

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В ГЛЮКОНОВУЮ  
КИСЛОТУ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

М.П. Санду<sup>1</sup>, Н.В. Громов<sup>1,2</sup>, И.С. Бондарчук<sup>1</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: [Maria94@sibmail.com](mailto:Maria94@sibmail.com)

**CATALYTIC AQUEOUS-PHASE OXIDATION OF GLUCOSE TO GLUCONIC ACID IN THE  
PRESENCE OF Pd-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS**

M.P. Sandu<sup>1</sup>, N.V. Gromov<sup>1,2</sup>, I.S. Bondarchuk<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis of SB RAS, Novosibirsk, Lavrentiev Prosp., 5, 630090

E-mail: [Maria94@sibmail.com](mailto:Maria94@sibmail.com)

**Abstract.** *In the present study, we performed the catalytic oxidation of glucose to gluconic acid on PdSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd<sub>3</sub>Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The qualitative and quantitative conversion of glucose was carried out by the HPLC method. Investigation of particle size of the catalysts was carried out by the HRTEM method.*

**Введение.** Глюконовая кислота и ее соли (мировая мощность производства более  $1 \cdot 10^5$  т/год) широко используются в фармацевтической, пищевой, текстильной, целлюлозно-бумажной и химической отраслях промышленности при производстве пищевых добавок, чистящих средств, лекарственных препаратов, стабилизаторов и др. [1]. В настоящее время глюконовую кислоту и ее производные получают методом ферментативной обработки глюкозы, имеющим ряд недостатков: сложность отделения продукта от ферментов (дрожжей), большой объем сточных вод, низкие скорости биотехнологического процесса, невозможность повторного использования ферментов. Перечисленные проблемы делают необходимым создание новых способов получения глюконовой кислоты, которые позволят преодолеть недостатки традиционных технологий [2]. Перспективным представляется метод переработки глюкозы в глюконовую кислоту молекулярным кислородом в присутствии твердых катализаторов [3]. Такой способ превращений обеспечит экологическую безопасность и экономическую эффективность процесса, благодаря легкости выделения целевого продукта, возможности многократного использования катализатора и значительному снижению объемов отходов. В качестве катализаторов окисления глюкозы перспективными представляются биметаллические системы высокодисперсных драгоценных металлов (Pt, Pd, Au), промотированных добавками Sn, Bi, Co, Tl, Te и др. и нанесенных на твердые носители (C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) [4, 5]. Причем именно Pd-содержащие катализаторы представляются наиболее перспективными [6, 7], а в качестве промотирующих добавок чаще всего используют Bi, Pb, также Au, Ru, Co [8, 9]. Однако, влияние добавки Sn на активность катализаторов в

рассматриваемой реакции систематически не исследовалось. Целью данной работы стало изучение именно промотирующего влияния олова на каталитические свойства катализаторов Pd, нанесенного на носитель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту.

**Экспериментальная часть.** Моно- и биметаллические катализаторы готовили методом пропитки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  растворами предшественников  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  и/или  $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ . Необходимое количество предшественника растворяли в избытке толуола и перемешивали с носителем в течение 24 ч. Затем удаляли растворитель, катализатор обрабатывали последовательно в атмосфере Ar при температуре 500 °C и  $\text{O}_2$  при температуре 350 °C в течение 2 ч, и восстанавливали в атмосфере  $\text{H}_2$  при 500 °C в течение 2 ч [10]. Размер наночастиц определяли методом ПЭМВР. Исследование поверхности катализатора проводили методом РФЭС.

Окисление глюкозы в глюконовую кислоту проводили в статическом реакторе в атмосфере  $\text{O}_2$  в течение 7 часов при pH 8,8-9,2 при мольном соотношении глюкоза : Sn+Pd = 750:1. Перед проведением испытаний катализаторы предвосстанавливали в атмосфере водорода в течение 40 мин. Выход глюконовой кислоты рассчитывали по расходу щелочи, подаваемой для нейтрализации образовавшейся кислоты и поддержания постоянного pH.

**Результаты и их обсуждение.** Приготовлено три образца катализаторов, отличающихся соотношением металлов: Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , PdSn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Pd<sub>3</sub>Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл 1). Суммарное содержание металлов на поверхности составило ~1,3% (АЭС-ИСП). Методом ПЭМВР установлено, что размер наночастиц металлов составляет 2-5 нм. Методом РФЭС показано, что значительная доля атомов металлов на поверхности находится в окисленном состоянии.

