu H. N-doped graphene-supported binary PdBi networks for formic acid oxidation / H. Xu [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2017. – Vol. 416. – P. 191-199.
- 96. Li X. 3D Taraxacum-like porous Pd nanocages with Bi doping: High-

performance non-Pt electrocatalysts for ethanol oxidation reaction / X. Li [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2021. – Vol. 591. – P. 203-210.

- 97. Vajíček S. Effect of supports on oxidation of bioglycerol over palladiumbismuth catalysts / S. Vajíček, M. Štolcová, A. Kaszonyi // 45th International Petroleum Conference, Bratislava. – 2011. – 7 p.
- 98. Karski S. Bismuth as an additive modifying the selectivity of palladium catalysts / S. Karski, I. Witońska // J. Mol. Catal. A Chem. 2003. Vol. 191, № 1. P. 87-92.
- 99. Karski S. Activity and selectivity of Pd-Bi/SiO2 catalysts in the light of mutual interaction between Pd and Bi / S. Karski // J. Mol. Catal. A Chem. 2006. – Vol. 253, № 1–2. – P. 147-154.
- 100. Diverchy C. Bimetallic Pd-Bi/C Catalysts Prepared by Grafting of Complexes with O-Donor Ligands / C. Diverchy [et al.] // Top. Catal. 2020. Vol. 63, № 15–18. P. 1485-1496.
- 101. Tyson W.R. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements / W.R. Tyson, W.A. Miller // Surf. Sci. 1977. Vol. 62, № 1. P. 267-276.
- 102. Tran R. Surface energies of elemental crystals / R. Tran [et al.] // Sci. Data. –
 2016. Vol. 23, № 9. P. 1-13.
- 103. Miyake T. Recently developed catalytic processes with bimetallic catalysts /
 T. Miyake, T. Asakawa // Appl. Catal. A Gen. 2005. Vol. 280, № 1. P. 47-53.
- 104. Besson M. Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions / M. Besson, P. Gallezot // Catalysis Today. – 2003. – Vol. 81, № 4. – P. 547-559.
- 105. Abbadi A. Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of d-glucose to d-gluconic acid / A. Abbadi, H. van Bekkum // J. Mol. Catal. A. Chem. 1995. Vol. 97, № 2. P. 111-118.
- 106. Abbadi A. Effect of ph in the pd-catalyzed oxidation of d-glucose tod-gluconic acid / A. Abbadi [et al.] // J. Carbohydr. Chem. 1993. Vol. 12,

№ 4–5. – P. 573-587.

- 107. Biella S. Selective oxidation of D-glucose on gold catalyst / S. Biella, L.
 Prati, M. Rossi // J. Catal. 2002. Vol. 206, № 2. P. 24-247.
- 108. Yin H. Aerobic oxidation of D-glucose on support-free nanoporoug gold / H.
 Yin [et al.] // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112, № 26. P. 9673-9678.
- 109. Astruc D. Introduction: Nanoparticles in Catalysis / D. Astruc // Chemical Reviews. – 2020. – Vol. 120, № 2. – P. 461-463.
- 110. Litovchenko V.G. Mechanism of adsorption-catalytic activity at the nanostructured surface of silicon doped with clusters of transition metals and their oxides / V.G. Litovchenko,T.I. Gorbanyuk, V.S. Solntsev // Ukr. J. Phys. – 2017. – Vol. 62, № 7. – P. 605-614.
- 111. Armbrüster M. How to Control the Selectivity of Palladium-based Catalysts in Hydrogenation Reactions: The Role of Subsurface Chemistry / M. Armbrüster [et al.] // ChemCatChem. 2012. Vol. 4, № 8. P. 1048-1063.
- 112. Tumuluri V.S. et al. Use of Raman spectroscopy to characterize hydrogenation reactions / V.S. Tumuluri [et al.] // Org. Process Res. Dev. 2006. – Vol. 10, № 5. – P. 927-933.
- 113. Bahruji H. Pd/ZnO catalysts for direct CO2 hydrogenation to methanol / H. Bahruji [et al.] // J. Catal. 2016. Vol. 343. P. 133–146.
- 114. Goulas K.A. Selectivity tuning over monometallic and bimetallic dehydrogenation catalysts: Effects of support and particle size / K.A. Goulas [et al.] // Catal. Sci. Technol. 2018. Vol. 8, № 1. P. 314-327.
- 115. Abbet S. CO Oxidation on a single Pd atom supported on magnesia / S.
 Abbet [et al.] // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86, № 26. P. 5950-5953.
- 116. Liu A. Efficient Oxidation of Glucose into Gluconic Acid Catalyzed by Oxygen-Rich Carbon Supported Pd Under Room Temperature and Atmospheric Pressure / A. Liu, Z. Huang, X. Wang // Catal. Letters. – 2018. – Vol. 148, № 7. – P. 2019-2029.
- 117. Mäki-Arvela P. Kinetics of lactose and rhamnose oxidation over supported metal catalysts / P. Mäki-Arvela [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011.

