Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра физической и коллоидной химии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП
канд. хим. наук, доцент
_____ В. В. Шелковников
"6" 06 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ НА БМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ Pd-Bi

по основной общеобразовательной программе подготовки специалистов
04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия

Зуза Даниил Александрович

Зав. кафедрой физической и коллоидной химии
д-р. хим. наук, профессор
_____ О.В. Водянкина
«6» 06 2019 г.

Руководитель ВКР
д-р физ.-мат. наук, профессор
_____ И.А. Курзина

Автор работы
Студент группы № 08404
_____ Д.А. Зуза

Томск–2019

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Химический факультет

Кафедра физической и коллоидной химии

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель ООП, к.х.н., доцент

уч. степень, звание

_____ В.В. Шелковников

подпись инициалы, фамилия

«15» 02 2019г.

ЗАДАНИЕ НА ДИПЛОМНУЮ РАБОТУ

студенту Зуза Даниилу Александровичу, 08404 группа

фамилия, имя, отчество, группа

1. Тема дипломной работы Каталитическое окисление глюкозы на биметаллических катализаторах Pd-Bi

2. Цели и задачи исследования

Цель: Синтез Pd-Bi биметаллических катализаторов и исследование физико-химических свойств в реакции окисления глюкозы

Задачи:

1. Синтезировать Pd-Bi / Al_2O_3 катализаторы;
2. Исследовать каталитические свойства, полученных катализаторов в реакции окисления глюкозы
3. Изучить элементный состав и микроструктуру синтезированных катализатора

3. Объекты, методы исследования и оценка достоверности результатов

Объекты исследования: носитель оксид алюминия, биметаллические Pd-Bi нанесенные катализаторы, соли предшественники активной фазы. Методы исследования: *каталитическая установка окисления глюкозы*, АЭС-МП, ВЭЖХ, РЭМ, РФА. Достоверность результатов проведенных исследовани обеспечивалась применением современных методов исследований и статистической обработки данных.

4. Перечень основных этапов работы (сроки выполнения), ожидаемые результаты

Анализ литературы по теме дипломной работы (15.02.19-15.03.19); Синтез катализаторов (01.03.19-15.03.19); Исследование каталитических свойств (15.03.19-15.05.19); Исследование элементного состава и физико-химических свойств катализаторов (15.03.19-15.05.19); Оформление дипломной работы (15.05.19-10.06.19).

Будут получены новые катализаторы и данные по структурно-фазовому состоянию образцов.

5. Предприятие, организация, по заданию которого выполняется работа

Химический факультет НИ ТГУ

Зав. кафедрой ФиКХ,
д.х.н., профессор _____ подпись О. В. Водянкина

Руководитель дипломной работы,
Профессор кафедры физической
и коллоидной химии _____ подпись И. А. Курзина

Задание принял к исполнению «15» февраля 2019 _____ дата подпись Д. А. Зуза

Аннотация

Дипломная работа объемом 57 страниц содержит 24 рисунка, 3 таблицы, 54 источника литературы.

Ключевые слова: биметаллические катализаторы, каталитическое окисление альдоз, Pd-Bi катализаторы.

Цель данной работы заключалась в изучении каталитических и физико-химических свойств биметаллических катализаторов PdBi на носителе Al_2O_3 в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту, в зависимости от способа получения.

Образцы были приготовлены двумя способами. Первый способ заключался в совместной пропитке носителя оксида алюминия предшественниками палладия и висмута из одного раствора, второй в последовательной пропитки из разных растворов. В ходе работы были получены данные по элементному составу катализаторов методом АЭС-МП. Поверхность и структура катализаторов изучалась такими физико-химическими методами как РФЭС, ПЭМ, ТПВ-H_2. Также были изучены каталитические свойства полученных катализаторов в реакции окисления глюкозы до глюконовой кислоты в водном растворе.

