

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Общественная организация
«Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана»
Научный совет по катализу Отделения химии и наук о материалах РАН

IV Российский конгресс по катализу

«РОСКАТАЛИЗ»

20 - 25 сентября 2021 г.

Казань

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

<http://conf.nsc.ru/RusCat-2021/ru>

Влияние атомного соотношения Pd:Bi в катализаторах $\text{Pd}_x\text{Bi}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$, используемых в реакции окисления глюкозы, и моделирование нанокластеров Pd-Bi

Санду М.П.^{1,2}, Ковтунов М.А.¹, Батурин В.С.³, Курзина И.А.¹

1 – Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

2 – Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия

3 – Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

mpsandu94@gmail.com

Глюконовая кислота и её соли являются ценными продуктами органического синтеза, поскольку они находят применение в различных областях промышленности: пищевая, фармацевтическая, кожевенная, целлюлозно-бумажная, химическая [1]. Традиционным способом получения глюконовой кислоты является трансформация глюкозы с помощью различных микроорганизмов [2]. Однако, данный способ осложнен рядом технологических трудностей. Перспективным является окисление глюкозы кислородом в присутствии твердофазных палладий-висмутовых катализаторов. Несмотря на то, что изучение процесса окисления глюкозы на катализаторах Pd-Bi ведется сравнительно давно, вопрос о роли висмута в каталитической системе и его соотношении к палладию остается актуальным.

Методом диффузионной пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из уксуснокислых растворов предшественников $\text{Pd}(\text{acac})_2$ и $\text{Bi}(\text{ac})_3$ были получены моно- и биметаллические образцы катализаторов состава Pd_{mono} , Pd1:Bi3 , Pd5:Bi2 , Pd2:Bi1 , Pd1:Bi1 , Pd1:Bi2 , нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После удаления растворителя и просушки порошки катализаторов подвергали трехстадийной температурной обработке в потоках аргона (500 °C), кислорода (350 °C) и водорода (500 °C). Суммарное количество нанесенных металлов на поверхности носителя составило ~4-6,6 масс. %. Методом ПЭМ установлено, что увеличение доли висмута приводит к формированию частиц крупного размера, что, вероятно, вызвано спеканием частиц в ходе температурных обработок. Полученные катализаторы исследовали в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту при мольном соотношении $[\text{Glu}]:[\text{Pd}] = 5000$, температуре 60 °C и pH 9 (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты каталитического эксперимента

Образец	$X_{\text{Гл}}, \%$	$S_{\text{ГлК-та}}, \%$	TOFs, с^{-1}
Pd_{mono}	29,1	93,1	0,46
Pd3:Bi1	56,6	>99,9	0,68
Pd5:Bi2	52,2	99,2	0,56
Pd2:Bi1	47,5	99,7	0,60
Pd1:Bi1	42,1	>99,9	0,43
Pd1:Bi2	27,8	>99,9	0,38

Наиболее высокие значения конверсии и выхода глюконовой кислоты отмечены в присутствии катализатора Pd3:Bi1 . Увеличение доли вводимого висмута приводит к потере каталитической активности вследствие спекания частиц, обусловленного низкой

температурой плавления висмута (271 °C), или блокировки активных центров (отравление активной поверхности палладия) [3]. Единственным побочным продуктом в ходе реакции была обнаружена фруктоза.

С помощью квантово-химических расчетов, выполненных в программном обеспечении «USPEX», и визуализации полученных данных в пакете программ «VESTA» были смоделированы структуры нанокластеров Pd-Bi, которые соответствуют выбранным составам Pd1:Bi3, Pd5:Bi2, Pd2:Bi1, Pd1:Bi1, Pd1:Bi2 (рис. 1).

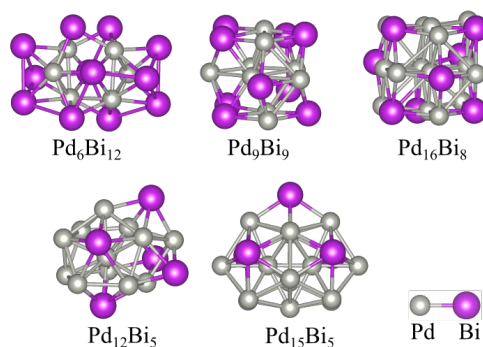


Рис. 1. Стабильные структуры кластеров Pd_mBi_n с соотношениями Pd:Bi, соответствующими стабильным составам на фазовой диаграмме (1:2, 1:1, 2:1, 5:2, 3:1)

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 «core-shell». Стремление висмута к формированию окружения палладия, вероятно, обусловлено его более низкой поверхностной энергией по сравнению с палладием [4]. Эта особенность является важной для катализа, поскольку висмут имеет большее сродство к кислороду [5], чем палладий, и, следовательно, будет защищать активную поверхность палладия от окисления, находясь на поверхности образуемой частицы.

Таким образом, введение висмута к палладию приводит к тому, что висмут, окружая поверхность палладия, окисляется сам и препятствует окислению активного компонента. Это приводит к повышению конверсии глюкозы в процессе ее окисления в присутствии катализатора Pd3:Bi1 с 29 % до 57% по сравнению с монометаллическим палладием. Большие количества вводимого висмута способствуют спеканию и агрегации частиц, а также полному покрытию палладия висмутом, что приводит к блокировке активных центров на поверхности катализатора.

Благодарности: Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ, проект № 8.2.02.2020.

Литература:

- [1] LuF. et al. // Process Biochemistry. 2015. V. 50. №. 9. P. 1342-1348.
- [2] Canete-Rodriguez A. M. et al. //Process Biochemistry. 2016. V. 51. №. 12. P. 1891-1903.
- [3] Wang Y., Xia Y. //Nano letters. 2004. V. 4. №. 10. P. 2047-2050.
- [4] Tyson W. R., Miller W. A. // Surface Science. 1977. V. 62. №. 1. P. 267-276.
- [5] Besson M. et al. //Journal of catalysis.1995. V. 152. №. 1. P. 116-121.