– Vol. 13, № 20. – P. 9268-9280.

- 118. Wang D. Bimetallic gold/palladium catalysts: Correlation between nanostructure and synergistic effects / D. Wang [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112, № 23. – P. 8617-8622.
- 119. Calvo F. Segregation, core alloying, and shape transitions in bimetallic nanoclusters: Monte Carlo simulations / F. Calvo, E. Cottancin, M. Broyer // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2008. Vol. 77, № 12. P. 121406.
- 120. González S. On the promoting role of Ag in selective hydrogenation reactions over Pd-Ag bimetallic catalysts: A theoretical study / S. González [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111, № 18. – P. 6852–6856.
- 121. Li H. Ethanol Decomposition on Pd-Au Alloy Catalysts / H. Li [et al.] // J.
 Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 38. P. 22024-22032.
- 122. Neyman K.M. Computational study of model Pd-Zn nanoclusters and their adsorption complexes with CO molecules / K.M. Neyman [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108, № 17. – P. 5424-5430.
- 123. Zou S. Grafting nanometer metal/oxide interface towards enhanced lowtemperature acetylene semi-hydrogenation / S. Zou [et al.] // Nat. Commun. 2021. – Vol. 12, № 1. – P. 1-11.
- 124. Wales D.J. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms / D.J. Wales, J.P.K. Doye // J. Phys. Chem. A. – 1997. – Vol. 101, № 28. – P. 5111–5116.
- 125. Ali M.M. Aspiration Based Simulated Annealing Algorithm / M.M. Ali, C. Storey // J. Glob. Optim. 1997. Vol. 11, № 2. P. 181-191.
- 126. Laio A. Metadynamics: A method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science / A. Laio, F.L. Gervasio // Reports Prog. Phys. – 2008. – Vol. 71, № 12. – P. 126601.
- 127. Michalewicz Z. Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs
 / Z. Michalewicz. Chapel Hill : Springer, 1996. 387 p.
- 128. Gao B. Interface structure prediction via CALYPSO method / B. Gao [et al.]

// Sci. Bull. – 2019. – Vol. 64, № 5. – P. 301-309.