Установлено, что в зависимости от способа получения биметаллических катализаторов PdBi, образуются различные наноструктуры, которые по-разному ведут себя в реакции селективного окисления глюкозы. Так, для катализаторов приготовленного совместной пропиткой наблюдается более высокая селективность, но более низкая каталитическая активность, чем для катализатора, приготовленного методом последовательной пропитки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3
1. Литературный обзор 4
1.1 Глюконовая кислота 4
1.2 Особенности структуры и способы синтеза биметаллических катализаторов 5
1.3.Альтерантивные методы окисления глюкозы 16
1.4 Окисление глюкозы на катализаторах, содержащие благородные металлы, кислородом 19
1.5 Pd-Bi катализаторы 23
2. Материалы и методы исследования. 32
2.1 Синтез катализаторов 32
2.2 Исследование каталитических свойств. 36
2.3 Хроматографический анализ продуктов каталитической реакции 37
2.4 Физико-химические методы исследования катализаторов 38
3. Результаты и обсуждения 40
3.1 Химические превращения во время синтеза катализатора 40
3.2 Элементный анализ 40
3.3 Характеристика полученных материалов 41
3.4 Каталитическое окисление глюкозы в глюконовую кислоту 48
ВЫВОДЫ 53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 54

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время преимущественным методом получения глюконовой кислоты является ферментативное окиление глюкозы до глюконовой кислоты. Однако такие процессы обладают рядом серьезных недостатков, таких как отделение продуктов реакции от ферментов, проблемы с утилизацией отходов и довольно низкая объемная производительность.

Использование гетерогенных катализаторов в перспективе позволяет избавиться от этих недостатков и, помимо того, каталитическое окисление глюкозы происходит в водной среде, а вода это самый экологически безопасный растворитель. Реакции окисления сахаров в присутствии гетерогенных катализаторов исследуются достаточно давно, однако до сих пор ведутся поиски оптимальной структуры и оптимального состава катализатора, для того, чтобы катализатор отличался высокими каталитическими и механическими свойствами наряду с экономичностью и экологичностью получения глюконовой кислоты.

В соответствии с п. 3.2 «*Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ*» выпускная квалификационная работа размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов, в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП В.В. Шелковников

ВЫВОДЫ

В ходе проделанной работы были синтезированы двухкомпонентные палладиево-висмутовые катализаторы методами совместной и последовательной пропитки. Исследованы их физико-химические свойства.

1. Установлено, что в зависимости от метода приготовления на поверхности катализаторы образуются различные наноструктуры. Методами ПЭМ, РФЭС, ТПВ было доказано, что в случае катализатора, приготовленного совместной пропиткой, образуются биметаллические частицы Pd_xBi_y размером 1,5-18 нм. В случае катализатора, приготовленного последовательной пропиткой, размеры частиц составляют 1,5-12 нм, однако помимо биметаллических частиц образуются монометаллические частицы палладия.

2. Показано, что в выбранном диапазоне мольного соотношения глюкозы к палладию в реакции окисления глюкозы до глюконовой кислоты выход глюконовой кислоты на катализаторе $PdBi/Al_2O_3$ остается практически неизменным. В то время как выход глюконовой кислоты на катализаторе $Pd{\rightarrow}Bi/Al_2O_3$ при увеличении количества катализатора проходит через максимум, а затем падает.