Таблица 1

Состав катализаторов

Образец	Содержание элемента, масс. %		% соотношение металлов	
	Sn	Pd	Sn	Pd
Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		1,32	0	100
PdSn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.74	0.64	54	46
Pd <sub>3</sub> Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.39	0.96	29	71

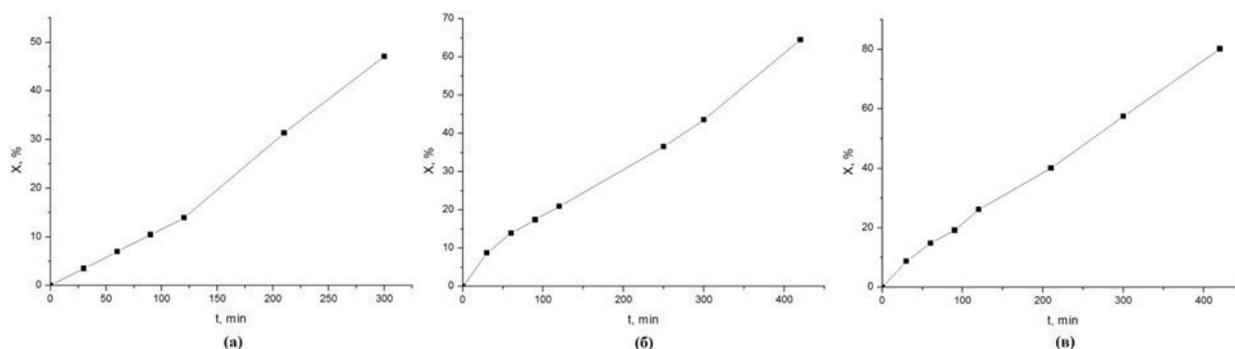


Рис. 1. Выход глюконовой кислоты в присутствии катализаторов (а) Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (б) PdSn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и (в) Pd<sub>3</sub>Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Катализаторы испытаны в окислении глюкозы в глюконовую кислоту. Кинетические кривые накопления целевого продукта, имеющие нулевой наблюдаемый порядок реакции, представлены на рис. 1.

Активность катализаторов возрастала в ряду:  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{PdSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Pd}_3\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Выходы глюконовой кислоты составили 47, 65 и 80% в присутствии катализаторов  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , соответственно. Результаты позволяют сделать предположение, что промотирование палладиевого катализатора оловом в количестве до 29% ( $\text{Pd}_3\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) способствует росту каталитической активности в  $\sim 1.7$  раза. При увеличении содержания Sn до 54% в  $\text{PdSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  активность катализатора падает, что, однако, может быть связано с увеличением доли окисленной фазы палладия на поверхности катализатора.

**Заключение.** Были приготовлены катализаторы  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 2-5 нм. Методом РФЭС обнаружено образование значительной доли оксидных фаз металлов, которые могут обуславливать уменьшение активности каталитических систем. Установлено, что промотирование палладиевого катализатора оловом в количестве до 29% ( $\text{Pd}_3\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) способствует увеличению активности катализатора в реакции окисления глюкозы по сравнению с монометаллическим  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; а увеличение доли Sn до 54% ( $\text{PdSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), наоборот, приводит к снижению активности.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henk G. J. de Wilt Oxidation of Glucose to Gluconic Acid // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1972. – V. 11. - №4. – p. 370-373.
2. Comotti M., Pina C. D., Rossi M. Mono- and bimetallic catalysts for glucose oxidation // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – № 251. – P. 89–92.
3. Witonska I., Frajtek M., Karski S. Selective oxidation of glucose to gluconic acid over Pd–Te supported catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 401. – P. 73-82.
4. Таран О.П. [и др.] Гетерогенно-каталитическое окисление воды и органических веществ в водной среде. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. – 381 с.
5. Delidovich I. V., Moroz B. L., Taran O. P., Gromov N. V. et. al. Aerobic selective oxidation of glucose to gluconate catalyzed by Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Au/C: impact of the mass-transfer processes on the overall kinetics // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 223. – P. 921–931.
6. Gallezot P. Selective oxidation with air on metal catalysts // Catalysis Today. – 1997. – V. 37. – P. 405–408.
7. Delidovich I. V., Taran O. P., Matvienko L. G., Simonov A. N., Simakova I. L., Bobrovskaya A. N., Parmon V. N. Selective oxidation of glucose over carbon-supported Pd and Pt catalysts // Catalysis Letters. – 2010. – V. 140. – N 1–2. – P. 14–21.
8. Hermans S., Devillers M. On the role of ruthenium associated with Pd and/or Bi in carbon-supported catalysts for the partial oxidation of glucose // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 235. – P. 253-264.
9. Karski S., Paryjczak T., Witonska I. Selective oxidation of glucose to gluconic acid over bimetallic Pd-Me catalysts (Me = Bi, Ti, Sn, Co) // Kinetics and Catalysis. – 2003. – V. 44, N 5. – P. 678–682.
10. Бондарчук И.С. Синтез и сравнительное изучение физико-химических свойств биметаллических Pd Sn и Pd Ga частиц, нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : магистерская диссертация по направлению подготовки 04.04.01 «Химия» – Томск, 2017. – С. 33-35.