- 129. Freeman C.M. Inorganic crystal structure prediction using simplified potentials and experimental unit cells: Application to the polymorphs of titanium dioxide / C.M. Freeman [et al.] // J. Mater. Chem. 1993. Vol. 3, № 5. P. 531-535.
- 130. Oganov A.R. Ionic high-pressure form of elemental boron / A.R. Oganov [et al.] // Nature. 2009. Vol. 457, № 7231. P. 863-867.
- 131. Wang Z. Phagraphene: A Low-Energy Graphene Allotrope Composed of 5-6-7 Carbon Rings with Distorted Dirac Cones / Z. Wang [et al.] // Nano Lett. - 2015. - Vol. 15, № 9. - P. 6182-6186.
- 132. Bahmann S. EVO Evolutionary algorithm for crystal structure prediction / S Bahmann, J. Kortus // Comput. Phys. Commun. – 2013. – Vol. 184, № 6. – P. 1618-1625.
- 133. Oganov A.R. Towards the theory of hardness of materials / A.R. Oganov,
 A.O. Lyakhov // J. Superhard Mater. 2010. Vol. 32, № 3. P. 143-147.
- 134. Taillon J. A. Ab initio discovery of novel crystal structure stability in barium and sodium-calcium compounds under pressure using DFT / J.A. Taillon, W.W. Tipton, R.G. Hennig. Ithaca, NY 2012. 8 p. (arXiv preprint arXiv:1207.3320 / Cornell University).
- 135. Hooper J. Lithium subhydrides under pressure and their superatom-like building blocks / J. Hooper, E. Zurek // Chempluschem. – 2012. – Vol. 77, № 11. – P. 969-972.
- 136. Trimarchi G. Finding the lowest-energy crystal structure starting from randomly selected lattice vectors and atomic positions: First-principles evolutionary study of the Au-Pd, Cd-Pt, Al-Sc, Cu-Pd, Pd-Ti, and Ir-N binary systems / G. Trimarchi, A. Zunger // Journal of Physics Condensed Matter. 2008. – Vol. 20, № 29. – P. 295212.
- 137. Trimarchi G. Global space-group optimization problem: Finding the stablest crystal structure without constraints / G. Trimarchi, A. Zunger // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2007. Vol. 75, № 10. P. 104113.

- 138. Lyakhov A.O. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX / A.O. Lyakhov [et al.] // Comput. Phys. Commun. – 2013. – Vol. 184, № 4. – P. 1172-1182.
- Lepeshkin S.V. Method for Simultaneous Prediction of Atomic Structure and Stability of Nanoclusters in a Wide Area of Compositions / S.V. Lepeshkin [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. – 2019. – Vol. 10, № 1. – P. 102-106.
- 140. Baturin V. Atomistic origins of charge traps in CdSe nanoclusters / V. Baturin [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22, № 45. P. 26299-26305.
- 141. Livanova A. Study of water vapour adsorption kinetics on aluminium oxide materials / A. Livanova [et al.] // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1899. P. 020018.
- 142. Livanova A.V. Comparative assessment of characteristics of industrial and laboratory highly-efficient samples of adsorbents-desiccants / A.V. Livanova [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 696, № 1. P. 012007.
- 143. Trueba M., Trasatti S.P. γ-alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 2005, № 17. – P. 3393-3403.
- 144. Danilevich V.V. Highly effective water adsorbents based on aluminum oxide
 / V.V. Danilevich [et al.] // Kinet. Catal. 2012. Vol. 53, № 5. P. 632-639.
- 145. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. М. : Химия, 1971. – 454 с.
- 146. Lai B. Simultaneous determination of sugars, carboxylates, alcohols and aldehydes from fermentations by high performance liquid chromatography / B. Lai [et al.] // Fermentation. 2016. Vol. 2, № 1. P. 6.
- 147. Wojcieszak R. Selective oxidation of glucose to glucuronic acid by cesiumpromoted gold nanoparticle catalyst / R. Wojcieszak [et al.] // J. Mol. Catal. A Chem. – 2016. – Vol. 422. – P. 35-42.