3. При сравнении биметаллических катализаторов с монометаллическим катализатором Pd/Al_2O_3 установлено, что катализатор $PdBi/Al_2O_3$, состоящий из биметаллических частиц Pd_xBi_y, проявляет большую селективность, но немного меньшую каталитическую активность по сравнению с катализатором $Pd{\rightarrow}Bi/Al_2O_3$, на поверхности которого присутствуют как частицы Pd_xBi_y, так и монометаллические частицы Pd. Откуда можно сделать вывод, что лучшими структурами для селективного окисления глюкозы в глюконовую кислоту? являются структуры с биметаллическими частицами Pd_xBi_y.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anastassiadis S., Gluconic Acid Production / S. Anastassiadis, I.G. Morgunov // Recent Pat Biotechnol. – 2007. – V. 1, №2. P. 167-180.
2. Gluconic Acid: Properties, Applications and Microbial Production / S. Ramachandran [et. al] // Food Technol.Biotechnol. – 2006. – V.44 № 2. – P. 185–195.
3. Pal, P. Manufacture of gluconic acid: A review towards process intensification for green production / P. Parimal, K. Ramesh, B. Subhamay // Chemical Engineering and Processing. – 2016. – V. 104. – P. 160-171.
4. Anderson, M. Supported Metals inCatalysis / M. Anderson ; Eds Fernandez-Garcia. - ICP, London, 2004. – P. 187.
5. Aerobic oxidative esterification of primary alcohols over Pd-Au bimetallic catalyst supported on mesoporous silica nanoparticles / C.-H. Tsai [et al.] // Catalysis Today. 2017. – V. 306. – P. 81-88.
6. Bimetallic PdAu–KOac/SiO2 catalysts for vinyl acetate monomer (VAM) synthesis: Insights into deactivation under industrial conditions / M.-M. Pohl [et al] // Journal of Catalysis. – 2009. – V. 262, № 2. – P. 314–323.
7. Controlled synthesis of Se-supported Au/Pd nanoparticles with photo-assisted electrocatalytic activity and their application in self-powered sensing systems / T.-W Chang [et al.] // Nano Energy. – 2016. – V. 22. – P. 564–571.
8. Isolated Metal Atom Geometries as a Strategy for Selective Heterogeneous Hydrogenations /G. Kyriakou // Science. – 2012. – V. 335, № 6073. – P. 1209–1212.
9. Self-templated synthesis of hollow nanostructures /Q. Zhang / Nano Today. – 2009. V. 4, № 6. – P. 494–507.
10. Gonzalez, E. Carving at the Nanoscale: Sequential Galvanic Exchange and Kirkendall Growth at Room Temperature / E. Gonzalez, J. Arbiol, V.F. Puntes // Science. – 2011. – V. 334, № 6061. – P. 1377–1380.
11. Peng, Z. Synthesis and Oxygen Reduction Electrocatalytic Property of Pt-on-Pd Bimetallic Heteronanostructures / Z. Peng, H. Yang // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131, № 2. – P. 7542–7543.
12. Nucleation and growth mechanisms for Pd-Pt bimetallic nanodendrites and their electrocatalytic properties /B. Lim [et al.] // Nano Research. -2010. – V. 3, № 2. – P. 69–80.
13. Enhancing the Photothermal Stability of Plasmonic Metal Nanoplates by a Core-Shell Architecture / X. Huang [et al.] // Advanced Materials. – 2011. – V. 23, № 30. – P. 3420–3425.
14. Noble-Metal-Free Bimetallic Nanoparticle-Catalyzed Selective Hydrogen Generation from Hydrous Hydrazine for Chemical Hydrogen Storage / S.K. Singh [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133, № 49. – P. 19638–19641.
15. Polyhedral Bimetallic Alloy Nanocrystals Exclusively Bound by {110} Facets: Au-Pd Rhombic Dodecahedra / Y. W. Lee [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – V. 50, № 15. – P. 3466–3470.