- 148. Kaijanen L. Ultraviolet detection of monosaccharides: Multiple wavelength strategy to evaluate results after capillary zone electrophoretic separation / L. Kaijanen [et al.] // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. Vol. 10, № 4. P. 2950-2961.
- 149. Wang Y. Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals / Y. Wang, Y. Xia // Nano Lett. – 2004. – Vol. 4, № 10. – P. 2047-2050.
- 150. Mäki-Arvela P. The effect of palladium dispersion and promoters on lactose oxidation kinetics / P. Mäki-Arvela [et al.] // Res. Chem. Intermed. 2010. Vol. 36, № 4. P. 423-442.
- 151. Ivanova A.S. Metal-support interactions in Pt/Al2O3 and Pd/Al2O3 catalysts for CO oxidation / A.S. Ivanova [et al.] // Appl. Catal. B Environ. 2010. Vol. 97, № 1–2. P. 57-71.
- 152. Haynes T. Particle size effect in glucose oxidation with Pd/CB catalysts / T. Haynes, V. Dubois, S. Hermans // Appl. Catal. A Gen. 2017. Vol. 542. P. 47-54.
- 153. Matsumura Y. Low-temperature methanol synthesis catalyzed over ultrafine palladium particles supported on cerium oxide / Y. Matsumura [et al.] // J. Catal. – 2001. – Vol. 197, № 2. – P. 267-272.
- 154. Moulder J.F. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy Edited by / J.F.
 Moulder [et al.]. Waltham, Massachusetts : Perkin-Elmer Corporation, 1992. 261 p.
- 155. Slavinskaya E.M. Structural and chemical states of palladium in Pd/Al2O3 catalysts under self-sustained oscillations in reaction of CO oxidation / E.M. Slavinskaya [et al.] // Appl. Catal. A Gen. 2011. Vol. 401, № 1-2. P. 83-97.
- 156. Brun M. XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO / M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 1999. Vol. 104, № 1-3. P. 55-60.
- 157. Briggs D. Practical surface analysis / D. Briggs // Auger and X-Ray

Photoelecton Spectroscory. – 1990. – P. 151-152.

- 158. Domingos D. Palladium-supported catalysts in methane combustion. Comparison of alumina and Zirconia supports / D. Domingos [et al.] // Quim. Nova. – 2012. – Vol. 35, № 6. – P. 1118-1122.
- 159. Gigola C.E. Characterization of Pd-CeO x interaction on α-Al2O3 support /
 C.E. Gigola [et al.] // Appl. Surf. Sci. 2007. Vol. 254, № 1. P. 325-329.
- 160. de la Peña O'Shea V.A. Synergistic effect of Pd in methane combustion PdMnOx/Al2O3 catalysts / V.A. de la Peña O'Shea [et al.] // Catal. Commun. – 2007. – Vol. 8, № 8. – P. 1287-1292.
- 161. Simões M. Enhancement of catalytic properties for glycerol electrooxidation on Pt and Pd nanoparticles induced by Bi surface modification / M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau // Appl. Catal. B Environ. – 2011. – Vol. 110. – P. 40-49.
- 162. Casella I.G. Characterization of bismuth adatom-modified palladium electrodes. The electrocatalytic oxidation of aliphatic aldehydes in alkaline solutions / I.G. Casella, M. Contursi // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 52, Nº 2. P. 649-657.
- 163. Li J. Synergistic integration of Bi metal and phosphate defects on hexagonal and monoclinic BiPO4: Enhanced photocatalysis and reaction mechanism / J. Li [et al.] // Appl. Catal. B Environ. – 2019. – Vol. 243. – P. 313-321.
- 164. Zhao J. Synthesis of Bi nanowire networks and their superior photocatalytic activity for Cr(vi) reduction / J. Zhao [et al.] // Nanoscale. 2014. Vol. 6, № 17. P. 10062-10070.
- 165. Zaccariello G. Formation and controlled growth of bismuth titanate phases into mesoporous silica nanoparticles: An efficient self-sealing nanosystem for UV filtering in cosmetic formulation / G. Zaccariello [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2017. – Vol. 9, № 2. – P. 1913-1921.
- 166. Sandu M.P. 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 / M.P. Sandu [et al.] // Catalysts. – 2020. – Vol.

10, № 3. – P. 271.

- 167. Casella I.G. An electrochemical and XPS study of the electrodeposited binary Pd-Sn catalyst: The electroreduction of nitrate ions in acid medium / I.G. Casella, M. Contursi // J. Electroanal. Chem. 2006. Vol. 588, № 1. P. 147-154.
- 168. Patra A. Properties of real metallic surfaces: Effects of density functional semilocality and van der Waals nonlocality / A. Patra [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. – 2017. – Vol. 114, № 44. – P. E9188-E9196.
- 169. Zhang Q. Synergetic effect of Pd and Ag dispersed on Al2O3 in the selective hydrogenation of acetylene / Q. Zhang [et al.] // Appl. Catal. A Gen. 2000.
 Vol. 197, № 2. P. 221-228.
- 170. Yue B. Study of the methane combustion and TPR/TPO properties of Pd/Ce-Zr-M/Al2O3 catalysts with M = Mg, Ca, Sr, Ba / B. Yue [et al.] // J. Mol. Catal. A Chem. 2005. Vol. 238, № 1–2. P. 241-249.
- 171. Zhan Y.Y. Pd/Al2O3 catalysts modified with Mg for catalytic combustion of methane: Effect of Mg/Al mole ratios on the supports and active PdOx formation / Y.Y. Zhan [et al.] // Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol. – 2019. – Vol. 47, № 10. – P. 1235-1244.
- 172. Witońska I. Bi modified Pd/support (SiO2, Al2O3) catalysts for hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol / I. Witońska, A. Królak, S. Karski // J. Mol. Catal. A Chem. – 2010. – Vol. 331, № 1–2. – P. 21-28.
- 173. Krishna Murthy J. Advantages of FCCA and Bi promotion in Bi-Pd/FCCA catalysts for the hydrodechlorination of CCl2F2 / J. Krishna Murthy [et al.] // Appl. Catal. A Gen. 2004. Vol. 259, № 2. P. 169-178.
- 174. Sales E.A. Palladium, Palladium-Tin, and Palladium-Silver Catalysts in the Selective Hydrogenation of Hexadienes: TPR, Mössbauer, and Infrared Studies of Adsorbed CO / E.A. Sales [et al.] // J. Catal. 2000. Vol. 195, № 1. P. 88-95.
- 175. Witońska I. Temperature-programmed desoprtion of H2 from the surfaces of pd/support and Pd-Ag/support catalysts (support = Al2O3, SiO2) / I.

Witońska [et al.] // React. Kinet. Catal. Lett. – 2008. – Vol. 93, № 2. – P. 241-248.

- 176. Delage M. Highly dispersed Pd based catalysts for selective hydrogenation reactions / M. Delage [et al.] // Stud. Surf. Sci. Catal. – Elsevier, 2000. – Vol. 130. – P. 1019-1024.
- 177. Малютин А.В. Наноструктуры взаимодействия металлноситель в нанесенных катализаторах Me/Ce0.72Zr0.18 Pr0.1O2 (где Me= Pt, Pd, Ru) : дис. ... канд. хим. наук / А.В. Малютин. – М., 2014. – 196 с.
- 178. Van Der Voort P. The Uses of Polynuclear Metal Complexes to Develop Designed Dispersions of Supported Metal Oxides: Part I. Synthesis and Characterization / P. Van Der Voort [et al.] // Interface Sci. – 1997. – Vol. 5, № 2–3. – P. 169-197.
- 179. Коршунов А.В. Особенности дисперсного состава и морфологии частиц электровзрывных порошков металлов / А.В. Коршунов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2012. – Т. 320, № 3. – С. 9–16.
- 180. Militello M.C., Simko S.J. Elemental Palladium by XPS / M.C. Militello, S.J. Simko // Surf. Sci. Spectra. – 1994. – Vol. 3, № 4. – P. 387-394.
- 181. Mowery D.L. Deactivation of PdO-Al2O3 oxidation catalyst in lean-burn natural gas engine exhaust: Aged catalyst characterization and studies of poisoning by H2O and SO2 / D.L. Mowery [et al.] // Appl. Catal. B Environ. – 1999. – Vol. 21, № 3. – P. 157-169.
- 182. Yang Y. Conductivity of ZnO nanomaterials measured by terahertz timedomain / Y. Yang, G. Zhang, Y. Pu // International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2011: Terahertz Wave Technologies and Applications. – 2011. – Vol. 8195. – P. 81950.
- 183. Zhao B. Change of the short-range scattering in the graphene covered with Bi2O3 clusters / B. Zhao [et al.] // Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures. – 2016. – Vol. 78. – P. 79-84.
- 184. Valero M.C., Raybaud P., Sautet P. Interplay between molecular adsorption