16. Cu2+-Assisted Synthesis of Hexoctahedral Au–Pd Alloy Nanocrystals with High-Index Facets / L. Zhang [et. al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V.133, № 43. – P. 17114–17117.
17. Direct synthesis of metal nanoparticles with tunable porosity / E. Detsi [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22, № 11. – P. 4588.
18. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts / P. Strasser [et al.] // Nature Chemistry. – 2010. – V. 2, № 6. – P. 454–460.
19. Reaction-Driven Restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles / F. Tao [et al.] // Science. – 2008. – V 322, № 5903. – P. 932–934.
20. Enhanced stability and activity of Pt–Y alloy catalysts for electrocatalytic oxygen reduction / S. Jong Yoo // Chemical Communications. – 2011. – V. 47, № 41. – P. 11414.
21. HARUTA, M. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide /M. HARUTA // Journal of Catalysis. -1989. – V. 115, № 2. – P. 301–309.
22. Au–Ag Bimetallic Nanoparticles: Surface Segregation and Atomic-Scale Structure / L. Deng [et al.] // The Journal of Physical Chemistry. – 2011. – V. 115, № 23. – P. 11355–11363.
23. Production of gluconic acid by using some irradiated microorganisms / A.S. Ahmed [et al.] // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. – 2015. – V. 8, № 3. – P. 374–380.
24. Continuous conversion of rice starch hydrolysate to 2-keto-D-gluconic acid by Arthrobacter globiformis C224 / W.-H. Teng [et al.] // Biotechnology and Bioprocess Engineering. – 2013. – V. 18, № 4. – P. 709-714.
25. Bioconversion of glucose and fructose to sorbitol and gluconic acid by untreated cells of Zymomonas mobilis // M.M, Silveira [et al.] // Journal of Biotechnology. – 1999. – V. 75, № 2-3. – P. 99–103.
26. Fed-batch gluconic acid production from Penicillium variabile P16 under different feeding strategies / S. Crognale [et al.] // Enzyme and Microbial Technology. – 2008. – V. 42, № 5. – P. 445–449.
27. Sodium Gluconate Production. Fermentation with aspergillus niger / R.H. Blom [et. al.] // Industrial & Engineering Chemistry. – 1952. – V. 44, № 2. – P. 435–440.
28. Saliger, R. d-Glucose oxidation with H_2O_2 on an Au/Al_2O_3 catalyst /R. Saliger, N. Decker, U. Prüße // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – V. 102, № 3-4. – P. 584–589.
29. Baatz C. Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness / C. Baatz, U. Pruse // Journal of Catalysis. – 2007. – V. 249, № 1. – P. 34–40.
30. Microwave-assisted base-free oxidation of glucose on gold nanoparticle catalysts / S. Rautiainen [et al.] // Catalysis Communications. – 2016. – V. 74. – P. 115–118.
31. Bujak, P., Highly efficient room-temperature oxidation of cyclohexene and d-glucose over nanogold Au/SiO2 in water / P. Bujak, P. Bartczak, J. Polanski // Journal of Catalysis. – 2012. – V. 295. – P. 15–21.

32. D. Rinsant Efficient and Selective Oxidation ofD-Glucose into Gluconic acid under Low-Frequency Ultrasonic Irradiation / D. Rinsant, G. Chatel, F.Jérôme // Chem. Cat. Chem. – 2014. – V. 6, № 12. – P. 3355–3359.
33. Liang, X. Selective oxidation of glucose to gluconic acid over argon plasma reduced Pd/Al2O3 / X. Liang, C. Liu, P. Kuai. Green Chemistry. – 2008. – V. 10, № 12. P. 1318.
34. Heyns, K. Selective Catalytic Oxidation of Carbohydrates, Employing Platinum Catalysts/ K. Heyns, H. Paulsen // Advances in Carbohydrate Chemistry. – 1963. – P. 169–221.
35. De Wilt, H. G. J. Oxidation of Glucose to K-Gluconate. Platinum-Catalyzed Oxidation with Oxygen in Aqueous Alkaline Solutions /H.G.J. De Wilt, H.S. van der Baan // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1972. – V. 11, № 4. – P. 374–378.
36. Dirkx, J. The oxidation of glucose with platinum on carbon as catalyst // Journal of Catalysis. – 1981. – V. 67, № 1. – P. 1–13.
37. Van Hengstum, A. J. Catalytic Transfer Hydrogenation of Glucose-Fructose Syrups in Alkaline Solution / A.J. Van Hengstum, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum // Starch – Stärke. – 1984. – V. 36, № 9. – P. 317–320.
38. Catalytic dehydrogenation of reducing sugars in alkaline solution / G. De Wit [et al.] // Carbohydrate Research. – 1981. – V. 91, № 2. – P. 125–138.
39. Besson, M. Catalytic Oxidation of Glucose on Bismuth-Promoted Palladium Catalysts // Journal of Catalysis. – 1995. – V. 152, № 1. – P. 116–121.
40. Deactivation of carbon-supported platinum catalysts during oxidations in aqueous media / J. H. Vleeming [et al.] // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1994. – P. 467–474.
41. Selective oxidation of methyl α-d-glucoside on carbon supported platinum / Y. Schuurman [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 1992. – V. 89, № 1. – P. 47–68.
42. Mallat, T. Selective Oxidation of Cinnamyl Alcohol to Cinnamaldehyde with Air over Bi-Pt/Alumina Catalysts // Journal of Catalysis. – 1995. – V. 153, № 1. – P. 131–143.
43. Keresszegi, C. A simple discrimination of the promoter effect in alcohol oxidation and dehydrogenation over platinum and palladium // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 225, № 1. – P. 138–146.
44. Bismuth-promoted palladium catalysts for the selective oxidation of glyoxal into glyoxalic acid / F. Alardin [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2001. – V. 215. № 1-2. – P. 125–136.
45. Komatsu, T. Nano-size particles of palladium intermetallic compounds as catalysts for oxidative acetoxylation // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 251, № 2. – P. 315–326.
46. Benzylacetate synthesis by oxyacetoxylation of toluene on Pd–Bi binary catalyst /T. Miyake [et al.] //Topics in Catalysis. – 2000. – V. 13, № 3. – P. 243–248.
47. Anderson, J Pd catalysed hexyne hydrogenation modified by Bi and by Pb / J. Anderson, J. Mellor, R. Wells // Journal of Catalysis. – 2009. – V. 261, № 2. – P. 208–216.