and metal-support interaction for small supported metal clusters: CO and C2H4 adsorption on Pd4 / γ -Al2O3 / M.C. Valero, P. Raybaud, P. Sautet // J. Catal. – 2007. – Vol. 247, No 2. – P. 339-355.

- 185. Roberts F.S. Initial and final state effects in the ultraviolet and X-ray photoelectron spectroscopy (UPS and XPS) of size-selected Pdn clusters supported on TiO2(110) / F.S. Roberts [et al.] // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119, № 11. P. 6033-6046.
- 186. Venezia A.M. XPS study of pumice-supported palladium and platinum catalysts / A.M. Venezia [et al.] // Surf. Interface Anal. 1992. Vol. 19, № 1–12. P. 543-547.
- 187. Koel B.E. Ultrathin films of Pd on Au(111): Evidence for surface alloy formation / B.E. Koel, A. Sellidj, M.T. Paffett // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46, № 12. P. 7846-7856.
- 188. Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications / A.R. Oganov, C.W. Glass // J. Chem. Phys. – 2006. – Vol. 124, № 24. – P. 244704.
- 189. Oganov A.R. How evolutionary crystal structure prediction works-and why / A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle // Acc. Chem. Res. 2011. Vol. 44, № 3. P. 227-237.
- 190. Kresse G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47, № 1. P. 558-561.
- 191. Kresse G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169-11186.
- 192. Sandu M.P. Influence of the Pd : Bi ratio on Pd-Bi/Al2O3catalysts: structure, surface and activity in glucose oxidation / M.P. Sandu [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2021. – Vol. 23, № 27. – P. 14889-14897.
- 193. Nikov I. Palladium on alumina catalyst for glucose oxidation: reaction kinetics and catalyst deactivation / I. Nikov, K. Paev // Catal. Today. 1995. Vol. 24, № 1–2. P. 41-47.

- 194. Roth D. Oxidation behaviour and catalytic properties of Pd/Al2O 3 catalysts in the total oxidation of methane / D. Roth [et al.] // Catalysis Today. 2006. Vol. 112, № 1–4. P. 134-138.
- 195. Zhang Y. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review / Y. Zhang, C. Erkey // J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 38, № 2. P. 252-267.
- 196. Vajíček S. Gel-type ion exchange resin stabilized Pd-Bi nanoparticles for the glycerol oxidation in liquid phase / S. Vajíček [et al.] // J. Ind. Eng. Chem. – 2016. – Vol. 39. – P. 77-86.
- 197. Wenkin M. Promoting effects of bismuth in carbon-supported bimetallic Pd-Bi catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconic acid / M. Wenkin [et al.] // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1997. – Vol. 110. – P. 131-134.
- 198. Sandu M.P. Effects of external parameters and mass-transfer on the glucose oxidation process catalyzed by Pd-Bi/Al2O3 / M.P. Sandu [et al.] // New J. Chem. – 2021. – Vol. 45, № 47. – P. 22289-22298.
- 199. Han Y.F. The formation of PdCx over Pd-based catalysts in vapor-phase vinyl acetate synthesis: Does a Pd-Au alloy catalyst resist carbide formation?
 / Y.F. Han [et al.] // Catal. Letters. 2004. Vol. 94, № 3–4. P. 131-134.
- 200. Kooyman C. The isomerization of d-glucose into d-fructose in aqueous alkaline solutions / C. Kooyman, K. Vellenga, H.G.J. De Wilt // Carbohydr. Res. – 1977. – Vol. 54, № 1. – P. 33-44.
- 201. Fan A. A heterogeneous Pd-Bi/C catalyst in the synthesis of 1-lyxose and 1ribose from naturally occurring d-sugars / A. Fan, S. Jaenicke, G.K. Chuah // Org. Biomol. Chem. – 2011. – Vol. 9, № 22. – P. 7720-7726.
- 202. Prüße U. Gold-catalyzed selective glucose oxidation at high glucose concentrations and oxygen partial pressures / U. Prüße [et al.] // Appl. Catal. A Gen. 2011. Vol. 406, № 1–2. P. 89-93.
- 203. Delidovich I.V. Aerobic selective oxidation of glucose to gluconate catalyzed by Au/Al2O3 and Au/C: Impact of the mass-transfer processes on the overall kinetics / I.V. Delidovich [et al.] // Chem. Eng. J. – 2013. – Vol. 223. – P.

921–931.

- 204. Gromov N. V. Direct Conversion of Microalgae Biomass to Formic Acid under an Air Atmosphere with Soluble and Solid Mo-V-P Heteropoly Acid Catalysts / N.V. Gromov [et al.] // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2020. – Vol. 8, № 51. – P. 18947-18956.
- 205. Hájek J. Liquid-Phase Hydrogenation of Cinnamaldehyde over a Ru-Sn Sol-Gel Catalyst. 1. Evaluation of Mass Transfer via a Combined Experimental/Theoretical Approach / J. Hájek, D.Y. Murzin // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – Vol. 43, № 9. – P. 2030-2038.
- 206. Temkin M.I. Transfer of dissolved matter between a turbulently moving liquid and particles suspended in it // Kinet. i Katal. – 1977. – Vol. 18, № 493-496. – P. 36-38.
- 207. Никольский Б.П. Справочник химика. Т. З. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, М.Е. Позин. – М. : Химия, 1965. – 1005 с.
- 208. Lide. D.R. Handbook of Chemistry and Physics / D.R. Lide. 84th edn. CRC Press : Boca Raton, 2003. 2661 p.
- 209. Кутателадзе С.С. Гидродинамика газожидкостных систем / С.С. Кутателадзе, М.А. Стырикович. 2-е изд., М. : Энергия, 1976. 296 с.
- 210. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'connell J.P. The properties of gases and liquids / B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'connell. NY : Mcgraw-hill, 2001. 5th edn. 707 p.
- 211. Welty J. Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer / J. Welty, G.L. Rorrer, D.G. Foster. NY : John Wiley & Sons, 2020. 7th edn. 784 p.
- 212. Wenkin M. On the role of bismuth-based alloys in carbon-supported bimetallic Bi-Pd catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconic acid / M. Wenkin [et al.] // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1997. – Vol. 108. – P. 391-398.
- 213. Wen T. Cyclic Voltammetric Investigation of PdO Coated Titanium

Electrode in H2SO4 / T. Wen, C. Hu // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol. 140, № 4. – P. 988-995.

- 214. Mucalo M.R. Electric arc generated (Bredig) palladium nanoparticles: Surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy for samples prepared at different pH / M.R. Mucalo, C.R. Bullen // J. Mater. Sci. Lett. – 2001. – Vol. 20, № 20. – P. 1853-1856.
- 215. Miao Y. Self-assembly of BiIII ultrathin layer on Pt surface for nonenzymatic glucose sensing / Y. Miao [et al.] // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 111. – P. 621-626.