48. Semagina, N Palladium Nanoparticle Size Effect in 1-Hexyne Selective Hydrogenation / N. Semagina, A. Renken, L. Kiwi-Minsker // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111, № 37. – P. 13933–13937.
49. Karski, S. Bismuth as an additive modifying the selectivity of palladium catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2003. – V. 191, № 1. – P. 87–92.
50. 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.] // Applied Catalysis A: General. – 1996. – V. 148, № 1. – P. 181–199.
51. Karski, S. Activity and selectivity of Pd–Bi/SiO_2 catalysts in the light of mutual interaction between Pd and Bi // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – V. 253, № 1-2. – P. 147–154.
52. Miyake, T.Recently developed catalytic processes with bimetallic catalysts / T. Miyake, T. Asakawa // Applied Catalysis A: General. – 2005. – V. 280, № 1. – P. 47–53.
53 Данилевич В.В., Исупова Л.А., Кагырманова А.П., Харина И.В., Зюзин Д.А., Носков А.С. Высокоэффективные адсорбенты-осушители на основе оксида алюминия //Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – № 5. – С. 673–680.
54. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / J. F. Moulder [et al.]. – Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992. – 261 P.

АНТИПЛАГИАТ
ТВОРИТЕ СОБСТВЕННЫМ УМОМ

Отчет о проверке на заимствования №1

Автор: seer.stroke@gmail.com / ID: 6647605
Проверяющий: (seer.stroke@gmail.com / ID: 6647605)

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- http://users.antiplagiat.ru

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 5
Начало загрузки: 17.06.2019 20:14:14
Длительность загрузки: 00:00:01
Имя исходного файла: ЗузаДА_Диплом
Размер текста: 82 кБ
Символов в тексте: 82598
Слов в тексте: 10021
Число предложений: 751

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 17.06.2019 20:14:16
Длительность проверки: 00:00:03
Комментарии: не указано
Модули поиска: Модуль поиска Интернет

ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
5,26%	0%	94,74%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.
Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.
Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.
Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.
Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.
Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска
[01]	2,08%	файл в формате PDF (6/21)	http://catalysis.ru	20 Окт 2014	Модуль поиска Интернет
[02]	1,51%	10 ВОДНОЙ СРЕДЕ: СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ САХАРОВ, ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИ...	http://libed.ru	02 Сен 2017	Модуль поиска Интернет
[03]	0%	3 ВОДНОЙ СРЕДЕ: СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ САХАРОВ, ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ...	http://libed.ru	02 Сен 2017	Модуль поиска Интернет

Еще источников: 8
Еще заимствований: 1,67%